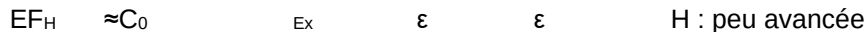
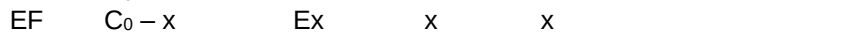
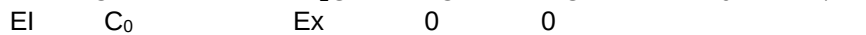


PARTIE I - LE CYANURE DE POTASSIUM : REACTIVITE ET BASICITE (CCINP 2023 + AGREG 2022)

1- CN^- est une espèce anionique, l'eau est une molécule polaire protique. L'interaction entre l'ion cyanure et l'eau est donc **principalement de nature électrostatique ion/dipôle**, mais aussi par **liaison hydrogène** entre le H de H_2O et le N de CN^- .

2- Espèces présentes : H_2O , CN^- :



A l'équilibre $K = \varepsilon^2 / \text{C}_0 \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{K \times \text{C}_0} = \sqrt{10^{-4.8} \times 10^{-2}} = 10^{-3.4} \text{ mol.L}^{-1}$

On utilise au choix $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{CN}^-]/[\text{HCN}])$ ou $\text{pH} = \text{pKe} + \log w = 14 - 3.4 = 10.6$

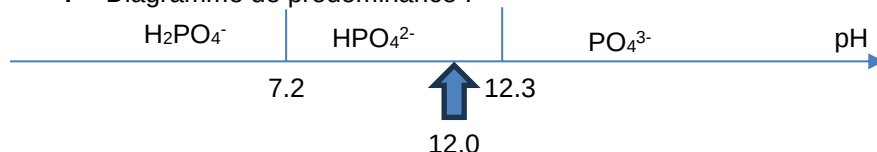
Vérification des H :

- Equilibre peu avancé car $\varepsilon \ll \text{C}_0$ (ou $\text{pH} > \text{pKa} + 1$)
- $\text{pH} > 7.5 \Rightarrow \text{APE}$ négligeable devant l'EC

$\Rightarrow \text{pH} = 10.6$

3- Une solution tampon est une solution dont **le pH varie peu** malgré l'ajout de quantités raisonnables d'un **acide, d'une base ou lors d'une dilution**.

4- Diagramme de prédominance :



$\text{pH} = 12 \in [12.3 - 1; 12.3 + 1] \Rightarrow$ il faut un mélange de $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (avec un peu plus de HPO_4^{2-}).

Déterminons les quantités de chacun, sachant qu'on cherche à fabriquer 1 L de solution

$\Rightarrow n(\text{HPO}_4^{2-}) + n(\text{PO}_4^{3-}) = 1 \text{ mol}$ et $\text{pH}_{\text{tampon}} = \text{pKa} + \log \frac{n(\text{PO}_4^{3-})}{n(\text{HPO}_4^{2-})}$ soit $\log \frac{n(\text{PO}_4^{3-})}{n(\text{HPO}_4^{2-})} = -0.3$

Alors $n(\text{HPO}_4^{2-}) + n(\text{PO}_4^{3-}) = 1 \text{ mol}$ et $\frac{n(\text{PO}_4^{3-})}{n(\text{HPO}_4^{2-})} = 0.5$

$\Rightarrow n(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{1}{1.5} = 0.67 \text{ mol}$ et $n(\text{PO}_4^{3-}) = 0.33 \text{ mol}$

$\Rightarrow m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.67 \times 142 \approx 95 \text{ g}$ et $m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0.33 \times 164 = 54 \text{ g}$

On prend **une fiole jaugée de 1L** :

- Transvaser le solide préalablement pesé dans la fiole.
- Rincer soigneusement la coupelle et l'entonnoir avec de l'eau distillée.
- Remplir la fiole jaugée aux 3/4 avec de l'eau distillée.
- Boucher la fiole et agiter jusqu'à dissolution totale du solide.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que le bas du ménisque affleure exactement le trait de jauge. Agiter.

5- D'après l'énoncé on suppose la quantité de HO^- en excès

Donc la quantité de KCN sera limitée par la quantité de HCN.

On supposera la réaction quantitative puisque $K' = 10^{4.8} > 10^4$

$\Rightarrow n(\text{KCN}) = \frac{m}{M} = \frac{1.00 \times 10^3}{65} \approx 15 \text{ mol}$ et $n(\text{HCN}) = n(\text{KCN}) = C_a \times V_a$

$\Rightarrow V_a = \frac{n(\text{KCN})}{C_a} = \frac{15}{1.5} = 10 \text{ L}$

6- L'atome d'azote est **plus électronégatif** que celui du carbone **ses orbitales atomiques** sont alors **plus basses**. En effet le noyau de l'azote comporte plus de protons : ses électrons sont alors plus liés au noyau, plus stables, plus bas en énergie.

7-

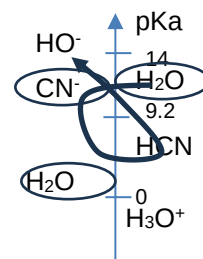
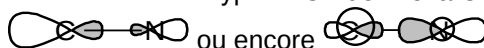
OM	a	b	c	d	e	f
σ ou π	π	π	σ	π	σ	π
L ou NL ou AL	AL	L	L	AL	AL	L
Attribution $i \varphi_i$	6	4	1	7	8	3

8- $Nv(\text{CN}^-) = 4 + 5 + 1 = 10 \Rightarrow \text{CN}^- : \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2 \varphi_4^2 \varphi_5^2$

L'indice de liaison $i = \frac{n(L) - n(AL)}{2} = \frac{8 - 2}{2} = 3$, et $i_\sigma = 1$ et $i_\pi = 2$

$|\text{N} \equiv \text{C}|^\ominus$, on retrouve bien une liaison triple : constituée d'1 σ et de 2 π représentées par φ_4 et φ_5 .

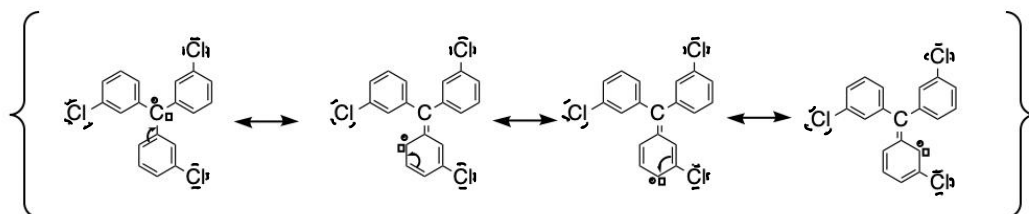
9- D'après le remplissage électronique de la question précédente, la HO (orbitale la plus haute occupée) est l'orbitale φ_5 . Cette OM est le fruit d'une interaction à 4 OA : $2p_z(\text{C})$, $2p_z(\text{N})$, $2s(\text{C})$, $2s(\text{N})$ comme le montre les traits d'interaction. Elle est de type σ . On devine la CLOA suivante :



φ_5 semble plus proche énergétiquement de $2p_{zN}$ (par rapport à la $2p_z(C)$) mais plus proche de la $2s(C)$ que de la $2s(N)$. Le résultat donne une OM φ_5 plus développée sur le C.

10- D'après la figure 9, on peut voir que le plus gros lobe est situé sur le carbone, ce qui favoriserait dans l'hypothèse d'un contrôle orbitalaire l'attaque par le carbone du CN. Lors d'une **SN2 on est sous contrôle orbitalaire** ce qui est conforme à l'hypothèse H. Si on s'intéresse aux charges, on peut voir que la charge est plus développée sur l'atome d'azote (-0,5109 vs -0,4891). **Lors d'une SN1**, on a la formation d'un carbocation, donc d'une espèce chargée ce qui impliquerait **un contrôle par la charge**. Ainsi, on aurait une attaque avec le site azoté ce qui confirme l'hypothèse.

11- On peut expliquer la possibilité de mécanisme de type S_N1 avec le bromo-tris(3-chlorophényl)méthane par la formation **d'un carbocation stabilisé par 3 effets + M des groupements phényles** :

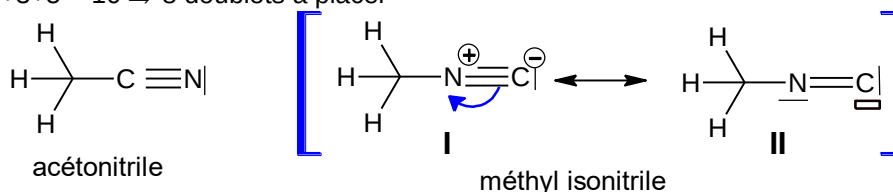


12- Pour déterminer les pourcentages, on utilise les intégrations des différents massifs données par le spectre c. En utilisant les déplacements chimiques, on peut savoir à qui appartient les intégrations : celle donnant 3,61 correspond au nitrile **A** et celle de 1,00 à l'isonitrile **B**. On en déduit que le rapport est de **3,61 : 1 en faveur du nitrile A soit 100/4.61=22% d'isonitrile B**.

Les conditions utilisées devaient pouvoir favoriser la S_N1 et donc l'attaque par l'azote. Ceci n'est pas appuyé par les résultats obtenus avec la RMN ce qui nous conduit à dire **que l'hypothèse effectuée n'est pas bonne**.

PARTIE II : AGREG 2022 + X 2008

13- $N_v = 4 \times 2 + 3 + 5 = 16 \Rightarrow 8$ doublets à placer



Pour le méthyl-isonitrile, la forme I est prépondérante car elle respecte l'octet pour chaque atome de la 2nde ligne.

Dans la **forme I** : le C est le site nucléophile car **chargé $\ominus$** .

Dans la **forme II** : le C est électrophile car porte **une lacune**.

Le C est donc à la fois Nu et E.

14- Sous contrôle orbitalaire : l'interaction frontalière principale IFP est entre la HO(Nu)/BV(E).

- Vis-à-vis d'un Nu, les réactifs jouent le rôle d'électrophile, on examine les BV. On voit que d'après le principe de recouvrement maximum (Smax) :
 - L'isonitrile est attaqué sur le C
 - Le nitrile est attaqué sur le C
 - **$\Rightarrow$ même réactivité : le C est le plus électrophile**
- Vis-à-vis d'un E, les réactifs jouent le rôle d'e nucléophile, on examine les HO. On voit que d'après le principe de Smax :
 - L'isonitrile est attaqué sur le C
 - Le nitrile est attaqué sur le N
 - **$\Rightarrow$ réactivité différente : le C est le plus Nu pour l'isonitrile et le N pour le nitrile**

On retrouve **le caractère ambivalent du C de l'isonitrile** à la fois Nu et E.

15- Il suffit de regarder les tables IR

σ (cm ⁻¹)	3600	2250	1650
liaison	O-H alcool	C≡N	C=C

16- Idem, formule brute de 4a : $C_5H_7NO \Rightarrow$ **4a et 4b sont des isomères**

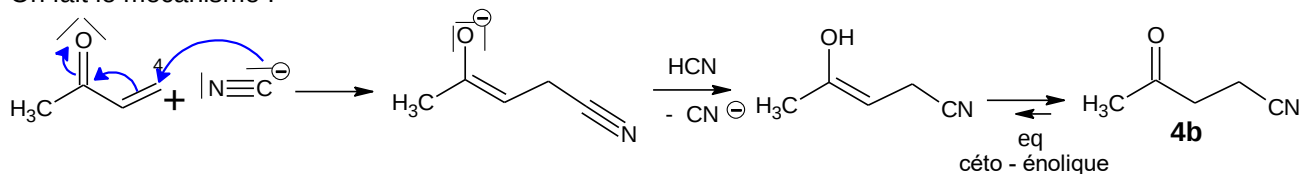
σ (cm ⁻¹)	2250	1715
liaison	C≡N	C=O

Donc il n'y a pas de fonction alcool ni alcène, et **la fonction carbonyle n'a pas été modifiée** lors de la réaction.

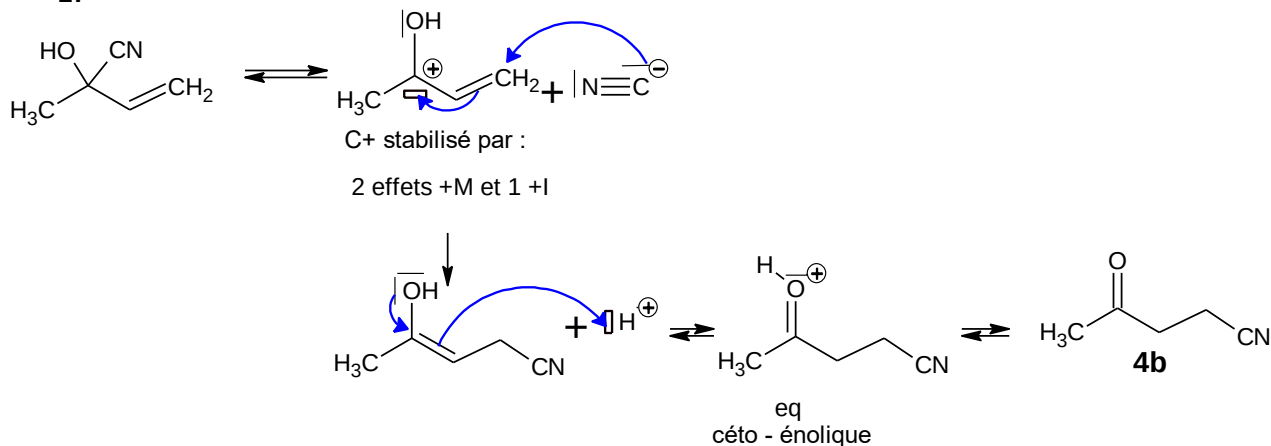
On peut en conclure que l'AN de CN⁻ ne s'est pas faite sur le C de la fonction carbonyle **$\Rightarrow$ il doit exister un autre site électrophile** ! On va utiliser les données comme suggéré dans l'énoncé !

Sous contrôle de charge : le site le plus E **est C₂** cad celui du carbonyle, ce qui **conduit à 4a**.

Sous contrôle orbitalaire : on examine la BV car l'IFP est HO(Nu)/BV(E) alors d'après le principe de Smax le site le plus E **est C₄** qui doit **conduire à 4b**.
On fait le mécanisme :



17-



18- C'est du cours :

Bilan : $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3\text{-MgBr}$

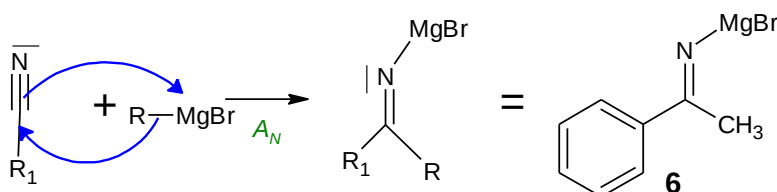
Solvant : éther anhydre

COP : réaction très exothermique $\Rightarrow$ montage à reflux, avec bac d'eau froide à proximité

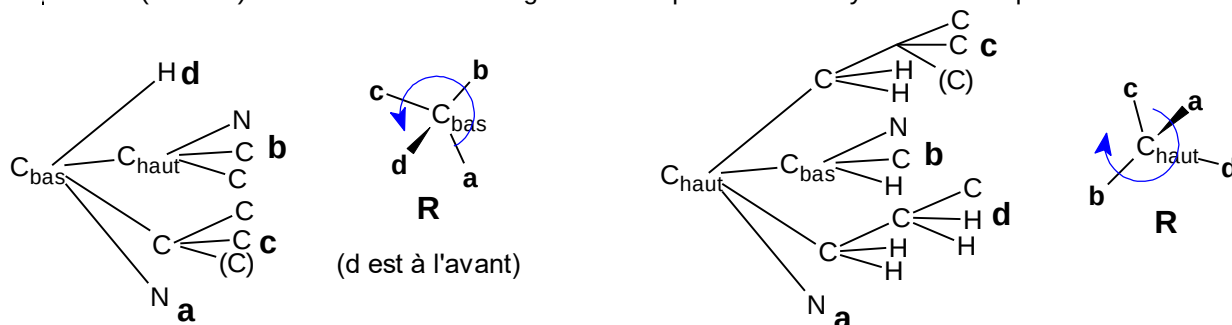
Précautions :

Problèmes et réactions parasites	Précautions associées
Éviter l'hydrolyse de RMgX : $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{MgX}_2(\text{s})$	Verrerie sèche Solvant anhydre Garde à CaCl_2
Éviter la réaction avec CO_2 et O_2 : $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R-COOMgX}$ $\text{RMgX} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RO-MgX}$	Travailler sous atmosphère inerte Au pire, sous atmosphère réelle avec une couche d'éther vaporisé
Éviter la duplication de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$	Mg en excès RX ajouté au goutte à goutte
Emballement de la réaction	RX ajouté au goutte à goutte Bain d'eau glacée à proximité

19-



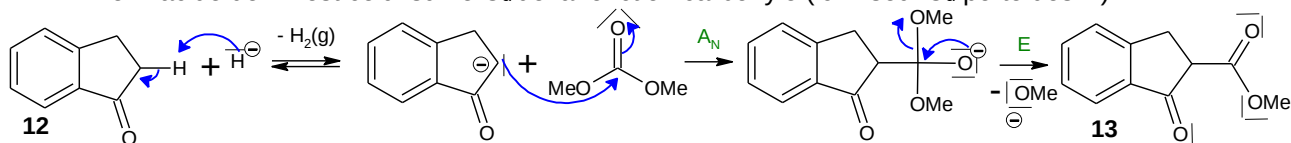
20- On dénombre **2 C***. Avec aucune symétrie en 2D, on en conclue qu'il existe **2² = 4 stéréoisomères** de **10** (dont 10). Les C=C ont leur configuration bloquée dans les cycles aromatiques.



21- Lévogyre : optiquement actif, qui dévie le plan de polarisation de la lumière vers la gauche pour un examinateur **recevant** la lumière. 1 pt

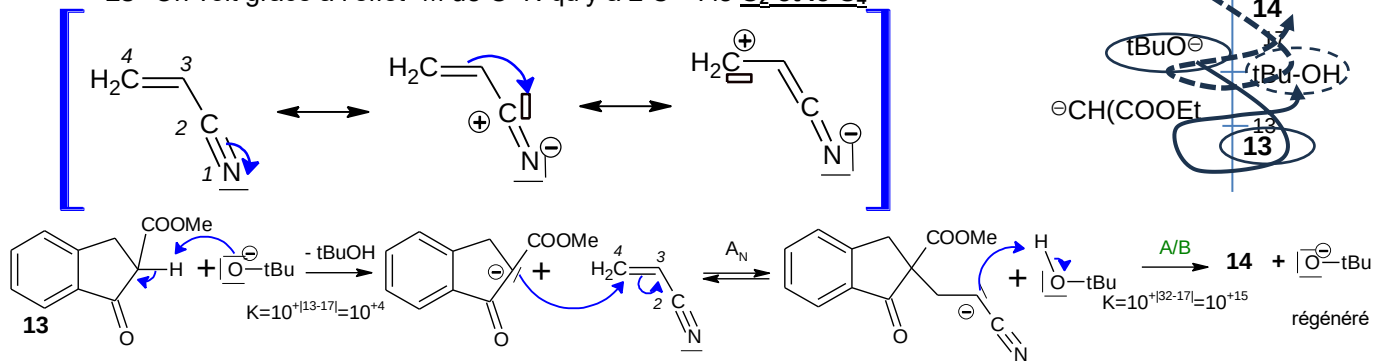
Cette propriété se détermine à l'aide d'un **polarimètre de Laurent**, ou en intercalant la cuve qui contient la substance à étudier entre un analyseur et un polariseur et en cherchant l'extinction (cad l'orthogonalité du polariseur et de l'analyseur)

22- Le H acide de **12** est celui sur le C α de la fonction carbonyle (ici 1 seul C α porte des H) :



Carbanion stabilisé par effet -M de C=O

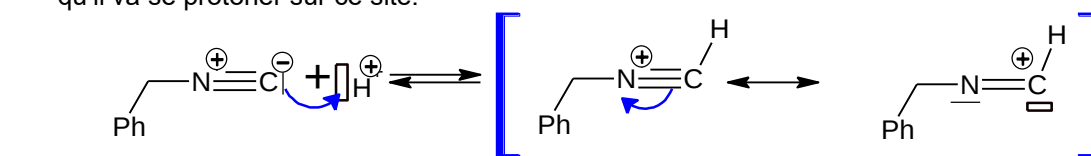
23- On voit grâce à l'effet -M de $C\equiv N$ qu'y a 2 $C^{\delta+}$: le **C₂ et le C₄**



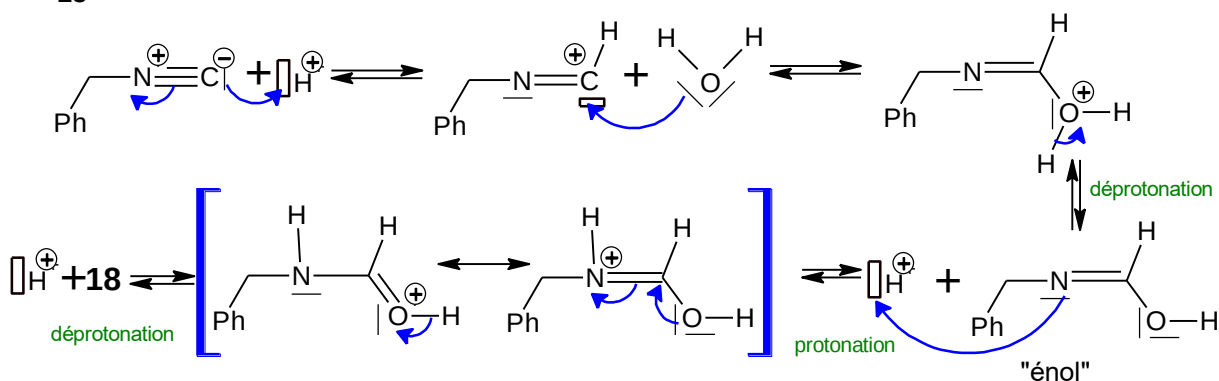
Cette réaction s'apparente à **celle de Michael**.

Grace aux différentes valeurs de pKa fournies en début d'énoncé on peut montrer que $t\text{BuO}^-$ est régénéré de manière quantitative lors de la dernière étape ($K=10^{15}$). Il suffit donc de le placer en quantité catalytique.

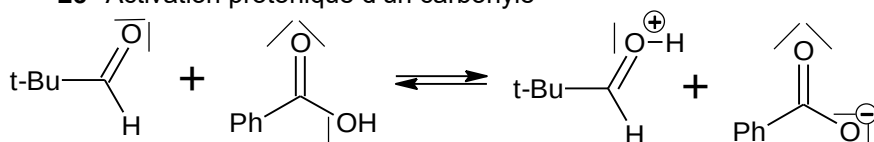
24- On a montré précédemment que l'iso nitrile était nucléophile sur le carbone. On peut donc supposer qu'il va se protoner sur ce site.



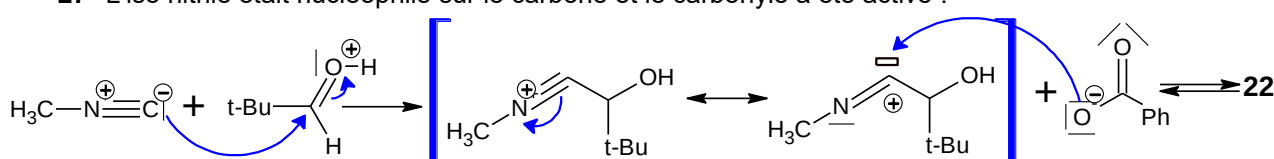
25-

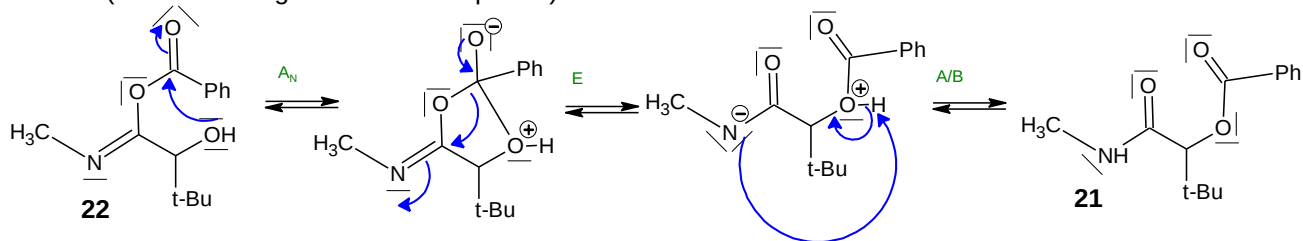


26- Activation protonique d'un carbonyle



27- L'iso nitrile était nucléophile sur le carbone et le carbonyle a été activé :



28- (les esters réagissent selon A_N puis E)

PARTIE III : MINES PONTS 2022

29- Le graphène n'est constitué que de carbone (comme le graphite), il est donc apolaire.

Ce sont donc des interactions de London qui sont liées aux e^- π des cycles aromatiques qui sont très polarisables. Ces interactions sont faibles de l'ordre de 0.5 à 5 kJ.mol⁻¹.

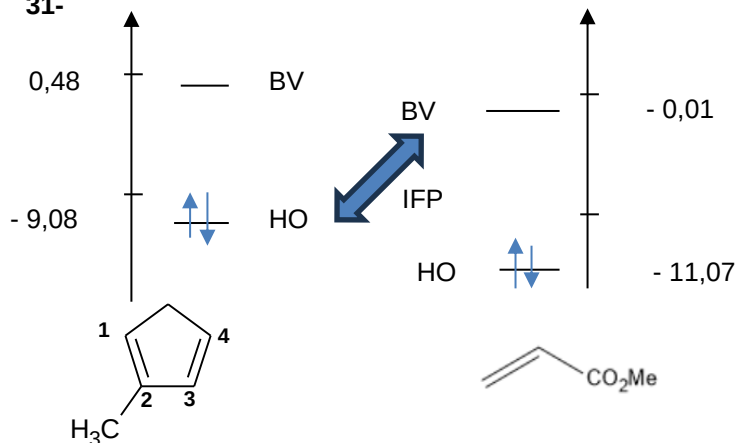
Rmq : Cependant comme elles ont lieu sur toute la surface des plans de graphène, on peut supposer que l'interaction entre 2 graphènes devient assez forte, elle dépend de la surface en interaction.

Une liaison covalente est de l'ordre de 100-1000 kJ.mol⁻¹.

30- Le contrôle orbitalaire est une catégorie de contrôle cinétique (avec les contrôles stérique et de charge).

Le déroulement de la réaction est contrôlé par la nature des orbitales moléculaires mises en jeu. Le th. de Fukui donne les OM en interaction : l'IFP correspond à HO(Nucléophile)/BV(électrophile). Le produit majoritaire obtenu est celui issu du recouvrement maximal entre les OM des réactifs.

31-

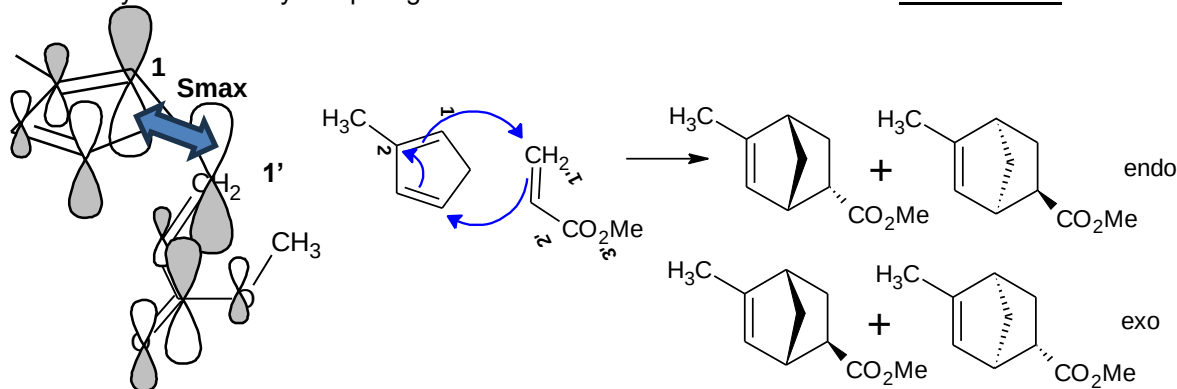


L'interaction privilégiée a lieu, d'après le théorème de Fukui, entre **la HO du méthylcyclopentadiène et la BV de l'acrylate de méthyle** car la différence d'énergie est la plus faible.

Rmq : ce qui est cohérent avec les effets électroniques : le méthylcyclopentadiène est enrichi par les groupes alkyle, alors que le diénophile est appauvri par l'effet -M de C=O.

On applique le principe de Smax.

Dans la HO du méthylcyclopentadiène le plus gros coefficient en valeur absolue est sur **le carbone 1**. Dans la BV de l'acrylate de méthyle le plus gros coefficient en valeur absolue est sur **le carbone 1'** : le CH₂ terminal.

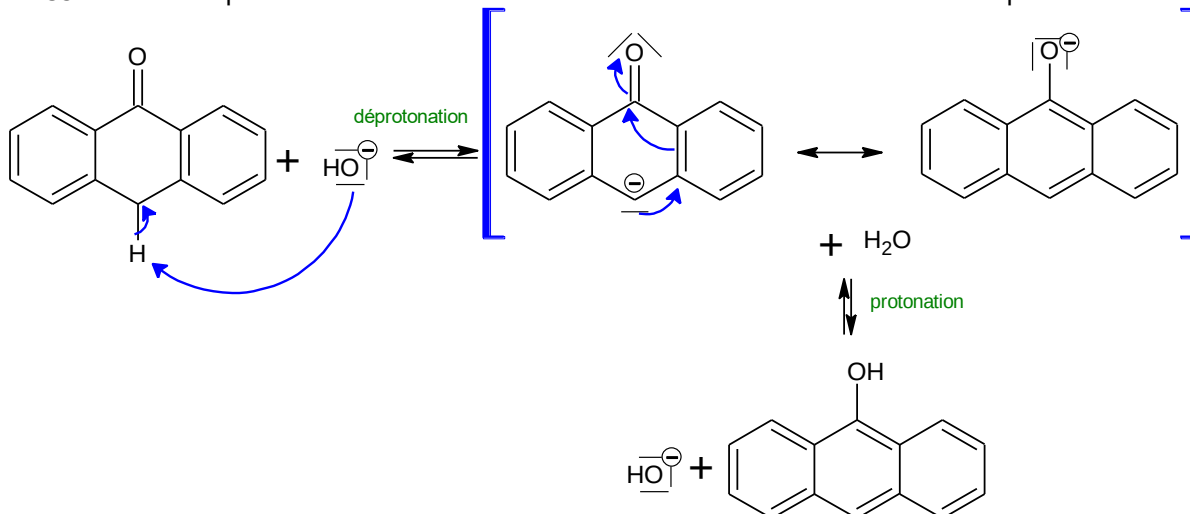


32- Le graphène possède des doubles liaisons C=C pouvant jouer le rôle de diénophile et des enchaînements de doubles-simples liaisons lui permettent de jouer aussi le rôle de diène.

33- Dans une réaction de Diels-Alder où l'anthracène a le rôle de diène et où **le diénophile est appauvri en électron, plus le diène est enrichi en électron plus il réagira rapidement selon la règle d'Alder**. Ici le 9-hydroxyanthracène possède un substituant **-OH qui a un effet +M**, ce qui l'enrichit et favorise donc sa réaction.

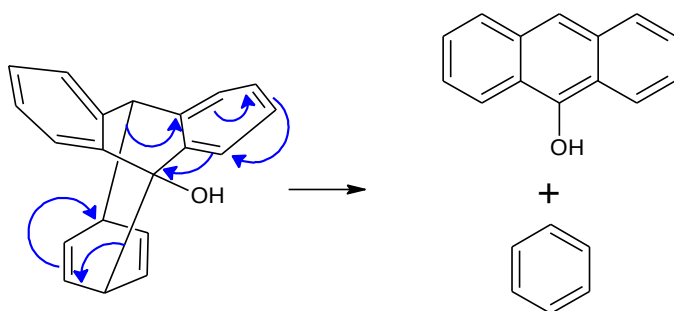
34- Les **cétones** sont **moins polaires que les alcools et aprotiques** ce qui explique que l'anthrone soit favorisée dans des solvants non polaires. Par ailleurs, le 9-hydroxyanthracène est **plus polaire et protique** donc un donneur de liaisons hydrogènes, d'où sa forme majoritaire dans les solvants proposés qui possèdent tous des doublets non liants sur des atomes N ou O et qui sont donc susceptibles de recevoir des liaisons hydrogènes.

35- L'anthrone possède 2 H acides car le carbanion formé est fortement stabilisé par des effets -M :

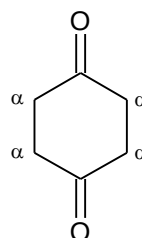


Ce mécanisme est très proche de l'équilibre céto-énolique catalysé par HO^- (seuls les H ne sont pas sur le C_α)

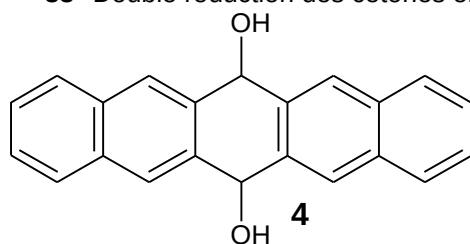
36-



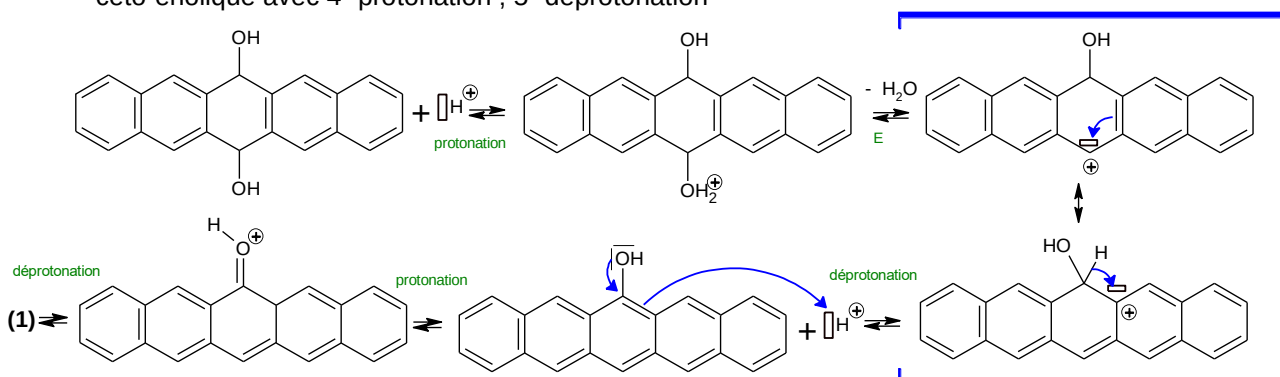
37- 4 condensations aldoliques sur chacun des C_α



38- Double réduction des cétones en alcools secondaires



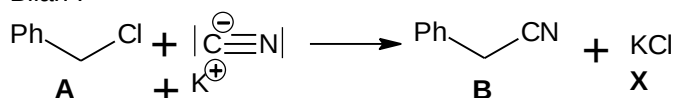
39- 1- Activation du groupe $-\text{OH}$ en $-\text{OH}_2^+$, 2-départ de H_2O et formation du C^+ , 3- déprotonation ; équilibre céto-énolique avec 4- protonation ; 5- déprotonation



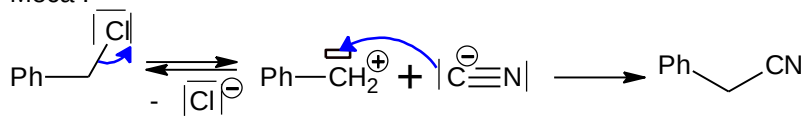
PARTIE V

40- On assiste à une S_N1 , le **carbocation étant stabilisé** par effet **+M de -Ph**, on peut s'attendre à une **S_N1** majoritairement.

Bilan :

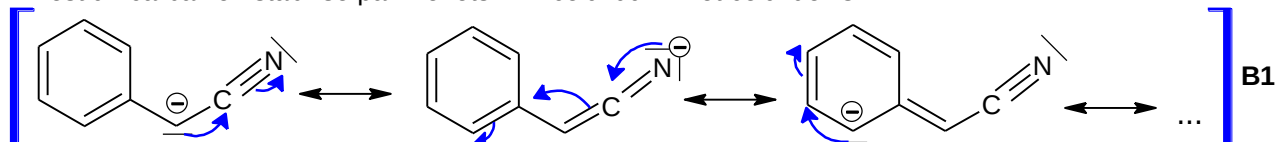


Méca :

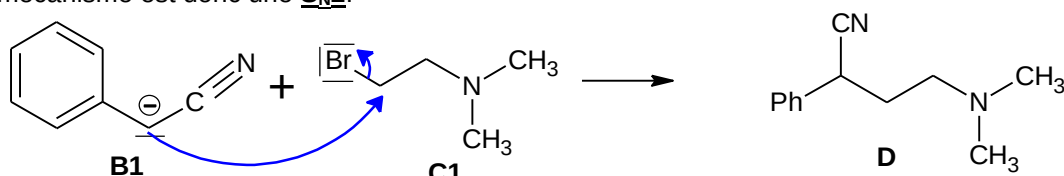


41- **C1 est le 2-bromo-(N,N)-diméthyléthanamine**

B1 est un carbanion stabilisé par 2 effets -M : celui du -Ph et celui de -CN

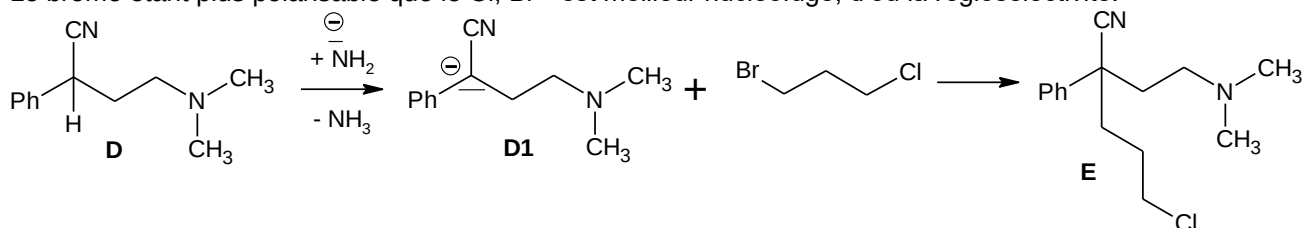


Le bromoalcane est associé à un **carbocation primaire déstabilisé par un effet -I** de la fonction amine, le mécanisme est donc une **S_N2** .



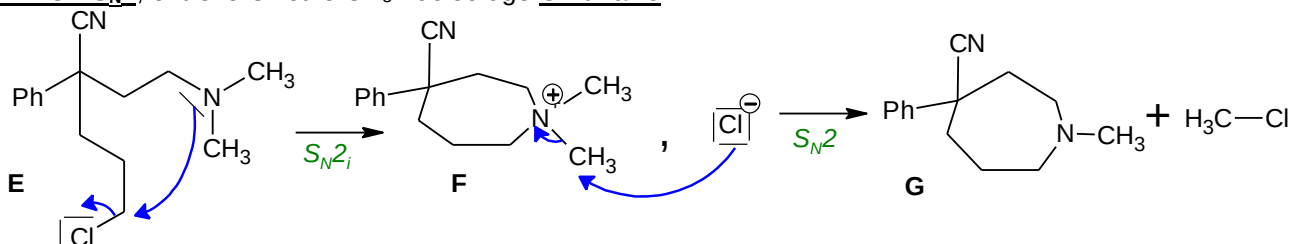
42- Le dihalogénoalcane est primaire avec des effets -I : comme précédemment le **carbocation est instable**, le mécanisme est une **S_N2** .

Le brome étant plus polarisable que le Cl, Br^- est meilleur nucléofuge, d'où la régiosélectivité.



43- **E → F : S_N2 intramoléculaire** entre l'amine et le R-Cl primaire

F → G : S_N2 , entre le Cl^- et le CH_3 -nucléofuge **C nul**

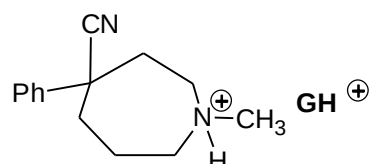


44- Pour faire une extraction liquide/liquide on utilise **une ampoule à décanter**. On parle **d'extraction** lorsqu'on utilise un solvant pour **recupérer la molécule d'intérêt**, (c'est souvent un solvant organique). On parle de **lavage** lorsqu'on utilise un solvant pour éliminer les impuretés (souvent un solvant aqueux).

45- Avant le traitement acide, **G** se trouve dans la phase organique (solvant tétraline) avec CH_3Cl (polaire mais aprotique). A priori **F** étant ionique est dans la phase aqueuse. La tétraline est donc le solvant d'extraction et l'eau celui de lavage.

46- En milieu acide la mine se protone sous forme d'ammonium **GH⁺**. Étant sous forme ionique, I sera plus soluble dans la phase aqueuse. Le seul bon d'extraction est donc l'eau. **La Tétraline devient le solvant de lavage qui élimine le chlorométhane CH_3Cl** .

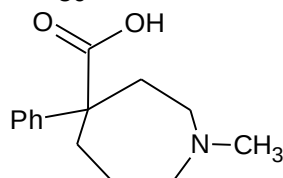
47- En milieu basique l'ammonium se déprotone pour reformer **G** Insoluble dans I. Il sera donc extrait dans la phase **éthéré**. **Le solvant d'extraction est alors l'éther, celui de lavage et l'eau**.



48- On sèche la phase organique à l'aide d'un sel anhydre comme le sulfate de magnésium **MgSO₄** ou le sulfate de sodium **Na₂SO₄**. On ajoute progressivement le solide anhydre. Tant que la solution organique contient de l'eau, le sel anhydre s'amalgame formant des agrégats. Lorsque le sel ajouté reste sous forme pulvérulente toute l'eau a été absorbée : la phase organique est alors séchée.

49- Pour éliminer un solvant très volatile on utilise l'évaporateur rotatif. Son principe est basé sur l'évaporation à pression réduite ce qui diminue les températures d'ébullition. Cela permet d'avoir une distillation plus efficace (plus rapide), tout en chauffant moins les molécules parfois thermosensibles.

50-



H

51- La chromatographie est une méthode physique de séparation des composés d'un mélange basée sur la différence d'affinité des composés pour les constituants de deux phases : la phase fixe (couche mince) ou stationnaire et la phase mobile (éluant).

La silice est un composé polaire protique; elle retient donc les molécules les plus polaires et protiques.

Les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composés polaires pour un même éluant.

Les espèces les plus polaires protiques ont un R_f plus faible ⇒ Or H est polaire protique, alors que G est polaire aprotique ⇒ **H à un R_f plus faible**

G et H possèdent des groupes aromatiques qui absorbent les rayonnements UV autour de 254 nm. Ainsi ils masquent la surface fluorescente. On observe donc à cet endroit une tache sombre. La révélation se fait donc à l'aide d'une lampe UV.