

CHIMIE

Durée 4 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

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

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Le sujet comporte deux parties indépendantes contenant chacune des questions indépendantes.

Partie A

Le fer : entre médecine et industrie

Données (à 298 K le cas échéant) :

$$Z(\text{Fe}) = 26$$

$$M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log x \quad \text{en volt}$$

On considère que les gaz ont un comportement de gaz parfait.

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$$

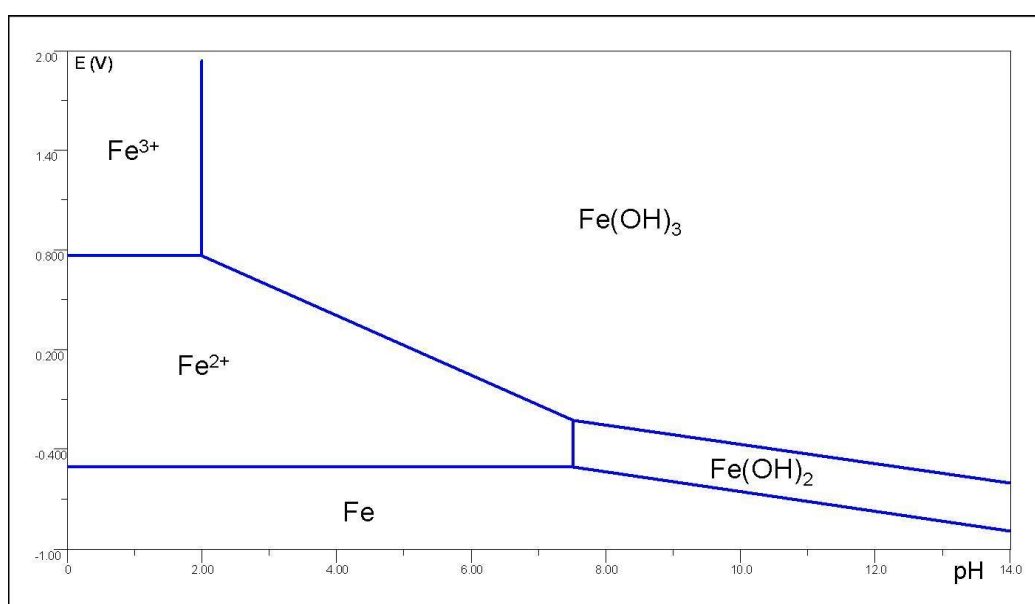


Figure 1. Diagramme E-pH du fer ($c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)

Autour de l'élément fer

1. Donner la configuration électronique de l'atome de fer et de l'ion Fe^{2+} dans leur état fondamental.
2. On donne en figure 1, un diagramme potentiel-pH (E-pH) de différentes espèces du fer. En considérant le couple $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$, calculer la valeur du potentiel d'oxydo-réduction, à $\text{pH} = 7$, d'une solution aqueuse en équilibre avec l'air (pression atmosphérique : 1,00 bar ; 20% de dioxygène en volume). En déduire l'espèce stable du fer dans une solution aqueuse laissée à l'air libre.

Étude d'un médicament contre l'anémie

Dans le traitement contre l'anémie et dans certains cas de carences en fer, notamment chez les femmes enceintes ou le nourrisson, on préconise un apport de fer sous forme de solution de chlorure de fer(II). Le Fer UCB® est un traitement possible. Il se présente sous forme d'ampoule de 5 mL d'une solution (S). Le fabricant indique qu'une ampoule contient 50 mg de fer.

On propose d'effectuer un contrôle de cette indication par un titrage des ions ferreux contenus dans une ampoule par une solution d'ions cériques (ou cérium(IV)).

Pour ce faire, on effectue au préalable une détermination précise de la concentration de la solution titrante d'ions cériques par un titrage de cette solution à l'aide d'une solution d'iodure de potassium (KI, composé totalement soluble) et d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, composé totalement soluble).

Ensuite on effectue le titrage des ions ferreux Fe^{2+} par la solution d'ions cériques Ce^{4+} dont la concentration vient d'être déterminée.

- Détermination de la concentration de la solution d'ions cérium(IV) :

Introduire $V_I = 10,0$ mL de sulfate de cérium(IV) et 30 mL de solution d'iodure de potassium en excès.

Titre le diiode formé par la solution de thiosulfate de sodium, dont la concentration C_{thio} est $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon. On note V_{thio} le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

On réalise deux essais. On obtient $V_{thio(essai\ 1)} = 10,05$ mL et $V_{thio(essai\ 2)} = 9,95$ mL

3. Donner le bilan de la réaction entre les ions cériques et les ions iodure.
4. Donner le bilan de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate.
5. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?
6. Quelle verrerie doit-on utiliser pour le prélèvement de la solution de sulfate de cérium(IV) ? d'iodure de potassium ?
7. Sachant que la précision de la méthode de dosage est voisine de 0,8% sur les volumes, les deux essais sont-ils concordants ?
Calculer la valeur de la concentration de la solution de sulfate de cérium.

- Titration potentiométrique des ions fer(II) :

Introduire une prise d'essai $V_E = 5,0$ mL de la solution (S), 5 mL d'acide sulfurique et un volume suffisant d'eau distillée.

Doser ce mélange, par potentiométrie, à l'aide de la solution de cérium(IV) précédemment titrée.

On note V le volume versé au cours du dosage et V_2 le volume versé à l'équivalence.

On dispose pour ce dosage des électrodes suivantes :

- Électrodes de verre
- Électrodes de platine
- Électrodes de fer
- Électrodes au calomel saturées

On obtient (figure 2) la courbe de suivi potentiométrique suivante (potentiel ramené à l'électrode standard à hydrogène).

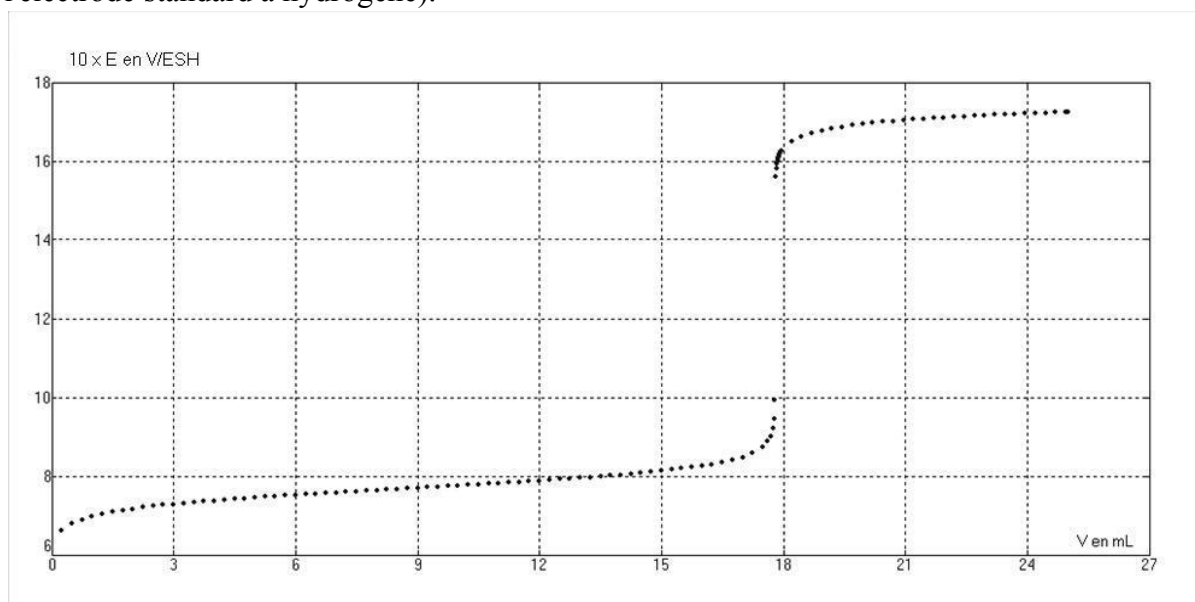


Figure 2. Suivi potentiométrique du dosage de la solution (S) par une solution de cérium(IV).

8. Donner le bilan de la réaction de dosage.
9. Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction de la solution avant l'équivalence et après l'équivalence en fonction de V et V_2 . L'ajout d'eau distillée affecte-t-il ce potentiel ?
10. Justifier qualitativement, à l'aide de la figure 1, l'ajout d'acide sulfurique.
11. Quelle(s) électrode(s) peut (peuvent) être utilisée(s) pour ce dosage ?
12. Faire un schéma clairement légendé du montage.
13. Donner la valeur du volume à l'équivalence.

14. En déduire la concentration en ions ferreux de (S). Cette concentration est-elle en accord avec l'indication du fabricant ?

15. Quelles sont les sources d'erreur de mesure du protocole de dosage ?

Catalyse par le fer métallique

Le fer métallique se trouve impliqué dans peu de processus catalytiques en comparaison des métaux nobles. Il existe une exception notoire : la synthèse de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène en phase gazeuse.

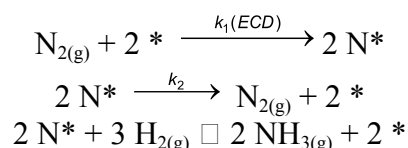
16. Écrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'ammoniac avec un nombre stœchiométrique de un pour le réactif N_2 .

17. Définir et calculer la variance de cet équilibre. Comment la présence du catalyseur affecte-t-elle la variance ?

18. Indiquer l'expression de la constante d'équilibre K° de la réaction de synthèse.

19. On note K_c le rapport $[NH_3]^2/([H_2]^3 \cdot [N_2])$ à l'équilibre. Exprimer K_c en fonction de K° , R , T et de $P^\circ = 1$ bar. K° dépend-elle de la pression ? et K_c ?

L'étape cinétiquement déterminante de cette synthèse est l'adsorption dissociative du diazote sur le fer. Toutes les autres étapes atteignent donc l'équilibre et on peut proposer le mécanisme simplifié suivant :



où $*$ représente un site d'adsorption à la surface du fer et N^* , un atome d'azote adsorbé. On indique que les espèces de surface ($*$ ou N^*) entrent dans les lois de vitesse des actes élémentaires et dans les constantes d'équilibre par leur concentration surfacique à la place de leur concentration volumique. On donne par exemple la loi de vitesse du 1^{er} acte élémentaire du mécanisme proposé :

$$v_1 = k_1 [*]_s^2 [N_2]$$

où $[*]_s$ indique la concentration surfacique des sites d'adsorption sur la surface du fer.

La troisième étape est considérée comme un équilibre rapide de constante K_3 .

20. Écrire la définition de la vitesse de réaction à l'aide de $[N_2]$.

21. À l'aide du mécanisme et de la définition précédente, indiquer la loi de vitesse en fonction des concentrations volumiques des réactifs et produits ainsi que de la concentration surfacique des sites d'adsorption.

La vitesse de réaction est donnée par l'expression suivante (cinétique de TEMKIN et PYZHEW):

$$v = k[N_2] \cdot \left(\frac{[H_2]^3}{[NH_3]^2} \right)^m \cdot \left(1 - \frac{[NH_3]^2}{K_c [H_2]^3 [N_2]} \right)$$

où m est un facteur dépendant de la méthode de préparation du catalyseur.

22. Exprimer k puis K_c en fonction de k_1 , k_2 et K_3 .

23. Le facteur m est relié à la méthode de préparation du catalyseur. Sur quel aspect physique du mécanisme cette préparation a-t-elle un impact ?

Partie B

Synthèse de la juvabione

Données

Numéros atomiques : H : 1 ; Li : 3 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; Al : 13 ; Cl : 17

Lors de l'écriture de mécanismes, une représentation simplifiée des espèces régissantes est admise.

La juvabione est un dérivé de terpène que l'on peut extraire de certaines plantes. Elle agit sur les processus de métamorphose des insectes. Depuis la fin des années 60, plusieurs synthèses totales plus ou moins stéréosélectives en ont été publiées. On va s'intéresser en particulier à l'une des premières, proposée par MORI et MATSUI (*Tetrahedron* **24**, 3127, 1968).

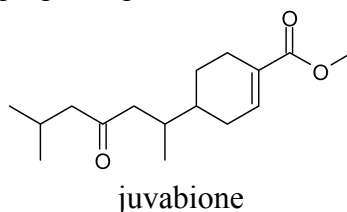
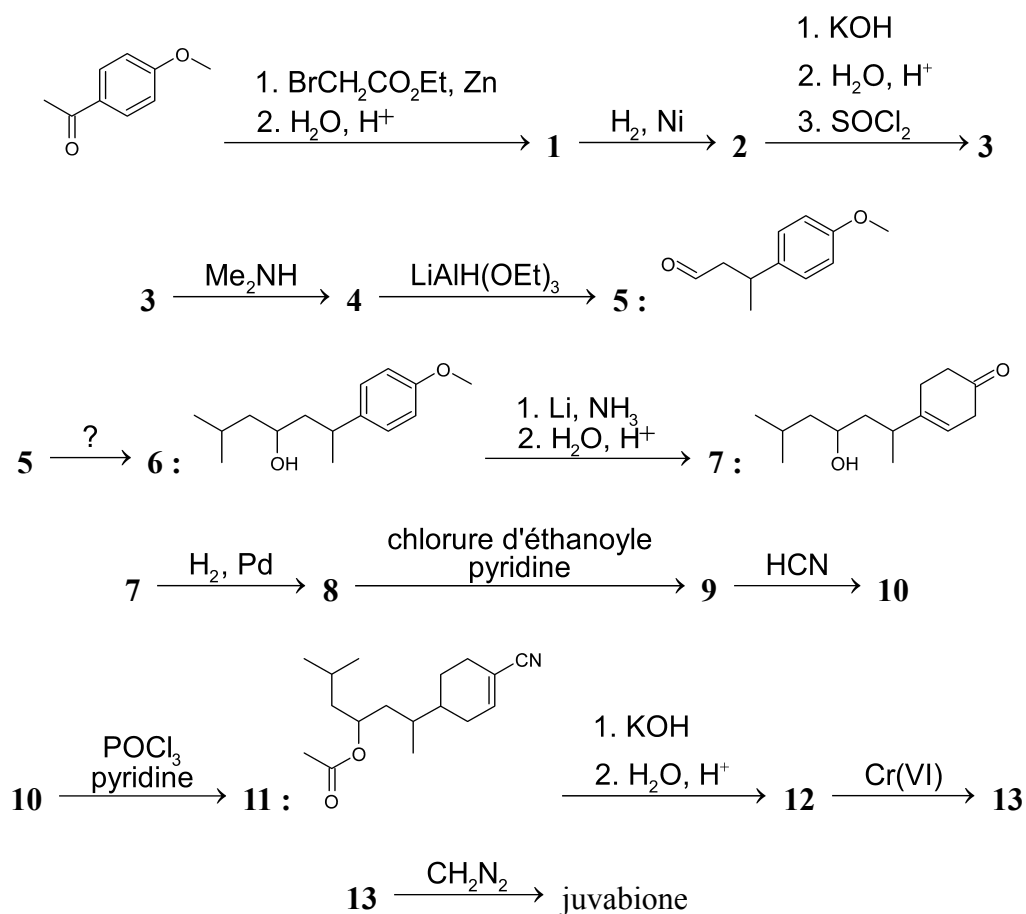


Schéma de la synthèse :

Dans la suite, *Et* désigne le groupe éthyle (C_2H_5) et *Me* représente le groupe méthyle (CH_3).



Le zinc réagit avec les halogénoalcane de façon analogue au magnésium et forme des composés dits organozinciques dont la réactivité est analogue mais plus faible que celle des organomagnésiens.

24. Donner le bilan de la réaction entre le zinc et le 2-bromoéthanoate d'éthyle.
25. Proposer un montage de laboratoire permettant d'effectuer cette synthèse.
26. Quel solvant peut-on envisager ? Préciser son rôle.
27. Donner la structure du composé **1** et proposer un schéma mécanistique pour sa formation par analogie avec les organomagnésiens mixtes sachant qu'une déshydratation se produit en fin d'évolution.
28. Pourquoi ne peut-on pas utiliser le magnésium pour la synthèse de **1** ?
29. Donner la structure du composé **2**.
30. Quel est le nom de la réaction impliquant **2** et KOH ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.
31. Donner la structure du composé **3**.
32. Indiquer une représentation de LEWIS de l'anion $\text{AlH}(\text{OEt})_3^-$. En déduire sa réactivité et citer un réactif ayant des propriétés voisines.
33. Proposer une méthode pour obtenir le composé **6** à partir de **5**. Discuter de la stéréochimie de la méthode proposée.
34. A quelle famille du tableau périodique appartient le lithium ? Quel est le degré d'oxydation le plus stable du lithium ? En déduire la réactivité du lithium métallique lors de la transformation subie par **6** lors du passage à **7**.
35. Donner la formule semi-développée (ou topologique) des composés **8**, **9** et **10**.
36. L'association de POCl_3 à la pyridine permet une réaction de déshydratation. Proposer une représentation de LEWIS pour POCl_3 .
37. La potasse permettant l'hydrolyse des dérivés d'acides carboxyliques, indiquer la structure du composé **12**.
38. Quel est le rôle du Cr(VI) dans l'étape **12** $\square$ **13**. Donner la structure de **13**.
39. Proposer une représentation de LEWIS pour CH_2N_2 . Justifier que le carbone possède des propriétés basiques.
40. Sachant que la réaction **13** $\square$ juvabione s'accompagne un dégagement gazeux, proposer un mécanisme pour cette étape.

41. Indiquer les atomes de carbone asymétrique de la juvabione. Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration de la juvabione ?

42. La synthèse proposée est-elle stéréosélective. On justifiera soigneusement la réponse par une analyse des étapes critiques du point de vue de la stéréosélectivité.

FIN DE L'ÉPREUVE