

## PARTIE 3 : MINES – PONTS PSI 2011

1. cf cours. **Principe d'exclusion de Pauli, règle de Klechkowski et règle de Hund.**



2. À l'issue de la perte des deux électrons de la couche s périphérique, les ions obtenus sont **isoélecttronique du gaz rare qui les précède, donc très stable.**  
 3. Les électrons 4s du calcium, plus éloignés du noyau, sont moins retenus que les 3s du magnésium : **le calcium est donc plus réducteur** (il perd plus facilement ses e-).

4. Ca ( $\alpha$ ) : coordinence = 12, atomicité = 4 (dans la maille conventionnelle)  
 Ca ( $\beta$ ) : coordinence = 8, atomicité = 2 (dans la maille conventionnelle)

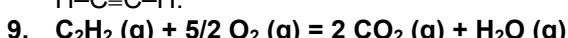
5. La tangence entre deux atomes Ca plus proches

$$\text{voisins se fait sur la } \frac{1}{2} \text{ diagonale d'une face} \Rightarrow r_{Ca} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

6. L'eau peut jouer le rôle d'acide pour cette transformation :  
 $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CaO}$

7.  $\text{CaC}_2$  solide constitue une source d'acétylène **compacte et simple** d'utilisation, quand à l'eau, elle est toujours présente en spéléologie (dans une source ou une gourde...).

8. Liaison covalente triple, constituée de **1σ + 2 π**. Molécule linéaire car chaque C est de type  $\text{AX}_2$  :  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ .

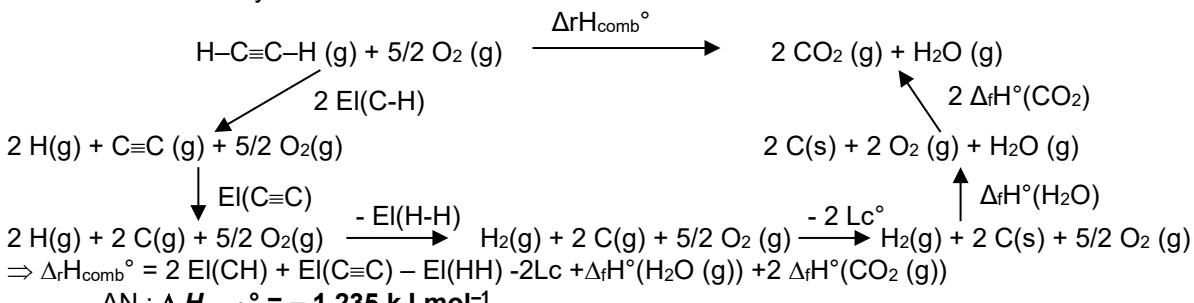


10.

Variables intensives	Contraintes physiques	Contraintes chimiques	Contraintes supplémentaires
$T, P, P(\text{C}_2\text{H}_2), P(\text{O}_2), P(\text{CO}_2), p(\text{H}_2\text{O})$	$P = P(\text{C}_2\text{H}_2) + P(\text{O}_2) + P(\text{CO}_2) + P(\text{H}_2\text{O})$	$K = \frac{P(\text{CO}_2)^2 \times P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{C}_2\text{H}_2) \times P(\text{O}_2)^{5/2}}$	$\frac{P(\text{C}_2\text{H}_2)}{1} = \frac{P(\text{O}_2)}{5/2}$ $\frac{P(\text{CO}_2)}{2} = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{1}$

Alors  $v = 6 - 1 - 1 = 4$ , il faut fixer 4 variables parmi les 6 pour connaître les 2 autres  
 et  $v' = 4 - 2 = 2$

11. Faisons un cycle de Born Haber



12. Raisonnement classique de température de flamme :

$\text{C}_2\text{H}_2 + 5/2 \text{ O}_2 = 2 \text{ CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$				N <sub>2</sub>
EI	n <sub>0</sub>	5/2 n <sub>0</sub>	0	0
EF	0	0	2n <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>

Etape 1 : Transformation à température  $T_i = 298 \text{ K}$  constante :  $\Delta H_1 = n_0 \Delta rH_{\text{comb}}^\circ$

Etape 2 : Échauffement des produits de  $T_i$  à  $T_{\text{flamme}}$  :

$$\Delta H_2 = n_0 (2 C_p^\circ(\text{CO}_2) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 10 C_p^\circ(\text{N}_2)) (T_{\text{flamme}} - T_i)$$

La transformation globale est isobare adiabatique :  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

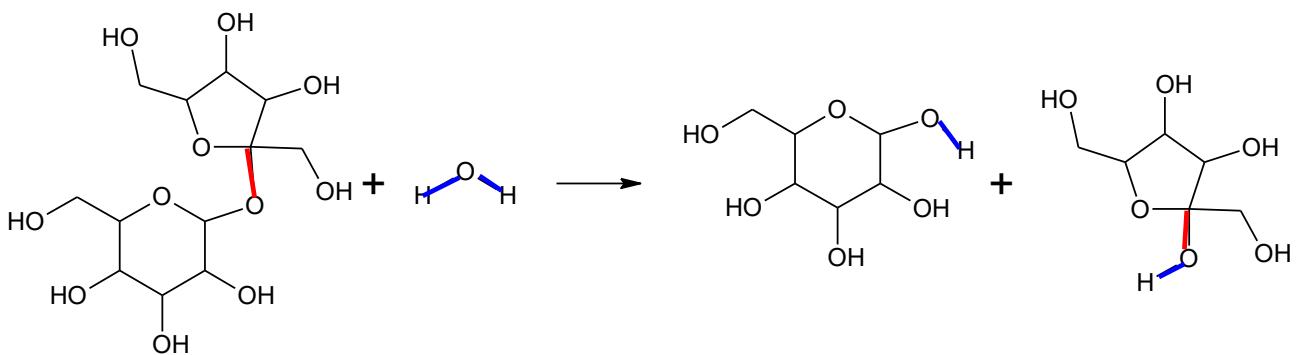
$$T_f = T_i + \frac{\Delta rH_{\text{comb}}^\circ}{2 \times C_p^\circ(\text{CO}_2) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 10 C_p^\circ(\text{N}_2)}$$

Soit  $T_{\text{flamme}} \approx 3.2 \cdot 10^3 \text{ K}$

## EX II : e3a PSI 2022

13.  $\Delta rH^\circ = \sum v_i \Delta fH^\circ_i = -27 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx 0 \Rightarrow \text{la réaction est quasi-athermique}$

Rmq : ceci était prévisible puisqu'on casse et forme les mêmes liaisons : 1 C-O et 2 O-H.



$\Delta rS^\circ = \sum n_i S m^\circ_i = 5 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx 0 \Rightarrow \text{le désordre reste constant}$ , ce qui est prévisible car aucun gaz formé ou consommé.

14. À  $P = P^\circ$  et  $T = T_{\text{fus}}$ , les phases solide et liquide sont en équilibre, ce qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de l'eau pure dans chacune des phases :

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}}) \quad (1)$$

$$15. x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{sucre}}} = \frac{m_{\text{eau}} / M_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}} / M_{\text{eau}} + m_{\text{sucre}} / M_{\text{sucre}}}$$

À  $T = T'_{\text{fus}}$ , les phases solide et liquide sont en équilibre. L'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans chacune des phases s'écrit :

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln 1 = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}} \quad (2)$$

Car l'eau solide est pure dans sa phase.

16. (2) - (1) :

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}}$$

En utilisant la relation de Gibbs-Duhem de part et d'autre et en considérant que les  $S^*_{\text{eau}}$  sont indépendant de  $T$  :

$$-S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}}$$

Soit

$$(S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} - S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}})(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}}S \times (T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) = RT'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}}$$

$$\text{Or } \Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}}, \text{ alors } \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} \times (T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) = RT'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}}$$

$$\text{Soit : } (T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})\Delta_{\text{fus}}H = RT_{\text{fus}}T'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}}$$

$$17. (T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})\Delta_{\text{fus}}H = RT_{\text{fus}}T'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}} = RT_{\text{fus}}T'_{\text{fus}} \ln(1 - x_{\text{sucre}})$$

Or comme  $x_{\text{sucre}} \rightarrow 0$ , alors  $\ln(1 - x_{\text{sucre}}) \approx -x_{\text{sucre}}$  et  $T_{\text{fus}} \approx T'_{\text{fus}}$

$$\text{Alors } (T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) \approx -\frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} x_{\text{sucre}} = K x_{\text{sucre}}, \text{ avec } K = -\frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H}$$

$$18. (T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) = -1.5^\circ\text{C}, \text{ et } K = 8.314 \times 273.15^2 / (6.01 \times 10^3) = -103\text{K}$$

$$\Rightarrow x_{\text{sucre}} = 0.0148$$

$$\text{Or } x_{\text{sucre}} = \frac{n_{\text{sucre}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{sucre}}} \approx \frac{n_{\text{sucre}}}{n_{\text{eau}}} = \frac{m_{\text{sucre}} / M_{\text{sucre}}}{m_{\text{eau}} / M_{\text{eau}}}$$

$$\text{Or } \frac{m_{\text{sucre}}}{m_{\text{eau}} + m_{\text{sucre}}} = w_{\text{sucre}} \Rightarrow \frac{m_{\text{sucre}}}{m_{\text{eau}}} = \frac{w_{\text{sucre}}}{1 - w_{\text{sucre}}}$$

$$\Rightarrow M_{\text{sucre}} = \frac{m_{\text{sucre}} / x_{\text{sucre}}}{m_{\text{eau}} / M_{\text{eau}}} = \frac{0.15 / 0.0148}{(1 - 0.15) / 18} = 215 \text{ g.mol}^{-1}$$

19. D'après l'équation de la réaction  $n_{\text{glu}} = n_{\text{fru}} \Rightarrow x_{\text{glu}} = x_{\text{fru}}$  et  $x_{\text{Sac}} + x_{\text{glu}} + x_{\text{fru}} = 1 \Rightarrow x_{\text{Sac}} = 1 - 2 x_{\text{glu}}$

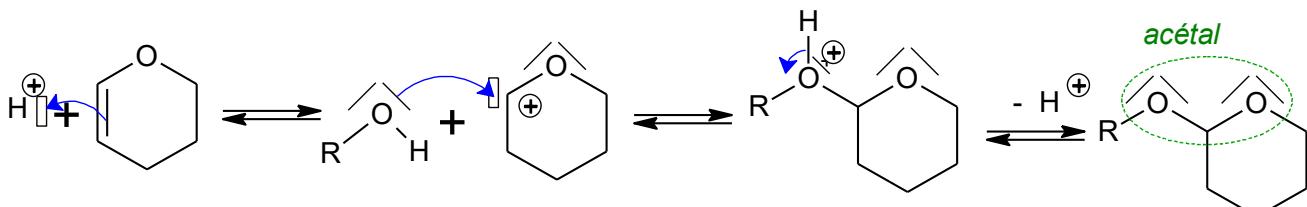
Par ailleurs  $M_{\text{sucre}} = \sum x_i M_i = x_{\text{Sac}}M_{\text{Sac}} + x_{\text{glu}}M_{\text{glu}} + x_{\text{fru}}M_{\text{fru}} = x_{\text{Sac}}M_{\text{Sac}} + 2x_{\text{glu}}M_{\text{glu}}$  puisque  $M_{\text{glu}} = M_{\text{fru}}$

Alors  $M_{\text{sucre}} = x_{\text{Sac}}M_{\text{Sac}} + (1 - x_{\text{Sac}})M_{\text{glu}}$

$$\Rightarrow x_{\text{Sac}} = (M_{\text{sucre}} - M_{\text{glu}}) / (M_{\text{sucre}} - M_{\text{glu}}) = 0.22$$

### Ex III : E3A PC 2010

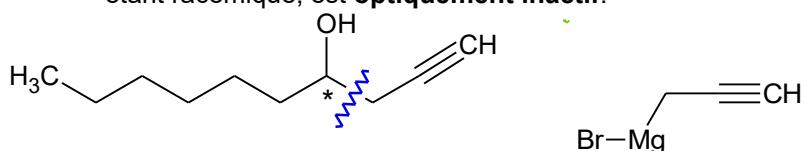
20.



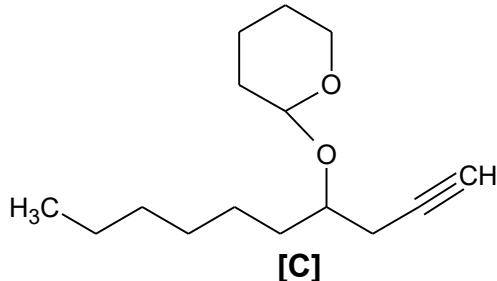
On obtient une fonction **acétale**.

## DM 4 correction

21. [B] possède un C\* mais le mélange obtenu est racémique, car l'AN de RMgX sur le carbonyle localement plan est équiprobable des 2 cotés. Cette réaction est **NON stéréosélective** : le produit étant racémique, est **optiquement inactif**.

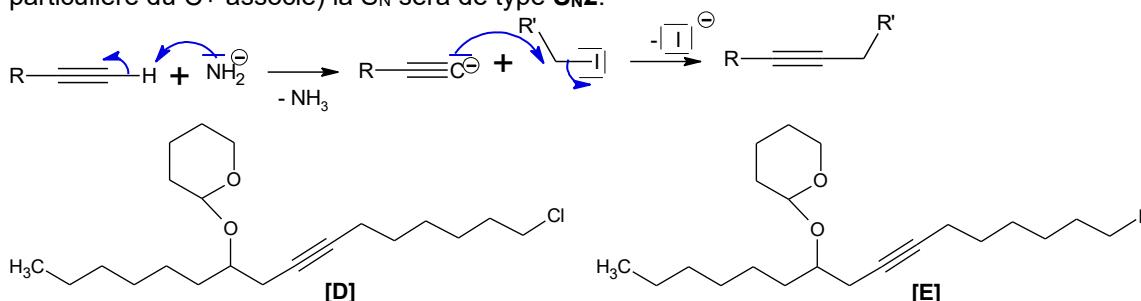


22.



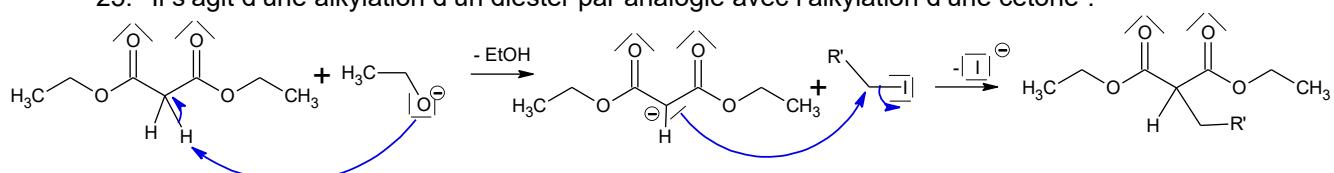
23. Dans un solvant polaire aprotique, les anions sont moins bien solvatés, donc moins volumineux que s'ils étaient accompagnés de nombreuses molécules de solvant. Pour des systèmes monoatomiques, la force du nucléofuge (et du nucléophile) est alors directement liée à la **polarisabilité** de l'élément : **I<sup>-</sup> est donc meilleur nucléofuge et nucléophile que Cl<sup>-</sup>**.

Activation de l'alcyne en alcynure par réaction A/B avec  $\text{NH}_2^-$ . Le RI étant primaire (sans stabilisation particulière du C+ associé) la S<sub>N</sub>2 sera de type S<sub>N</sub>2.



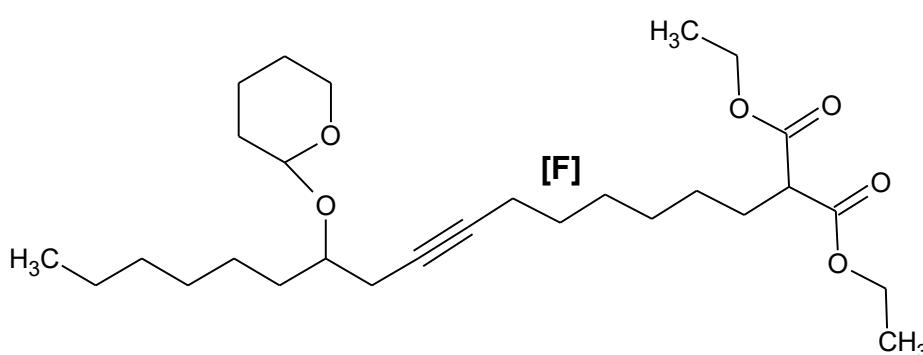
24. S<sub>N</sub>2 de I<sup>-</sup> sur R<sup>l</sup>-Cl

25. Il s'agit d'une alkylation d'un diester par analogie avec l'alkylation d'une cétone :



On peut utiliser l'éthanolate pour arracher quantitativement le proton en  $\alpha$  des 2 esters car la base conjuguée est stabilisée par 2 effets -M des C=O.

Par contre, on ne peut pas utiliser  $\text{HO}^-$  car on risquerait la saponification des 2 fonctions ester.



26.  $\text{Ni} = (2 \times 18 + 2 - 32)/2 = 3$  ce qui correspond bien à la structure proposée.

Rmq : le passage de [F] à [G] est le fruit de :

- 1- Saponification des 2 fonctions ester
- 2- Protonation des carboxylates + déprotection de la fonction alcool + décarboxylation (perte d'un  $\text{CO}_2$ )

## DM 4 correction

27. L'hydrogénéation partielle d'un alcyne est diastéréosélective : SYN-addition. On n'obtient que le diastéréoisomère (Z). Par contre il y a encore racémisation au niveau du C\* (cf 28.). Le mélange est donc optiquement inactif.

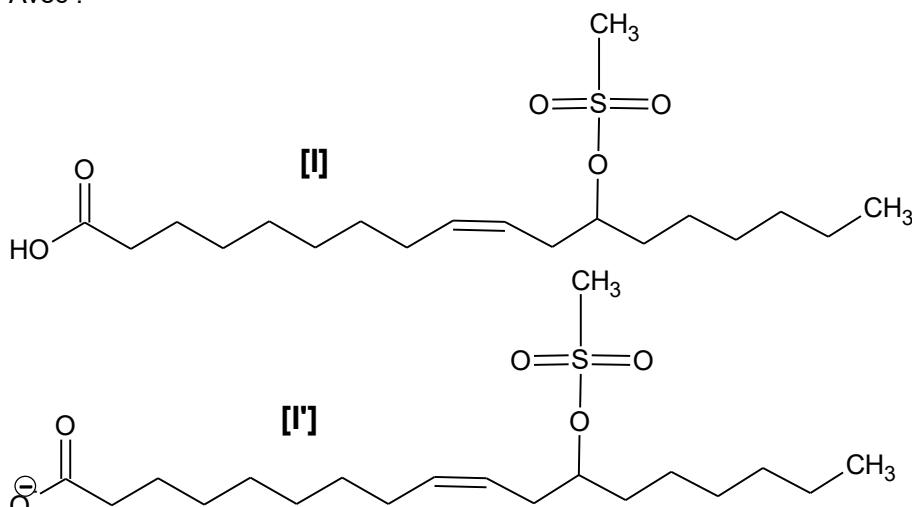


28. On doit transformer un OH en Cl par un agent minéral : les **agents chlorurants**  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  ou  $\text{PCl}_3$ .



Donc au bilan :  $[\text{H}] + \text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl} + 2 \text{Et}_3\text{N} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{I}] + \text{Cl}^- + 2 \text{Et}_3\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Avec :



30.  **$\text{Et}_3\text{N}$  (comme la pyridine habituellement) est une base très encombrée, elle permet de piéger les  $\text{H}^+$  pour éviter la formation du gaz  $\text{HCl}$ .** Elle sert aussi de cosolvant. Par ailleurs aux vues des  $\text{pK}_a$ , elle déprotone aussi l'AC.

31. On ajoute  $\text{H}^+$  pour :

- former **[I]** soluble en phase organique
- protoner les restes de  $\text{Et}_3\text{N}$  en  $\text{Et}_3\text{NH}^+$  soluble en phase aqueuse
- détruire l'**excès de chlorure de mésyle**

32. « extraire la phase organique » signifie que l'on va récupérer le produit d'intérêt dans la phase organique grâce au solvant éther. On utilise une ampoule à décanter. **Faire 3 extractions** avec 60 mL donne **un meilleur rendement** que 1 seule extraction avec 180 mL.

Description de l'opération : cf. résumé TP orga.

33. **Evaporateur rotatif : distillation sous vide** : abaisse toutes les Teb : la distillation est plus rapide et les produits thermosensibles sont préservés

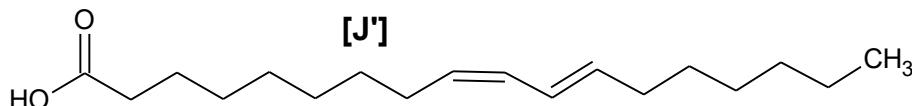
34.  $\text{N}(\text{H})_0 =$

Espèces	$[\text{H}]$	$\text{Et}_3\text{N}$	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	$\text{HCl}$	$[\text{I}]$
Quantité de matière initiale	$\frac{m}{M} = 0.0084 \text{ mol}$	$\frac{d \times \rho(\text{eau}) \times V}{M} = 0.036 \text{ mol}$	0.026 mol	$C \times V = 0.225 \text{ mol}$	0.0078 mol

Malgré le coefficient stœchiométrique 2 devant  $\text{Et}_3\text{N}$ , c'est **[H]** le réactif limitant :

$$\Rightarrow \mu = \frac{n(\text{I})}{n(\text{H})} \times 100 = 94\%$$

35. Il s'agit d'une  **$\beta$ -élimination de type E2** puisque l'on chauffe et que la base est bonne. On obtient majoritairement le produit le plus stable cad le produit **conjugué** d'après la règle de Zaitsev :



Ce n'est malheureusement pas **[J]**.

36.  $[\text{H}] \rightarrow [\text{J}'] + \text{H}_2\text{O} + \epsilon[\text{J}]$  en chauffant en milieu acide fort : APTS ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$

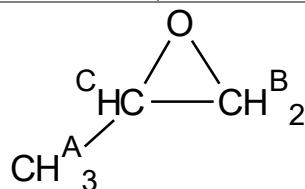
**DM 4 correction**

**Ex 4 :**

37.  $N_I = (2 \times 3 + 2 - 6) / 2 = 1$  il y a 1 insaturation ou un cycle.

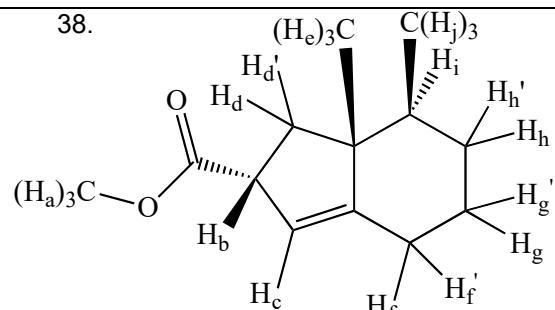
Le spectre IR n'indique que des liaisons C-H dans la zone exploitable. Par contre absence de C=O ou de C=C car aucune bande entre 1600 et 1800 cm<sup>-1</sup>.  $\Rightarrow$  l'insaturation est un cycle !

H	$\delta$ / ppm	intégration	multiplicité	Voisin	motif
H <sup>A</sup>	1.15	3	D	1 H <sup>C</sup>	$\text{CH}^{\text{A}}_3 - \text{CH}^{\text{C}} - \text{CH}^{\text{B}}_2$
H <sup>B</sup>	3.2	2	D	1 H <sup>C</sup>	
H <sup>C</sup>	3.45	1	hex	5 H = 3H <sup>A</sup> + 1 H <sup>B</sup>	



**Ex 5 : MINES PONTS 2014**

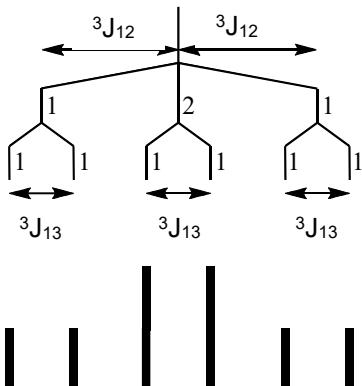
38.



$\delta$ (ppm)	Attrib.	Mult.	Justification
0,85	$3 \times \text{H}_j$	d	couplage avec 1 $\text{H}_i$
0,91	$3 \times \text{H}_e$	s	pas de couplage
1,87	$\text{H}_d$	dd	couplage $^2\text{J}$ avec $\text{H}_d'$ et $^3\text{J}$ avec $\text{H}_b$
2,04	$\text{H}_d'$	dd	couplage $^2\text{J}$ avec $\text{H}_d$ et $^3\text{J}$ avec $\text{H}_b$
3,69	$3 \times \text{H}_a$	s	pas de couplage

$\text{H}_d$  et  $\text{H}_d'$  sont des protons diastéréotropiques : ils ne sont pas isochrones.

39. Dans ce cas, le proton  $\text{H}_1$  couple avec deux protons  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2'$  avec une même constante de couplage  $^3\text{J}_{12}$ , et avec un proton  $\text{H}_3$  avec une constante de couplage  $^3\text{J}_{13} < ^3\text{J}_{12}$ . Ce système est de type AM<sub>2</sub>X et forme un triplet de doublets, d'après le diagramme ci-contre :



40. Chaque pic du signal prédit à la question précédente semble dédoublé ( $\Delta\delta = 0,006$  ppm en moyenne soit  $\Delta\nu = 300 \times 0,006 = 1,8$  Hz).

En réalité,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2'$  sont diastéréotropiques. Il n'y a aucune raison pour que la constante de couplage  $^3\text{J}_{12}$  soit la même que  $^3\text{J}_{12'}$  (configurations géométriques relatives, notamment angles dièdres entre les liaisons C-H<sub>1</sub> et C-H<sub>2</sub>/C-H<sub>2'</sub> distincts).

41.

## DM 4 correction

---

