

Agrégation interne 2006 – épreuve de CHIMIE

Données relatives à l'ensemble du sujet

Constantes physiques :

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques et masses molaires (g. mol^{-1}) :

Elément	H	O
Numéro atomique	1	8
Masse molaire	1,0	16,0

Unité :

Debye: $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$

Données sur la molécule d'eau :

Angle entre les deux liaisons OH, $\angle \text{HOH}$, noté α , $\alpha = 104,5^\circ$

Longueur de la liaison OH : $d_{\text{OH}} = 96 \text{ pm}$

Enthalpie standard de sublimation de la glace III : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 51 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide à 298 K : $\mu = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Données sur la molécule de cyclohexane :

Densité par rapport à l'eau du cyclohexane liquide à 298 K : $d = 0,779$

Masse molaire du cyclohexane : $M = 84,0 \text{ g. mol}^{-1}$

Données sur quelques solvants :

Solvant	Permittivité relative ϵ_r	Moment dipolaire en D
H ₂ O	78,4	1,85
Benzène	2,28	0
Acide acétique	6,15	1,71

Constantes d'acidité à 298 K :

a) Acide éthylènediaminetétraacétique : H₄Y de pK_{ai} : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3

b) Couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: $\text{pK}_a = 9,2$

c) NET : Noir Eriochrome T, triacide dont une partie du diagramme de prédominance est le suivant :

H_2I^-	HI^{2-}	I^{3-}
violet	6,3	bleu
		11,6
		violet

pH

Constantes de dissociation à 298 K :

a) Ligand Y^{4-} :

	$[\text{MgY}]^-$	$[\text{CaY}]^{2-}$	$[\text{NiY}]^{2-}$	$[\text{HgY}]^{2-}$
pK_d	8,7	10,7	18,6	21,0

b) Ligand I^{3-} du NET :

	$[\text{CaI}]^-$	$[\text{MgI}]^-$	$[\text{NiI}]^-$
pK_d	5,4	7,0	21

On précise que $[\text{MgI}]^-$ et $[\text{CaI}]^-$ sont de couleur rouge violacé.

Enthalpie standard de dissociation de liaison à 298 K, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$:

liaison	C-H	C-O	C=O	C-C	O-H
$\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	411	358	743	346	460

Enthalpie standard de vaporisation, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$:

Corps	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(l)}$	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	41,6	52,2	43,9	44,0

Température d'ébullition sous $P^\circ = 1$ bar :

	Cyclohexane	Acide éthanoïque	Pentan-1-ol	Acétate d'amyle	eau
T_{eb} (K)	353,8	390,9	410,3	403,2	373,0

Potentiel standard à 298 K et à pH = 0 :

couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{l})$ 0 $E^\circ = 0,86$ V
 couple $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$ $E^\circ = 0,96$ V

Vibrations de quelques liaisons dans le moyen infrarouge :

3600 cm⁻¹ OH (alcool, phénol) libre
 3000 cm⁻¹ 3500 cm⁻¹ OH (alcool, phénol) lié
 3000 cm⁻¹ 3100 cm⁻¹ CH aromatique ou éthylénique
 2900 cm⁻¹ 3000 cm⁻¹ CH aliphatique
 2700 cm⁻¹ 2900 cm⁻¹ CH (aldéhyde)
 1650 cm⁻¹ 1700 cm⁻¹ C=C
 1450 cm⁻¹ 1600 cm⁻¹ C=C aromatique
 1650 cm⁻¹ 1730 cm⁻¹ C=O (aldéhyde et cétone)
 1250 cm⁻¹ 1420 cm⁻¹ CO (alcool)01

Le sujet comporte deux parties indépendantes :

Partie A : Autour de l'eau

Partie B : Chimie organique

Partie A : Autour de l'eau

L'eau est présente dans tout le cosmos, sous forme de glace ou de vapeur. La Terre est la seule planète du système solaire à posséder de l'eau liquide.

Nantie de propriétés originales, présente sur Terre depuis sa formation, en mouvement permanent entre ses différents réservoirs, indispensable à l'éclosion de la vie et à son maintien au sein des écosystèmes aquatiques et sur les continents, nécessaire à nombre d'activités et de réalisations humaines, l'eau est une substance essentielle à la survie et au développement de l'humanité. Ses usages se sont d'ailleurs intensifiés et les volumes d'eau utilisés par l'homme ont décuplé depuis le début du XX^e siècle.

Les différentes parties (1 à 4) sont indépendantes

1 La molécule d'eau

1.1 Architecture moléculaire

1.1.1 Donner la définition du numéro atomique d'un élément.

1.1.2 Donner les configurations électroniques des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans leur état fondamental.

1.1.3 Énoncer :

1.1.3.1 la règle de Klechkowski,

1.1.3.2 la définition générale des électrons de valence,

1.1.3.3 la définition du schéma de Lewis d'un atome et représenter celui des atomes d'oxygène et d'hydrogène.

1.1.4 Peut-on parler de radical pour l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ? Même question pour l'atome d'oxygène dans son état fondamental.

1.1.5 Symboliser les isotopes naturels de l'élément hydrogène.

1.1.6 Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'eau.

1.1.7 Rappeler le raisonnement sur lequel repose le modèle de Gillespie (VSEPR) et appliquer la méthode VSEPR à la détermination de la géométrie de la molécule d'eau. Commenter la valeur de l'angle entre les deux liaisons OH.

1.2 L'eau solvant

1.2.1 Le moment dipolaire expérimental de la molécule d'eau, noté $P_{\text{H}_2\text{O}}$, vaut 1,85 D.

1.2.1.1 Proposer une expérience facilement réalisable devant les élèves permettant de mettre en évidence ce moment dipolaire.

- 1.2.1.2 Caractériser les vecteurs moment dipolaire des liaisons O-H à partir de la valeur expérimentale du moment dipolaire de la molécule d'eau. En déduire le pourcentage de caractère ionique, δ , de cette liaison.
- 1.2.2 Quel que soit le type de molécules envisagées, il existe entre elles des forces intermoléculaires appelées forces de van der Waals. Donner un ordre de grandeur de la valeur de l'énergie associée. On distingue communément sous cette appellation trois types d'interactions, les citer. Parmi ces trois interactions, une seule est systématiquement présente, dire laquelle et justifier. Les forces de van der Waals sont-elles attractives ou répulsives ?
- 1.2.3 On donne ci-dessous un tableau présentant les masses molaires M , les températures d'ébullition T_{eb} sous $P^\circ = 1$ bar, pour les séries de composés hydrogénés des éléments des colonnes 15, 16, 17 de la classification périodique.

1.2.4

Colonne 15	M (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	Colonne 16	M (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	Colonne 17	M (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)
NH ₃	17	-33	H ₂ O	18	100	HF	20	19
PH ₃	34	-87	H ₂ S	34	-61	HCl	36,5	-84
AsH ₃	78	-55	H ₂ Se	81	-42	HBr	81	-67
SbH ₃	131	-17	H ₂ Te	130	-2	HI	128	-35

Interpréter brièvement ces données expérimentales. Donner la définition d'une liaison hydrogène et préciser l'ordre de grandeur de la valeur de l'énergie qui lui est associée.

1.2.5 Solubilisation d'un composé dans un solvant.

La réaction de solubilisation d'un composé A (solide, liquide ou gazeux) dans un solvant S peut être modélisée par l'équation suivante :

$$A_{\text{pur}} = A_{\text{dissous}}$$

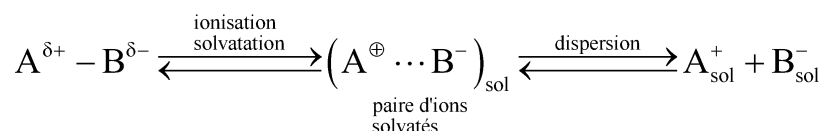
1.2.4.1 Comparer qualitativement, en justifiant votre réponse la solubilité du diiode dans les solvants suivants :

solvant	eau	benzène
solubilité (g/L)	0,3	140

1.2.4.2 Comparer qualitativement, en justifiant votre réponse la solubilité du saccharose dans l'eau et dans le benzène.

1.2.5 Solvolysé d'une molécule polaire.

Soit une molécule polarisée $A^{\delta+} - B^{\delta-}$. La mise en solution de A-B peut être modélisée par deux étapes successives :



1.2.5.1 Donner la définition d'une solvolysé.

- 1.2.5.2 Un étudiant propose, pour mettre en évidence les caractéristiques des solvants mises en jeu dans l'étape d'ionisation solvation, les assertions suivantes :
- Plus le moment dipolaire du solvant est élevé, plus il est ionisant.
 - Plus la polarisabilité du solvant est élevée, moins il est ionisant.
 - Les solvants bases de Lewis solvatent bien les ions.
- Préciser si les affirmations précédentes sont justes et les corriger éventuellement.
- 1.2.5.3 Quelle est la caractéristique du solvant mise en jeu dans l'étape de dispersion ? Justifier.
- 1.2.5.4 Préciser tous les qualificatifs que l'on donne aux solvants eau et acide acétique. Comparer les solutions de $A^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ dans l'eau et dans l'acide acétique. Expliciter le mode d'action du solvant eau dans la solubilisation de $A^{\delta+} - Cl^{\delta-}$.
- 1.2.5.5 Rappeler la définition d'un réactif nucléophile. Comparer les notions de basicité au sens de Lewis et de nucléophilie.
- 1.2.5.6 Comparer le pouvoir nucléophile des molécules ou ions suivants :
- a) H_2O ; HO^-
 - b) HO^- dans le méthanol ; CH_3O^- dans le méthanol
 - c) HO^- dans le 2-méthylpropan-2-ol ; $(CH_3)_3CO^-$ dans le 2-méthylpropan-2-ol.
- 1.2.5.7 Justifier que l'ion I^- soit un meilleur nucléophile que l'ion HO^- dans l'éther.

1.3 *Structure de l'eau glace*

- 1.3.1 L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques, l'objet de cette partie est l'étude de la glace III, variété stable pour des pressions supérieures à 3×10^3 bar. Les atomes d'oxygène forment une structure de type diamant. Les atomes d'hydrogène s'alignent entre les atomes d'oxygène les plus proches. La distance d_1 la plus courte entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène vaut 100 pm. On note d_2 la distance la plus longue. Le paramètre de maille, noté a , vaut 637 pm. La structure de type diamant est une maille cubique à face centrée avec occupation de la moitié des sites tétraédriques de façon alternée.
- 1.3.1.1 Représenter dans l'espace la maille élémentaire de la glace III en faisant figurer tous les atomes d'oxygène et l'environnement en hydrogène seulement pour un atome d'oxygène situé dans un site tétraédrique.
 - 1.3.1.2 À quelle famille de cristaux la glace appartient-elle ? Quelles sont les forces qui assurent la cohésion du cristal ?
 - 1.3.1.3 Déterminer la valeur de la distance d_2 .
 - 1.3.1.4 Déterminer la valeur de la masse volumique de la glace III.
 - 1.3.1.5 Déduire des données de l'énoncé la valeur de l'énergie d'une liaison hydrogène dans la glace III.
- 1.3.2 Est-ce que la température de congélation de l'eau diminue ou augmente lorsque la pression augmente ? Justifier.

2 Dosage du calcium ou du magnésium dans une solution aqueuse

2.1 Préparation d'une solution tampon ammoniacal

- 2.1.1 Donner la définition d'une solution tampon acido-basique et préciser ses propriétés.
- 2.1.2 Donner la définition du pK_a d'un couple acido-basique puis l'appliquer aux couples de l'eau.
- 2.1.3 Donner une définition précise du pH en indiquant la signification de tous les termes utilisés. Justifier la définition proposée aux élèves au niveau d'une classe de l'enseignement secondaire.
- 2.1.4 A partir d'une solution d'ammoniac et d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer les volumes d'acide, V_a , et de base, V_b , nécessaires à la réalisation de $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'une solution tampon de $\text{pH} = 9,5$.

2.2 Dosage du magnésium

On souhaite doser une solution aqueuse de nitrate de magnésium. Le mode opératoire suivant est proposé.

Mode opératoire 1

Placer la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (noté EDTA) de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une burette au $1/20$ de cm^3 . Dans un bêcher, verser :

- une prise d'essai de $V_1 = 25,00 \text{ cm}^3$ de la solution de nitrate de magnésium à doser
- 10 cm^3 de tampon ammoniacal $\text{pH} \approx 9,5$
- $0,1 \text{ g}$ de NET dans NaCl (une pointe de spatule)
- Verser la solution d'EDTA disodique jusqu'à l'équivalence. Soit V_{e1} le volume équivalent. Procéder à deux dosages concordants. Le dosage a une précision évaluée à 1 %.

- 2.2.1 Écrire la formule semi-développée de l'acide éthylènediaminetétraacétique.
- 2.2.2 Pourquoi utilise-t-on le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique dans le dosage proposé ?
- 2.2.3 Quelle est la particularité du ligand Y^{4-} ? Donner la géométrie du complexe $[\text{MgY}]^{2-}$.
- 2.2.4 Définir succinctement la notion de réaction prépondérante.
- 2.2.5 Écrire, **en milieu tampon ammoniacal**, les équations des réactions prépondérantes ayant lieu dans le bêcher, avant l'ajout d'EDTA, pendant l'ajout d'EDTA avant l'équivalence, puis celle qui permet de visualiser l'équivalence et préciser à chaque fois les espèces colorées présentes ainsi que leur couleur. On rappelle que l'EDTA est sous la forme H_2Y^{2-} dans la burette.
- 2.2.6 Comment visualise-t-on l'équivalence ?
- 2.2.7 Un professeur propose à ses élèves les quelques expériences en tube à essais décrites dans un tableau consigné en annexe, à rendre avec la copie. Acheter de remplir le tableau. Interpréter ces expériences et montrer leur intérêt.

2.2.8 Définir la notion d'équivalence lors d'un dosage quelconque.

2.2.9 Un élève a consigné dans sa copie les résultats de ses mesures de la façon présentée ci-après.

Extrait d'une copie :			
	$V_{e1} \text{ (cm}^3\text{)}$	10,30	10,4
Volume retenu :	$V_{e1} = 10,35$		
Concentration retenue :	$C_1 = 0,021 \text{ mol.L}^{-1}$		

Proposer toutes les annotations que vous seriez susceptible de porter sur sa copie. La partie théorique afférente au sujet a été rédigée au préalable, seule la partie résultat est donc à considérer.

2.2.10 Peut-on doser une solution d'ion nickel Ni^{2+} par cette méthode et avec cet indicateur ? Justifier votre réponse.

2.2.10 La solution tampon préparée à la question 2.1.4 a un pouvoir tampon $\beta = 7,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Est-elle adaptée au dosage proposé? Justifier votre réponse.

2.3 Dosage du calcium

On souhaite doser une solution aqueuse de nitrate de calcium. Deux modes opératoires sont proposés.

Mode opératoire 2

Placer la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une burette au 1/20 de cm^3 . Dans un bêcher, verser :

- $V_2 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution de nitrate de calcium à doser
- 10 cm^3 de tampon ammoniacal de $\text{pH} \approx 9,5$
- 10 gouttes de solution d'ion $[\text{MgY}]^{2-}$
- une pointe de spatule de NET

Verser la solution d'EDTA disodique jusqu'à l'équivalence. Soit V_{e2} le volume équivalent. Procéder à deux dosages concordants. Le dosage a une précision évaluée à 1 %.

2.3.1 Écrire, **en milieu tampon ammoniacal**, les équations des réactions prépondérantes ayant lieu successivement au cours de l'ajout des réactifs dans le bêcher puis au cours du dosage, en justifiant l'ordre proposé. On suppose que le NET est introduit en défaut par rapport à $[\text{MgY}]^{2-}$.

2.3.2 Montrer que l'introduction de $[\text{MgY}]^{2-}$ ne perturbe pas le dosage. Pourquoi parle-t-on de dosage par substitution ?

2.3.3 Un élève a trouvé les résultats consignés ci-dessous.

$V_{e2} \text{ (cm}^3\text{)}$	10,30	10,50
--------------------------------	-------	-------

Le dosage ayant une précision évaluée à 1%, ces mesures sont-elles concordantes ? Justifier.

2.3.4 Calculer la concentration molaire volumique en ion calcium Ca^{2+} .

2.3.5 Justifier, compte tenu du document 1, la nécessité d'introduire dans le milieu les ions $[\text{MgY}]^{2-}$.

Mode opératoire 3

Dans un bêcher introduire :

- $V_3 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution S de nitrate de calcium
- environ 25 cm^3 de tampon ammoniacal molaire à $\text{pH} \approx 9,5$
- une goutte de complexe $[\text{HgY}]^{2-}$ à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$
- environ 100 mL d'eau permutée.

Installer une électrode au calomel saturé et une électrode à cupule de mercure.

Remplir la burette au $1/20$ de cm^3 avec la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tracer les variations de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes en fonction du volume d'EDTA disodique versé.

Repérer le volume équivalent en utilisant une courbe dérivée. Soit $V_{\text{e}3}$ le volume équivalent.

2.3.6 Écrire l'équation de la réaction de dosage.

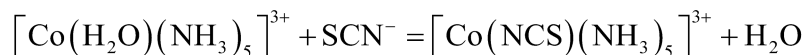
2.3.7 Exprimer le potentiel de Nernst E pris par l'électrode indicatrice choisie. Justifier que l'on puisse considérer que la concentration en $[\text{HgY}]^{2-}$ soit constante au cours du dosage. Montrer que dans les conditions de l'expérience, le potentiel E est fonction de la concentration en ions Y^{4-} .

2.3.8 En déduire que E est fonction du rapport $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CaY}^{2-}]$. Dessiner alors, en la justifiant mais sans calcul, l'allure de la courbe obtenue.

2.3.9 Établir la relation permettant de calculer la concentration molaire volumique en ions calcium.

3 L'eau ligand : étude cinétique d'un échange de ligand dans la sphère de coordination du cobalt III

Cette partie est consacrée à l'étude de la cinétique de la réaction :



Cette cinétique est suivie par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 497 \text{ nm}$, pour laquelle la différence entre les coefficients d'extinction molaire ϵ_1 et ϵ_2 respectivement des complexes C_1 :

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ et C_2 : $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ est maximale. La longueur de la cuve utilisée est l . On admet que cette réaction présente un ordre par rapport à chacun des réactifs.

Une première série de mesures est réalisée à 70°C pour une concentration initiale en aqua-complexe C_1 (sous forme de perchlorate) de $[\text{C}_1]_0 = 3,30 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration initiale en anion SCN^- de $[\text{SCN}^-]_0 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

Absorbance A	0,228	0,266	0,302	0,337	0,379	0,400	0,441	0,461	0,482	0,620
t (min)	49,0	67,5	88,0	111,0	140,0	160,0	202,0	227,5	262,2	∞

L'absorbance A_∞ à t_∞ a été mesurée après chauffage à reflux de la solution pendant 2 h puis refroidissement et ajustement du volume.

3.1 Dans ces conditions expérimentales, que peut-on dire de l'ordre global apparent de la réaction, par rapport aux ordres partiels ?

3.2 Définir l'absorbance d'une solution. De quoi dépend-elle ? Rappeler la loi de Beer-Lambert. Préciser le nom et l'unité de chacune des grandeurs intervenant dans cette loi ainsi que ses conditions de validité.

3.3 Exprimer l'absorbance de la solution à un instant quelconque en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 , $[C_1]$, $[C_2]$ et l puis en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 , $[C_1]$, l et A_∞ .

3.4 Vérifier qu'un ordre global apparent égal à un est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus. En déduire l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs et la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} à 70°C.

D'autres séries de mesures ont aussi été effectuées dans les mêmes conditions de température à partir des solutions suivantes préparées dans des fioles jaugées de 100 mL et complétées à 100 mL avec de l'eau déminéralisée :

Solution	1	2	3	4	5	6
Volume de solution de thiocyanate de sodium à 2,00 mol.L ⁻¹ (mL)	10,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
Volume de solution d'acide perchlorique à 0,5 mol.L ⁻¹ (mL)	2	2	2	2	2	2
Volume de solution de perchlorate de sodium à 2 mol.L ⁻¹ (mL)	30	20	15	10	5	0
Quantité de matière de C ₁ (mol)	3,30×10 ⁻⁴	3,30×10 ⁻⁴	3,30×10 ⁻⁴	3,30×10 ⁻⁴	3,30×10 ⁻⁴	3,30×10 ⁻⁴

L'acide perchlorique est un acide fort, il n'interagit pas dans la réaction mais permet, par l'intermédiaire des protons libérés, d'éviter la dissociation des complexes.

La série de mesures exploitée à la question précédente correspond à la série effectuée à partir de la solution 2.

Les résultats pour la valeur de la constante de vitesse apparente observée sont les suivants :

Solution	1	2	3	4	5	6
k_{app} (s ⁻¹)	4,23×10 ⁻⁵		1,02×10 ⁻⁴	1,16×10 ⁻⁴	1,44×10 ⁻⁴	1,58×10 ⁻⁴

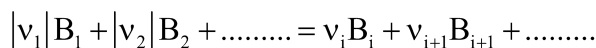
3.5 Quel est le rôle de la solution de perchlorate de sodium ajoutée ?

3.6 Dédurre de ces résultats l'ordre partiel de la réaction étudiée par rapport à l'autre réactif et la valeur de la constante de vitesse.

4 Influence de la quantité de matière de l'eau sur la position d'un équilibre d'estérification

4.1 Critère d'évolution d'un système hors équilibre

L'équation d'une réaction chimique associée à toute transformation chimique :



est notée avec le symbolisme mathématique suivant :

$0 = \sum_i \nu_i B_i$ où $\nu_i \geq 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs

4.1.1 Définir l'avancement ξ , d'une transformation chimique.

4.1.2 Pour une évolution élémentaire d'un système fermé subissant une transformation chimique, sans travail échangé autre que celui des forces de pression, où T et P sont uniformes, établir une relation entre la création d'entropie élémentaire δS_i et l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G(T, P, \xi)$. En déduire la condition d'évolution d'un système hors équilibre.

4.2 Expérience 1

On introduit dans un réacteur 2,00 mol d'acide éthanóique (noté A) et 2,00 mol de pentan-1-ol (noté P). On obtient à l'équilibre, à 298 K, sous $P^\circ = 1$ bar, 1,32 mol d'acétate d'amyle (noté E). On assimilera, par souci de simplification, l'activité de tout constituant à sa fraction molaire globale dans le mélange.

4.2.1 Nommer, en nomenclature systématique, l'ester obtenu.

4.2.2 Définir puis calculer la valeur de la constante K° de cet équilibre à 298 K.

4.2.3 À partir des données figurant en début d'énoncé, évaluer l'enthalpie standard de réaction de la réaction d'estérification, à 298 K.

4.2.4 En déduire la valeur de l'entropie standard de réaction à 298 K.

4.2.5 Quelle est l'influence, à pression constante, d'une augmentation élémentaire de température sur le rendement de cette transformation chimique ? Justifier qualitativement.

4.2.6 L'équilibre étant réalisé, on ajoute à température et pression constante, 2,00 moles d'acide éthanóique. Prévoir le sens d'évolution du système physicochimique et déterminer la composition à l'équilibre. Un raisonnement quantitatif est attendu.

4.3 Étude du diagramme binaire isobare liquide vapeur eau-cyclohexane

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné sur le document 2. On note B_1 l'eau, et B_2 le cyclohexane.

4.3.1 Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ?

4.3.2 Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ? Que vaut la variance en ce point ? Interpréter la valeur trouvée.

4.3.3 Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60°C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M_1 , M_2 et M_3 .

4.3.4 Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane $x_2 = 0,30$ à 80°C ? Quelle est la composition des phases en présence ?

4.3.5 On considère, à T et P, l'équilibre liquide-vapeur pour le constituant cyclohexane dans le domaine III.

4.3.5.1 Définir le potentiel chimique μ_i pour une espèce i et établir une relation entre μ_i , l'enthalpie molaire partielle h_i et l'entropie molaire partielle s_i du constituant i.

4.3.5.2 Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane, $\mu_2^v(T, P)$ dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction $\mu_2^{*v}(T, P)$, potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T et de x_2^v , fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.

4.3.5.3 Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.

4.3.5.4 Retrouver, pour une température T comprise entre 342,5 K et 353,8 K, et moyennant des approximations que l'on précisera, l'expression donnant l'évolution de la fraction molaire en cyclohexane dans la phase vapeur, x_2^v , en fonction de la

température:
$$\ln(x_2^v) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_2^0}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T_2} \right)$$
 avec T en Kelvin et où $\Delta_{\text{vap}} H_2^0$ représente l'enthalpie standard de vaporisation du cyclohexane et T_2^* la température d'ébullition sous $P^\circ = 1$ bar du cyclohexane pur.

4.3.5.5 Évaluer, à l'aide du diagramme fourni, l'enthalpie standard de vaporisation du cyclohexane.

4.4 Expérience 2

On introduit dans un réacteur 0,40 mole d'acide éthanoïque, 0,40 mole de pentan-1-ol en présence d'acide paratoluène sulfonique et un volume V de cyclohexane, sous $P^\circ = 1$ bar. Un entraînement à la vapeur du mélange réactionnel est réalisé. On supposera que l'acide éthanoïque, l'alcool et l'ester restent dans le ballon.

4.4.1 Proposer le schéma d'un montage utilisé pour l'entraînement à la vapeur.

4.4.2 Quel est le rôle de l'acide paratoluène sulfonique ? Représenter sa formule semi-développée.

4.4.3 Calculer le volume V minimal de cyclohexane à introduire pour éliminer toute l'eau susceptible de se former.

4.4.4 Préciser à partir du diagramme, comment évolue la composition du ballon et celle du distillât lors de l'entraînement à la vapeur. Quels intérêts présente une telle expérience ?

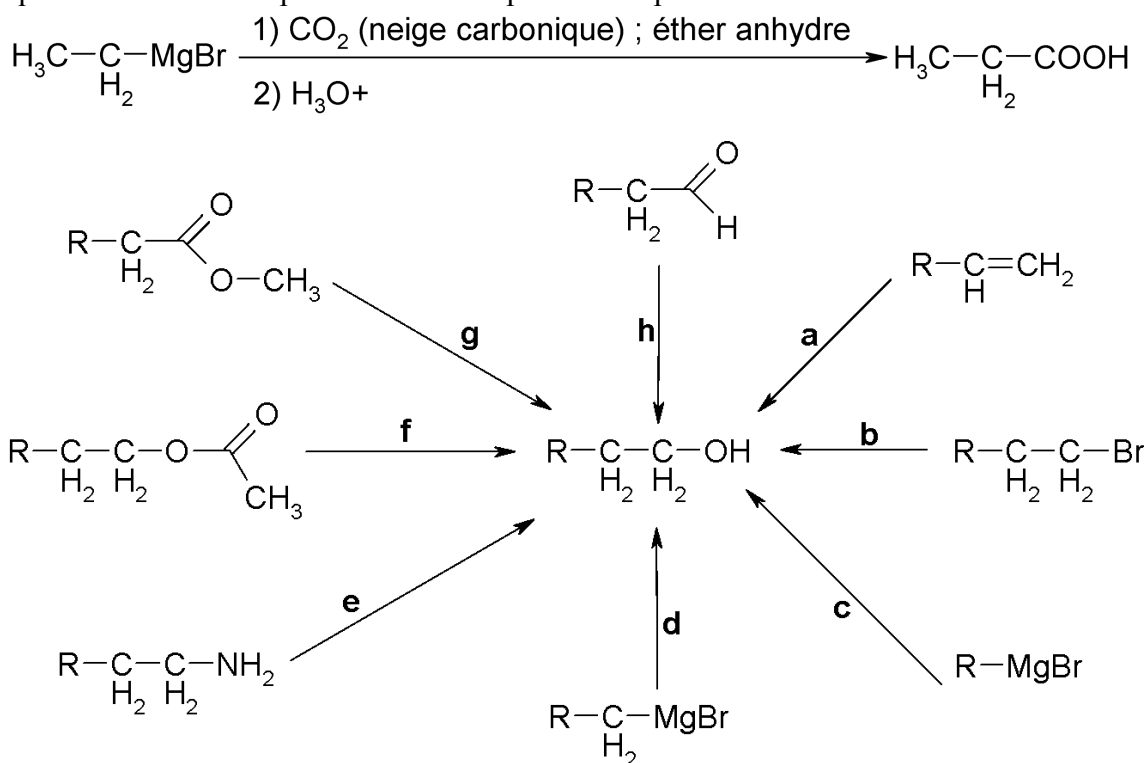
4.4.5 Le montage schématisé sur le document 3, montage à reflux équipé d'un décanteur Dean Stark, peut être proposé afin d'atteindre le même objectif que dans l'expérience précédente. Le volume de cyclohexane introduit dans le ballon est alors de 40 mL. Quel avantage présente ce montage par rapport au précédent ?

Partie B : Chimie Organique

Les différentes parties 5,6 et 7 sont indépendantes

5 Interconversion de groupe fonctionnel conduisant à la synthèse d'un alcool primaire

5.1 Dans chacun des cas suivants, indiquer le ou les réactif(s) organique(s) ou inorganique(s) manquant(s). Indiquer également si la synthèse a lieu en une ou plusieurs étapes, et si nécessaire, dans quelles conditions expérimentales. On pourra s'inspirer du schéma suivant :

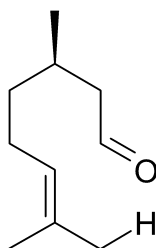


5.2 Proposer un mécanisme réactionnel pour la séquence c.

6 Deux exemples d'utilisation des énamines en synthèse organique

6.1 Protection du carbonyle

6.1.1 Le (+)citronellal a la structure suivante :



6.1.1.1 Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique ? Justifier la réponse en numérotant les substituants par ordre de priorité.

6.1.1.2 Quelle est la signification du symbole (+) ?

6.1.2 On envisage la formation d'un alcool par hydratation acido-catalysée de la double liaison carbone-carbone du (+)citronellal.

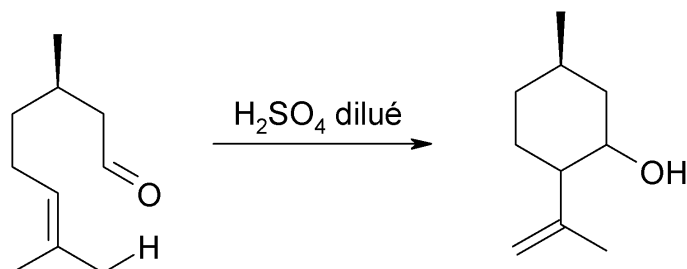
6.1.2.1 En représentant le citronellal par $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ indiquer le mécanisme de cette hydratation en catalyse acide.

6.1.2.2 Quelle est, en général, l'étape cinétiquement déterminante ?

6.1.2.3 Quel est le nom de la règle qui gouverne la régiosélectivité de la réaction ? L'énoncer.

6.1.2.4 Indiquer la formule topologique et le nom de l'alcool qu'on peut s'attendre à obtenir lors de l'hydratation acide du (+)citronellal.

6.1.3 En réalité, on ne peut procéder à l'hydratation du citronellal sans précaution, car en milieu acide dilué, le citronellal s'isomérise en pulégols par un mécanisme concerté de transfert d'un proton allylique sur le carbonyle :



6.1.3.1 Représenter le mouvement des électrons lors de cette transposition sigmatropique.

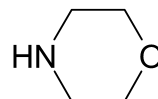
6.1.3.2 Combien d'isomères peut-on obtenir à partir du (+)citronellal ? Justifier.

6.1.3.3 Quelle relation de stéréoisomérisie y a-t-il entre eux ? Justifier.

6.1.4 Pour éviter la formation des pulégols, il est donc nécessaire de protéger le carbonyle du citronellal avant de procéder à son hydratation.

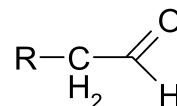
Pour réaliser cette

protection, on peut utiliser la morpholine :

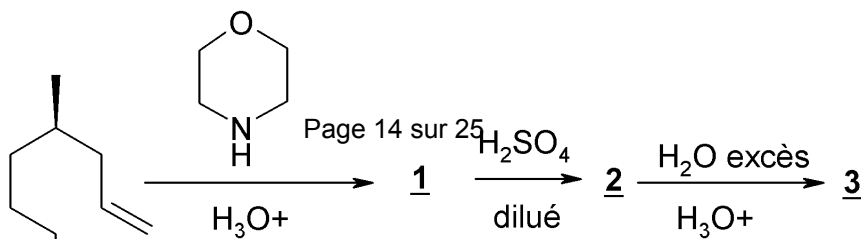


6.1.4.1 Dans le cas de l'action d'une amine secondaire sur un aldéhyde ou une cétone, la déshydratation du produit intermédiaire d'addition obtenu fait intervenir la mobilité d'un des atomes d'hydrogène portés par un atome de carbone en α du carbonyle de l'aldéhyde ou de la cétone, et conduit à une énamine.

Donner le mécanisme de la réaction entre la morpholine et le (+)citronellal en catalyse acide. On pourra représenter le citronellal par $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.



6.1.4.2 En milieu acide l'énamine se protone sur l'un des deux atomes de carbone doublement liés. Écrire la formule semi-développée de cette forme protonée, et montrer qu'elle est stabilisée par résonance.

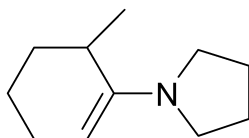


6.1.5 L'hydrolyse de l'énamine en milieu acide en présence d'un large excès d'eau régénère le carbonyle et donne la forme protonée de la morpholine. En résumé, les étapes de cette synthèse sont :

- 6.1.5.1 Indiquer les formules topologiques de **1**, **2** et **3**.
- 6.1.5.2 Comment nomme-t-on l'étape qui conduit à **1** et celle qui permet de passer de **2** à **3** ?
- 6.1.5.3 Sur les documents 4 et 5 figurent les spectres IR (infrarouge) du (+)citronellal et du produit **3**. Dans ces deux spectres, indiquer la ou les bande(s) qui permet(tent) de confirmer l'hydratation du citronellal.

6.2 Alkylation régiosélective des énamines

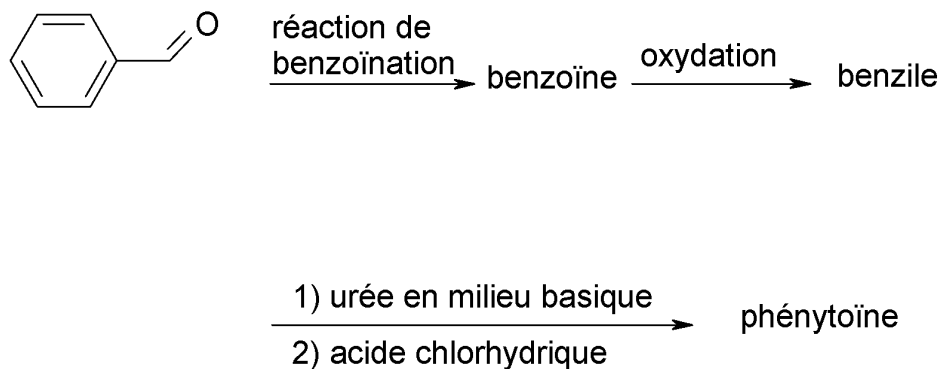
6.2.1 L'énamine obtenue majoritairement par réaction entre la 2-méthylcyclohexanone et la pyrrolidine est la N-6-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine :



- 6.2.1.1 Quelle est la formule topologique de la pyrrolidine ?
- 6.2.1.2 Quelle est la formule topologique de l'autre énamine qui pourrait être obtenue ? La nommer.
- 6.2.1.3 La conjugaison entre le doublet non-liant de l'atome d'azote et la liaison π entre les deux atomes de carbone favorise la coplanéité de certaines liaisons. Indiquer quelles sont ces liaisons.
- 6.2.1.4 Justifier l'obtention préférentielle de l'une de ces deux énamines.
- 6.2.2 Alkylation de l'énamine
 - 6.2.2.1 Quels sont les sites nucléophiles de la N-6-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine ? Justifier.
 - 6.2.2.2 En synthèse organique, on peut mettre à profit la nucléophilie d'un des atomes de carbone de l'énamine pour l'alkyler par des agents alkylants suffisamment réactifs comme par exemple les halogénures benzyliques ou allyliques. Quel est le produit majoritairement obtenu par action du 3-bromoprop-1-ène sur la N-6-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine ?
 - 6.2.2.3 Quels sont les produits obtenus après hydrolyse acide avec régénération de la fonction cétone ?
 - 6.2.2.4 On aurait pu envisager l'alkylation directe de la 2-méthylcyclohexanone par le même dérivé halogène, en milieu basique.
 - 6.2.2.4.1. Indiquer le mécanisme de la réaction.
 - 6.2.2.4.2. Quels sont les avantages de la méthode utilisant l'énamine ?

7 Synthèse d'un agent anticonvulsivant : la 5,5'-diphénylhydantoïne ou phénantoïne ou phénytoïne

Ce composé, découvert par le chimiste allemand Justus Liebig en 1838 possède des propriétés médicinales restées ignorées pendant une centaine d'années. Avec le phénobarbital, c'est l'un des médicaments les plus utilisés pour le traitement de l'épilepsie. On se propose ici d'étudier quelques aspects d'une des synthèses possibles de ce composé à partir du benzaldéhyde :



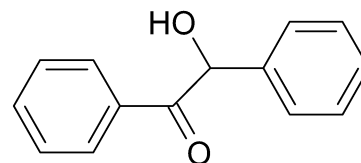
7.1 Étude de la première étape : réaction de benzoïnation

Un protocole opératoire est proposé : une quantité de 1,5 g (23 mmol) de cyanure de potassium est dissoute dans 15 mL d'eau dans un ballon de 100 mL. On ajoute 30 mL d'éthanol puis 15 mL (15,6 g ; 0,147 mol) de benzaldéhyde fraîchement distillé. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à eau et le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes. On laisse refroidir à température ambiante puis on plonge dans un bain de glace. Après précipitation, on filtre et lave le précipité avec deux fois 15 mL d'éthanol glacé puis à l'eau et on sèche. Si le produit n'est pas pur, (température de fusion : 135°C), il peut être recristallisé dans le méthanol.

7.1.1 Équation de la réaction et mécanisme.

7.1.1.1 Les ions cyanure CN^- sont-ils introduits en quantité stœchiométrique ou catalytique ?

7.1.1.2 La benzoïne est :



Écrire l'équation de la réaction et donner le nom de la benzoïne en nomenclature systématique.

7.1.1.3 La première partie du mécanisme est un processus équilibré qui commence par l'addition nucléophile de l'ion cyanure sur le benzaldéhyde. L'anion obtenu subit une prototropie qui conduit réversiblement à un carbanion, stabilisé par résonance avec le noyau benzénique et la fonction nitrile.

Schématiser cette partie du mécanisme réactionnel et écrire les formules mésomères du carbanion.

7.1.1.4 Le mécanisme se poursuit avec une addition nucléophile de ce carbanion sur une autre molécule de benzaldéhyde, puis, après une réaction acide-base intramoléculaire, par l'élimination de l'ion cyanure dans la dernière étape qui conduit à la benzoïne. Schématiser cette dernière partie du mécanisme réactionnel.

7.1.2 Protocole opératoire

7.1.2.1 Le cyanure de potassium est un poison dont la DL_{50} est 10 mg/kg pour le rat. Que signifie DL_{50} ? Pourquoi est-ce un poison ?

7.1.2.2 Que peut contenir un flacon de benzaldéhyde dont l'ouverture n'est pas récente ? Quel risque particulier y aurait-il ici à employer ce benzaldéhyde pour la réaction de benzoïnation ci-dessus ?

7.1.2.3 Comment, d'un point de vue pratique, pourrait-on initier la cristallisation du produit dans le ballon ?

7.2 *Étude de la seconde étape de la synthèse : oxydation de la benzoïne en benzile*

Le mode opératoire proposé est le suivant :

Une masse de 4,2 g (0,020 mol) de benzoïne est placée dans un ballon de 100 mL dans lequel sont ajoutés avec précaution 14 mL (20 g ; 0,22 mol) d'acide nitrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux sous une hotte aspirante. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par chromatographie sur plaque de silice, l'éluant étant constitué d'un mélange hexane, éthanoate d'éthyle à 20% en volume. A la fin de la réaction, on ajoute 75 mL d'eau glacée au milieu réactionnel préalablement refroidi à température ambiante. Le benzile cristallise sous forme d'un solide jaune brillant, que l'on filtre puis lave à l'eau pour enlever l'acide nitrique résiduel.

7.2.1 En s'aidant du spectre IR de la benzoïne (document 6) et de celui du benzile (document 7), donner la formule topologique du benzile. Le nommer en nomenclature systématique.

Expliquer pourquoi, sur le spectre IR du benzile (document 7) apparaissent deux bandes d'absorption aux alentours de 1680 cm^{-1} .

7.2.2 Écrire l'équation de la réaction entre la benzoïne et l'acide nitrique.

Pourquoi est-il nécessaire de travailler sous la hotte ?

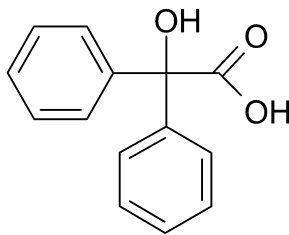
7.2.3 Comment procéder pour suivre l'évolution du milieu réactionnel par chromatographie sur couche mince ?

Peut-on prévoir, du benzile ou de la benzoïne, le composé qui aura le rapport frontal R_f le plus élevé ? Expliquer.

7.2.3 Donner l'allure qu'auront les plaques de chromatographie révélées au début, en cours et à la fin de la réaction.

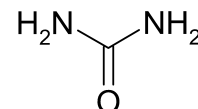
7.3 *Étude de la dernière étape de la synthèse : réaction du benzile avec l'urée en présence d'hydroxyde de potassium*

7.3.1 En présence d'hydroxyde de potassium, le benzile subit une réaction appelée réarrangement benzilique car elle conduit, après acidification du milieu, à l'acide benzilique :



Ce réarrangement (ou transposition) benzilique est également subi en milieu basique par le glyoxal (éthanedial) et s'apparente dans ce cas à une réaction de Cannizzaro intramoléculaire.

- 7.3.1.1 Quels sont les composés carbonylés qui donnent une réaction de Cannizzaro en milieu basique ? Comment qualifier cette réaction en terme d'oxydoréduction ?
- 7.3.1.2 Donner l'équation de la réaction de Cannizzaro en prenant comme exemple le benzaldéhyde.
- 7.3.1.3 Donner le mécanisme de cette réaction du benzaldéhyde en présence d'anion hydroxyde.
- 7.3.1.4 Quel est le composé obtenu par la réaction de transposition benzilique sur le glyoxal ?
- 7.3.1.5 Quelle est la formule topologique du composé obtenu par la réaction de transposition benzilique subie par le benzile en présence d'hydroxyde de potassium ?
- 7.3.2 Le protocole opératoire de synthèse de la phénantoïne propose de dissoudre 9,5 mmol de benzile et 16 mmol d'urée dans 50 mL d'éthanol puis d'ajouter 5 mL d'une solution aqueuse contenant 47 mmol d'hydroxyde de potassium. On chauffe à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute 150 mL d'eau glacée. On filtre pour enlever le solide beige pâle qui est un sous produit. On ajoute alors au filtrat, goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique 6 mol.L⁻¹ jusqu'à ce que la précipitation de la phénantoïne soit complète. On filtre, lave, sèche et recristallise le produit dans l'éthanol à 95 % en volume. Le produit est obtenu sous forme d'aiguilles.
- 7.3.2.1 Le mécanisme de la réaction qui se produit entre le benzile et l'urée



en milieu basique fait intervenir le caractère nucléophile des atomes d'azote de l'urée et un réarrangement similaire à celui de la transposition benzilique. Le produit final obtenu a pour formule brute C₁₅H₁₂N₂O₂ et peut être considéré comme un diamide.

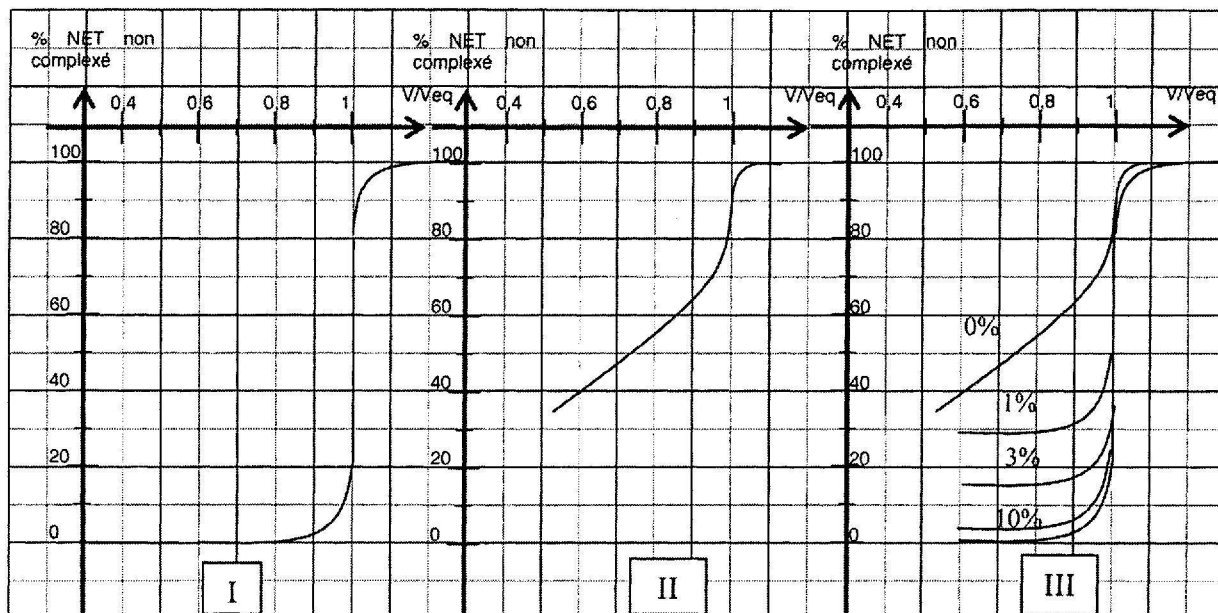
Donner la formule topologique ou semi-développée de la 5,5'-diphénylhydantoïne ou phénantoïne.

7.3.2.2 Justifier par l'écriture de formules mésomères limites l'acidité de la 5,5'-diphénylhydantoïne.

7.3.2.3 Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'acidification du milieu. Justifier les solubilités dans l'eau différentes du composé organique obtenu avant acidification et de la phénantoïne.

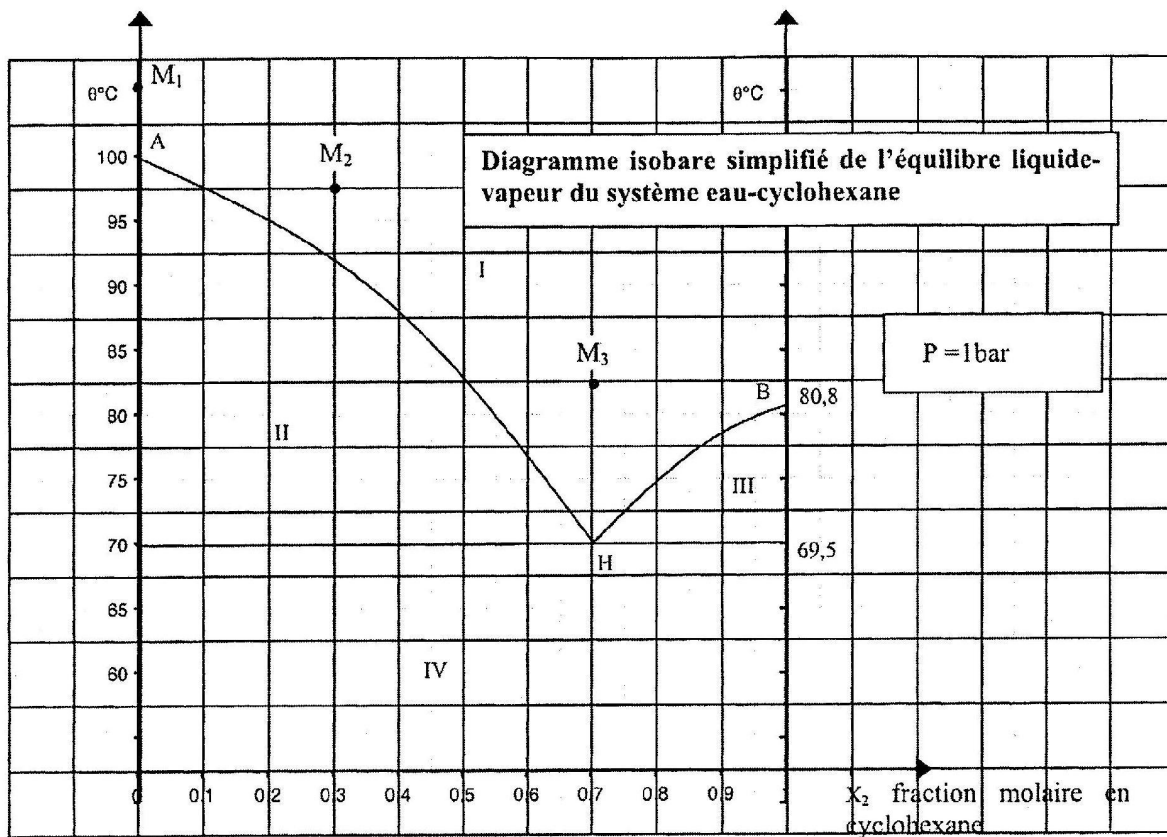
7.3.2.4 Le sous produit obtenu, et éliminé par filtration, résulte de la réaction de deux moles d'urée avec une mole de benzile. Sa formule brute est C₁₆H₁₄N₄O₂. Il est obtenu sous sa forme cis. Écrire sa formule topologique et donner une représentation spatiale du stéréoisomère obtenu.

Document 1

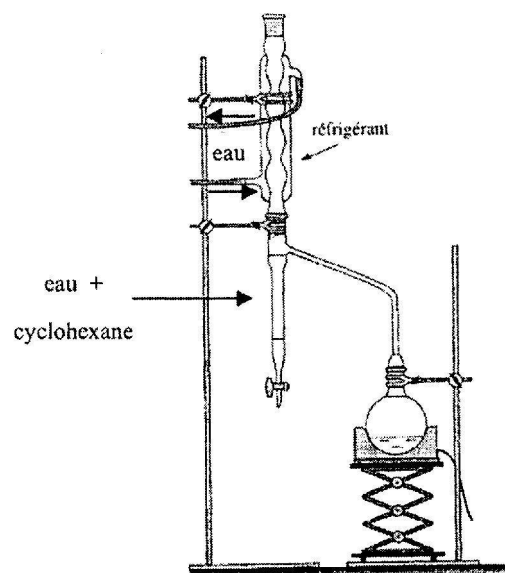


Virage de l'indicateur NET au cours du dosage direct à pH = 10 :
 (I) de Mg²⁺, (II) de Ca²⁺, (III) de Ca²⁺ en présence de [MgY]²⁻ (sur chaque courbe est noté le pourcentage en mol introduit par rapport à la quantité de Ca²⁺)
 En abscisse : rapport V/V_{eq} de solution d'EDTA versée

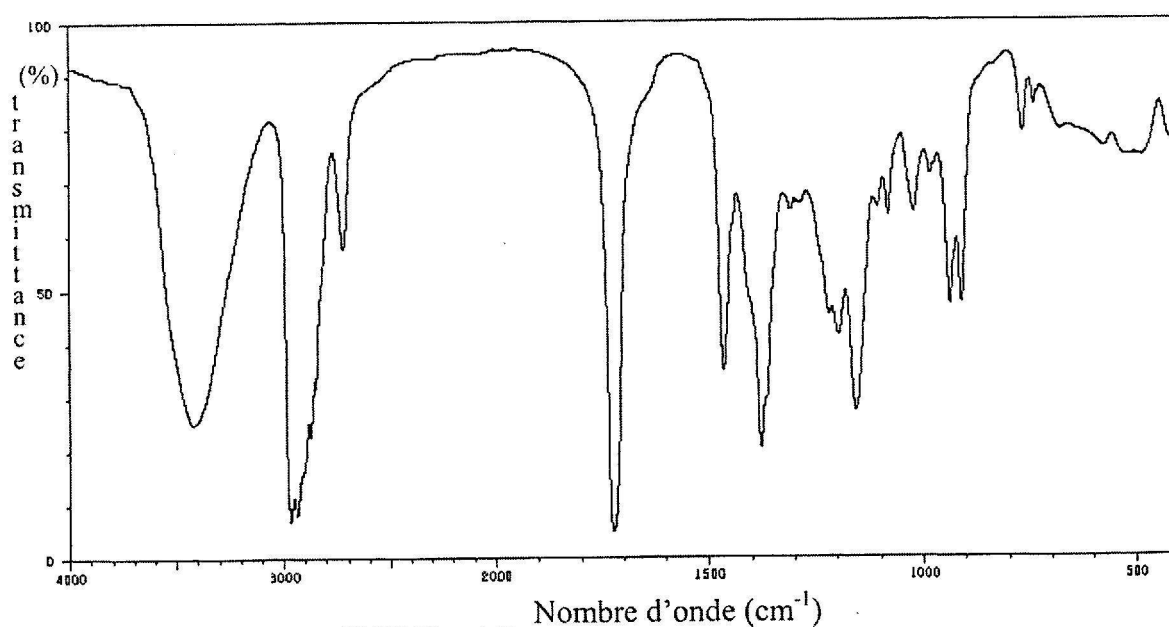
Document 2



Document 3



Document 5 : spectre IR du produit 3.

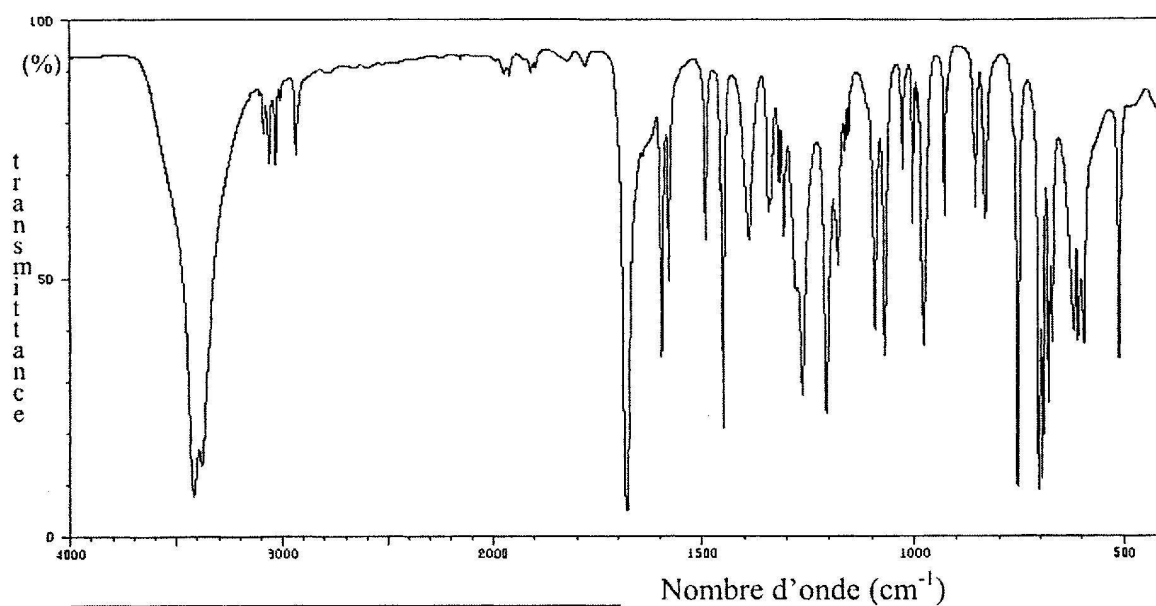


3418	24	1466	34	1198	39	937	45
2967	6	1379	20	1157	25	910	46
2937	8	1368	25	1105	82	766	77
2874	21	1308	62	1080	60	738	81
2850	31	1303	64	1021	62	733	84
2720	55	1298	64	983	88	572	74
1724	4	1220	49	975	70		

Document 4 : spectre IR du (+) citronellal.

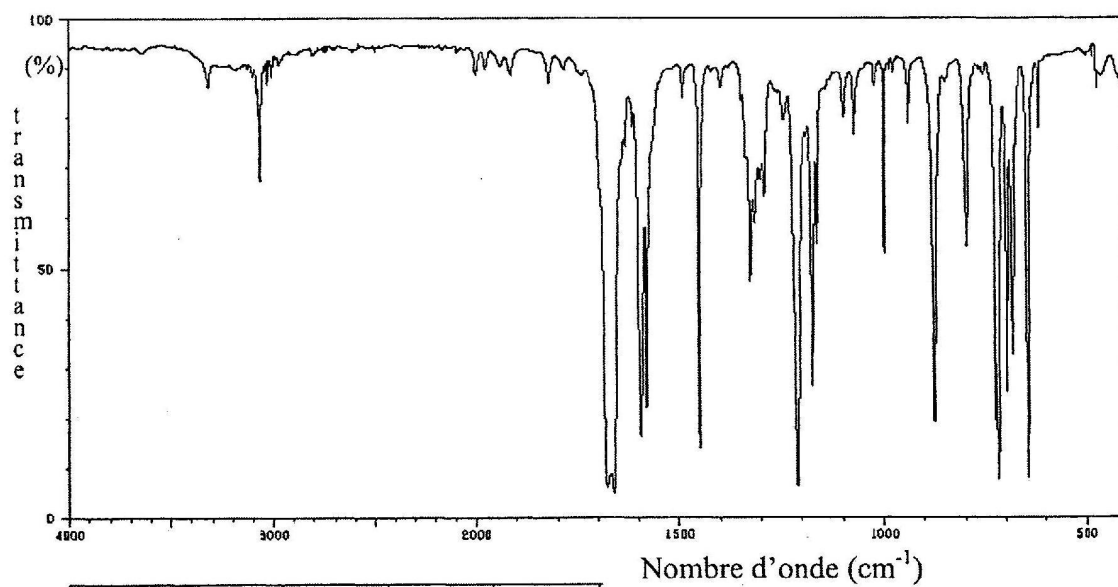


Document 6 : spectre IR de la benzoïne.



3418	7	1466	64	1263	26	983	47	696	10
3380	13	1450	20	1208	23	978	35	683	25
3061	70	1390	55	1180	50	929	60	675	36
1679	4	1343	60	1093	38	856	62	622	38
1596	33	1318	66	1070	34	833	58	613	36
1579	47	1308	55	1028	88	755	9	597	35
1492	66	1278	46	1005	58	705	8	613	33

Document 7 : spectre IR du benzile.



3076	77	1633	72	1326	46	1163	62	726	18
3065	64	1615	74	1316	57	1098	77	720	7
2001	84	1595	15	1303	84	1073	74	697	23
1914	84	1580	21	1292	82	999	60	682	31
1677	5	1491	81	1246	77	940	77	644	7
1668	6	1451	13	1212	6	876	18	615	74
1662	4	1348	78	1176	26	796	62	469	81

Annexe

A rendre avec la copie

	Tampon pH = 5 	Tampon pH=10 	Eau permutée + qqs gouttes de soude 
Mesurer le pH	≈ 5	≈10	≈10
	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET
Couleur observée	violet	bleu	bleu
	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}
Couleur observée	rouge violacé	rouge violacé	rouge violacé
Espèces formées			
Espèces ayant disparu			
	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA
Couleur observée	violet	bleu	violet
Espèces formées			
Espèces colorées ayant disparu			
Mesurer le pH	≈ 5	≈10	≈ 4 ou 5