78.0.2
repère à reporter sur la copie

SESSION DE 2001

concours externe
de recrutement de professeurs agrégés

section : sciences physiques
option physique

composition de chimie

durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à *fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*
Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être erreur ***d'énoncé,*** *il le signale sur sa copie et poursuit en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

Le sujet est composé de trois problèmes indépendants A, B et C ; il est vivement conseillé aux candidats de les aborder tous les trois.

Chaque problème contient plusieurs parties indépendantes repérées par des chiffres romains.

La partie A étudie les aspects physico-chimiques de deux techniques de raffinage du nickel.

Elle porte essentiellement sur la thermodynamique pour la section A.I., sur l'électrochimie et l'oxydoréduction pour les sections A.II.2. et A.II.3.

La partie B porte sur la synthèse de l'aspartame par voie chimique et par catalyse enzymatique.

La partie C étudie quelques réactions classiques du méthanal en chimie organique.

Remarques importantes :

- Les données nécessaires à la résolution d'une partie d'un problème (repérée par un chiffre romain) sont placées au début de celle-ci.

- Du papier millimétré est mis à la disposition des candidats. S'il est utilisé, il devra être joint à la copie.

PARTIE A
RAFFINAGE DU NICKEL

I. Raffinage du nickel par carbonylation (procédé Mond)

Données numériques :

On supposera les entropies et enthalpies standard de réaction constantes dans le domaine de température considéré.

On donne les enthalpies standard de formation, $\Delta_f H°$ et les entropies molaires standard, s°, à 25 °C :

	Ni (s)	CO (g)	$Ni(CO)_4$ (l)
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	– 111	– 632
s° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	30	198	320

On donne la température d'ébullition à la pression de 1 bar de $Ni(CO)_4$ (l), $T_{éb}$ = 43°C, ainsi que l'enthalpie standard de vaporisation (supposée indépendante de la température) $\Delta_{vap}H° = 30\ kJ.mol^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Numéros atomiques : $Z_{Ni} = 28$; $Z_{Fe} = 26$; $Z_{Cr} = 24$.

Masse molaire du nickel : $M_{Ni} = 58{,}69\ g.mol^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}022\ 10^{23}$

Du nickel de très haute pureté peut être obtenu par l'intermédiaire du nickel carbonyle (tétracarbonylenickel) $Ni(CO)_4$. Ce complexe se forme à température modérée et pression ordinaire par simple passage de monoxyde de carbone gazeux sur des pastilles de nickel. Aucun autre métal n'est susceptible de réagir dans les mêmes conditions.

$$Ni(s) + 4\ CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g) \text{ ou } (l) \qquad (1)$$

Après séparation, le nickel carbonyle est décomposé selon la réaction inverse pour donner du métal d'une pureté proche de 99,9%.

I.1 *Étude du nickel métallique*

Le nickel impur a une structure hexagonale. Une fois purifié, il possède une structure cubique à faces centrées.

a. Représenter une maille de nickel pur. Quelle est la coordinence d'un atome dans cette dernière structure ?

b. Le paramètre de maille est a = 352,4 pm. En déduire le rayon atomique du nickel.

c. Quelle est la compacité d'une telle structure ?

d. Calculer la masse volumique du nickel.

e. Quels types de sites interstitiels présentent cette structure ? Préciser, pour chaque type, la position et le nombre de sites.

f. Calculer la taille d'un site octaédrique.

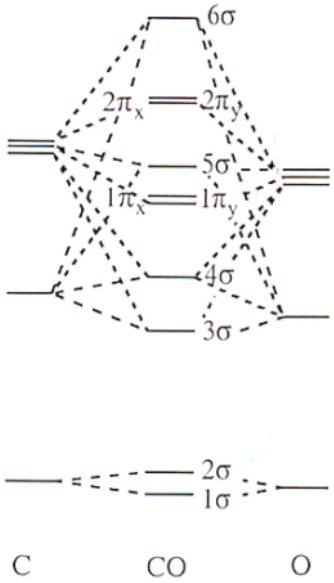
g. Du point de vue de la structure cristallographique, quels sont les deux principaux types d'alliages métalliques ?
Le nickel est utilisé notamment dans des alliages à mémoire de forme à base de nickel et titane.
Connaissant la valeur du rayon atomique du titane (R_{Ti} = 144,8 pm), quel(s) type(s) d'alliages Ni-Ti peut-on envisager ?

I.2. ***Étude du complexe***

a. Quel est le degré d'oxydation du nickel dans $Ni(CO)_4$?

b. Donner le schéma de Lewis de la molécule CO. Est-il conforme aux électronégativités relatives du carbone et de l'oxygène ?
De quel autre ligand, CO est-il isoélectronique ?

c. On donne l'allure du diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule CO. L'axe z est l'axe interatomique.



Quelle est la configuration électronique de cette molécule ?
Quelle est la signification des notations σ et π ?
Que représentent les indices x et y ?
Donner le nom des orbitales atomiques utilisées dans la construction des orbitales moléculaires 5σ, $1\pi_x$, et $1\pi_y$.
Écrire l'expression de l'orbitale moléculaire $1\pi_x$ en fonction des deux orbitales atomiques qui la constituent (on introduira des coefficients c_1 et c_2 tels que $0 < c_1 < c_2$).
Donner une représentation schématique de $1\pi_x$.

Justifier le caractère de ligand du monoxyde de carbone.
Citer d'autres exemples de complexation par le monoxyde de carbone.

d. Justifier, par un décompte électronique, la stabilité du complexe nickelcarbonyle. Proposer des formules pour les complexes fercarbonyle et chromecarbonyle. Donner, en les justifiant, les structures spatiales de ces molécules.

e. En spectroscopie infra-rouge, la bande d'absorption de CO dans le nickel carbonyle est située à 2040 cm^{-1} alors qu'elle est à 2150 cm^{-1} dans le monoxyde de carbone. Relier qualitativement ces données à la force de la liaison C-O. Dans quel composé la liaison C-O est-elle la plus forte ?

1.3. Étude thermodynamique de la réaction (1)

a. A l'aide des données thermodynamiques fournies, établir, en fonction de la température absolue T, les expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G°$, dans les domaines de température 0-43°C et 43-200°C.
Pouvait-on prévoir le signe du coefficient de T dans l'expression de $\Delta_r G°$?

Quelles sont les données supplémentaires nécessaires si on veut tenir compte de la variation des entropies et enthalpies standard de réaction avec la température ? Comment les utilise-t-on ?

b. Tracer le graphe de $\Delta_r G°$ en fonction de T. Quelle est la température d'inversion de l'équilibre ?

c. Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle gazeux ?
Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de pression à température constante ?

d. Quelle est la variance d'un système à l'équilibre constitué de nickel solide, de monoxyde de carbone et de nickel carbonyle liquide? Quel est l'effet sur ce système d'une augmentation de température à pression constante ?

e. Pour une pression totale de 1 bar, à quelle température sera-t-il judicieux de se placer pour former le nickel carbonyle et le séparer facilement des impuretés, peu volatiles, contenues dans le métal ? On choisira entre 20°C, 40°C, 50°C, 100°C, 160°C ou 200°C.

f. Comment pourrait-on séparer le nickel carbonyle et le monoxyde de carbone ?

g. Quelle température conviendra le mieux pour décomposer le nickel carbonyle à une pression totale de 1 bar ? On choisira entre 20°C, 40°C, 50°C, 100°C, 160°C ou 200°C.

I.4. *Étude thermodynamique de la réaction (1) à la pression de 20 bars*

a. Se placer à une pression supérieure à 1 bar permet de faire la synthèse du nickel carbonyle à plus haute température. Quel peut être l'intérêt de faire cette synthèse à plus haute température ?

b. Déterminer la température de vaporisation du nickel carbonyle sous une pression de 20 bars. Quel sera l'état physique du nickel carbonyle à 160°C et 20 bars ?

c. Établir l'équation donnant la fraction molaire x en nickel carbonyle du mélange gazeux en équilibre avec du nickel en excès, sous une pression de 20 bars à 160°C. La teneur du mélange est-elle proche de 90, 70, 50 ou 30% en nickel carbonyle ?

II. Raffinage du nickel par électrolyse

Données numériques:
On assimilera activités et concentrations pour les espèces en solution.
On donne les potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C en volts:

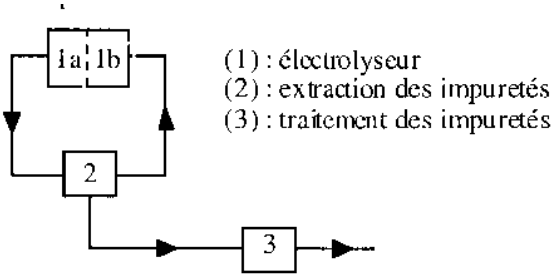
Co^{3+} / Co^{2+}	1,80	Cu^{2+}/Cu	0,34
$Cl_{2(g)} / Cl^-$	1,39	Ni^{2+} / Ni	– 0,25
$0_{2(g)} /H_20$	1,23	Co^{2+}/Co	– 0,28
Fe^{3+}/ Fe^{2+}	0,77	Fe^{2+}/ Fe	– 0,44

Soit K_e le produit ionique de l'eau; on donne $pK_e = – \log_{10}K_e = 14$ à 25°C.
Soient K_S les produits de solubilité des hydroxydes ; on donne $pK_S = – \log_{10}K_S$:

$Ni(OH)_2$	14,7	$Fe(OH)_2$	15,1
$Cu(OH)_2$	18,5	$Fe(OH)_3$	37,4
$Co(OH)_2$	14,8	$Co(OH)_3$	43,8

(RT Ln10)/F = 0,059 V à 25°C

Des électrodes de nickel impur sont directement obtenues par chauffage à haute température d'un mélange d'oxyde de nickel brut et de coke, auquel on a donné la forme voulue pour l'électrode.
Elles sont ensuite placées en batterie dans un électrolyseur dont le bain est une solution aqueuse acidifiée de sulfate de nickel $NiSO_4$ à 1 $mol.L^{-1}$ et de chlorure de sodium NaCl à 1,5 $mol.L^{-1}$. Les autres électrodes sont constituées de nickel déjà raffiné. Les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par un diaphragme et un circuit extérieur à l'électrolyseur assure le passage de la solution entre les deux compartiments (cf. schéma ci-dessous). Les teneurs en $NiSO_4$ et NaCl peuvent être considérées comme constantes et identiques dans les deux compartiments.



II.1. Quels sont les deux composés réducteurs pouvant intervenir lors de la réduction d'un oxyde métallique par le carbone, lorsque cette opération est réalisée en phase sèche ?
Écrire l'équation des réactions dans le cas de l'oxyde de nickel NiO.

II.2. ***Fonctionnement de l'électrolyseur***

a. Montrer le principe du raffinage électrolytique en écrivant les équations des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes ainsi que l'équation bilan de l'électrolyse.
Les électrodes de nickel impur sont-elles anodes ou cathodes ?
D'après le sens de circulation indiqué sur le schéma, préciser quel compartiment (a ou b) est le compartiment cathodique.

b. A partir de quelle valeur minimale de la tension appliquée entre les électrodes devrait-on observer l'électrolyse ?

Peut-on augmenter à volonté cette tension ?

c. Lors du fonctionnement de l'électrolyseur (densité de courant de 150 $A.m^{-2}$), les potentiels des électrodes sont 0,05V et – 0,45V (par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Attribuer ces valeurs aux potentiels E_A et E_C de l'anode et de la cathode.

d. Qu'appelle-t-on surtension ? Déterminer les valeurs de la surtension anodique et de la surtension cathodique dans les conditions de fonctionnement données à la question précédente.

e. Représenter schématiquement les courbes intensité-potentiel associées aux réactions anodique et cathodique, en indiquant clairement les points correspondants aux conditions de fonctionnement données au c) ainsi que les surtensions calculées en d).

f. La différence de potentiel appliquée aux bornes de l'électrolyseur est en fait de 1,6 V. Pourquoi cette valeur n'est-elle pas égale à la différence $|E_A - E_C|$?

g. Quel est l'intérêt du chlorure de sodium contenu dans l'électrolyte pour le fonctionnement de l'électrolyseur ? (Les ions Na^+ et Cl^- ne réagissent pas aux électrodes)

h. Le bain électrolytique contient de l'acide borique $B(OH)_3$ pour maintenir un milieu suffisamment acide au niveau de l'électrode de nickel pur et éviter qu'elle ne se recouvre d'hydroxyde de nickel.
Quelle réaction électrochimique parasite est susceptible de modifier le pH de la solution à la surface de cette électrode ?
Représenter la formule de Lewis de l'acide borique ($Z_B = 5$). Indiquer de quel(s) type (s) d'acide(s) il s'agit et écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

II.3. *Extraction des impuretés du bain électrolytique*

On constate que les impuretés du nickel brut passant en solution sous forme d'ions sont principalement du cuivre, du fer et du cobalt. Le compartiment contenant les électrodes de nickel impur a ainsi une concentration moyenne de 8.10^{-3} $mol.L^{-1}$ en ions Cu^{2+}, $2.10^{-3}mol.L^{-1}$ en ions Fe^{2+} et 2.10^{-3} $mol.L^{-1}$ en ions Co^{2+}. Ces impuretés sont extraites séparément avant que la solution ne soit introduite dans l'autre compartiment, puis traitées pour donner le métal correspondant.

a. L'extraction pourrait-elle être faite par précipitation sélective des hydroxydes $M(OH)_2$? On détaillera le cas du cuivre, en admettant une concentration résiduelle de 10^{-5} $mol.L^{-1}$ en ions Cu^{2+}.

b. La séparation de l'une des impuretés est réalisée en ajoutant de la poudre de nickel à la solution. De quelle impureté s'agit-il ? Justifier votre réponse et écrire l'équation de la réaction. Comment s'appelle ce procédé ?

c. Les deux métaux restants (sous forme d'ions M^{2+}) sont extraits séparément, mais selon le même procédé : oxydation en M^{3+} et précipitation des hydroxydes $M(OH)_3$.Exprimer pour chaque

métal le potentiel d'oxydoréduction du couple $M(OH)_3/M^{2+}$ en fonction du pH et de la concentration en ions M^{2+}.

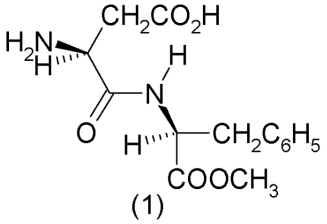
d. Tracer sur la même figure les diagrammes potentiel-pH de ces deux métaux (échelle : 1 cm pour 0,2 $mol.L^{-1}$ et 1 cm pour une unité de pH). On se limitera aux pH de 0 à 7 et on ne considérera que les espèces M^{2+}, M^{3+} et $M(OH)_3$. La concentration des ions sera prise égale à 2.10^{-3} mol/L^{-1}.

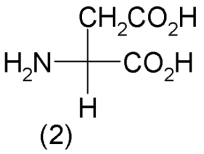
e. La solution est d'abord fortement agitée pour permettre l'oxydation par le dioxygène de l'air. On admettra une pression partielle en dioxygène de 1 bar. Compléter le diagramme potentiel-pH précédent et montrer graphiquement qu'il existe un domaine de pH dans lequel une seule des deux impuretés peut réagir avec le dioxygène. Écrire J'équation de la réaction. Le pH étant maintenu égal à 4, quelles seront les concentrations résiduelles en impuretés si l'équilibre est supposé atteint ?

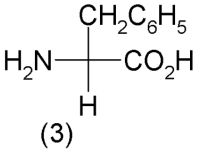
f. On sature finalement la solution avec du dichlore gazeux. On admettra une pression partielle de 1 bar pour le chlore et on rappelle que le bain électrolytique a une concentration de 1,5 $mol.L^{-1}$ en NaCl. On ne tiendra pas compte de la dismutation du dichlore. Compléter le diagramme potentiel-pH et vérifier graphiquement que la réaction avec la dernière impureté est thermodynamiquement possible pour un pH de 4.
Ecrire l'équation de la réaction et déterminer la concentration résiduelle en impureté lorsque l'équilibre est atteint.
Justifier le protocole opératoire.

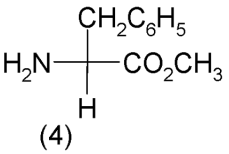
PARTIE B
SYNTHESE DE L'ASPARTAME

On étudie deux voies de synthèse de l'aspartame (1) à partir de l'acide aspartique (2), de la phénylalanine (3) ou de l'ester méthylique de la phénylalanine (4).


(1)


(2)


(3)


(4)

I. **Généralités**

I.1. A quelles familles de composés chimiques appartiennent les molécules (1), (2) et (3) ?

I.2. L'aspartame contient deux atomes de carbone asymétriques. Indiquer en la justifiant leur configuration R ou S. Y-a-t-il d'autre(s) atome(s) asymétrique(s) ? Quel est le nombre de stéréoisomères de l'aspartame ?

I.3. Établir le diagramme de prédominance en fonction du pH pour les espèces acido-basiques issues des molécules (2) et (3) (pK_a des couples mis en jeu : 2,0 ; 3,9 et 10,0 pour l'acide aspartique ; 2,6 et 9,2 pour la phénylalanine). Préciser la formule semi-développée de chacune des espèces et la justifier. Quelles sont les formes prédominantes lorsque le pH est égal à 6 ?
Quelle technique permet d'utiliser cette propriété pour analyser leur mélange ?

I.4 On veut tracer expérimentalement la courbe pH = f(v) lors du dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide aspartique de concentration 0,1 $mol.L^{-1}$, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 $mol.L^{-1}$ (v étant le volume de soude versé en mL).
Le pH initial de la solution (v = 0) vaut environ 3.
Donner l'allure de la courbe de variation de pH obtenue. Préciser les coordonnées des points remarquables (justifier rapidement les résultats).
Peut-on par cette méthode réaliser un dosage précis d'une solution d'acide aspartique ?

II. **Synthèse par voie chimique**

II.1. Comment obtient-on l'ester (4) à partir de la phénylalanine ? Préciser la nature du catalyseur et proposer un mécanisme. Comment peut-on rendre cette réaction totale ?

II.2. Écrire la formule développée de l'anhydride aspartique, obtenu par déshydratation intramoléculaire de l'acide.

II.3. La réaction de cet anhydride avec le composé (4) conduit à l'aspartame. Écrire l'équation bilan et proposer un mécanisme. Comment s'appelle la fonction ainsi créée ?

II.4. Cette réaction donne en fait 20 à 40% d'un composé appelé β-aspartame. Écrire sa formule développée.
II.5. Le β-aspartame a un goût amer et doit être isolé. Il est ensuite recyclé. Quelle réaction permet de revenir aux produits de départ, l'acide aspartique et la phénylalanine ? En indiquer les conditions expérimentales

II.6. Les réactions précédentes font intervenir différents dérivés d'acides carboxyliques, mais elles mettent enjeu le même mécanisme. Comment appelle-t-on ce type de mécanisme ? Comment interpréter la plus grande réactivité des chlorures d'acyle dans ce type de réaction ?

II.7. Quels stéréoisomères des composés (2) et (3) doit-on utiliser pour obtenir l'aspartame (1) ? Justifier votre réponse.

II.8. Par quelle technique peut-on contrôler la pureté optique des produits de départ (2) et (3) ?

III. **Synthèse par catalyse enzymatique**

Une enzyme, la thermolysine, permet de synthétiser sélectivement l'aspartame (1) à partir d'acide aspartique (2) dont le groupement amine est protégé et de l'ester méthylique de la phénylalanine (4). Ces deux réactifs seront notés respectivement Asp et P. L'avantage de cette méthode est qu'aucun produit secondaire n'est obtenu, même si les réactifs sont des mélanges racémiques, moins coûteux que les composés optiquement purs. Parmi les isomères des mélanges racémiques, notés habituellement D et L, seuls les isomères L participent à la réaction selon l'équation-bilan :

L-Asp + L-P Aspartame + H_20

III.1. ***Étude expérimentale***

L'étude cinétique est conduite en mesurant la vitesse initiale v, pour différentes concentrations initiales des dérivés Asp et P. On obtient des courbes très différentes selon que la vitesse est reportée en fonction de l'une ou l'autre des concentrations.

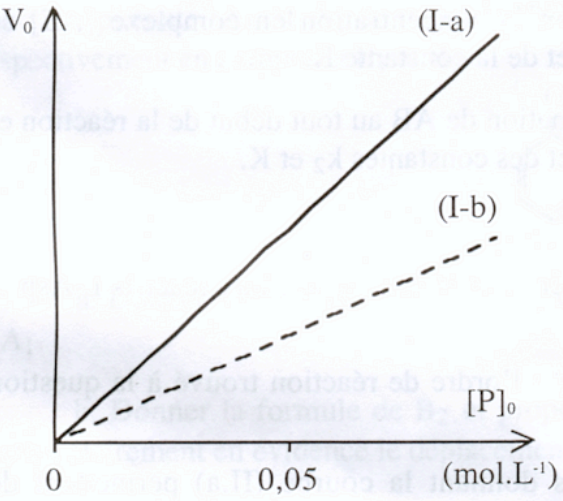


Figure I

$[L\text{-Asp}]_0 = 1{,}82\ 10^{-2}$ mol.L^{-1}
courbe (I.a): P = L-P (optiquement pur)
courbe (I.b): P = L,D-P (mélange racémique)

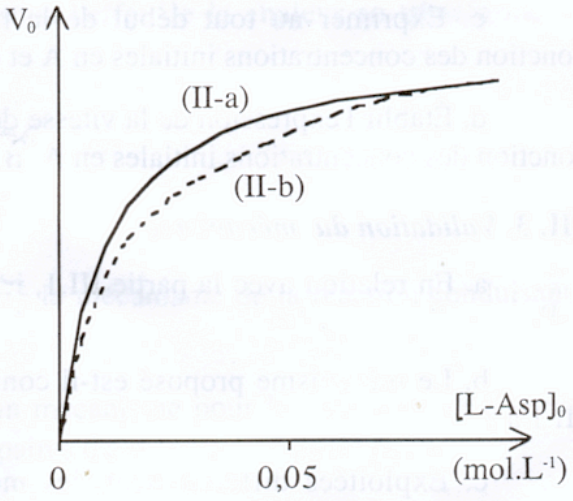


Figure II

$[L\text{-P}]_0 = 1{,}82\ 10^{-2}$ mol.L^{-1}
courbe (II.a): sans isomère D-Asp
courbe (II.b): en présence de D-Asp;
$[D\text{-Asp}]_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

Dans toutes les expériences la concentration initiale en enzyme est $[E]_0 = 4{,}85\ 10^{-6}$ mol.L^{-1}. La nature des isomères utilisés est indiquée dans les légendes des graphes.

a. Quel est l'ordre de la réaction par rapport à L-P ? Comment constate-t-on que la réaction est stéréospécifique par rapport à P ?

b. Comment peut-on interpréter qualitativement la forme de la courbe (II.a) ? Des deux réactifs L-Asp et L-P, quel est celui qui peut se fixer sur le site actif de l'enzyme ?

c. Comment voit-on que l'isomère D-Asp a un pouvoir inhibiteur ? On précisera le sens de ce terme.

III.2. ***Mécanisme***

Le mécanisme proposé comporte une réaction inversable (1), de constantes de vitesse k_1 et k_{-1}, correspondant à la fixation d'une molécule A sur l'enzyme E, suivie d'une étape de constante de vitesse k_2 correspondant à l'attaque du complexe AE par l'autre réactif B.

$$A + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AE \qquad (1)$$

$$AE + B \xrightarrow{k_2} AB + E \qquad (2)$$

a. On admettra que l'approximation des états quasi-stationnaires peut être appliquée à ce mécanisme. Qu'appelle-t-on approximation des états quasi-stationnaires ?
Justifier, à partir des données expérimentales, l'application de l'approximation à l'étude cinétique considérée.

b. On suppose que $k_2 [B] << k_{-1}$. Montrer que cette hypothèse permet de considérer que A, E et AE sont en équilibre selon (1). Relier les constantes de vitesse à la constante d'équilibre K de (1).

c. Exprimer au tout début de la réaction la concentration en complexe [AE] en fonction des concentrations initiales en A et en E et de la constante K.

d. Établir l'expression de la vitesse de formation de AB au tout début de la réaction en fonction des concentrations initiales en A, B et E et des constantes k_2 et K.

III.3 ***Validation du mécanisme***

a. En relation avec la partie III.1, identifier A et B par rapport aux réactifs L-Asp et L-P.

b. Le mécanisme proposé est-il conforme à l'ordre de réaction trouvé à la question III.1.a ?

c. Exploitées différemment, les mesures donnant la courbe (II.a) permettent de montrer que 1/vo est une fonction affine de $1/[\text{L-Asp}]_O$. Montrer que le mécanisme proposé est conforme à ce résultat.

d. Des mesures effectuées dans les conditions expérimentales de la courbe (II.a) donnent les résultats suivants :

$10^7 v_0$ ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)	1,15	1,55	1,74	1,86	1,94	2,00	2,04	2,07	2,10
$[\text{L-Asp}]_0$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09

($mol.L^{-1}$)									

PARTIE C

QUELQUES RÉACTIONS DU METHANAL

Le méthanal est un produit industriel de tout premier plan. Sa synthèse par oxydation du méthanol consomme environ un tiers du méthanol produit dans le monde. Sa principale utilisation est liée à la fabrication de résines thermodurcissables.

I. **Synthèse de la bakélite**

La bakélite est obtenue en faisant réagir le méthanal sur le phénol, en milieu basique et à chaud.

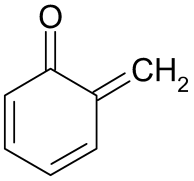
I.1. Le phénol

a. Indiquer l'ordre de grandeur du pK_A et le comparer à celui des acides carboxyliques et des alcools.

b. Donner la formule semi-développée de la base conjuguée du phénol. Est-elle plus stable que la base conjuguée d'un alcool aliphatique ? Justifier la réponse.

c. Quels sont les sites de l'ion phénolate susceptibles de subir une substitution électrophile ? Justifier la réponse.

I.2. Après réaction d'une mole de méthanal et d'une mole de phénol en milieu basique on obtient deux composés isomères A_1 et A_2 comportant chacun une fonction alcool et une fonction phénate. A_1 et A_2 sont peu stables et sous l'effet de la chaleur se transforment respectivement en composés B_1 et B_2.



a. Donner les formules de A_1 et A_2 et écrire le mécanisme de la réaction conduisant à A_1.

b. Donner la formule de B_2 et proposer un mécanisme pour la formation de B_1 ; on mettra clairement en évidence le déplacement des paires d'électrons à l'aide de flèches.

c. Il existe un site électrophile sur la chaîne latérale de B_1 et B_2. Rendre compte de son existence à l'aide de formules mésomères dans le cas du composé B_1.

I.3. Toujours en milieu basique, les composés B_1 et B_2 peuvent réagir avec le phénol en excès. Représenter un produit de la réaction et écrire le mécanisme pour B_1.

I.4. Expliquer comment la répétition des réactions précédentes peut conduire à la formation d'un polymère réticulé.

I.5. La bakélite est un polymère thermodurcissable. Que signifie ce terme ?

II. **Synthèse du tétrahydrofuranne**

II.1. L'acétylure de cuivre Cu_2C_2 réagit avec un excès de méthanal. Après hydrolyse, on obtient un composé C de formule brute $C_4H_60_2$.

a. L'acétylure de cuivre pourra être assimilé à l'ion C_2^{2-} . Écrire la formule de Lewis de cet ion. Quelle réactivité présente-t-il ?

b. Écrire les différentes étapes de la synthèse du composé C et donner sa formule développée.

II.2. L'hydrogénation complète de C par le dihydrogène en présence de nickel de Raney donne le composé D. En présence d'acide sulfurique vers 110°C, D subit une cyclisation aboutissant au tétrahydrofuranne (THF ou oxacyclopentane).

a. Donner la formule développée et le nom de D.

b. Donner la formule développée du THF. A quelle(s) propriété(s) de la molécule est due son utilisation comme solvant dans la synthèse des organomagnésiens ?

c. Proposer un mécanisme pour la réaction de cyclisation. A quelle famille de réactions appartient-elle ?

III. **Synthèse du pentaérythrol**

III.1. On mélange trois moles de méthanal et une mole d'éthanal en milieu basique. Un produit E de formule brute $C_5H_{10}O_4$ est obtenu.

a. Quel est le nom de cette réaction ?

b. Donner la structure du produit, correspondant à la réaction d'une mole de méthanal. Écrire le mécanisme de formation de ce produit.

c. Donner la structure de E. Une quatrième mole de méthanal pourrait-elle réagir sur E selon la même réaction ?

III.2. En fait le méthanal en excès peut encore réagir sur E en milieu basique. On obtient un polyol, le pentaérythrol, comportant quatre fonctions alcool.

a. Cette réaction utilise les propriétés oxydoréductrices des aldéhydes. Écrire les deux demi-équations rédox montrant ces propriétés.

b. En déduire l'équation bilan de la réaction conduisant au pentaérythrol.

c. Le pentaérythrol est utilisé dans des réactions de polymérisation. Donner le nom d'une classe de polymères dans lesquels il pourrait intervenir comme l'un des monomères.