



**LE RÉSEAU DE CRÉATION
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

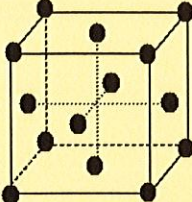
**Ce document a été mis en ligne par le Canopé de l'académie de Bordeaux
pour la Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

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.

CH-CHI1-12 - Corrigé + barème (sur 70 pts)

1 pt	1.1.1. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
1pt	1.1.2. La sous-couche 3d est incomplète, c'est donc un élément de transition.
2 pts	1.2.1. 
3 pts pour l'exp. litté + 1 pt pour l'appli. num	1.2.2. Contact entre atomes le long de la diagonale d'une face donc $a\sqrt{2}/2 = 2R$ soit $R = a\sqrt{2}/4 = 360/3 = 120$ pm
3 pts pour l'exp. litté + 1 pt pour l'appli. num	1.2.3. 4 atomes par maille $\rho = \frac{4M(\text{Ni})}{N_A \times a^3}$ $\rho \approx \frac{4 \times 60 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{28}}{6 \times 10^{23}} \approx 8 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

3 pts pour le schéma de Lewis + 1 pt pour mol. isoélectronique	2.1.1. Pour C ; 4 électrons de valence, pour O, 6 électrons de valence donc pour CO 10 électrons de valence soit 5 doublets. $\ominus \quad \oplus$ $ \text{C} \equiv \text{O} $ La molécule CO est isoélectronique de N_2 car $Z(\text{N}) = 7$ donc il y a 10 électrons de valence également dans N_2 .
1 pt + 1 pt	2.1.2. L'atome de carbone qui possède un doublet non-liant peut se lier à l'atome de nickel en formant une liaison de coordination.
1 pt	2.1.3. tétracarbonylnickel
2 pts	2.2.1.1. L'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont des constantes indépendantes de la température et ne varient pas en dehors des changements d'état.
4 pts pour l'exp. Litté. + 1 pt pour l'appli num	2.2.1.2. (1) $\text{Ni(s)} + 4 \text{CO(g)} = \text{Ni(CO)}_4(\text{l})$ avec $\Delta_r H^\circ_1 = -188 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (1') $\text{Ni(s)} + 4 \text{CO(g)} = \text{Ni(CO)}_4(\text{g})$ avec $\Delta_r H^\circ_{1'} = -158 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (V) $\text{Ni(CO)}_4(\text{l}) = \text{Ni(CO)}_4(\text{g})$ avec $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Ni(CO)}_4) = ?$ Or (1') = (1) + (V) donc $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Ni(CO)}_4) = \Delta_r H^\circ_{1'} - \Delta_r H^\circ_1 = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$
1 pt + 1 pt + 0,5 pt	2.2.2.1 $\Delta_r H^\circ_{1'} < 0$. La synthèse du tétracarbonylnickel est exothermique. A pression constante, une diminution de température favoriserait le sens exothermique. La synthèse du tétracarbonylnickel sera donc favorisée à basse température.
2 pts	2.2.2.2. Pour séparer le complexe du monoxyde de carbone en excès, il suffit d'abaisser la température en dessous de 316 K pour recueillir le complexe en phase liquide.

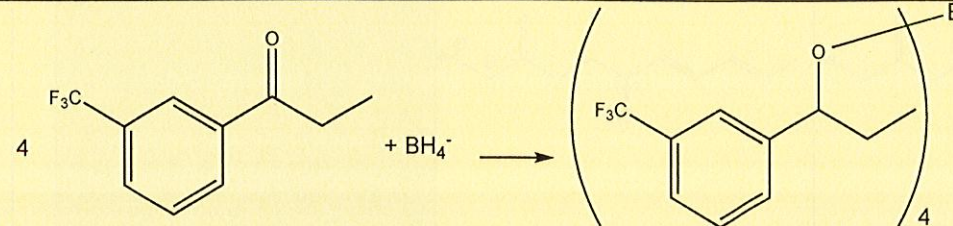
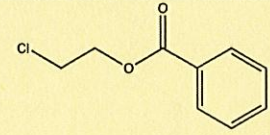
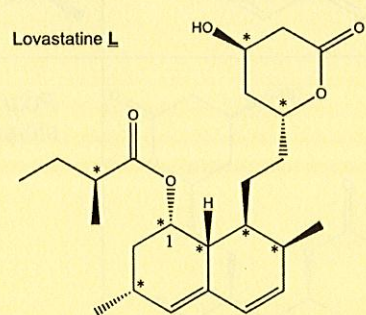
<p>4 × 0,5 pt</p>	<p>3.1.1. (voir annexe 2 complétée)</p> <p> — observation potentielle de l'élémentaire observation potentielle de l'ion - - - observation potentielle du métal </p>
<p>1 pt pour l'équation + 3 pts pour l'exp. de K° + 1 pt pour l'appli num</p>	<p>3.1.2. $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$ $K^\circ = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-] [\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^3}{[\text{HO}^-]^4 [\text{Al}^{3+}]} = \beta_4 \times K_s = 10$</p>
<p>3 pts</p>	<p>3.1.3. A la limite de redissolution du précipité, on a $[\text{Al(OH)}_4^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $[\text{HO}^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ soit $\text{pH} = 13$.</p>
<p>3 × 0,5 pt</p>	<p>3.2.1. (voir annexe 2 complétée)</p>
<p>1 pt pour la demi-équation redox + 2 pt pour la relation de Nernst + 0, 5 pt pour la pente</p>	<p>3.2.2. $\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Ni}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $E'_2 = E^\circ_2 + 0,03 \lg[\text{H}^+]^2 = E^\circ_2 - 0,06 \text{ pH}$. La pente de la droite $E'_2 = f(\text{pH})$ est donc de -0,06 (en volt).</p>
<p>3 × 0,5 pt</p>	<p>3.3.1. (voir annexe 2 complétée)</p>
<p>réponse qual.: 2 pts équation : 3 pts</p>	<p>3.3.2. A pH voisin de 14 le solvant eau peut oxyder Al en Al(OH)_4^- avec dégagement de H_2 mais est sans action sur Ni. Demi-équations redox $\text{Al(OH)}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{Al} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$ Réaction globale : $2 \text{Al} + 8 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{H}_2 + 2 \text{Al(OH)}_4^- + 2 \text{H}^+$ Soit, le milieu étant basique : $2 \text{Al} + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HO}^- = 3 \text{H}_2 + 2 \text{Al(OH)}_4^-$</p>
<p>1 pt</p>	<p>4.1. $v = k [\text{B}]_t^p \cdot [\text{Hy}]_t^q$</p>
<p>1pt + 1pt + 1 pt</p>	<p>4.2.1. L'hydrazine est introduite en fort excès par rapport au paranitrotoluène, on peut donc écrire : $[\text{Hy}]_t = [\text{Hy}]_0$ d'où : $v = k' \cdot [\text{B}]_t^p$ k' constante apparente de vitesse avec $k' = k[\text{Hy}]_0^q$ Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à l'hydrazine</p>
<p>3 pts (retirer 1 pt si oublié du coef 2)</p>	<p>4.2.2 $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{B}]}{dt} = k'[\text{B}]$ après intégration $\ln \frac{[\text{B}]_t}{[\text{B}]_0} = -2 k't$</p>
<p>2 pts</p>	<p>4.2.3 $\frac{A_t}{A_0} = \frac{[\text{B}]_t}{[\text{B}]_0}$ soit $\ln \frac{A_t}{A_0} = -2 k't$</p>
<p>1 pt pour la vérification de</p>	<p>4.2.4 La courbe $\ln(A_t)$ en fonction du temps est une droite ce qui est en accord avec l'ordre 1 par rapport à B.</p>

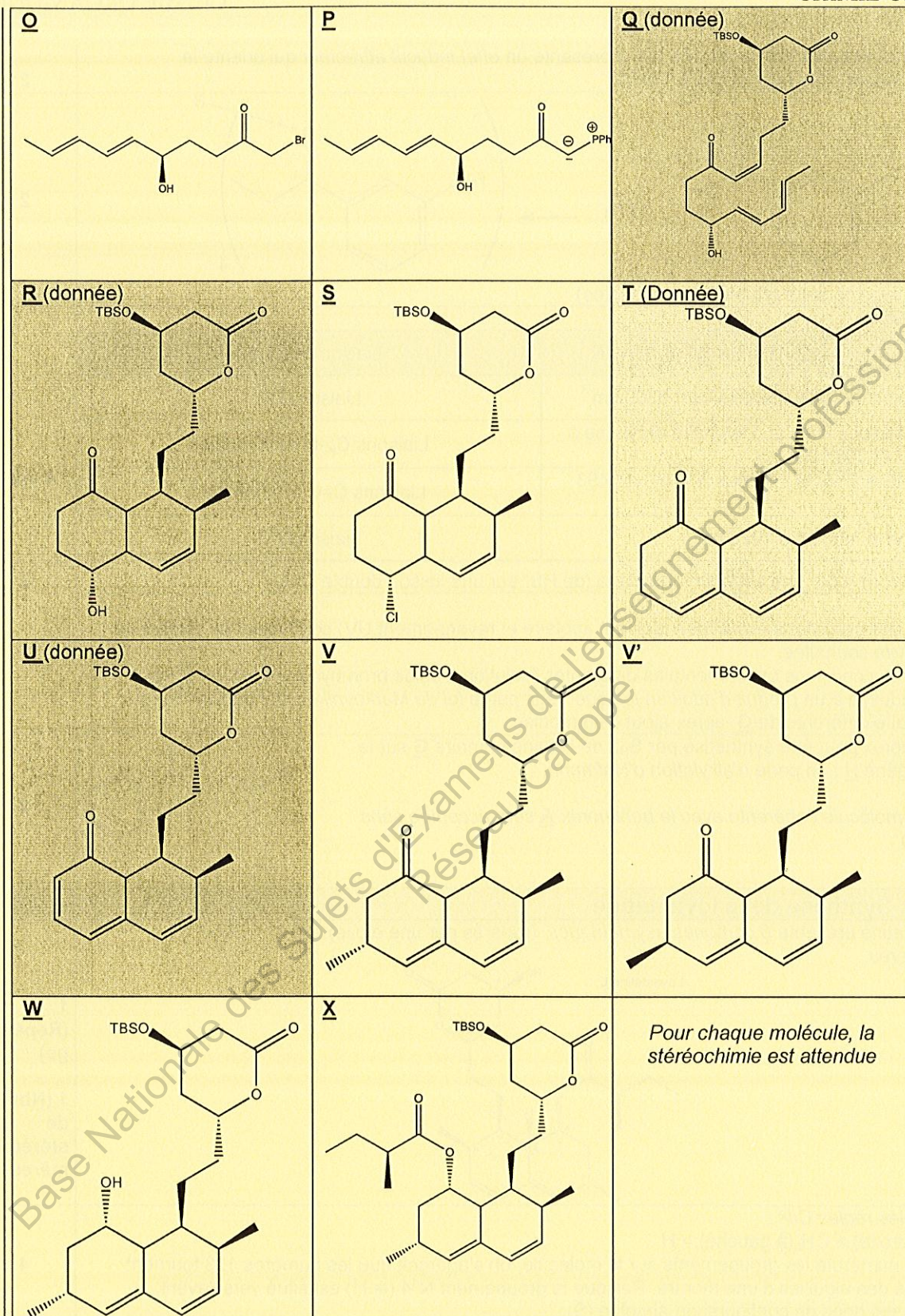
l'ordre + 3 pts pour détermination de k' avec unité (dont 0,5 pt pour l'unité)	La pente de la droite est égale à $-2 k'$ donc $k' = 9,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
1 pt pour l'expression de k	4.2.5.1 $k = A e^{-E_a/RT}$ en notant A le facteur préexponentiel
2 pts pour relation donnant $\ln k$ en fonction de $1/T$ + 3 pts pour calcul de E_a (dont 0,5 pt pour son unité)	<p>4.2.5.2. $k' = k \cdot [\text{Hy}]_0^q$</p> $\ln k' = \ln k + \ln [\text{Hy}]_0^q = \ln A + \ln [\text{Hy}]_0^q - \frac{E_a}{RT}$ <p>La courbe représentant $\ln k'$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $-E_a/R$.</p> <p>La pente est de $-1,25 \times 10^4 \text{ K}$ donc $E_a = 1,25 \times 10^4 \times 8 = 1,00 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1} = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$</p>

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

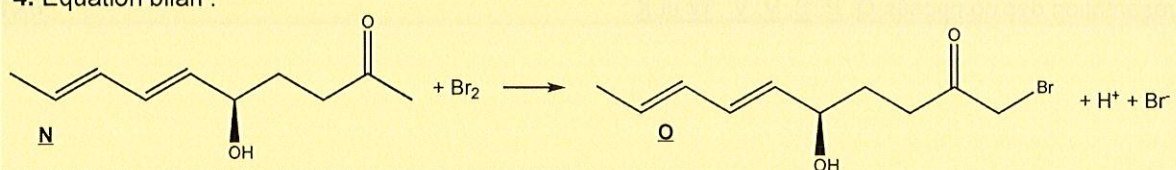
LE TRAITEMENT DU DIABETE (70 points)

Partie 1 : Synthèse du benfluorex		35	
1. Un mélange <i>racémique</i> est un mélange équimolaire des deux énantiomères d'une même espèce chimique.		2	
2. Deux stéréoisomères pour le benfluorex :		2	
		2	
Ces deux stéréoisomères sont des <i>énantiomères</i> (les molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir).		2	
3.1. Représentation des produits C, D, E et F :			
B (donnée)	C	D	4x2
E	F	G (donnée)	
3.2.1. C est synthétisé par une réaction de substitution électrophile aromatique.			
Mécanisme :			
- 1 ^{ère} étape : Préparation de l'électrophile			2 (S_EAr)
			1 (1^{ère} étape)
- 2 ^{ème} étape : Formation de l'intermédiaire de Wheland			2 (2^{ème} étape)
- 3 ^{ème} étape : Retour à l'aromaticité			2 (3^{ème} étape)
- 4 ^{ème} étape : Régénération du catalyseur			

<p>3.2.2. Le groupement trifluorométhyle (CF₃) présente un <i>effet inductif attracteur</i> qui oriente la substitution électrophile aromatique en <i>mé</i>ta.</p>	<p>2</p>										
<p>4</p>  <p>3.3.1. (L'équation avec ou sans éthanol sera acceptée)</p>	<p>2</p>										
<p>3.3.2. Spectre IR :</p> <table border="1" data-bbox="164 560 1353 853"> <thead> <tr> <th>Principales caractéristiques du spectre IR</th> <th>Liaison associée</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- Large bande de forte intensité vers 3300 cm⁻¹</td> <td>Liaison O-H</td> </tr> <tr> <td>- Série de bandes fines et d'intensité moyenne à 3030, 3063 et 3086 cm⁻¹,</td> <td>Liaisons C_{tri}-H aromatiques</td> </tr> <tr> <td>- Deux bandes fines et intenses à 1451 et 1493 cm⁻¹</td> <td>Liaisons C=C aromatiques</td> </tr> <tr> <td>- Bande fine et intense à 1078 cm⁻¹</td> <td>Liaison C-O</td> </tr> </tbody> </table>	Principales caractéristiques du spectre IR	Liaison associée	- Large bande de forte intensité vers 3300 cm ⁻¹	Liaison O-H	- Série de bandes fines et d'intensité moyenne à 3030, 3063 et 3086 cm ⁻¹ ,	Liaisons C _{tri} -H aromatiques	- Deux bandes fines et intenses à 1451 et 1493 cm ⁻¹	Liaisons C=C aromatiques	- Bande fine et intense à 1078 cm ⁻¹	Liaison C-O	<p>4 (4x1)</p>
Principales caractéristiques du spectre IR	Liaison associée										
- Large bande de forte intensité vers 3300 cm ⁻¹	Liaison O-H										
- Série de bandes fines et d'intensité moyenne à 3030, 3063 et 3086 cm ⁻¹ ,	Liaisons C _{tri} -H aromatiques										
- Deux bandes fines et intenses à 1451 et 1493 cm ⁻¹	Liaisons C=C aromatiques										
- Bande fine et intense à 1078 cm ⁻¹	Liaison C-O										
<p>3.4.1. F est formé par une <i>addition radicalaire</i> (de HBr sur une liaison double C=C).</p>	<p>2</p>										
<p>3.4.2. L'utilisation des <i>conditions explicitées</i> (solvant apolaire et rayonnement UV) conduit au produit de <i>régiosélectivité</i> souhaitée. L'utilisation de conditions expérimentales différentes (solution d'acide bromhydrique dans un solvant polaire) conduirait à un <i>produit d'addition ionique</i>, régit par la <i>loi de Markovnikov</i>, conduisant à une amine primaire différente de G, après ajout d'ammoniac.</p>	<p>2</p>										
<p>4. Le benfluorex peut être synthétisé par S_N2 de l'amine primaire G sur le dérivé halogéné H : on parle d'<i>alkylation d'Hofmann</i>.</p> <p>(<i>Tout autre molécule cohérente avec le benfluorex A sera acceptée sans justification</i>)</p>	 <p>2</p>										
<p>Partie 2 : Synthèse de la lovastatine</p>											
<p>1. La lovastatine présente 8 carbones asymétriques (repérés par une étoile) soit 2⁸ = 256 stéréoisomères.</p> 	<p>1 (Repérage) 1 (Nbre de stéréoisomères)</p>										
<p>2. D'après les <i>règles CIP</i> : -O > CH(à droite) > CH₂(à gauche) > H Après avoir numéroté les groupements sur la molécule, on s'aperçoit que les numéros 123 tournent dans le sens des aiguilles d'une montre. Puisque le groupement N°4 (le H) est situé vers l'avant, le carbone C1 est donc de configuration absolue (S).</p>	<p>4</p>										
<p>3. Représentation des composés O, P, S, V, V', W et X :</p>	<p>6X1</p>										

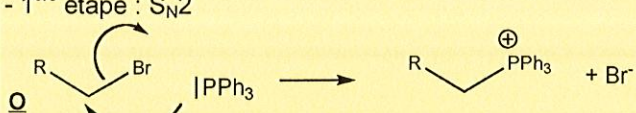
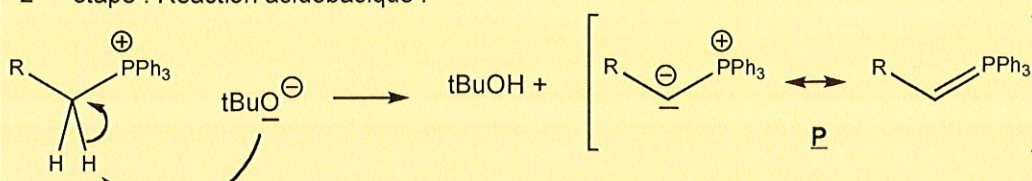
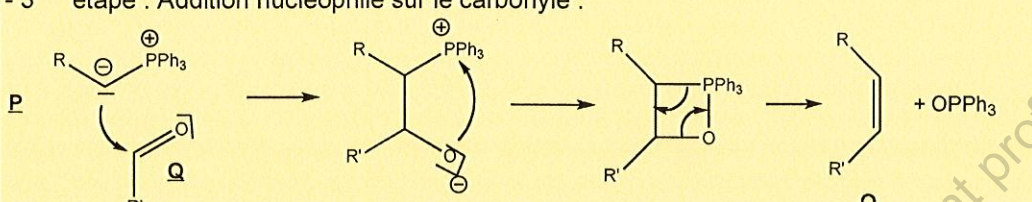
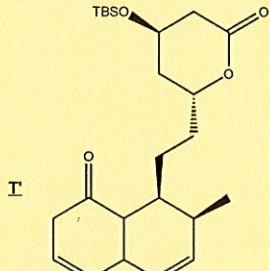


4. Equation bilan :



5.1. La molécule **O** est abrégée en R-CH₂-Br et la molécule **M** : R'-CHO.

2
(Tout ou rien)

<p>- 1^{ère} étape : S_N2</p>  <p>- 2^{ème} étape : Réaction acidobasique :</p>  <p>- 3^{ème} étape : Addition nucléophile sur le carbonyle :</p> 	<p>6 (2 points par étape)</p>
<p>5.2. P existe sous deux formes mésomères : la forme zwitterionique appelée <i>ylure de phosphore</i>, et la forme faisant apparaître la double liaison appelée <i>ylène</i>. L'existence des deux formes mésomères justifie la stabilité particulière de P.</p>	<p>2</p>
<p>6. Cette réaction de cycloaddition est appelée réaction de <i>Diels et Alder</i>.</p>	<p>1</p>
<p>7. Lors de la chloration d'une molécule organique par le chlorure de thionyle, il se dégage du <i>dioxyde de soufre</i> et du <i>chlorure d'hydrogène</i>.</p>	<p>2</p>
<p>8.1. A partir de S, par action du LDA (diisopropylamidure de lithium), on réalise une réaction d'<i>élimination</i> pour synthétiser T.</p>	<p>3</p>
<p>8.2. Il peut se former deux alcènes : T et T'.</p> <p>La formation préférentielle de T s'explique par la formation de <i>doublets conjugués</i> (ce qui n'est pas le cas dans T')</p> <p>(Représentation de T' non exigée)</p> 	<p>2</p>
<p>9. L'utilisation d'un organomagnésien conduirait à un <i>mélange de produits issus de l'addition 1,2 et de l'addition 1,4</i> sur l'alpha-énone alors qu'ici, on ne désire synthétiser que les produits d'addition 1,4.</p>	<p>3</p>
<p>10. L'étape de <i>chloration</i> par le chlorure de thionyle et l'étape d'<i>estérification</i> par l'anhydride d'acide sont les deux étapes qui justifient la protection de la fonction alcool de M en éther silylé.</p>	<p>2</p>

