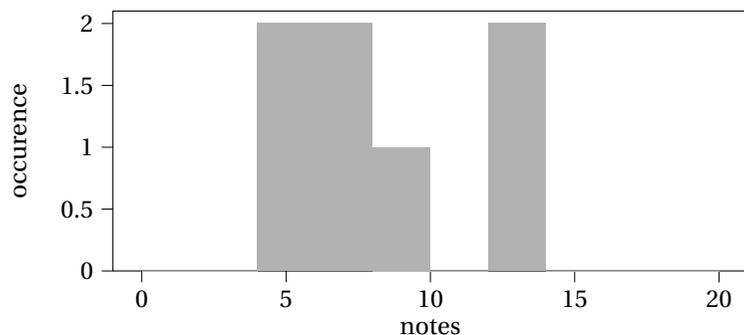


CORRECTION

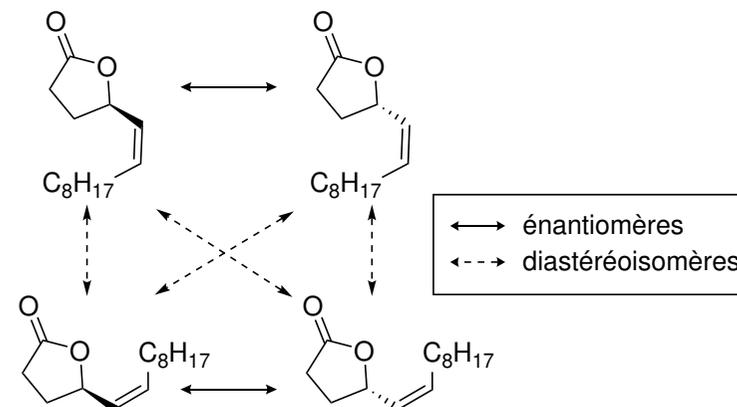
Remarques générales :

- La chimie organique de PCSI pose problème. Les révisions pendant les vacances de la Toussaint ont vraisemblablement été trop rapides, trop survolantes. Il faut rentrer en profondeur dans les concepts et **apprendre** le cours et les mécanismes réactionnels.
- La présentation des copies est correcte mais les molécules sont parfois trop mal représentées.
- Les réponses sont, parfois, **trop peu justifiées** ce qui agace le correcteur car elles donnent une impression de pipeautage. Par exemple, une réponse comme « Cette réaction est régiosélective. » à elle seule ne peut apporter aucun point. Comment savoir si vous avez dit au hasard ou non ?
- Globalement, ce sujet balaie toute la **chimie organique de première année**. J'attends de vous que vous sachiez refaire quasiment l'entièreté de ce sujet. Ce sont des briques à solidifier avant de construire, en deuxième année, le reste du mur...



Problème I : synthèse de la japonilure

I.1. La japonilure possède **deux centres stéréogènes** : un carbone stéréogène et une **double liaison C=C stéréogène**. Elle possède donc au plus $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration. C'est effectivement le cas puisque la molécule ne compte aucun élément de symétrie ou de liaison C=C intracyclique.



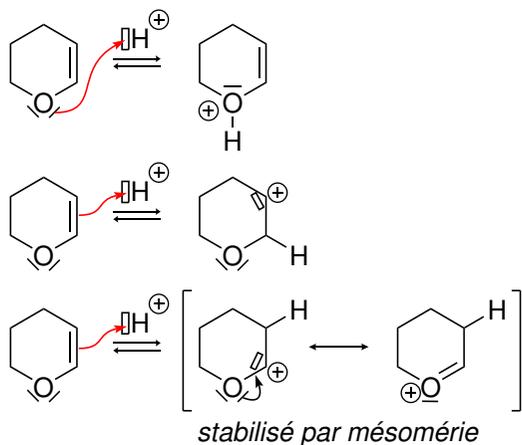
Rapport : cette question rencontre un bien trop faible taux de réussite. En effet, la double liaison C=C stéréogène est trop souvent oubliée. De nombreuses réponses fantaisistes sur la représentation des stéréoisomères montrent que ce thème n'est pas acquis.

I.2. Étape 1→2

I.2.a. La fonction créée lors de l'étape 1→2 est un **acétal**.

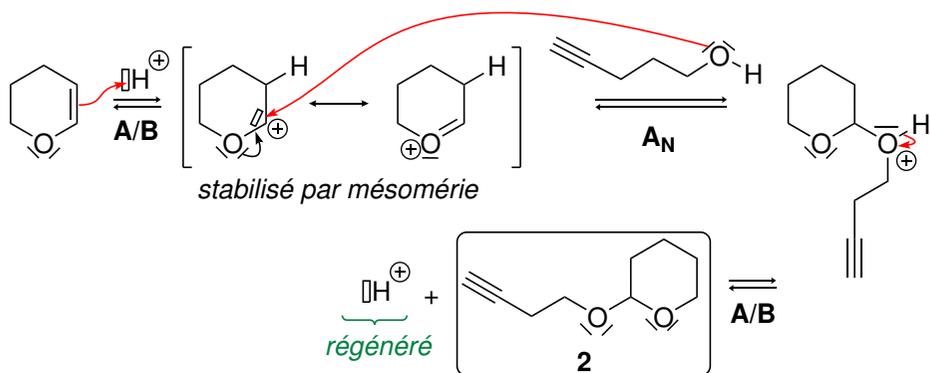
Rapport : personne ne l'a reconnu. Pire encore, beaucoup de copies traduisent le fait que le OTHP n'a été développé par presque personne alors que la structure de ce groupement était explicité dans les données en fin d'énoncé...

I.2.b. Il existe trois sites possibles de déprotonation du DHP. Sur ces trois sites, l'un est plus favorable car il conduit à un produit stabilisé par mésomérie.



✍️ (★) **Rapport** : grand classique. Personne n'applique la méthode habituelle : former tous les produits possibles puis observé la stabilité de chacun d'entre eux. Mésomérie d'abord, effets inductifs en deuxième puis conclusion. **Cette question doit être maîtrisée impérativement.**

I.2.c. Le mécanisme est ensuite analogue à celui d'une acétalisation.

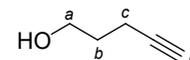


✍️ **Rapport** : Rarement (voire jamais) réussie car personne n'a identifié qu'il s'agissait d'un acétal. Beaucoup de fantaisies pour cette question.

I.2.d. L'APTS est une molécule soluble en phase organique au vu de sa structure comportant une partie apolaire. Ainsi, lors de cette étape, il sera plus soluble dans le dichlorométhane que l'acide sulfurique.

I.2.e. L'attribution est résumée dans le tableau suivant :

δ / ppm	intégration	multiplicité	nb. voisins	attribution/commentaire
1,65	2	5	4	<i>b</i> (seul groupe avec 4 voisins)
2,46	2	3	2	<i>c</i> (moins déblindé que <i>a</i>)
2,93	1	1	0	<i>d</i> (seul groupe sans voisin)
3,35	2	3	2	<i>a</i> (plus déblindé que <i>c</i>)



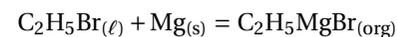
💬 **Remarque** : Plus un proton est **près d'un atome électro-négatif**, plus il est **déblindé** (grand δ).

✍️ **Rapport** :

- Dans certaines copies, le tableau est dressé mais...vide. Pourquoi s'infliger une telle perte de temps ?
- Personne ne justifie. Il faut, parfois, faire une courte phrase, comme ici en remarque, pour justifier par exemple comment trancher entre deux signaux proches. Cela ne coûte rien et peut être sanctionné...

I.3. Étape 2 → 3

I.3.a. L'équation de la réaction de synthèse fait intervenir le magnésium solide :



Rapport : question de « pur cours » par excellence. Elle est souvent réussie mais... pas toujours. Dommage.

1.3.b. Les organomagnésiens sont :

- d'excellents nucléophiles (carbone possédant une charge partielle δ^-);
- d'excellentes base (pK_a d'environ 45-50).

Ainsi, l'intérêt de synthétiser un **organomagnésien** est avant d'opérer une **inversion de polarité** et d'obtenir un carbone δ^- c'est-à-dire un **carbone nucléophile** ce qui est rare dans la nature..

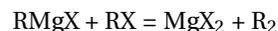
Rapport (*) : le rôle de base est rarement mentionné. Il faut apprendre l'échelle des pK_a .

1.3.c. Les précautions à prendre pour réaliser cette synthèse sont les suivantes :

- Éviter toute trace d'eau**, en utilisant une **verrerie sèche** (mise à l'étuve avant la réaction) et en surmontant le montage d'une **garde à $CaCl_2$** qui capte l'humidité de l'air. La présence d'eau dans le milieu réactionnel détruit l'organomagnésien, produit de la réaction :



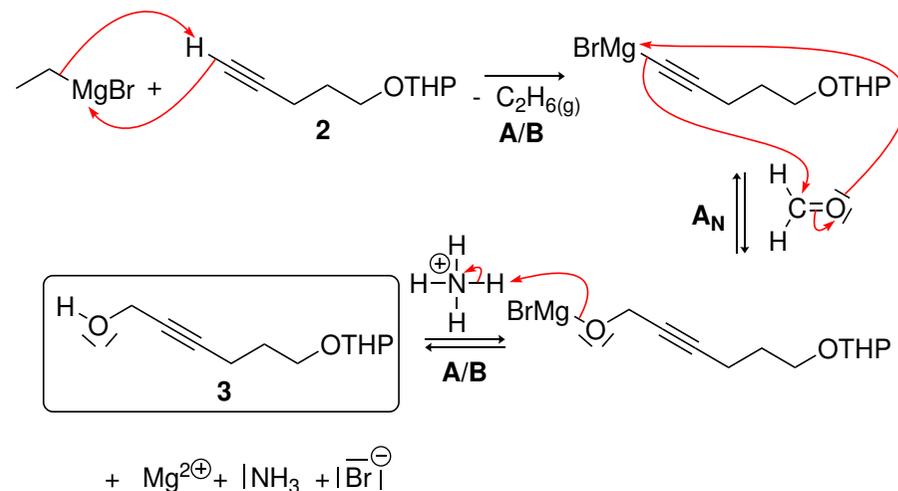
- Il faut utiliser un solvant **polaire** (pour stabiliser le produit polaire lui aussi), **aprotique** (pour éviter une réaction acidobasique analogue à celle du produit avec l'eau) et **base de LEWIS** (pour stabiliser l'organomagnésien qui est, lui, acide de LEWIS sur le magnésium).
- Travailler sous **atmosphère inerte** pour éviter toute trace de dioxygène ou de dioxyde de carbone présents dans l'air. On travaille alors sous flux de diazote.
- Utiliser en permanence un **défaut** d'halogénoalcane RX pour éviter un couplage de WURTZ parasite selon l'équation suivante :



Pour cela, on peut disposer l'halogénoalcane dans une **ampoule de coulée isobare** afin de le verser goutte à goutte sur l'excès de magnésium solide.

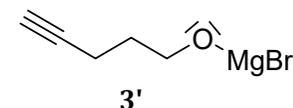
Rapport : il est dommage que toutes les précautions ne soient jamais citées en entier. En particulier, la seule mention du couplage de WÜRTZ n'est pas suffisante et n'a aucune valeur sans l'équation de réaction associée.

1.3.d. Bien qu'étant fréquemment utilisés pour leurs rôles de **nucléophiles**, les organomagnésiens sont également d'**excellentes bases** (leurs pK_a se situent autour de 50). La première étape est la **déprotonation de l'alcyne** ($pK_a \approx 25$) qui joue ensuite le rôle de nucléophile.



Rapport : question qui rencontre peu de succès. Elle s'écarte certes un peu des exemples habituels du cours mais demeure un exemple très classique des sujets de concours.

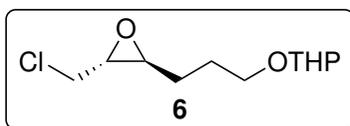
1.3.e. Si l'alcool n'est pas **protégé** avec la transformation **1** → **2**, c'est le proton de l'alcool et non celui de l'alcyne qui sera capté car plus acide et l'alcoolate **3'** sera formé.



■ **Remarque** : le phosphore est hypervalent, il peut dépasser la règle de l'octet.

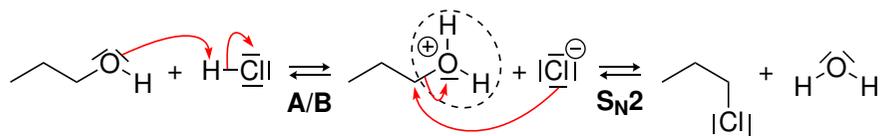
Dans le modèle VSEPR, le phosphore du trichlorure de phosphore est AX_3E_1 donc la **figure de répulsion est tétraédrique** : la géométrie autour du phosphore est donc **pyramidale à base triangulaire**.

I.6.b. Au vu de la réactivité de PCl_3 , le composé **6** a la structure suivante :



■ **Rapport** : les réponses sont globalement décevantes pour cette question. En effet, la simple lecture du texte permettait de faire un rapprochement avec le cours, mais on trouve de la fantaisie dans beaucoup de copies. **LE COURS, TOUJOURS LE COURS.**

I.6.c. Le mécanisme dans le cas de l'halogénéation en milieu acide et aqueux s'écrit :



■ **(★) Rapport** : il s'agissait (en l'absence de mention contraire) d'un mécanisme de S_N2 . En effet, le carbocation (primaire) est trop instable pour être formé lors d'une S_N1 . On trouve pourtant des S_N1 dans quelques copies...

I.6.d. L'introduction d'acide chlorhydrique aurait pour conséquence de déprotéger l'acétal de **5** (ou encore d'ouvrir l'époxyde).

■ **Rapport** : très peu (trop peu) de succès pour cette question.

I.7. Étape 7 → 8

I.7.a. L'étape 7 → 8 permet la protection de la fonction alcool formée lors de l'étape 6 → 7 puis la déprotection de la fonction alcool en bout de chaîne qui était protégée par le groupement OTHP depuis le début de la séquence.

I.7.b. L'imidazole est une base. Au cours de l'étape *i* de la transformation de **7** en **8**, un équivalent de HCl est libéré. Ainsi, l'imidazole permet de capter le proton afin d'éviter la formation de chlorure d'hydrogène gazeux $HCl_{(g)}$.

■ **Rapport** : il fallait évidemment faire un rapprochement avec la pyridine. Cette question devrait bientôt devenir un réflexe. Il faut laisser les choses se placer avec le temps...

I.8. Pour avoir le rendement d'ensemble de la synthèse, il faut effectuer le produit du rendement de chaque étape :

$$\rho = \prod_i \rho_i$$

Application numérique :

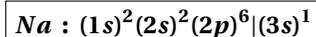
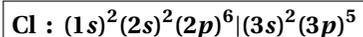
$$\rho = 0,86 \times 0,85 \times 0,80 \times 0,77 \times 0,79 \times 0,70 \times 0,54 \times 0,85 \times 0,80 \times 0,85 \times 0,85 \approx 7\%$$

■ **Rapport** : question très rarement abordée. Dommage, car il ne s'agissait finalement que d'un produit.

Problème II : chlore et eau de Javel

II.1. Classification périodique des éléments

II.1.a. D'après la règle de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI :



• *Position du chlore :*

$n_{\max} = 3$ donc le chlore est situé en **troisième période**. La sous-couche en cours de remplissage est $3p^5$ donc il est dans la cinquième colonne du bloc p donc dans la **dix-septième colonne** de la classification périodique des éléments.

• *Position du sodium :*

$n_{\max} = 3$ donc le sodium est situé en **troisième période**. La sous-couche en cours de remplissage est $3s^1$ donc il est dans la première colonne du bloc s donc dans la **première colonne** de la classification périodique des éléments.

✍ **Rapport** : question toujours abordée et très bien traitée.

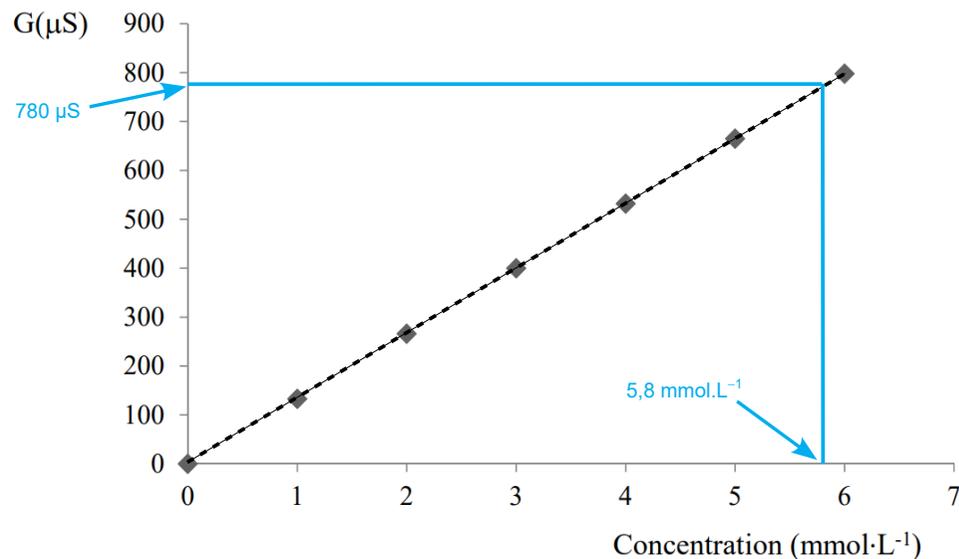
II.1.b.

élément	famille	autre exemple
sodium	alcalins	lithium
chlore	halogène	iode

✍ **Rapport** : question toujours abordée et très bien traitée. Attention, l'hydrogène n'est pas un alcalin.

II.2. Solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse

L'exploitation de la droite d'étalonnage (à tracer) permet de déduire facilement la concentration en chlorure de sodium dans la solution.



Ainsi, la solution contient environ $5,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium. Puisque celle-ci est saturée d'après l'énoncé, cela signifie que cette valeur correspond à sa solubilité. Elle a cependant été diluée au millième, donc :

$$s = 5,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

✍ **Rapport** : la courbe n'a **jamais** été exploitée. Personne n'a pensé à regarder le document et les rares fois où cette question est abordée, la réponse commence par exprimer un K_s en fonction de la solubilité s .

II.3. Diagrammes E -pH du chlore et de l'iode

II.3.a. Les espèces classées par nombre d'oxydation et acidité sont rassemblées dans le tableau suivant :

n.o. croissant ↑	5	$\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$
	0	$\text{I}_2_{(\text{aq})}$
	-1	$\text{I}^-_{(\text{aq})}$
pH croissant →		

domaine	espèce
A	$\text{I}^-_{(\text{aq})}$
B	$\text{I}_2_{(\text{aq})}$
C	$\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$

Rapport : quelques erreurs sont à déplorer. Mais la question est bien traitée dans l'ensemble.

II.3.b. Les espèces classées par nombre d'oxydation et acidité sont rassemblées dans le tableau suivant :

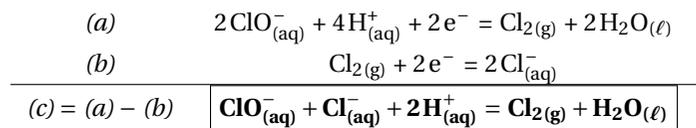
n.o. croissant ↑	1	$\text{HClO}_{(\text{aq})}$	$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$
	0	$\text{Cl}_2_{(\text{aq})}$	
	-1	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	
pH croissant →			

domaine	espèce
D	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
E	$\text{HClO}_{(\text{aq})}$
F	$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$
G	$\text{Cl}_2_{(\text{aq})}$

Rapport : quelques erreurs sont à déplorer. Mais la question est bien traitée dans l'ensemble.

II.4. Dosage d'une eau de Javel

II.4.a. Une eau de JAVEL contient des ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et des ions hypochlorites $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$. Lorsqu'elle est acidifiée, il se produit une **médiamutation** de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et de $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ formant alors du dichlore $\text{Cl}_2_{(\text{g})}$.



Rapport : pour une question traitée en TP deux semaines auparavant, le taux de réussite est décevant.

II.4.b. Ainsi, un litre d'eau de Javel à 4,8 % c.a. peut libérer 48 g de dichlore $\text{Cl}_2_{(\text{g})}$. Dans un litre on a donc une quantité d'ions hypochlorite n_{ClO^-} :

$$n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{Cl}_2}^{\text{libérées}} = \frac{m_{\text{Cl}_2}^{\text{libérée}}}{M_{\text{Cl}_2}}$$

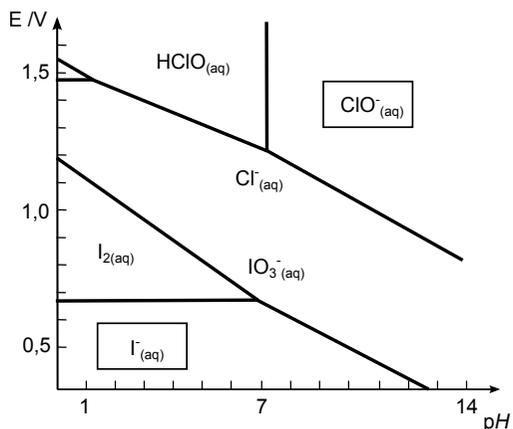
Application numérique : $n_{\text{ClO}^-} = \frac{4,8}{2 \times 35,5} = 0,068 \text{ mol}$

$$c_0^{\text{théo}} = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{V}$$

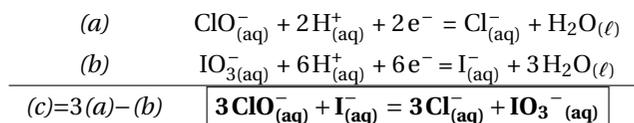
Application numérique : $c_0^{\text{théo}} = \frac{0,068}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Rapport : pour une question traitée en TP deux semaines auparavant, le taux de réussite est décevant.

II.4.c. La superposition des deux diagrammes potentiel-pH montre que les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et les ions iode $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ n'ont pas de domaines communs :

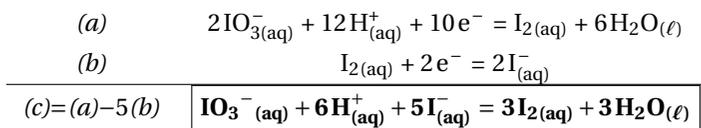


Ils réagissent donc l'un sur l'autre selon la réaction :



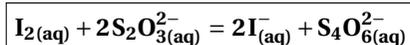
L'iode de potassium doit être en **excès** afin de faire réagir l'ensemble des ions hypochlorites $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ de la solution.

II.4.d. Lors de l'étape n° 3, du fait du passage en milieu acide, les ions iodates $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ et iodures $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ réagissent (par **médiamutation**) et forment du diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$. La réaction s'écrit alors :



II.4.e. Il faut réaliser l'acidification de la solution après l'ajout d'ions iodures car sinon, du **dichlore** $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ peut s'échapper et il s'agit d'un **gaz toxique**.

II.4.f. L'équation de la réaction support de titrage s'écrit :



II.4.g. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Ainsi :

$$n_{\text{I}_2, \text{à titrer}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versées}}^{0 \rightarrow V_{\text{éq}}}}{2} \quad \text{donc} \quad n_{\text{I}_2, \text{à titrer}} = \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{2}$$

Or on a aussi :

$$n_{\text{I}_2, \text{à titrer}} = n_{\text{I}_2, \text{formées}} = \underbrace{n_{\text{ClO}^-, \text{consommées}}}_{C'_0 V_0} = \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{2} \quad \text{donc} \quad \boxed{C'_0 = \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{2V_0}}$$

Application numérique : de la concentration diluée au centième :

$$C'_0 = \frac{2,50 \cdot 10^{-2} \times 12,9}{2 \times 25,0} = 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc pour la solution commerciale :

$$C_0 = 100 \times C'_0 = 6,45 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La valeur est plutôt proche de celle annoncée par le constructeur. L'incertitude liée à la mesure peut être notamment due à la concentration de la solution titrante.

II.5. Une alternative à l'eau de Javel : le percarbonate de sodium

II.5.a. Par l'analogie de la loi de HESS pour l'entropie standard de réaction :

$$\boxed{\Delta_r S^\circ = S^\circ_{m, \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}} + \frac{1}{2} S^\circ_{m, \text{O}_{2(\text{g})}} - S^\circ_{m, \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}}}$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = 70 + \frac{1}{2} \times 200 - 140 = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ > 0$ signifie que le nombre de micro-états accessibles au système (*ie.* le « désordre ») augmente au cours de la réaction : cela était prévisible puisque le nombre de moles de gaz augmente lui aussi au cours de la réaction.

Rapport : question bien réussie. Les réponses où figurait seule la mention d'une augmentation de désordre ont été comptées justes, mais il serait tout de même judicieux de mentionner l'évolution du nombre de moles de gaz formées au cours de la réaction.

11.5.b. L'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux est **nulle** puisqu'il s'agit de l'état **standard de référence** de l'élément l'oxygène.

✍ **Rapport** : quelques confusions de vocabulaire.

11.5.c. Par loi de HESS pour l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -290 - \frac{1}{2} \times 0 - (-190) = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La réaction est **exothermique** car $\Delta_r H^\circ < 0$.

✍ **Rapport** : question bien traitée.

11.5.d. Le calcul de l'enthalpie libre standard de réaction donne, dans l'approximation d'ELLINGHAM :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - T \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ(300 \text{ K}) = -100 \cdot 10^3 - 300 \times 30 = -1,09 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

La constante thermodynamique d'équilibre donne alors :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Application numérique : $K^\circ = \exp\left(-\frac{(-1,09 \cdot 10^5)}{8,314 \times 300}\right) = 9,5 \cdot 10^{18}$

Au vu de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre supérieure à 10^4 , le peroxyde d'hydrogène est instable et se décompose favorablement en eau et en dioxygène.

✍ (★) **Rapport** : quelques erreurs de conversion (piège classique).

11.5.e. La relation de VAN'T HOFF s'écrit :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

Ainsi, une **augmentation de la température** provoque la **diminution de la constante thermodynamique d'équilibre** car $\ln K^\circ$ est une fonction décroissante de la température. L'augmentation de la température n'est pas favorable à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

✍ **Rapport** : devenue un réflexe pour la quasi-totalité de la classe, quelques réponses originales sont encore à déplorer.

11.5.f. Le quotient réactionnel s'écrit :

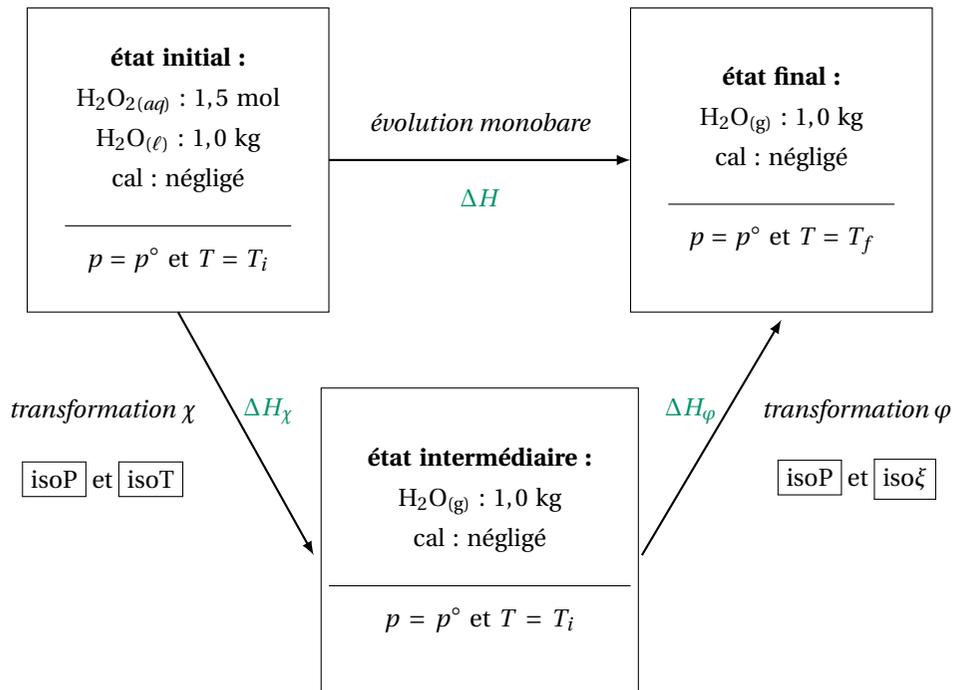
$$Q_r = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} \cdot a_{\text{O}_2(\text{g})}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}_2(\ell)}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{1/2}}{\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}}$$

$$Q_r = \frac{c^\circ}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \cdot \sqrt{x_{\text{O}_2(\text{g})} \frac{p}{p^\circ}}$$

L'**augmentation de la pression** totale p provoque une **augmentation du quotient réactionnel**. Ainsi, $Q_r > K^\circ$: le système évolue là aussi dans le **sens indirect**.

✍ **Rapport** : trop de confusions entre la pression totale et la pression partielle en dioxyde de carbone gazeux.

11.5.g.



$$\Delta H = Q = 0 \text{ (adiabatique)}$$

$$\Delta H_\chi + \Delta H_\varphi = 0$$

Avec :

$$\Delta H_\chi = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ \xi_f = \Delta_r H^\circ \xi_{\max} \text{ (réaction supposée totale)}$$

$$\Delta H_\chi = n_0 \Delta_r H^\circ$$

Et :

$$\Delta H_\varphi = \int_{T_i}^{T_f} (m_{\text{eau}} + m_{\text{cal}}) c_{\text{eau}} dT = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_i)$$

d'où :

$$\Delta_r H^\circ n_0 + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_i) = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_i)}{n_0}$$

$$\text{Application numérique : } \Delta_r H^\circ = - \frac{1,0 \times 4,18 \times (332 - 298)}{1,5} = -94,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur est proche mais moins élevée que la valeur calculée théoriquement. Cela peut s'expliquer notamment par la qualité du calorimètre.

Rapport : relativement bien traitée lorsqu'abordée donc dans peu de cas.

Fin du corrigé