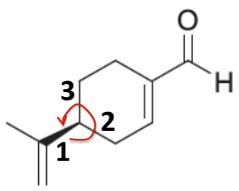
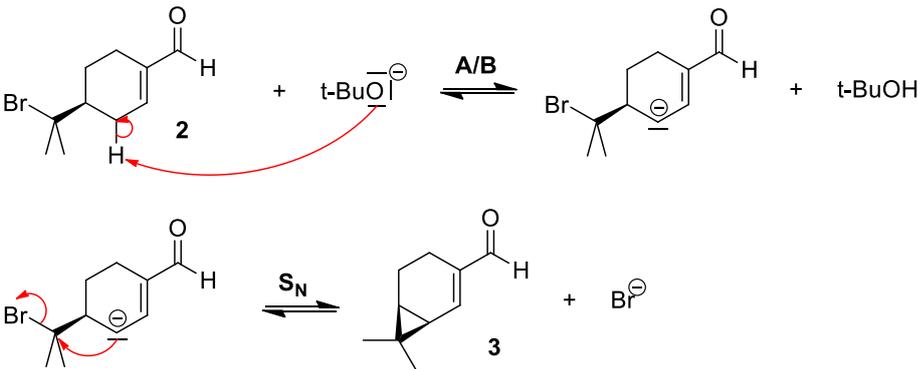
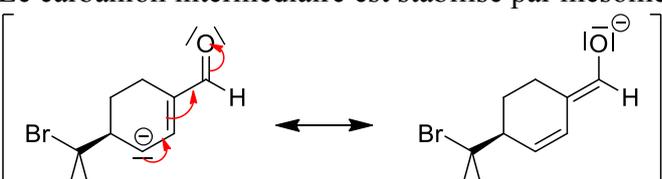
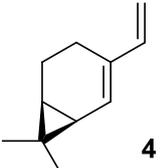


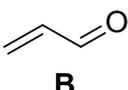
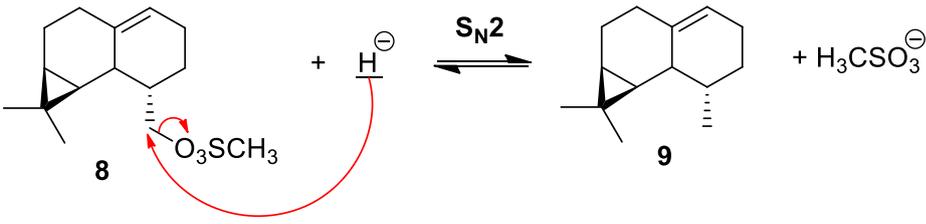
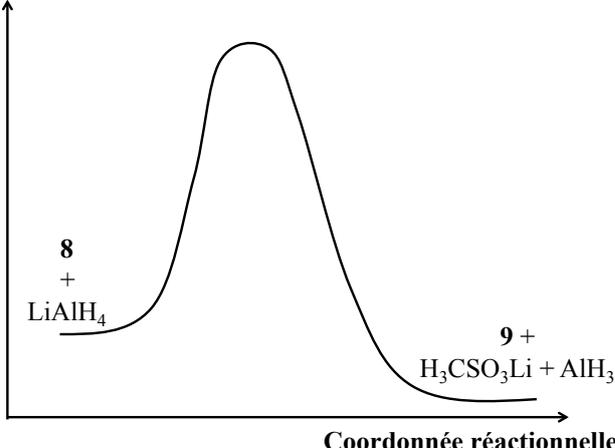
**Epreuve spécifique e3a**  
**Physique – Chimie PC 2022**

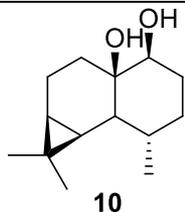
Partie Chimie

*Correction*

**Problème 3 : Synthèse du (-)-aromadendrène**

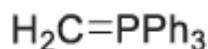
n°Q	Proposition de réponse
Q21	<p>(-) signifie que la molécule est lévogyre : dévie le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la gauche.</p> <p>La configuration de la double liaison C=C est imposée par la formation du cycle, donc il n'y a que 2 stéréoisomères de configuration.</p>  <p align="center">→ C* : S</p>
Q22	<p>La règle de <b>Markovnikov</b> impose que le produit majoritaire soit issu du <b>carbocation intermédiaire le plus stable</b>. En absence de stabilisation particulière par effets mésomères, le <b>carbocation tertiaire est plus stable</b> que primaire en raison des effets inductifs donneur (hyperconjugaison) des carbones.</p>
Q23	<p>Mécanisme :</p>  <p>Le mécanisme s'apparente à un <b>Substitution Nucléophile d'ordre 2</b>. Toutefois la <b>substitution étant intramoléculaire</b>, l'étape élémentaire de SN, est d'<b>ordre 1</b>.</p> <p><i>NB : La proposition d'un mécanisme s'apparentant à une SN1 ne peut être exclut et doit faire l'objet d'une attribution de points.</i></p> <p>Le carbanion intermédiaire est stabilisé par mésomérie du fait de la proximité d'une α-énone :</p> 
Q24	<p>Produit 4 :</p>  <p>La réaction est une <b>réaction de Wittig</b>.</p>

Q25	<p><b>5 et 6 sont diastéréoisomères</b></p> <p>Réaction de <b>Diels-Alder (cycloaddition [4+2])</b></p> <p>Réactif <b>B</b> :</p>  <p><b>B</b></p>
Q26	<p>En plaçant le mélange final dans des conditions permettant l'établissement d'un équilibre entre <b>5</b> et <b>6</b>, on se place dans les conditions d'obtention du produit thermodynamique. Le produit majoritaire est alors <b>6</b> (produit thermo), ce qui signifie que le composé <b>5</b> majoritaire lors de la synthèse est obtenu sous contrôle cinétique.</p>
Q27	<p><b>5</b> : Degré d'oxydation du carbone de l'aldéhyde : +I  <b>7</b> : Degré d'oxydation du carbone de l'alcool primaire : - I  <b>5</b> est l'oxydant ; <b>7</b> est le réducteur → Couple d'oxydoréduction : <b>5 / 7</b></p> <p>Réaction : réduction d'un aldéhyde en alcool primaire</p> <p>Réactif : NaBH<sub>4</sub> ou LiAlH<sub>4</sub></p>
Q28	<p>Conditions opératoires :</p> <p>Réactifs : Chlorure de mésyle ou méthanesulfonyle (H<sub>3</sub>CSO<sub>2</sub>Cl), base (pyridine)</p>
Q29	<p>Type de réaction : Substitution nucléophile d'ordre 2 (SN<sub>2</sub>)</p> <p>Mécanisme :</p>  <p>Ordre global d'une SN<sub>2</sub> : 2</p> <p>Une SN<sub>1</sub> nécessiterait le passage par un carbocation primaire non stabilisé par mésomérie, donc très instable (de haute énergie). La formation d'un tel intermédiaire réactionnel est très lente, la SN<sub>2</sub> est donc favorisée. De plus le solvant aprotique ne stabilise pas le carbocation.</p> <p>Energie potentielle ou G (enthalpie libre)</p>  <p>Coordonnée réactionnelle</p>
Q30	<p>L'approche du nucléophile se fait en anti par rapport au nucléofuge, ce qui implique <b>l'inversion de Walden</b>. La SN<sub>2</sub> est donc <b>stéréospécifique</b>, on obtient <b>un seul stéréoisomère</b> sur les 2 imaginables.</p>
Q31	<p>Produit <b>10</b> :</p>



E : Ylure de phosphore :

Q32



#### Problème 4 : Échange de ligands dans un complexe de coordination

Q33	Afin de maximiser le rapport signal : bruit il est préférable de relever l'absorbance au maximum d'absorption : <b>520 nm</b> .
Q34	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}_{(\text{aq})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})} + 3 \text{phen}_{(\text{aq})}$
Q35	L'acide accélère la réaction, c'est un <b>catalyseur</b> .
Q36	<p>Le solvant est l'eau, il y a donc <b>dégénérescence de l'ordre partielle par rapport à H<sub>2</sub>O</b>.  <math>[\text{H}^+] = 2 \text{ mol/L}</math> et <math>[[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}</math>  <b>→ <math>[\text{H}^+] \gg [[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}]</math> → il y a donc dégénérescence de l'ordre partielle par rapport à H<sup>+</sup>.</b>            L'équation de vitesse s'écrit :</p> $v = k_{app} [[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]^\gamma$ <p>avec : <math>k_{app} = k [\text{H}_2\text{O}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta</math></p>
Q37	<p>On suppose <math>\gamma = 1</math>  <math>v = k_{app} [[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]</math>            et <math>v = - \frac{d[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]}{dt}</math></p> $- \frac{d[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]}{dt} = k_{app} [[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]$ $\frac{d[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]}{[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]} = -k_{app} dt$ $\int_{[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]_0}^{[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]}$ $\frac{d[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]}{[[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}]} = \int_0^t -k_{app} dt$ $\ln([[Fe(\text{Phen})_3]^{2+}]) = \ln([[Fe(\text{Phen})_3]^{2+}]_0) - k_{app} t$
Q38	<p>Le produit d'hydrolyse étant incolore on définit l'absorbance de la solution :  <math>A = \epsilon l [[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}]</math>            L'équation précédente devient :</p> $\ln A = \ln([[Fe(\text{Phen})_3]^{2+}]_0) + \ln(\epsilon l) - k_{app} t$ $\ln A = \ln A_0 - k_{app} t$ <p>avec <math>A_0</math> absorbance de la solution à <math>t = 0</math>.</p> <p>On trace <math>\ln A</math> en fonction de <math>t</math> (en secondes). Une régression linéaire donne l'équation de droite : <math>\ln A = -6,39 \cdot 10^{-4} t + 2,48 \cdot 10^{-2}</math>            avec : <math>R^2 = 0,998</math></p>

	<p>Le coefficient de corrélation, indique que le modèle affine est approprié, ce qui confirme que l'ordre partiel par rapport au complexe est de 1 (<math>\gamma = 1</math>)</p> <p>Le coefficient directeur donne :  <math>k_{app} = 6,39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}</math></p>																																																
Q39	<p>L'énergie d'activation <math>E_a</math> est accessible par la loi d'Arrhenius :</p> $k_{app} = B e^{-\frac{E_a}{RT}}$ <p>On linéarise l'équation précédente :</p> $\ln(k_{app}) = \ln B - \frac{E_a}{RT}$ <p>On trace <math>\ln(k_{app})</math> en fonction de <math>1/T</math>. Une régression linéaire donne l'équation de droite : <math>\ln(k_{app}) = -1,51 \cdot 10^4 (1/T) + 40,8</math>  avec : <math>R^2 = 0,9993</math>  On en déduit : <math>E_a / R = 1,51 \cdot 10^4 \text{ K}</math>  D'où : <math>E_a = 123 \text{ kJ/mol}</math></p>																																																
Q40	<p><math>\text{Fe}^{2+} (Z = 26) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6</math>  <math>\text{Co}^{3+} (Z = 27) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6</math></p>																																																
Q41	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Orbitales Métalliques</th> <th colspan="6">Orbitales Ligand</th> </tr> <tr> <th><math>\Psi_1</math></th> <th><math>\Psi_2</math></th> <th><math>\Psi_3</math></th> <th><math>\Psi_4</math></th> <th><math>\Psi_5</math></th> <th><math>\Psi_6</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><math>d_{xy}</math></td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td><math>d_{xz}</math></td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td><math>d_{yz}</math></td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td><math>d_{z^2}</math></td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td><b>S</b></td> <td>0</td> </tr> <tr> <td><math>d_{x^2-y^2}</math></td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td><b>S</b></td> </tr> </tbody> </table>	Orbitales Métalliques	Orbitales Ligand						$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$	$d_{xy}$	0	0	0	0	0	0	$d_{xz}$	0	0	0	0	0	0	$d_{yz}$	0	0	0	0	0	0	$d_{z^2}$	0	0	0	0	<b>S</b>	0	$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	<b>S</b>
Orbitales Métalliques	Orbitales Ligand																																																
	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$																																											
$d_{xy}$	0	0	0	0	0	0																																											
$d_{xz}$	0	0	0	0	0	0																																											
$d_{yz}$	0	0	0	0	0	0																																											
$d_{z^2}$	0	0	0	0	<b>S</b>	0																																											
$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	<b>S</b>																																											
Q42	<p>The diagram illustrates the crystal field splitting of the 3d orbitals of <math>\text{Fe}^{2+}</math> in an octahedral complex. The free ion has five degenerate 3d orbitals. In the complex, they split into a lower energy <math>t_{2g}</math> set (three orbitals) and a higher energy <math>e_g^*</math> set (two orbitals). The <math>t_{2g}</math> orbitals are occupied by six electrons (three pairs), while the <math>e_g^*</math> orbitals are empty. The ligand orbitals are shown as <math>\psi_1</math> to <math>\psi_6</math>, with <math>\psi_1</math> being the lowest energy ligand orbital and <math>\psi_6</math> being the highest. The <math>t_{2g}</math> orbitals are formed from the interaction of the metal orbitals with the ligand orbitals <math>\psi_2, \psi_3, \psi_4</math>.</p>																																																
Q43	<p><math>(t_{2g})^6 (e_g^*)^0</math> ou <math>(t_{2g})^6</math></p>																																																
Q44	<p>En raison du recouvrement des OA métal avec les ligands <math>\pi</math> accepteurs, les <math>t_{2g}</math> sont liantes. Donc plus les <math>t_{2g}</math> sont remplis, plus le complexe est stabilisé.</p> <p>Plus un complexe est stable, plus l'énergie d'activation (ou enthalpie libre d'activation) du complexe lors d'une réaction de substitution de ligand, sera élevée. Ainsi la stabilité thermodynamique d'un complexe s'accompagne souvent d'inertie cinétique.</p>																																																