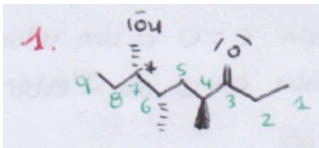
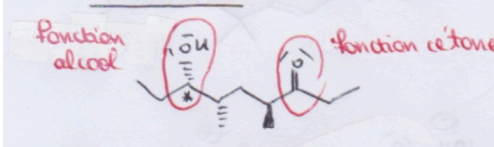
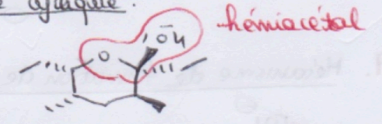
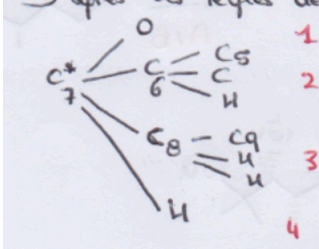
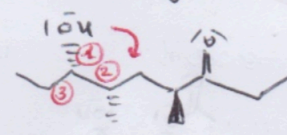
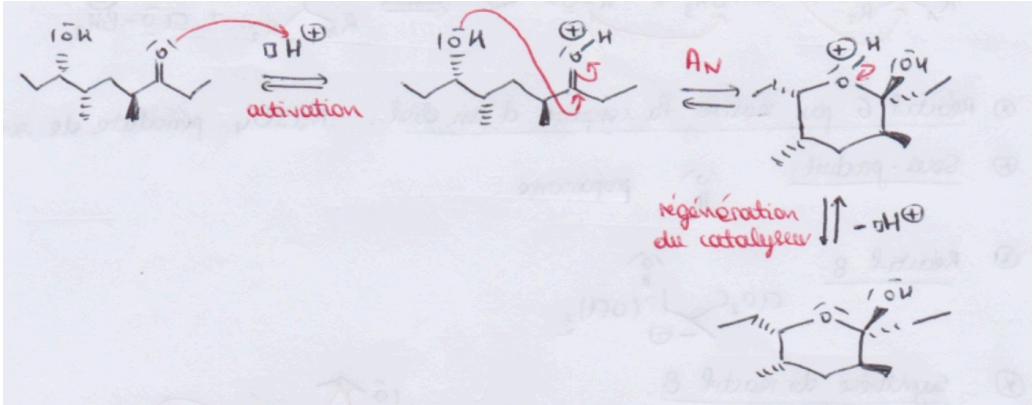
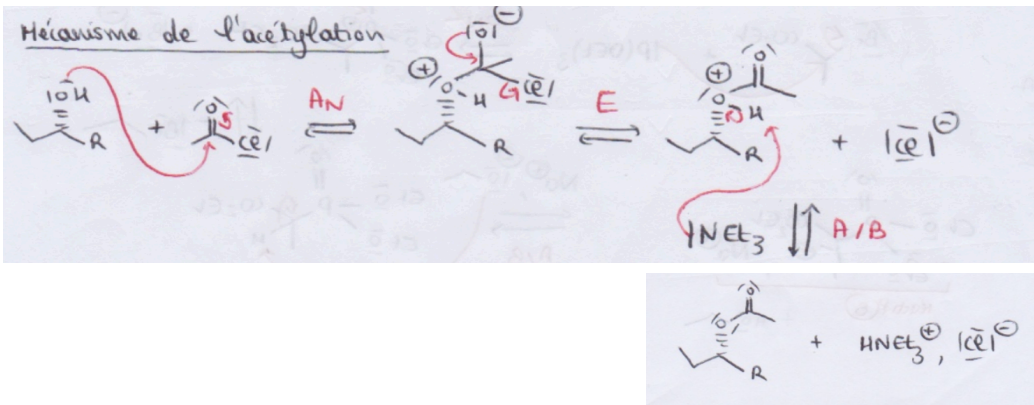


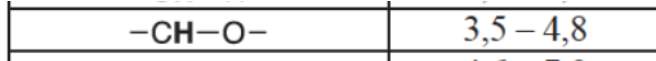
Corrigé Concours blanc

-Liste des abréviations utilisés lors de la corrections

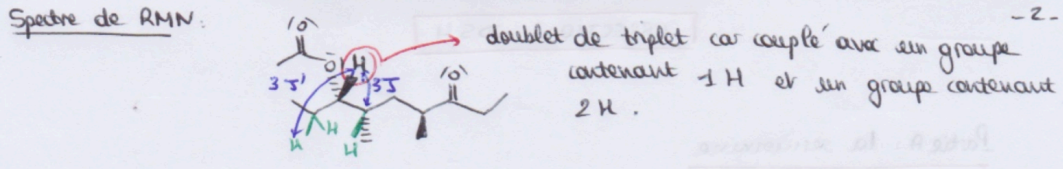
- **AN** : Erreur dans l'application numérique
- **CC** : cf corrigé.
- **CF** : confus
- **CS** : Erreur dans les chiffres significatifs
- **CLR** : Mettre de la couleur (par exemple pour les mécanismes : mettre les flèches mécanistiques d'une autre couleur.
- **D** : Détailler
- **dnl** : il manque des doublets non liants
- **E** : Erreur
- **ES** : écriture scientifique. Vous devez présenter votre résultat en écriture scientifique.
- **ESF** : Erreur dans le sens de la flèche mécanistique. Une flèche mécanistique part d'un nucléophile pour aller vers un électrophile.
- **F** : Faux
- **FMNC** : La flèche mécanistique proposée n'est pas cohérente (pas de lien entre la flèche mécanistique et les produits obtenus, ...)
- **H** : Homogénéité
- **I** : Incomplet
- **Ih** ; Incohérent
- **IHE** : Indiquer la forme des orbitales moléculaires en dehors des traits utilisés pour spécifier un niveau d'énergie
- **J** : Justifier
- **M** : Donner la forme mésomère
- **ND** : Non demandé
- **N** : Nommer la loi utilisée
- **OT** : La règle de l'octet n'est pas vérifiée.
- **NE** : Cette réaction ou étape élémentaire n'est pas équilibré (que cela soit en terme de charges et/ou d'atomes)
- **L** : lecture : je n'arrive pas à vous lire
- **P** : Précision
- **PE** : Plusieurs erreurs
- **RA** : À revoir absolument

1.	 <p>7-Hydroxy-4,6-diméthylnonan-3-one.</p>
2.	<p>2. <u>Forme linéaire</u> :</p>  <p><u>Forme cyclique</u> : hémiacétal.</p> 
3.	<p>D'après les règles de Cahn-Ingold et Prelog :</p>   <p>Or le H est à l'avant. Le carbone est de configuration (S)</p>
4.	<p>Mécanisme de l'hémiacétalisation :</p> 
5.	<p><u>Mécanisme de l'acétylation</u></p> 
6.	<p>Éviter la formation de HCl toxique</p>

7. En utilisant les données de l'énoncé, on voit que :

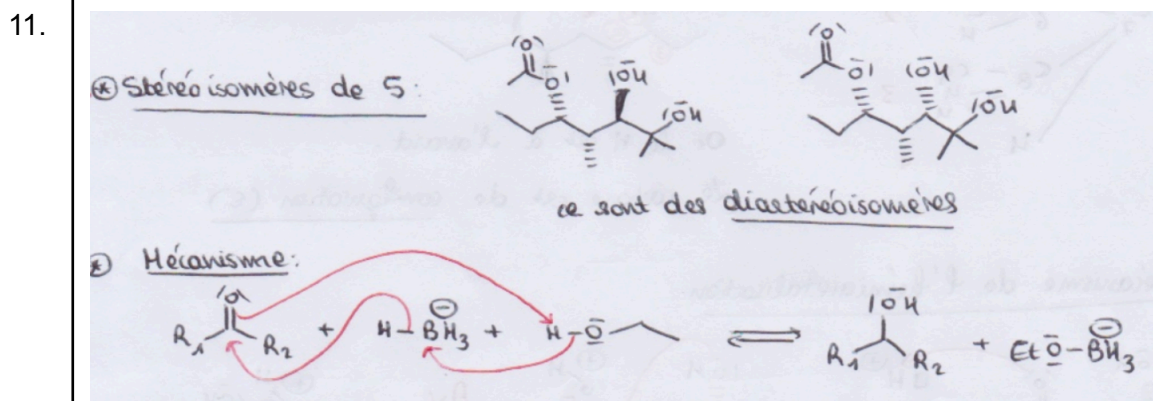
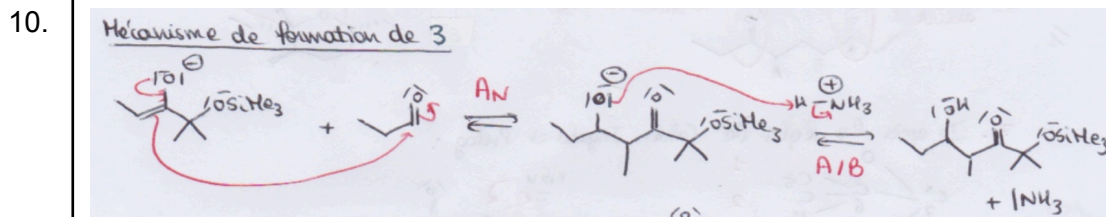
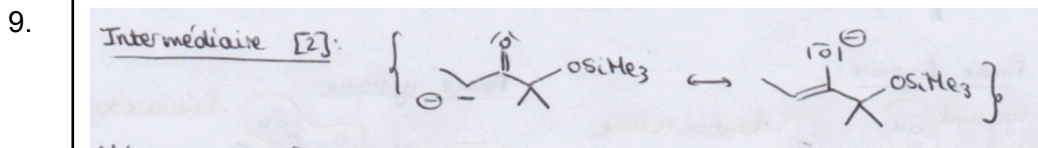


Il s'agit donc du H du carbone asymétrique dont nous avons déterminé la configuration à la question 3.



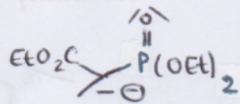
8. Spectre IR :

- bande à 1715 cm^{-1} : vibration de la liaison C=O d'une cétone.
- bande à 1735 cm^{-1} : vibration de la liaison C=O de l'ester.



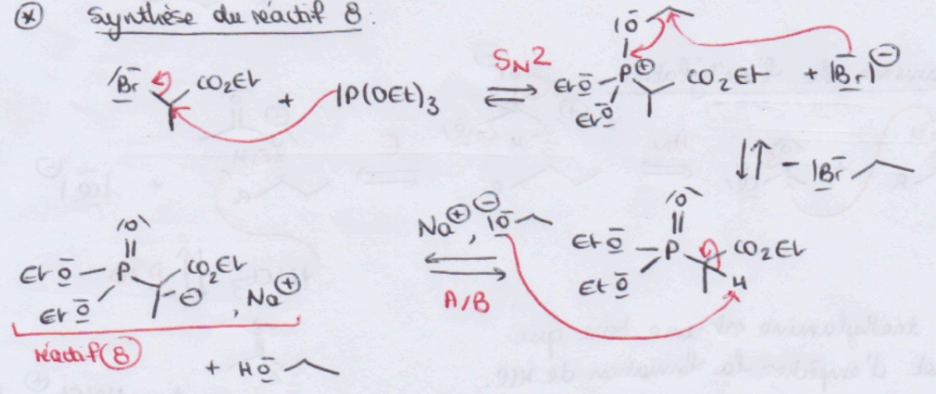
12.

Réactif 8:



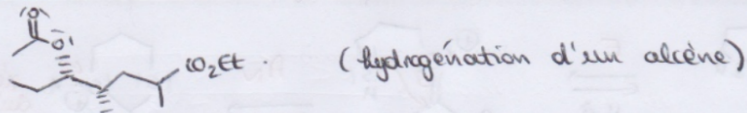
(compte tenu de la difficulté, le mécanisme suivant rapporte des points bonus)

⊗ Synthèse du réactif 8:



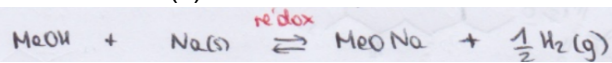
13.

Composé 10:



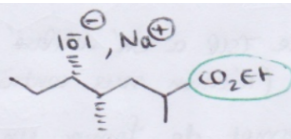
14.

Pour préparer une solution de méthanolate de sodium dans le méthanol, on peut introduire du sodium Na(s) dans une solution de méthanol.



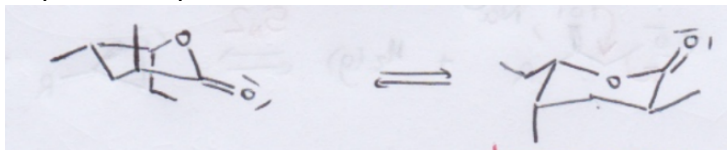
15.

Intermédiaire [11]:



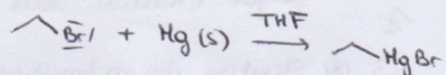
16.

La conformation chaise la plus stable est celle qui possède le plus de substituants en position équatoriale. C'est donc la conformation de droite qui est la plus stable.



17.

Synthèse du bromure d'éthylmagnésium:



Précautions opératoires:

- solvant: THF ou Et_2O → aprotique, anhydre, base de Lewis
- venene anhydre
- garde à CaCl_2
- Hg(s) en excès
- ajout de RX au goutte à goutte
- bain d'eau + glace à proximité

18.

Géométrie autour de l'atome de soufre :

$Z=16 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ donc 6 électrons de valence.

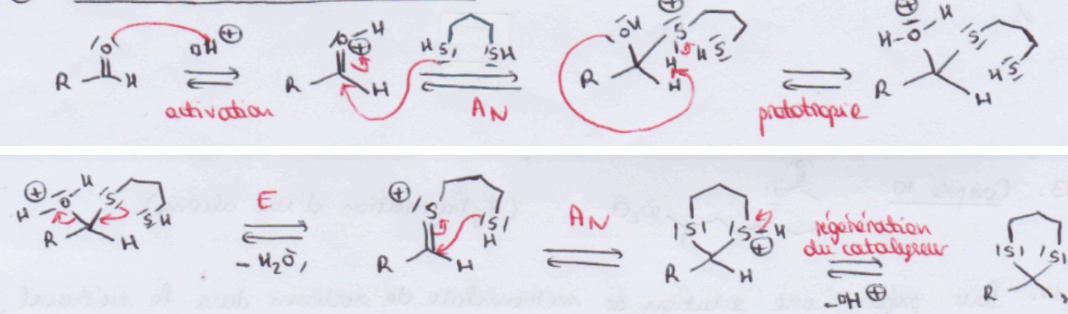
Dans la configuration C-S-C l'atome de soufre est donc AX_2E_2 : C'est une géométrie coudée avec une figure de répulsion tétraédrique.

L'angle de 99° est plus petit que $109,5^\circ$ car on a une distorsion angulaire due à la répulsion électron-électron plus importante par les doublet non liants que par les liaisons covalentes.

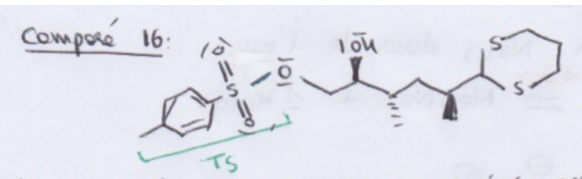
19

⊗ Pour former IS, on utilise le 1,3-propanedithiol en présence d'un catalyseur acide (comme l'APTS) et on utilise un montage de Dean-Stark pour éliminer l'eau (le sous-produit).

⊗ Mécanisme de formation de IS :



20

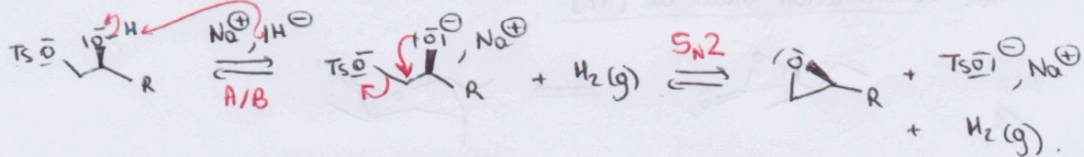


⊗ Un seul équivalent de TsCl a été utilisé afin de ne toucher que la fonction alcool la \ominus encombrée (réaction sous contrôle cinétique stérique)

⊗ Cette transformation permet de former un bon groupe partant.

21

Pour former l'époxide, il faut utiliser une base comme NaH:



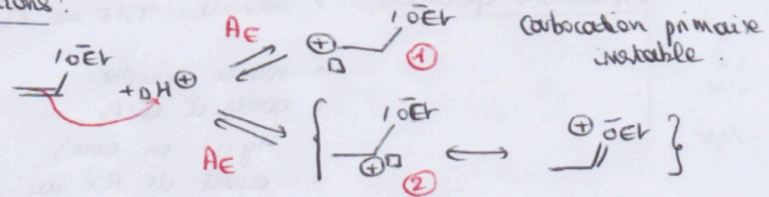
22

⊗ Organométallique 19. — HgBr.

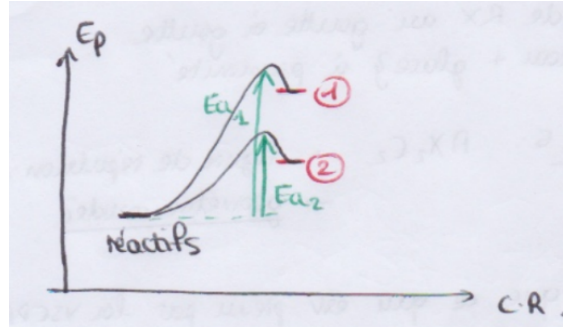
⊗ l'organomagnésien attaque préférentiellement le C le \ominus encombré de l'époxide (réaction sous contrôle cinétique stérique).

23

Structure des carbocations :



Le carbocation secondaire 2 stabilisé par effet mésomère donneur de l'oxygène est plus stable que le carbocation primaire 1.



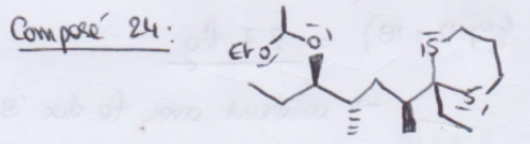
La réaction a un état de transition tardif et, d'après le postulat de Hammond, l'énergie d'activation pour former le carbocation le plus stable est moins élevée.

Rappel du postulat de Hammond dans le cas d'un état de transition tardif : l'état de transition ressemble en structure et en énergie à l'intermédiaire réactionnel

Comme on est sous contrôle cinétique, le produit majoritaire est celui qui nécessite le moins d'énergie d'activation. C'est donc bien le produit 23 qui est formé.

Cette transformation permet la protection de l'alcool pour éviter qu'il ne soit déprotonné dans l'étape suivante.

24



25

Pour obtenir la semioïne, il reste à déprotéger la fonction alcool et la fonction cétone.

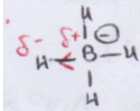
26

26 @ le bore se trouve dans la 2^{ème} période et 13^{ème} colonne du tableau périodique. Sa configuration électronique est donc : $1s^2 2s^2 2p^1$.

↳ OA de valence.

Ces OA de valence sont les OA :
 • $2s$: $n=2$, $l=0$, $m_l=0$
 • $2p$: $n=2$, $l=1$, $m_l=\{-1, 0, 1\}$.

27

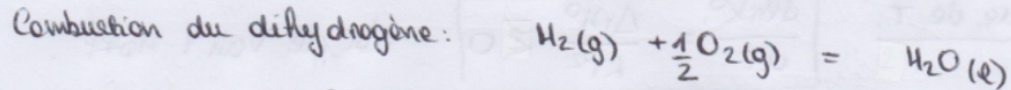


⊗ Géométrie: autour du bore AX₃E₀

donc géométrie tétraédrique

⊗ $\chi(B) < \chi(H) \rightarrow$ les H sont porteurs d'une charge partielle négative d'où le nom d'hydruure.

28



loi de Hess: $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O(l))$

donc $\Delta_r H^\circ = -240 \text{ kJ/mol}$

29

⊗ 1^{er} principe pour une transformation monobare:

$\Delta H = Q$ ie $Q = \Delta H_{\text{chim}} = \Delta_r H^\circ \times \xi$

⊗ Pour 1 kg de H₂(g), $\xi = n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = \underline{500 \text{ mol}}$

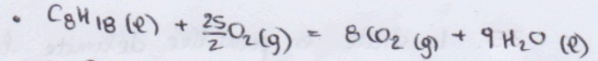
réaction supposée totale

ie $Q = -120 \times 10^3 \text{ kJ} = -120 \text{ MJ}$

⊗ d'énergie massique de combustion du dihydrogène vaut donc environ $120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ce qui est cohérent avec le doc 3 ($> 100 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$).

30

⊗ Par un raisonnement analogue:



$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 8\Delta_f H^\circ_{CO_2} + 9\Delta_f H^\circ_{H_2O} - \Delta_f H^\circ_{\text{Oct}}$
 $= -5,05 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

• pour produire 120 MJ :

$n(\text{Octane}) = \frac{Q}{\Delta_r H^\circ}$ ie $m(\text{Octane}) = \frac{Q}{\Delta_r H^\circ} \times M(\text{Oct})$

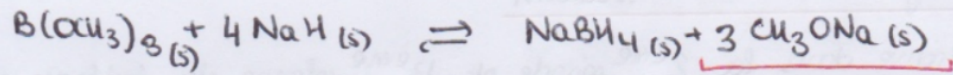
A.N: $m(\text{Octane}) = \frac{120 \times 10^6}{5,05 \times 10^6} \times (8 \times 12 + 18) = \underline{2,7 \text{ kg}}$

\rightarrow cohérent avec le doc 3.

Cela correspond à un volume $V = \frac{m}{\rho} = 3,75 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

ie $V = \underline{3,75 \text{ L}}$

31



forte perte d'atomes.
(beaucoup de déchets).

32

Calcul de variance: Paramètres intensifs: $T, P, x_{\text{B}(\text{OCu}_3)_3}^{\text{s}}, x_{\text{B}_2\text{H}_6}^{\text{g}}, x_{\text{NaBH}_4}^{\text{s}}, x_{\text{Cu}_3\text{ONa}}^{\text{s}}$
 Relations: $Q_r = k^0$; $x_i^{\text{s}} = 1$; $\sum x_i^{\text{g}} = 1$
 ↗ les solides sont seuls dans leur phase

d'où $\nu = 11$

l'expérimentateur peut fixer un paramètre intensif (T ou p).

33

- D'après le doc 4, la réaction (1) est exothermique donc $\Delta_r H^0 < 0$
- $\Delta_r S^0$ est du même signe que $\sum \nu_i \text{gaz}$ d'où $\Delta_r S^0 < 0$

34

⊗ Influence de T : $\frac{d \ln k^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$ loi de Van't Hoff.

donc si on augmente T , k^0 diminue. Il vaut mieux travailler à basse T .

⊗ Influence de p : $Q_r = \left(\frac{p^0}{p_{\text{B}_2\text{H}_6}} \right)^2 = \left(\frac{p^0}{p} \right)^2 \times \frac{1}{x_{\text{B}_2\text{H}_6}^2}$

• si $p \uparrow$, $Q_r \downarrow$

• $A = RT \ln \frac{k^0}{Q_r} > 0$

• Critère d'évolution spontanée $\Delta_d \xi > 0$

donc $d\xi > 0 \rightarrow$ le système évolue dans le sens direct.

Il vaut mieux travailler à haute pression

35

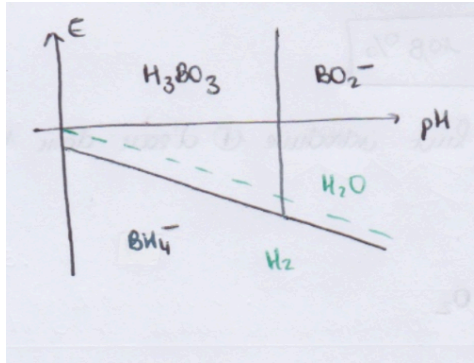
la droite en pointillée délimite les domaines de prédominance de $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$

• Demi-équation électronique: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

• Formule de Nernst: $E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^0} \times \frac{p^0}{p_{\text{H}_2}} \right)$
 $= E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{p^0}{p_{\text{H}_2}} \right) + \frac{0,059}{2} \times 2 \log \frac{[\text{H}^+]}{c^0}$

$E = \text{constante} - 0,059 \text{ pH}$

36



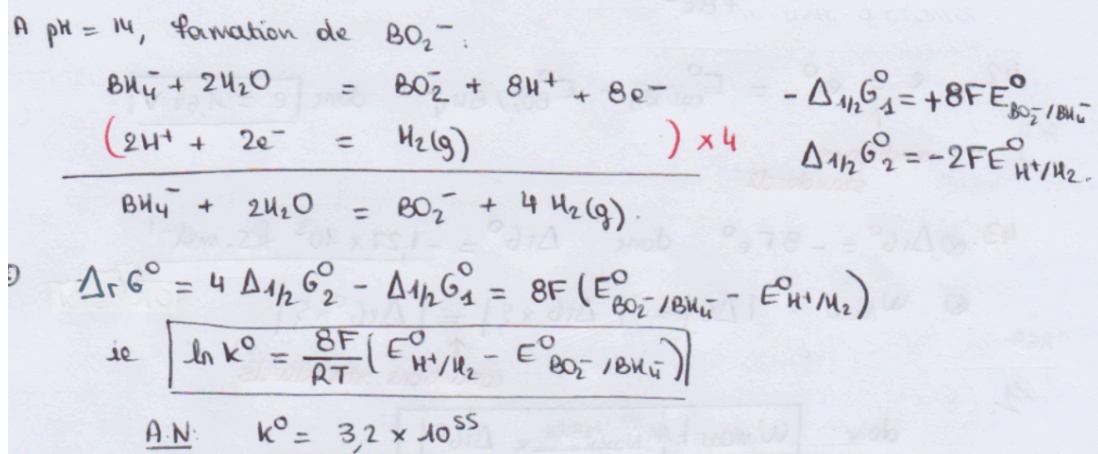
Le Bore est au degré -V d'oxydation dans BH_4^- alors qu'il est au degré +III dans H_3BO_3 et BO_2^- .

De plus $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BO}_2^-$ est un couple acide base : $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{BO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

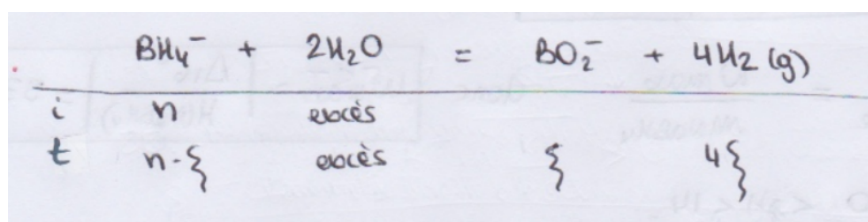
Donc A : H_3BO_3 , B : BO_2^- et C : BH_4^-

BH_4^- n'a pas de domaine de prédominance commun avec H_2O donc il est thermodynamiquement instable dans l'eau.

37



38



En supposant la réaction totale : $n(\text{H}_2(\text{g})) = 4 \times \xi_{\text{max}} = 4 \times n(\text{BH}_4^-) = 4 \frac{m(\text{NaBH}_4)}{M(\text{NaBH}_4)}$

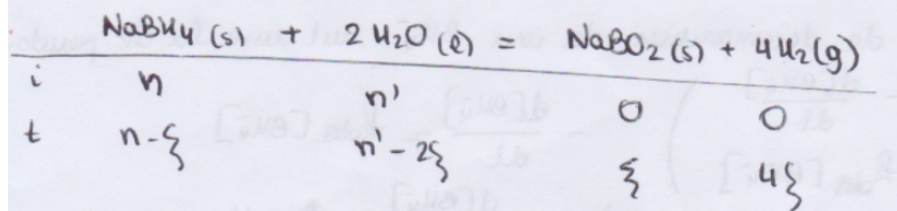
ie $n(\text{H}_2(\text{g})) = 3,79 \text{ mol.}$

$m(\text{H}_2(\text{g})) = 7,58 \text{ g.}$

donc $\text{CSM} = \frac{m(\text{H}_2(\text{g}))}{m_{\text{totale}}} = \frac{m(\text{H}_2(\text{g}))}{m_{\text{solution}} + m_{\text{NaBH}_4}}$

A.N. : $\text{CSM} = 5,6 \%$

39



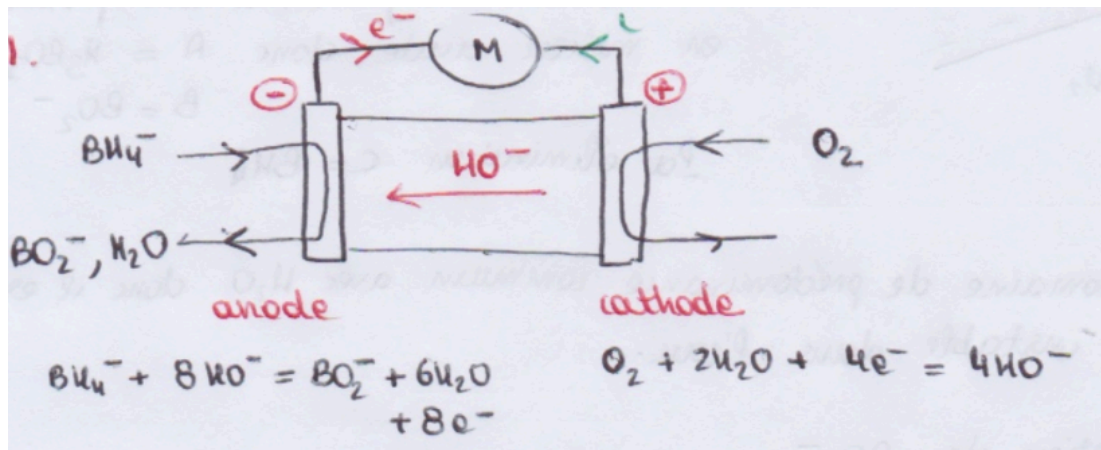
Il faut ajouter $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times n(\text{NaBH}_4)$
 ie $m(\text{H}_2\text{O}(l)) = 2n(\text{NaBH}_4)M(\text{H}_2\text{O}) = \underline{34,1 \text{ g}}$

donc
$$\text{CSM} = \frac{m(\text{H}_2(g))}{m_{\text{NaBH}_4} + m_{\text{eau}}} = 108\%$$

40

Si on forme du borate hydraté, il faut introduire \oplus d'eau donc $m_{\text{eau}} \uparrow$
 et CSM \downarrow .

41



42

$$e = e^0 = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{BO}_2^-/\text{BH}_4^-}^0 \quad \text{donc } \boxed{e = 1,64 \text{ V}}$$
 ↑
 conditions standards

43

$$\textcircled{*} \Delta rG^\circ = -8Fe^\circ \text{ donc } \Delta rG^\circ = \underline{-1,27 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\textcircled{*} w_{\text{max}} = |\Delta G| = |\Delta rG \times \xi| = |\Delta rG^\circ \times \xi|$$

↑
conditions standards

$$\text{donc } w_{\text{max}} = \left| \frac{M \text{NaBiH}_4}{M(\text{NaBiH}_4)} \times \Delta rG^\circ \right|$$

44

$$\text{EST} = \frac{w_{\text{max}}}{m_{\text{combustible}}} = \frac{w_{\text{max}}}{M(\text{NaBiH}_4)} \text{ donc } \text{EST} = \left| \frac{\Delta rG^\circ}{M(\text{NaBiH}_4)} \right| = 33,4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

45

Dans l'eau : $0 < \text{pH} < 14$.

Sur le domaine de pH, on observe que :

$$\log k_{\text{obs}} = \text{constante} - \text{pH}$$

↙ pente = -1

$$\text{Or } k_{\text{obs}} = k [\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha \text{ ie } \log k_{\text{obs}} = \log k + \alpha \log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ = \log k - \alpha \text{pH}$$

$$\text{On en déduit } \boxed{\alpha = 1}$$

46

$\textcircled{*}$ la cinétique de décomposition des ions BiH_4^- suit une loi de pseudo-premier

$$\text{ordre : } v = - \frac{d[\text{BiH}_4^-]}{dt}$$

$$v = k_{\text{obs}} [\text{BiH}_4^-]$$

$$- \frac{d[\text{BiH}_4^-]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{BiH}_4^-]$$

$$\text{donc } \frac{d[\text{BiH}_4^-]}{[\text{BiH}_4^-]} = -k_{\text{obs}} dt$$

$$\text{On intègre entre 0 et } t : \boxed{\ln \frac{[\text{BiH}_4^-]}{[\text{BiH}_4^-]_0} = -k_{\text{obs}} t}$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{obs}}}}$$

$$\text{à } \text{pH} = 7, k_{\text{obs}} = 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ donc } t_{1/2} = 6,9 \text{ s}$$

$$\text{à } \text{pH} = 14, k_{\text{obs}} = 10^{-7,5} \text{ s}^{-1} \text{ donc } t_{1/2} = 22 \times 10^7 \text{ s}$$

→ la décomposition des ions BiH_4^- est cinétiquement lente à $\text{pH} = 14$ mais rapide à $\text{pH} = 7$.

47

On cherche $v = \frac{d[H_3BO_3]}{dt} = v_3 = k_3 [BH_3]$

AEGS à BH_5 $\frac{d[BH_5]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \Rightarrow v_1 = v_{-1} + v_2$

BH_3 $\frac{d[BH_3]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \Rightarrow v_2 = v_3$

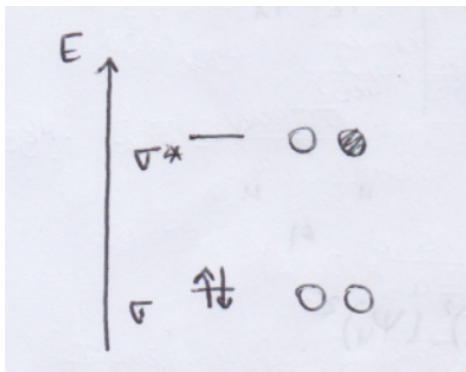
donc $v = v_3 = v_2 = k_2 [BH_5]$
 \hookrightarrow à exprimer.

Or $v_1 = v_{-1} + v_2$ donc $k_1 [H_3O^+][BH_4^-] = k_{-1} [BH_5] + k_2 [BH_5]$

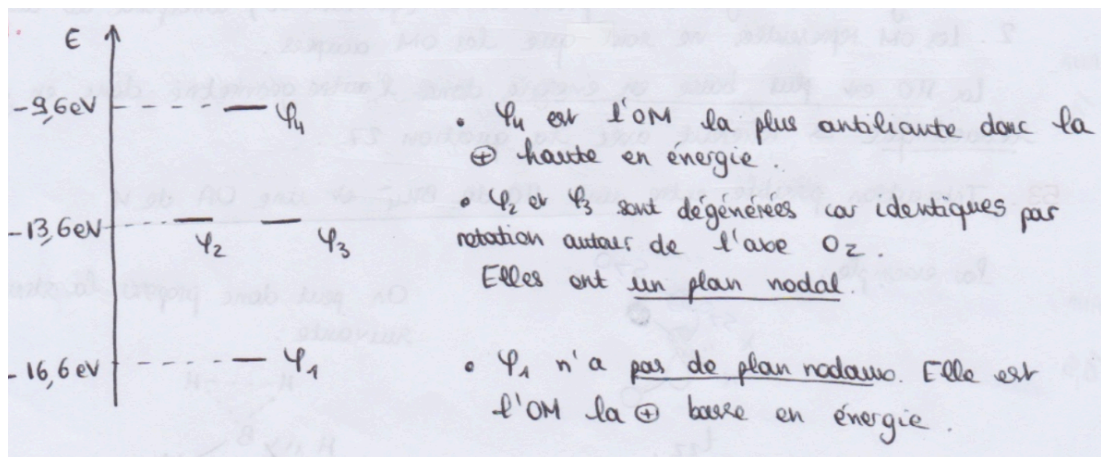
donc $[BH_5] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [H_3O^+][BH_4^-]$

donc $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [H_3O^+][BH_4^-]$ \rightarrow on retrouve un ordre partiel égal à 1 pour H_3O^+ et BH_4^- .

48



49

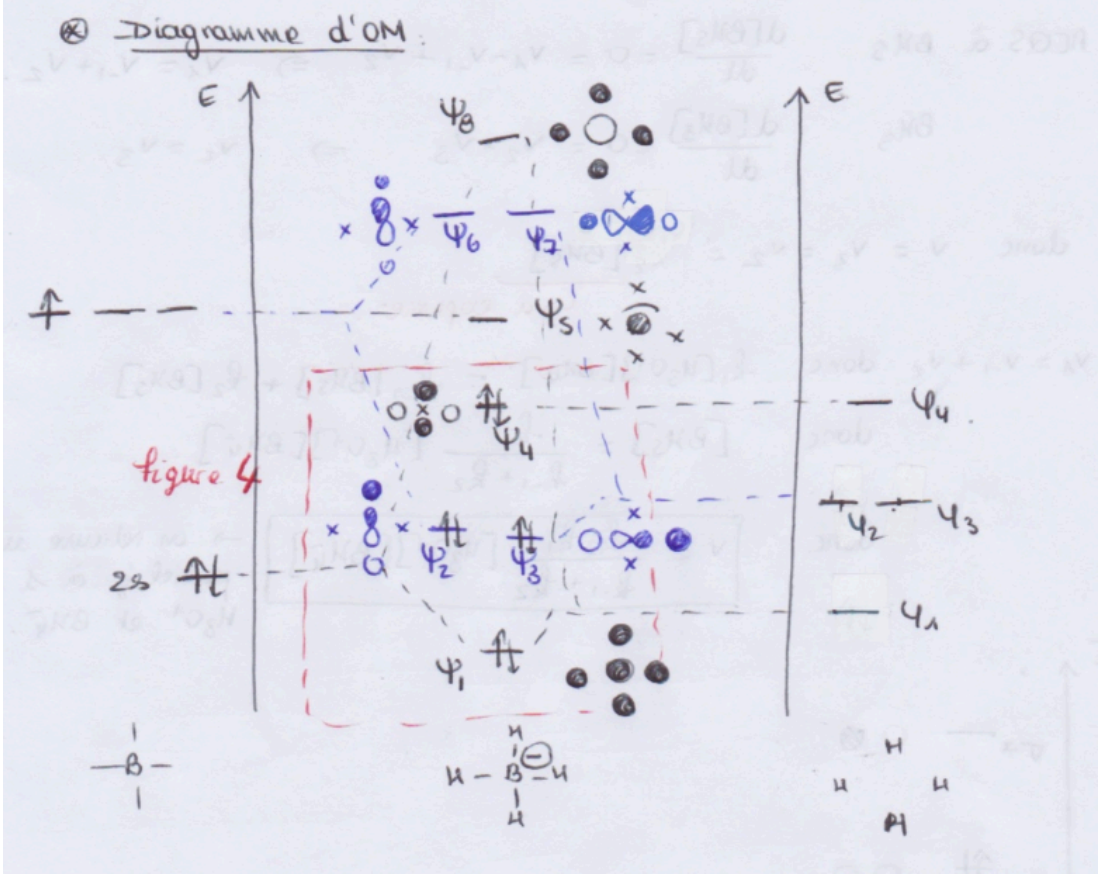


50

⊗ OA du bore à considérer : $2s$ et $2p$ car contiennent les e^- de valence

⊗ Interactions possibles :

ψ_1 et $2s_B$ ψ_2 et $2p_{yB}$ ψ_3 et $2p_{xB}$



51

BH_4^- a $8e^-$ de valence : $(\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^2 (\psi_4)^2$