

CORRIGE

Ces éléments de correction n'ont qu'une valeur indicative. Ils ne peuvent en aucun cas engager la responsabilité des autorités académiques, chaque jury est souverain.

U H

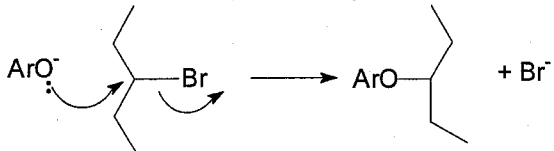
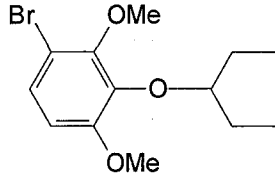
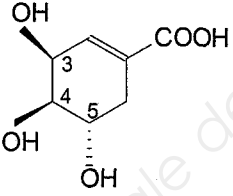
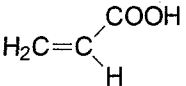
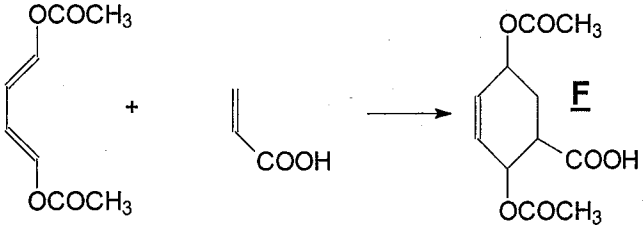
Corrigé (Chimie1-11)

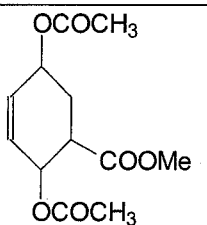
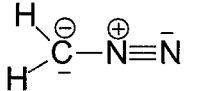
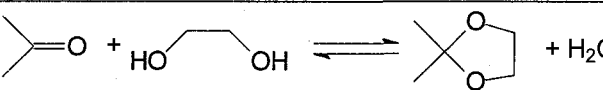
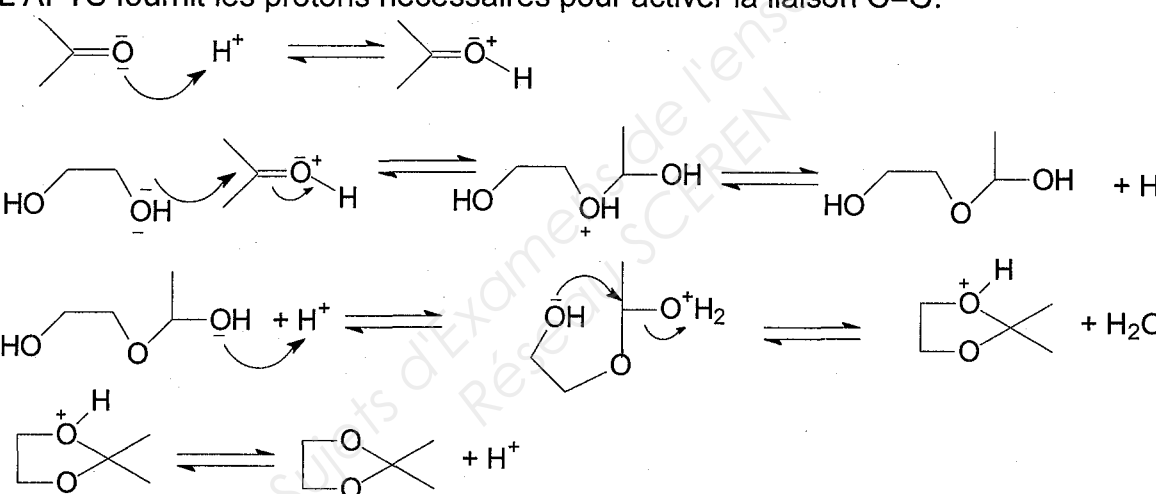
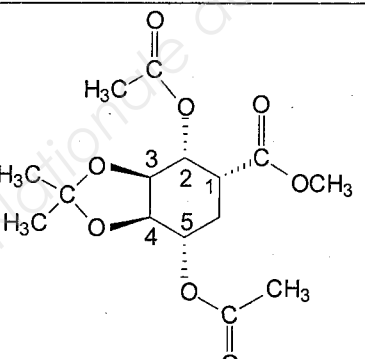
Chimie générale et inorganique (70 points)

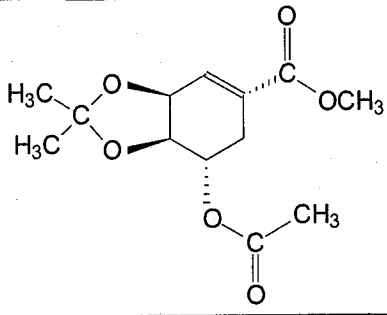
1.	Calcul d'une énergie de liaison	15
1.1.	H-H ; $\overline{O=O}$; H-O-H ; H-O-O-H	4 × 0,5
1.2.	$H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(l)$	1,5
1.3.	$\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = \Delta_f H^\circ(H_2O(l)) + \Delta_{vap} H^\circ(H_2O)$ $\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -245,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2 1
1.4.	$H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(g)$ $\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = E_{H-H} + 1/2 E_{O=O} - 2 E_{O-H}$ $E_{O-H} = 1/2 (E_{H-H} + 1/2 E_{O=O} - \Delta_f H^\circ(H_2O(g)))$ $E_{O-H} = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,5 2 1
1.5.	$H_2(g) + O_2(g) = H_2O_2(g)$ $\Delta_f H^\circ(H_2O_2(g)) = E_{H-H} + E_{O=O} - 2 E_{O-H} - E_{O-O}$ $E_{O-O} = 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1 3 1
2.	Étude de la structure d'un solide ionique	12
2.1	$Ba^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	2
2.2.1	Schéma de la maille correct	3
2.2.2	4 Ba^{2+} et 4 O^{2-} par maille $\rho = \frac{4 \cdot (M_{Ba} + M_{O})}{N_A \cdot a^3}$ $a = 0,556 \text{ nm}$ $r(Ba^{2+}) + r(O^{2-}) = a/2$ $r(Ba^{2+}) = 0,138 \text{ nm}$	1 3 1 1 1
3.	Étude thermodynamique de la dismutation	25
3.1	0 dans O_2 ; -I dans H_2O_2 ; -II dans H_2O	3×0,5
3.2	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- = 2 H_2O(l) \quad \Delta_r G^\circ_1 = -4 F E^\circ_1$ $O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2O_2(aq) \quad \Delta_r G^\circ_2 = -2 F E^\circ_2$ $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = 2 H_2O(l) \quad \Delta_r G^\circ_3 = -2 F E^\circ_3$ $\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2$ $E^\circ_3 = 2 E^\circ_1 - E^\circ_2$ $E^\circ_3 = 1,77 \text{ V}$	0,5 0,5 0,5 1 1 1
3.3	$H_2O_2(aq)/H_2O(l) ; E^\circ_3 = 1,77 \text{ V}$ $O_2(g)/H_2O_2(aq) ; E^\circ_2 = 0,69 \text{ V}$ H_2O_2 est à la fois le meilleur oxydant et le meilleur réducteur à pH 0, donc l'eau oxygénée se dismute. $H_2O_2(aq) = H_2O(l) + 1/2 O_2(g)$ $K^\circ = \frac{(p_{O_2})^{1/2} c^0}{(p^0)^{1/2} [H_2O_2]}$ (accepter les réponses sans p^0 ni c^0)	0,5 1 1
3.4	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2O_2(aq) \quad E^\circ_2$ $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = 2 H_2O(l) \quad E^\circ_3$ $E_3 = E^\circ_3 + 0,06 \lg([H_2O_2] \times [H^+]^2)$ $E_2 = E^\circ_2 + 0,06 \lg(p_{O_2} \times [H^+]^2 / [H_2O_2])$ $E_2 = E_3$ d'où $E^\circ_3 - E^\circ_2 = 0,06 \lg(K^\circ)$ $\lg(K^\circ) = 18$ (ou $K^\circ = 1,0 \times 10^{18}$) <i>La méthode utilisant les $\Delta_r G^\circ$ sera bien sûr acceptée.</i>	1,5 1,5 1 1
3.5.	$[H_2O_2] = 1/K^\circ = 1,0 \times 10^{-18} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ La dismutation est donc totale. Mais cette dismutation est très lente à température ambiante.	2 0,5 0,5

3.6.1	$2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}$	2								
3.6.2	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ On ajoute à une prise d'essai connue (0,5 pt) d'eau oxygénée un excès d'ions I⁻ (1 pt) ; le diode formé est dosé par le thiosulfate (1 pt) et l'équivalence est repérée par la disparition (0,5 pt) de la couleur jaune (0,5 pt) du diode (ou de la couleur bleue de l'empois d'amidon ajouté en fin de dosage).	1 3,5								
3.7.	1 mole de H_2O_2 donne $\frac{1}{2} \text{O}_2$ soit 11,2 vol dans les conditions décrites. 110 vol correspond donc à $(110/11,2) = 9,8 \text{ mol.L}^{-1}$	1 1								
4.	Étude cinétique de la dismutation	18								
4.1.	$v(t) = - \frac{1}{2} \frac{d([\text{H}_2\text{O}_2])}{dt} = \frac{d([\text{O}_2])}{dt}$	1								
4.2.	$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">$t = 0$</td> <td style="padding-right: 10px;">a</td> <td style="padding-right: 10px;">excès</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>$a - 2x$</td> <td>excès</td> <td>x</td> </tr> </table> $v(t) = \frac{dx}{dt} = k. [\text{H}_2\text{O}_2]^2 = k (a-2x)^2 \text{ (car on raisonne sur un litre de solution)}$	$t = 0$	a	excès	0	t	$a - 2x$	excès	x	1 2
$t = 0$	a	excès	0							
t	$a - 2x$	excès	x							
4.3.	$\frac{1}{a-2x} - \frac{1}{a} = 2kt \text{ (1)}$	3								
4.4.	$Pv_{\text{O}_2} = xRT$ à l'instant t $Pv_{\infty} = \frac{a}{2} RT$ au bout d'un temps infini $x = \frac{av_{\text{O}_2}}{2v_{\infty}}$ En remplaçant dans (1), tout calcul fait : $Y = \frac{v_{\text{O}_2}}{v_{\infty} - v_{\text{O}_2}} = 2akt$	1 1 1 2								
4.5.	On trace $Y = f(t)$: droite passant par l'origine, de pente $p = 2ak = 0,04$ $k = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	3 1 2								

Chimie organique (70 points)

1. L'oseltamivir		20
1.	Les quatre fonctions sont : ester ; amine primaire ; amide ; éther-oxyde.	4 x 1
2.1.	Le tertibutanolate est une base forte dont le rôle est de déprotoner la fonction phénol. $\text{ArOH} + \text{BuO}^- = \text{ArO}^- + \text{BuOH}$ (signe =, simple flèche ou double flèche acceptés)	1 2
2.2.	$\text{S}_{\text{N}}2$: substitution nucléophile bimoléculaire.  (-2 points si la flèche courbe part de la charge négative ; cette erreur ne sera plus sanctionnée dans la suite du sujet)	2 3
2.3.1.	<u>C</u> 	1
2.3.2.	Les trois groupes OR sont activants et orientent en ortho-para. Les positions 3 et 5 sont équivalentes et doublement favorisées par rapport à la position 4. On observe donc la monobromation en 3 (ou 5).	1 4
2.3.3.	Le chlorure d'aluminium, AlCl_3 .	2
2. Synthèse de l'acide (-)-shikimique		50
1.1.	Le symbole (-) signifie que la substance est lévogyre.	2
1.2.1.	On classe les substituants de l'atome de C n°3 par ordre de priorité selon les règles CIP : $-\text{OH} > \text{C}(4) > \text{C}(2) > \text{H}$ Le substituant le moins prioritaire (ici H) étant placé à l'arrière, on regarde dans quel sens on doit tourner pour aller de $-\text{OH}$ à C(2) en passant par C(4). On voit alors que le C n°3 est bien S (on tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre).	3 1 1
1.2.2.		2
1.2.3.	On observe les bandes suivantes, qui sont toutes compatibles avec la formule de l'acide (-)-shikimique : OH alcool et acide carboxylique à $3482, 3384$ et 3225 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ acide carboxylique à 1682 cm^{-1} (conjugué) $\text{C}=\text{C}$ alcène à 1649 cm^{-1}	3 x 1
2.1.		1
2.2.1.		3
2.2.2.	La molécule F contient 3 atomes de C asymétriques, dont la configuration n'est a priori	

	pas connue. On obtient donc 2 ³ stéréoisomères qui constituent le mélange indiqué.	3
2.3.1.		2
2.3.2.	 <p>Tous les doublets non liants doivent être présents, ainsi que les charges. Une forme mésomère telle que H₂C=N⁺=N⁻ est bien sûr correcte.</p>	3
2.3.3.	RCOOH + CH ₂ N ₂ = RCOOCH ₃ + N ₂	2
2.3.4.	On peut utiliser l'eau oxygénée H ₂ O ₂ en présence de tétraoxyde d'osmium (OsO ₄), catalyseur. Le permanganate dilué et neutre donne le même résultat mais avec un rendement moins bon.	2
2.4.1.	 <p>Accepter simple flèche ou signe égal.</p>	3
2.4.2.	<p>L'APTS fournit les protons nécessaires pour activer la liaison C=O.</p> 	2 1 2 2 1
2.4.3.		2
2.5.	<p>Le H le plus acide est porté par le C n°1 (en α de COOCH₃ et proche de OCOCH₃). On élimine une molécule de CH₃COOH, comme on peut le voir d'après les formules brutes indiquées. La formule de <u>J</u> est donc :</p>	2

		2
2.6.	<p>Le chauffage en milieu acide hydrolyse l'acétal et (partiellement) les deux fonctions ester. C'est l'étape de déprotection de la fonction carbonyle.</p> <p>La saponification provoque l'hydrolyse totale des deux fonctions ester.</p> <p>Le passage en milieu acide transforme le carboxylate en acide carboxylique.</p>	2 2 1

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel
Réseau SCEREN

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel
Réseau SCEREN