

CORRIGE**PARTIE A : BASES DE LA CHIMIE ORGANIQUE : LE FURANNE**

	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>H</i>
<i>Masse molaire</i>	<i>12 g.mol⁻¹</i>	<i>16.g.mol⁻¹</i>	<i>1 g.mol⁻¹</i>
<i>Z</i>	6	8	1
<i>Z* de Slater</i>	3,25	4,55	1

DONNES THERMODYNAMIQUES :

Energies de dissociation des liaisons en kJ.mol⁻¹.

<i>H-H</i>	<i>C-H</i>	<i>C-O</i>	<i>C=O</i>	<i>C-C</i>	<i>C=C</i>	<i>O=O</i>	<i>O-H</i>
436	413	351	720	348	615	498	463

Enthalpie de sublimation du graphite : 615 kJ.mol⁻¹**Question 1** : Les formules de calcul des charges nucléaires effectives *Z** de Slater pour un électron de la couche de valence des atomes de carbone et d'oxygène sont :

(0,5 point)

	Atome de Carbone	Atome d'Oxygène
Proposition A	$Z^* = 7 - 3 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$	$Z^* = 8 - 2 \sigma_{2s,2p} - 5 \sigma_{1s}$
Proposition B	$Z^* = 6 - 3 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$	$Z^* = 8 - 6 \sigma_{1s} - 2 \sigma_{2s,2p}$
Proposition C	$Z^* = 7 - 3 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$	$Z^* = 8 - 5 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$
**** Proposition D	$Z^* = 6 - 3 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$	$Z^* = 8 - 5 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$
Proposition E	$Z^* = 6 - 4 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$	$Z^* = 7 - 5 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s}$

C 1s² 2s² 2p²

$$Z^* = 6 - 3 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s} = 6 - 3 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 3,25$$

O 1s² 2s² 2p⁴

$$Z^* = 8 - 5 \sigma_{2s,2p} - 2 \sigma_{1s} = 8 - 5 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 4,55$$

Le furanne a pour formule brute C₄H₄O.**Question 2** : L'analyse élémentaire du furanne en pourcentages massiques est :

(0,5 point)

	% massique C	% massique H	% massique O
Proposition A	70,59	8,88	23,53
Proposition B	50,58	15,22	34,20
Proposition C	78,29	12,35	9,36
**** Proposition D	70,59	5,88	23,53
Proposition E	45,23	5,88	41,55

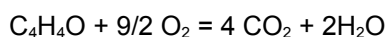
$$\%C = 4 \cdot 12 / (12 \cdot 4 + 4 + 16) \cdot 100 = 70,59 \%$$

$$\%H = 4 \cdot 1 / (12 \cdot 4 + 4 + 16) \cdot 100 = 5,88 \%$$

$$\%O = 1 \cdot 16 / (12 \cdot 4 + 4 + 16) \cdot 100 = 23,53 \%$$

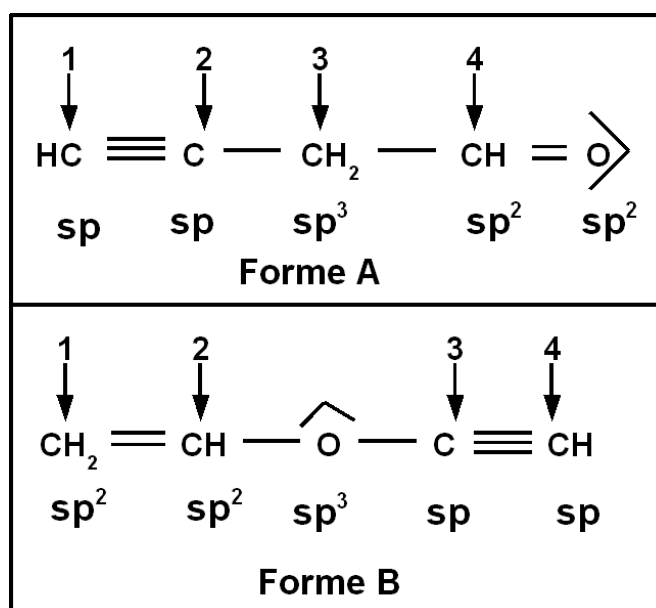
Question 3 : Par combustion complète de 0,544 g de ce composé on obtiendra :
(0,5 point)

	CO ₂	H ₂ O
Proposition A	2,603 g	0,123 g
**** Proposition B	1,408 g	0,288 g
Proposition C	0,032 mole	0,032 mole
Proposition D	1,408 g	0,576 g
Proposition E	0,048 mole	0,016 mole



C ₄ H ₄ O	4 CO ₂	2 H ₂ O
M = 4*12+4*1+16 = 68 g	4 · 44 = 176 g	2 · 18 = 36 g
0,544 g	0,544 · 176 / 68 = 1,408 g	0,544 · 36 / 68 = 0,288 g
0,008 mole	4 · 0,008 = 0,032 mole	2 · 0,008 = 0,016 mole

On propose les enchaînements non cycliques suivants pour cette molécule :



NOTA : On ne tiendra aucun compte d'un effet mésomère éventuel pour répondre aux questions 3 et 4, concernant les formes A et B. La numérotation arbitraire des carbones est indiquée sur les figures. Les doublets libres éventuels ne sont pas représentés.

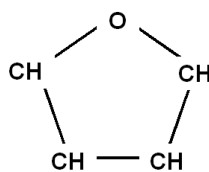
Question 4 : Pour la forme A les états d'hybridations des atomes C et O sont : (0,5 point)

	C1	C2	C3	C4	O
Proposition A :	sp	sp ²	sp ³	sp	sp ³
**** Proposition B	sp	sp	sp³	sp²	sp²
Proposition C	sp	sp	sp ²	sp ³	sp
Proposition D	sp ²	sp	sp	sp ²	sp ³
Proposition E	sp	sp ³	sp ²	sp	sp ²

Question 5 : Pour la forme B les états d'hybridations des atomes C et O sont :(1 point)

	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>C4</i>	<i>O</i>
Proposition A :	sp ³	sp ²	sp ²	sp	sp ²
Proposition B	sp ²	sp ²	sp ³	sp ²	sp ²
Proposition C	sp ³	sp ²	sp	sp	sp ²
****Proposition D	sp ²	sp ²	sp	sp	sp ³
Proposition E	sp ³	sp ²	sp	sp	sp ³

On peut aussi envisager la forme cyclique suivante :



Forme C

Nota : Les doublets libres et les éventuelles liaisons multiples ne figurent pas sur ce schéma simplifié. : Cette forme cyclique est la forme réelle de la molécule appelée furanne étudiée ici.

On rappelle la formule empirique de calcul des rayons de covalence en Å° :

$$R = 0,215 n^2/Z^* + 0,148 n + 0,225$$

Question 6 : En utilisant cette formule pour le calcul des rayons de covalences du carbone et de l'oxygène on obtient :(0,5 point)

******Proposition A** : $R_C = 0,786 \text{ Å}^\circ$ et $R_O = 0,710 \text{ Å}^\circ$

Proposition B : $R_C = 0,556 \text{ Å}^\circ$ et $R_O = 0,412 \text{ Å}^\circ$

Proposition C : $R_C = 0,715 \text{ Å}^\circ$ et $R_O = 0,758 \text{ Å}^\circ$

Proposition D : $R_C = 0,856 \text{ Å}^\circ$ et $R_O = 0,610 \text{ Å}^\circ$

Proposition E : $R_C = 0,854 \text{ Å}^\circ$ et $R_O = 0,498 \text{ Å}^\circ$

On rappelle que les longueurs de liaisons simples en Å° peuvent être évaluées :

- A partir des rayons de covalences par la formule empirique :

$$d_{AB} = 1,11 (R_A + R_B) - 0,203$$

- Ou à partir des Z^* par la formule équivalente :

$$d_{AB} = 0,239 (n_A^2/Z_A^* + n_B^2/Z_B^*) + 0,164 (n_A + n_B) + 0,297$$

Pour les liaisons multiples :

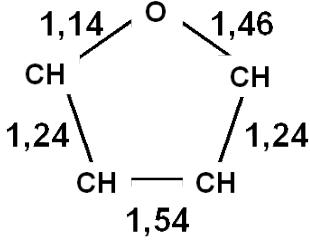
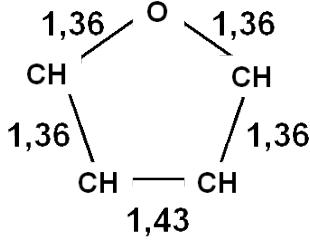
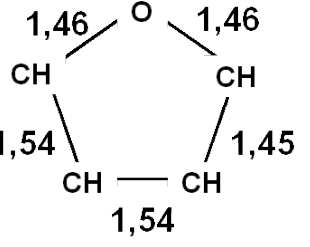
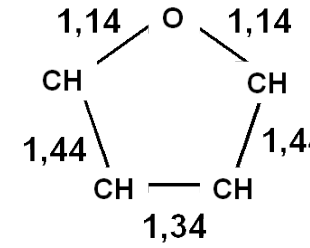
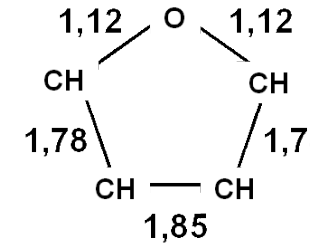
liaison double 86 % de la simple

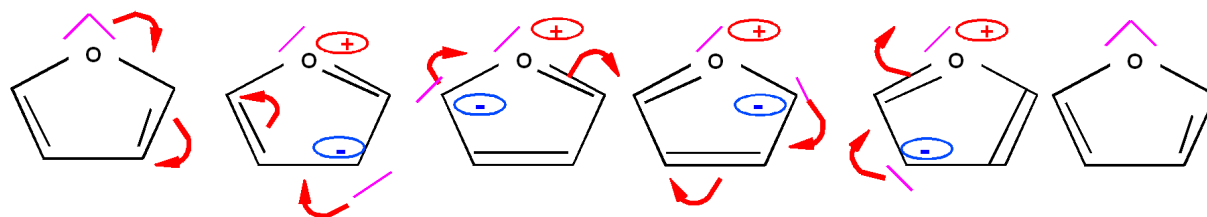
liaison triple 78 % de la simple

Question 7 : En utilisant une de ces deux formules au choix on trouve pour les longueurs de liaisons carbone/carbone et carbone/oxygène:(0,25 point)

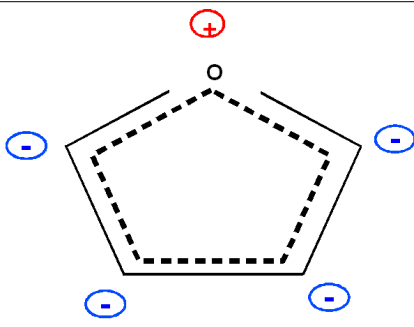
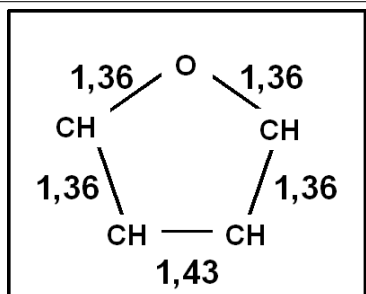
	<i>C - C</i>	<i>C = C</i>	<i>C - O</i>	<i>C = O</i>
Proposition A :	1,74 Å°	1,54 Å°	1,26 Å°	1,12 Å°
Proposition B	1,54 Å°	1,33 Å°	1,24 Å°	0,74 Å°
Proposition C	1,24 Å°	1,14 Å°	1,36 Å°	1,18 Å°
****Proposition D	1,54 Å°	1,33 Å°	1,46 Å°	1,25 Å°
Proposition E	1,45 Å°	1,15 Å°	1,82 Å°	1,64 Å°

Question 8 : Pour la forme cyclique C les longueurs de liaisons expérimentales seront :
(1 point)

 <p>Proposition A</p>	 <p>Proposition B</p>	 <p>Proposition C</p>
 <p>Proposition D</p>	 <p>Proposition E</p>	



Mésomérie du furanne

 <p>Hybride de résonance</p>	 <p>Proposition B</p>
---	---

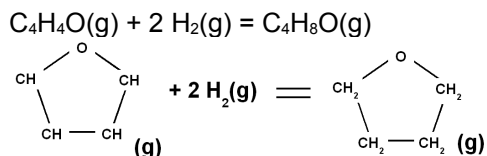
Par mésomérie les liaisons CO et CC sont en fait intermédiaires entre double et simple liaison.
 $1,33 < CC < 1,54$ et $1,25 < CO < 1,46$

Les deux liaisons CC qui sont doubles dans la forme mésomère principale non chargée doivent être plus courtes que la liaison CC simple dans cette même forme mésomère.

La symétrie de la molécule doit être respectée.

Seule la **proposition B** répond à ces critères.

On envisage la réaction d'hydrogénation du furanne qui s'écrit :



La réaction d'hydrogénation du furanne réel a pu être mesurée , on a trouvé :

$$\Delta_{\text{hydrogénation}}\text{H}^0 = - 151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Question 9 : Evaluer à partir des données thermodynamiques fournies cette enthalpie d'hydrogénation pour la forme mésomère de plus haut poids statistique du furanne. On trouve pour cette forme hypothétique du furanne : (2 points)

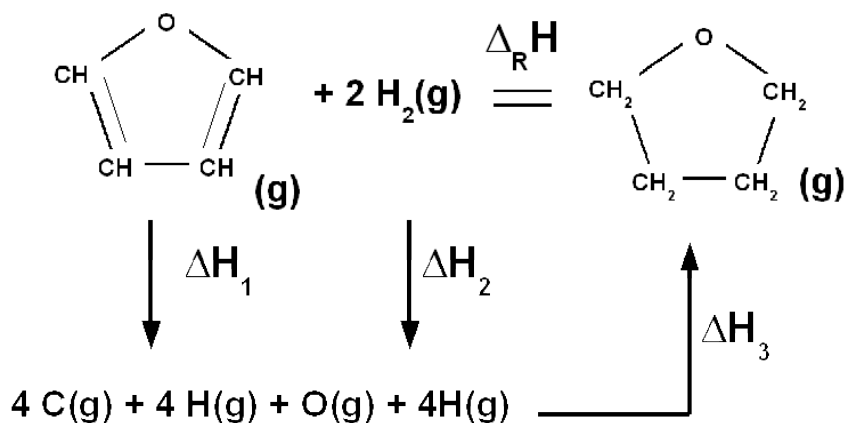
Proposition A : $\Delta_{\text{hydrogénation}}\text{H}^0 = - 166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Proposition B : $\Delta_{\text{hydrogénation}}\text{H}^0 = - 356 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

*******Proposition C :** $\Delta_{\text{hydrogénation}}\text{H}^0 = - 246 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Proposition D : $\Delta_{\text{hydrogénation}}\text{H}^0 = - 106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Proposition E : $\Delta_{\text{hydrogénation}}\text{H}^0 = - 516 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



$$\Delta\text{H}_1 = 2 E_{\text{C-O}} + 4 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}} + 2 E_{\text{C=C}}$$

$$\Delta\text{H}_2 = 2 E_{\text{H-H}}$$

$$\Delta\text{H}_1 = - 2 E_{\text{C-O}} - 8 E_{\text{C-H}} - 3 E_{\text{C-C}}$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{H} = 2 E_{\text{C-O}} + 4 E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}} + 2 E_{\text{C=C}} - 2 E_{\text{C-O}} + 2 E_{\text{H-H}} - 8 E_{\text{C-H}} - 3 E_{\text{C-C}}$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{H} = 2 E_{\text{C=C}} + 2 E_{\text{H-H}} - 4 E_{\text{C-H}} - 2 E_{\text{C-C}}$$

$$\Delta_{\text{R}}\text{H} = 2 * 615 + 2 * 436 - 4 * 413 - 2 * 348 = - 246 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Question 10 : Par comparaison des enthalpie standard d'hydrogénation de la molécule réelle et de la molécule hypothétique à liaisons localisées, on peut évaluer l'énergie de résonance du furanne, on trouve ainsi : (0,5 point)

Proposition A : $E_{\text{R}} = 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

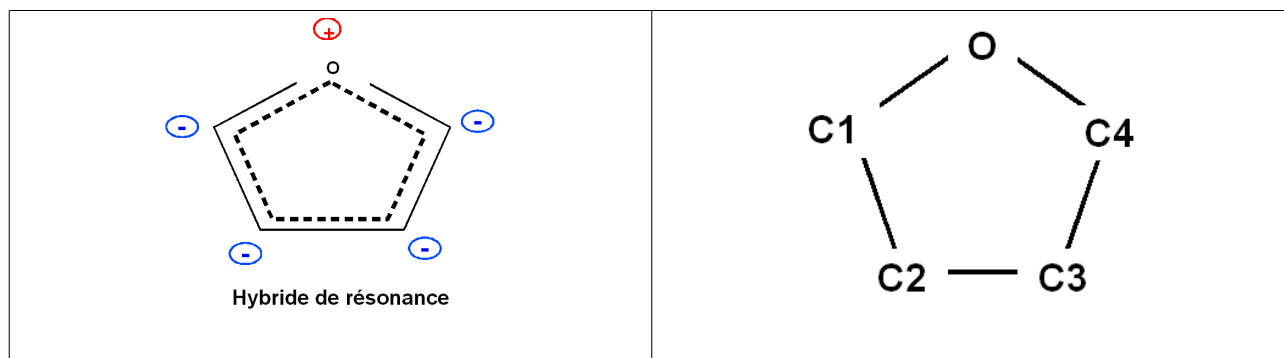
Proposition B : $E_{\text{R}} = 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Proposition C : $E_{\text{R}} = 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

*******Proposition D :** $E_{\text{R}} = 95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Proposition E : $E_{\text{R}} = 205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A cause de l'effet mésomère on peut prévoir pour l'hybride de résonance du furanne que les atomes de carbones seront légèrement porteurs de charges électriques:



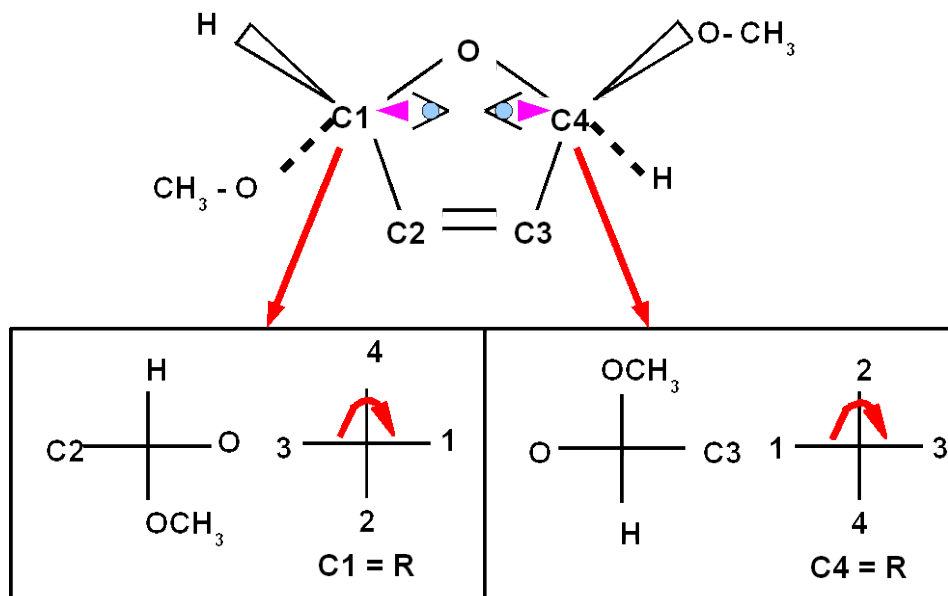
La numérotation arbitraire des carbones est indiquée sur la figure.

Question 11 :

La nature des charges électriques portées par les atomes de carbone seront :(1 point)

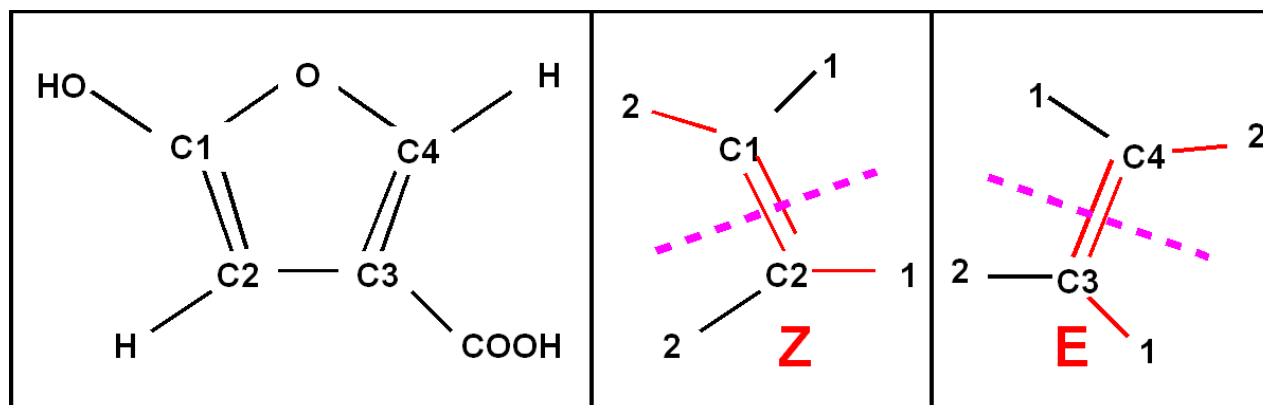
	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>C4</i>
Proposition A :	négatif	positif	positif	négatif
Proposition B	négatif	négatif	positif	positif
*****Proposition C	négatif	négatif	négatif	négatif
Proposition D	positif	positif	positif	positif
Proposition E	positif	négatif	négatif	positif

Question 12 : Pour le dérivé du furanne suivant, établir les configurations des atomes de carbone :(1 point)



	C1	C4
****Proposition A	R	R
Proposition B	R	S
Proposition C	S	S
Proposition D	S	R
Proposition E	méso	thréo

Question 13 : Pour la structure suivante, déterminer , la stéréochimie (E,Z) des deux doubles liaisons.(0,5 point)



	C1 = C2	C3 = C4
Proposition A :	E	E
Proposition B	E	Z
****Proposition C	Z	E
Proposition D	Z	Z
Proposition E	Pas d'isomérisation E,Z	Z

PARTIE B : BASES DE LA CHIMIE INORGANIQUE :

Question n° 14 : Soit une solution à 10^{-2} mol.L⁻¹ du complexe [Fe(SCN)]²⁺, dont la constante de dissociation est $K_{D1} = 10^{-2}$.

La concentration en Fe³⁺ libre dans la solution est égale à :

Réponse A : $8,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹

Réponse B : $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

Réponse C : $6,2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

Réponse D : 10^{-3} mol.L⁻¹

Réponse E : $7,7 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹

Question n° 15

Soit une solution de Fe³⁺ à 10^{-2} mol.L⁻¹.

Quel excès de SCN⁻ (concentration de SCN⁻ dans la solution à l'équilibre) doit-on ajouter pour qu'il ne reste que 1% de fer III sous forme non complexée ?

Réponse A : 1 mol.L⁻¹

Réponse B : 0,5 mol.L⁻¹

Réponse C : 0,1 mol.L⁻¹

Réponse D : 0,05 mol.L⁻¹

Réponse E : 0,01 mol.L⁻¹

Question n° 16 : Le complexe [Fe(SCN)]²⁺ est rouge, avec une coloration perceptible à partir d'une concentration d'environ 10^{-5} mol.L⁻¹.

On ajoute, sans variation de volume, du fluorure de sodium solide NaF à la **solution de la question n° 14**. La constante de dissociation du complexe [FeF]²⁺ est $K'_{D1} = 10^{-5}$.

Quel excès de F⁻ (concentration de F⁻ dans la solution à l'équilibre) doit-on ajouter pour obtenir la décoloration de la solution ?

Réponse A : 1 mol.L⁻¹

Réponse B : 0,5 mol.L⁻¹

Réponse C : 0,1 mol.L⁻¹

Réponse D : 0,05 mol.L⁻¹

Réponse E : 0,01 mol.L⁻¹

Question n° 17 :

On ajoute des ions CN^- à une solution aqueuse d'ions Hg^{2+} à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Les constantes de dissociation successives du complexe $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ sont :

$K_{D1} = 10^{-18}$	$K_{D2} = 10^{-16,7}$	$K_{D3} = 10^{-3,8}$	$K_{D4} = 10^{-3}$
---------------------	-----------------------	----------------------	--------------------

Quelle est l'espèce prédominante si la concentration en ions CN^- à l'équilibre est égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$?

Réponse A : $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$

Réponse B : $[\text{Hg}(\text{CN})_3]^-$

Réponse C : $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$

Réponse D : $[\text{Hg}(\text{CN})]^+$

Réponse E : Hg^{2+}

Question n° 18 : Quelle est la concentration en ions Hg^{2+} libres dans la solution de la question n° 17 ?

Réponse A : $10^{-16,7} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse B : $10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse C : $10^{-24,7} \text{ mol.L}^{-1}$

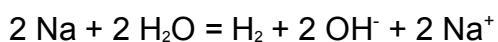
Réponse D : $10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse E : $10^{-18,7} \text{ mol.L}^{-1}$

Question n° 19

L'une des propositions suivantes est fausse. Laquelle ?

Proposition A : Le sodium réduit l'eau selon :



Proposition B : Le dioxyde de soufre SO_2 est une base selon Bronsted.

Proposition C : L'acide perchlorique HClO_4 est un acide plus fort que l'acide chloreux HClO_2 .

Proposition D : L'oxyde de zinc ZnO est amphotère, et peut être dissout en milieu acide ou en milieu basique.

Proposition E : On forme de l'hydroxyde de lithium par réaction de l'oxyde de lithium sur l'eau, en raison des propriétés basiques de l'ion oxyde O^{2-} .

RECAPITULATIF GRILLE MAITRE

<i>QUESTION</i>	<i>REPONSE</i>	<i>BAREME</i>
1	D	0,5
2	D	0,5
3	B	0,5
4	B	0,5
5	D	1
6	A	0,5
7	D	0,5
8	B	1
9	C	2
10	D	0,5
11	C	1
12	A	1
13	C	0,5
14		
15		
16		
17		
18		
19		
		20