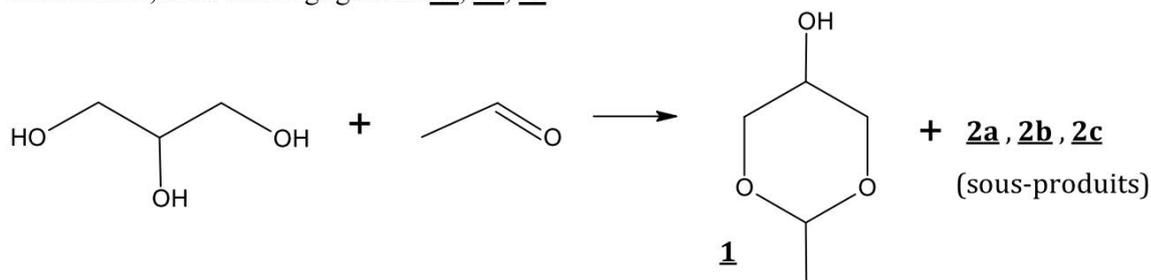


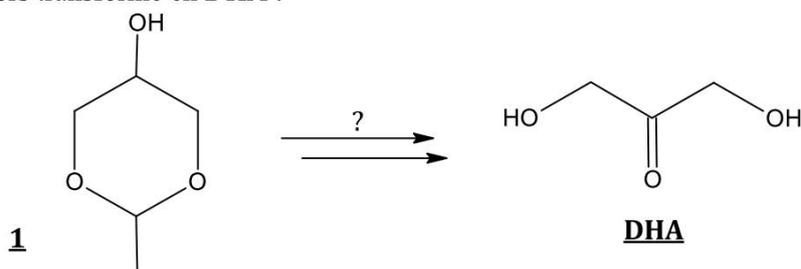
Chimie organique

On réalise la transformation suivante, qui fournit le produit souhaité **1**, en présence des sous-produits indésirables, mais non négligeables **2a**, **2b**, **2c**.



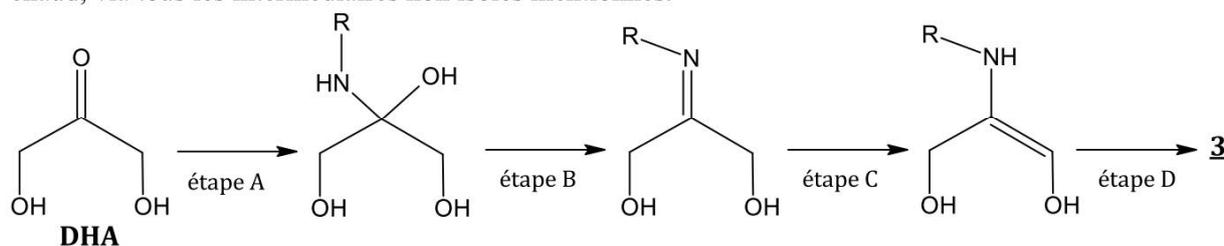
- 1-a Combien existe-t-il de stéréoisomères de **1** ? Sont-ils séparables ?
 1-b Préciser les conditions expérimentales optimales pour cette réaction en justifiant précisément. Donner le mécanisme de cette réaction.
 1-c Proposer les structures des 3 sous-produits simultanément obtenus en nommant les réactions qui les ont formés. (Aide : 2 des sous-produits ont pour formule brute C₃H₆O₂)

Le produit **1** est alors transformé en DHA :



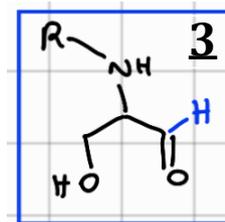
- 2-a Donner le nom officiel de la DHA.
 2-b Donner les conditions expérimentales de / des étape(s) nécessaire(s) à la formation de la DHA.

La transformation de la DHA en produit **3** se produit en présence d'une amine R-NH₂, en catalyse acide à chaud, via tous les intermédiaires non isolés mentionnés.



- 3-a On donne les résultats de l'analyse RMN de **3**, obtenu à partir de la tertiobutylamine HN-C(CH₃)₃.

Signal	δ(ppm)	Intégration	Multiplicité	J(Hz)
a	1,27	9	s	
b	3,2-3,5	2	Massif large	
c	3,65	2	d	7,7
d	3,7	1	td	7,7 ; 6,7
e	9,7	1	d	6,7



- 3-a Justifier précisément les résultats RMN de **3** (formule fournie ci-dessus)
 3-b Nommer les étapes A, B, C
 3-c Proposer un mécanisme pour les étapes A, B et C.

Atomistique

1- Hydrogénoïdes

L'énergie des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène est donnée, en eV, par la relation:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}$$

Le spectre d'émission de l'hydrogène est un spectre de raies correspondant au passage d'un électron d'un niveau n à un niveau n' inférieur. A chaque valeur de n' , on associe une "série" de raies.

Données: $q(e) = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

24. Illustrer sur un axe en énergie les transitions électroniques de la série de Lyman ($n'=1$) et celles de la série de Balmer ($n'=2$).
25. Les longueurs d'onde d'émission de la série de Humphrays sont comprises entre 3281,4 nm et 12368 nm. Déterminer la valeur de n' .
26. Les ions ${}^4\text{Be}^+$ et ${}^3\text{Li}^{2+}$ sont-ils des hydrogénoïdes ? Quel est l'ion hydrogénoïde correspondant au carbone ${}^6\text{C}$?
27. L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut apporter à une entité chimique en phase gaz pour lui arracher un électron à 0K. Quelle est l'énergie d'ionisation de He^+ , exprimée en eV, en joule, et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ($Z(\text{He}) = 2$)

2- Atomes polyélectroniques

Le technétium est l'élément chimique de symbole Tc et de numéro atomique 43. Certaines propriétés chimiques de ce métal de transition radioactif de couleur gris métallique, rarement présent dans la nature, sont intermédiaires entre celles du rhénium et du manganèse. Son nom provient du grec et signifie artificiel : il a été le premier élément chimique produit artificiellement.

28. Donner la configuration électronique à l'état fondamental du technétium. Préciser le nombre d'électrons de valence et le nombre d'électrons de cœur.
29. Où se trouve le technétium dans le tableau périodique ? (Justifier)
30. Indiquer la répartition des électrons dans les deux sous-couches les plus hautes en énergie. En déduire le spin total de l'atome, défini par :

$$S_{tot} = \left| \sum_i m_s(i) \right|$$

où $m_s(i)$ est le nombre quantique magnétique de spin de l'électron i

31. Soumis à une excitation thermique, le technétium subit une transition électronique vers ses deux premiers états excités d'énergie proches. L'un possède un spin total de 3/2, et l'autre, qui fait intervenir un niveau électronique 5p, possède un spin total de 5/2. Quelle est la répartition des électrons dans ces deux états excités ?
32. Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental du manganèse Mn, qui se trouve juste au-dessus du technétium dans le tableau périodique. En déduire le numéro atomique du manganèse (en justifiant).
33. L'ion le plus stable du manganèse est l'ion Mn^{2+} . En s'appuyant sur sa configuration électronique, justifier la grande stabilité de cet état d'oxydation.
34. Le rhénium Re se trouve juste en dessous du technétium dans le tableau périodique. En déduire (en justifiant), le numéro atomique du rhénium.
35. La configuration du gadolinium ${}^{64}\text{Gd}$ ne respecte pas la règle de Klechkowski : après avoir précisé la configuration du gadolinium qui respecte la règle de Klechkowski proposer une autre configuration en justifiant cet écart à la règle.