Agrégation de physique 2000 : épreuve de chimie
INTRODUCTION

Cette épreuve est composée de quatre problèmes indépendants, il est vivement conseillé aux candidats de les aborder tous les quatre :

PARTIE A: Représentations thermodynamiques de la réactivité et d'équilibres entre phases pour des composés intervenant dans la chimie des matériaux.

PARTIE B : Études structurales de deux matériaux céramiques

PARTIE C : Étude des propriétés du complexe Fer(II)-(l,10)-phénantroline

PARTIE D : Synthèses organiques de composés cristaux liquides

Remarques importantes :

- Toutes les données nécessaires à la résolution d'un problème sont rassemblées à la fin de celui-ci.

- Le sujet comprend une annexe, comportant deux graphes à compléter, que les candidats devront joindre impérativement à leur copie.

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

PARTIE A

REPRESENTATIONS THERMODYNAMIQUES

I. Construction et utilisation du diagramme d'Ellingham du zirconium

On se propose de construire le diagramme d'Ellingham relatif à la formation de ZrO_2 (zircone), et d'étudier les conditions de réduction de cet oxyde par le carbone.

1.1) Définir, à une température T, l'état standard d'un composé gazeux, puis celui d'un composé solide.

1.2) Donner la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, à une température T. Écrire cette réaction dans le cas de ZrO_2 solide (on écrira cette réaction pour une mole de dioxygène).

1.3) Les réactions d'oxydoréduction en phase sèche peuvent être décrites au moyen de diagrammes d'Ellingham.

1.3.1) Qu'est ce que le diagramme d'Ellingham d'une réaction de formation ?

1.3.2) Quelle approximation doit on faire pour justifier l'allure d'un diagramme d'Ellingham ? Nous travaillerons dans le cadre de cette approximation pour les questions suivantes.

1.4) La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham associé à la réaction de formation d'une mole de ZrO_2, pour des températures comprises entre 1200 K et 2700K. Il se compose de deux segments de droites, dont les équations sont les suivantes :

$1200K<T<2133K \quad \Delta_r G^0(T) = -1086 + 0{,}1934T \quad \left(\text{en } kJ \cdot mol^{-1}\right)$

$2133\ K < T < 2700\ K \quad \Delta_r G^0(T) = -1106 + 0{,}2028T \quad \left(\text{en } kJ \cdot mol^{-1}\right)$

1.4.1) Pourquoi observe-t-on un changement d'équation à la température de 2133 K ?

1.4.2) A l'aide des données thermodynamiques fournies dans le tableau, retrouver les deux équations des segments de droites données ci-dessus.

1.4.3) Justifier la continuité de la fonction $\Delta_r G°$ (T) à la température de 2133 K ?

1.4.4) Justifier qualitativement le signe de la très légère variation de pente (peu visible sur le graphe) constatée à 2133 K.

1.5) Trac
d'Ellingh

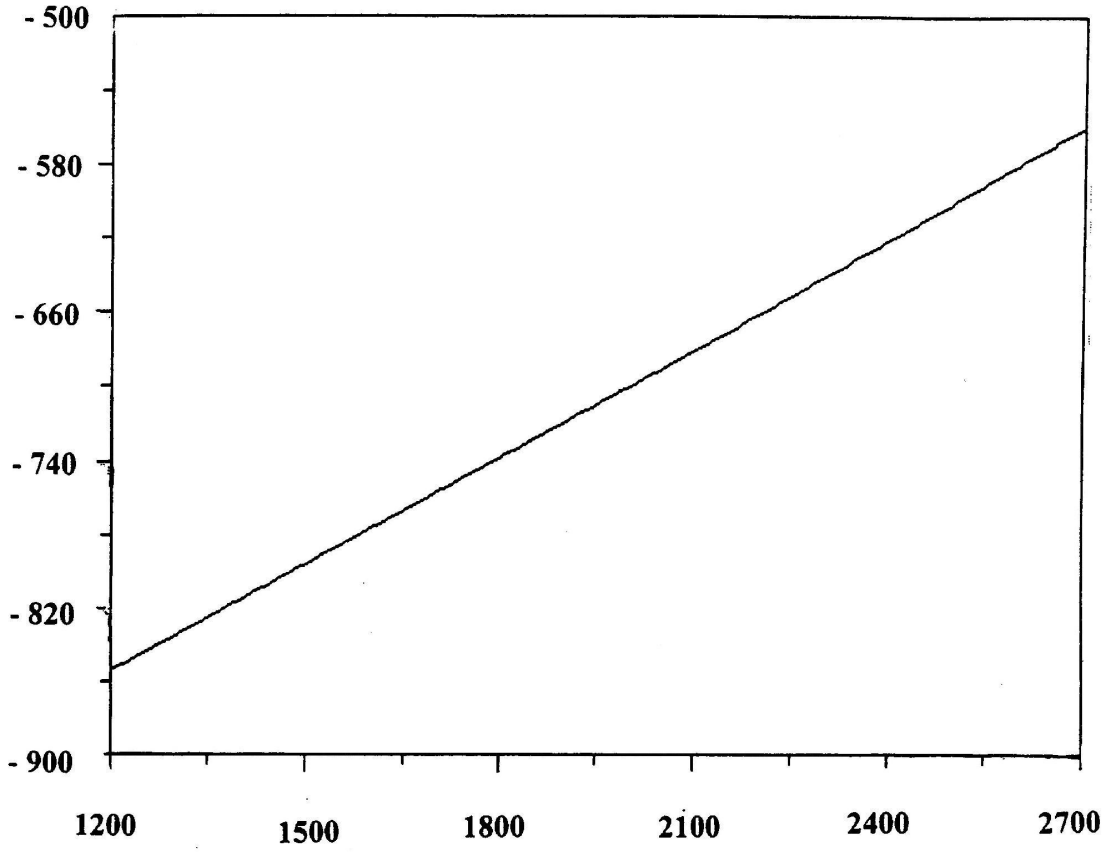


Figure 1
Diagramme d'Ellingham du zirconium
$\Delta_r G°(T)$ en kJ.mol^{-1} ; T en Kelvin
$2C(s)+O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$

On utilisera les données thermodynamiques fournies dans le tableau et on donnera l'équation de la droite tracée.

1.6) On envisage la réduction de la zircone en zirconium par le carbone solide, avec formation de monoxyde de carbone gazeux. On se place dans des conditions où les réactifs et les éventuels produits en phase condensée sont placés dans une atmosphère constituée de monoxyde de carbone pratiquement pur, sous une pression totale de 1 bar, et considéré comme parfait.

1.6.1) Écrire l'équation bilan de la réaction de réduction envisagée, relative à une mole de ZrO_2 (zircone).

1.6.2) Définir et déterminer la variance du système physico-chimique envisagé. Dans quelles conditions de température peut-on envisager l'équilibre entre tous les constituants ?

1.6.3) Donner l'expression de l'affinité chimique de la réaction de réduction de la zircone en fonction de la température, en déduire les possibilités d'obtention de zirconium selon la température.

1.6.4) Sous quelle forme physique obtient-on le zirconium ?

1.7) Dans l'industrie, on préfère préparer le zirconium en réduisant $ZrCl_4$ par le magnésium, à 1123K. Quels sont les avantages du procédé choisi, par rapport à la réduction directe de la zircone par le carbone ?

2.Étude du diagramme binaire SiO_2-Al_2O_3

La Figure **2** représente le diagramme binaire SiO_2-Al_2O_3, relatif aux équilibres liquide-solide (pression totale : 1 bar).
On a porté en abscisse la fraction molaire en alumine et en ordonnées la température en degrés Celsius.

Les coordonnées des points indiqués dans le diagramme sont les suivantes : **A** (0.08 ; 1595), **B** (0.3 ;1750), **C** (0.4 ;1810) , **D** (0.6 ; 1850), **E** (0.67 ; 1840). On suppose que les solides envisagés sont non miscibles et qu'il y a miscibilité totale en phase liquide.

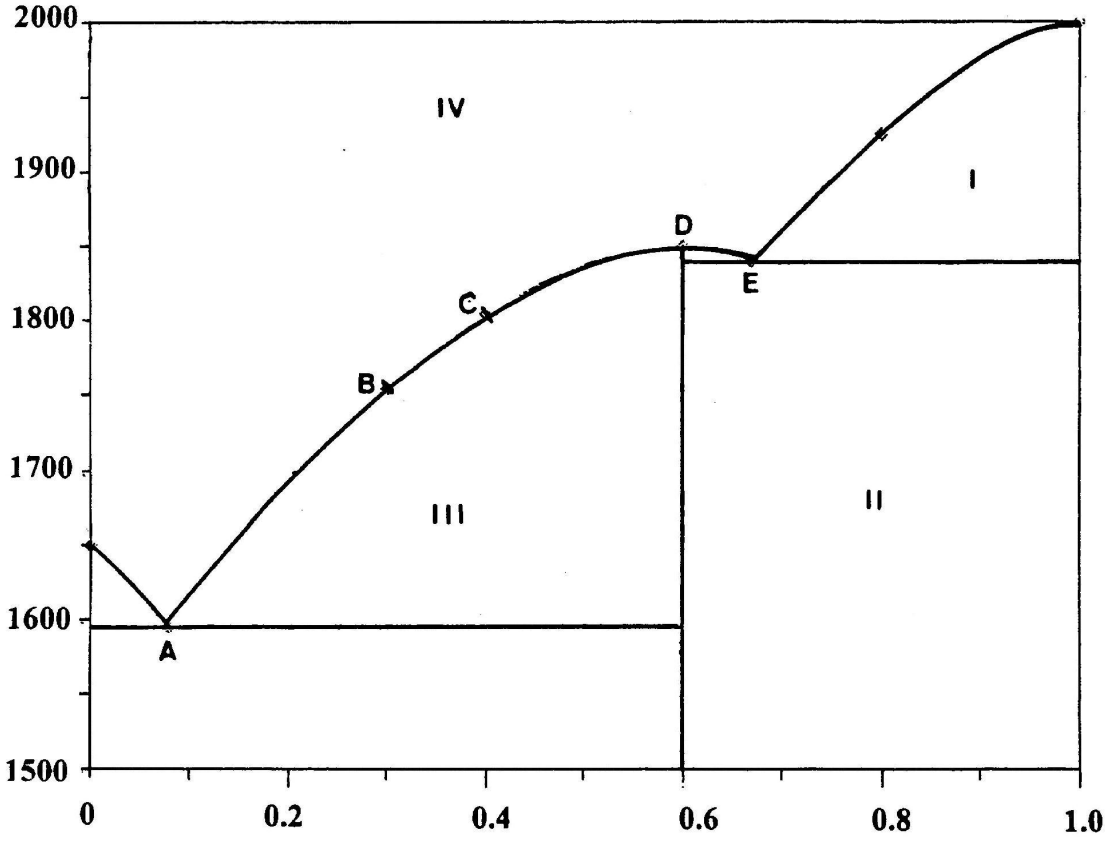


Figure 2
Diagramme binaire liquide-solide pour le mélange SiO_2-Al_2O_3
(en abscisse : fraction molaire en alumine, en ordonnée température t en °C)

2.1) Étude préliminaire.

2.1.1) Dans le cas d'un mélange binaire, montrer, à partir d'un calcul de variance, que l'on ne peut envisager l'équilibre, à pression constante, entre deux phases solides et le liquide que pour un seul point du diagramme.

2.1.2) Comment nomme-t-on ce type de point ? Quels sont les points du diagramme possédant cette propriété ?

2.2) Le domaine IV est séparé des autres domaines par une courbe.

2.2.1) Comment nomme-t-on la courbe séparant le domaine IV des autres domaines du diagramme ?

2.2.2) Quelle variation représente-t-elle ?

2.3) Le diagramme proposé fait intervenir un composé défini.

2.3.1) Donner brièvement une signification de ce terme.

2.3.2) Donner la composition du composé défini, sous une forme $(SiO_2)_x(Al_2O_3)_y$ **(On prendra x et y tels que x+y = 1).** Quelle est sa température de fusion ? Ce composé est appelé mullite.

2.4) Indiquer la nature des différentes phases rencontrées dans les domaines I,II,III, IV.

2.5) On porte, à 1900 °C, 768g d'un mélange de silice et d'alumine, de fraction molaire 0.4 en alumine. On le laisse ensuite refroidir jusqu'à 1550 °C.

2.5.1) Sous quelle forme physique le mélange se trouve-t-il à 1900 °C?

2.5.2) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique (indiquant les variations de la température en fonction du temps), pour cette expérience. Commenter brièvement les différentes étapes indiquées.

2.6) Donner les nombres de moles dans les phases liquide et solide, pour le mélange envisagé dans la question 2.5, lorsque celui-ci est placé à 1750 °C.

2.7) Les observations microstructurales de la phase solide, obtenue par refroidissement à 1550 °C du mélange défini en 2.5, montrent la présence de mullite, noyée dans un verre silico-alumineux.

2.7.1) Ce résultat était-il prévisible d'après le diagramme de phase ?

2.7.2) Que doit on prendre en considération pour interpréter les observations expérimentales ?

Données : Paramètres thermodynamiques :

composé :	$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$) à 298K	$S°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) à 298K	T_f (enK) sous 1 bar	L_f ($kJ.mol^{-1}$)	T_{vap} (ou subl.) (en K)
Zr(s)	0	39	213	20	4682
$ZrO_2(s)$	−1086	50.6	2950	87	
C(s)	0	5.7			3650 (subl)
CO(g)	−110	197.9			
$O_2(g)$	0	205.0			

T_f : température de fusion ; L_f : enthalpie molaire standard de fusion (supposée indépendante de T).

Masses molaires atomiques (en g.mol−1): Al : 27 ; Si : 28 ; O : 16

PARTIE B

STRUCTURES DE MATERIAUX CERAMIQUES

Cette partie est consacrée à l'étude de la structure de matériaux céramiques. Elle comprend trois exercices. Les deux premiers sont consacrés à la détermination de la composition d'un supraconducteur ; le troisième aborde l'étude de la structure du titanate de baryum.

Composition d'une céramique supraconductrice

Les céramiques supraconductrices de formule générale $YBa_2Cu_3O_x$ figurent parmi les plus étudiées. Ces solides contiennent des anions oxydes, et des cations $Y^{3+,}$ Ba^{2+}, ainsi que des ions Cu^{2+}et Cu^{3+}, en proportions variables.

1) Diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C

La figure 3 représente le diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces Cu(s), Cu_2O(s), CuO(s), Cu^{2+}(aq), Cu^{3+}(aq), Cu_2O_3(s). Le tracé a été effectué pour une concentration totale en espèces dissoutes de 1 $mol.L^{-1}$. Certaines données numériques nécessaires au tracé sont fournies en fin de partie.

1.1) Attribuer à chacune des espèces son domaine de prédominance ou d'existence (noté A, B, C, D, E et F).

1.2) Justifier, sur deux exemples bien choisis, le choix de l'emploi du terme « prédominance » ou « existence ».

1.3) Justifier les valeurs des pentes des segments séparant les domaines relatifs des espèces du cuivre(II) et du cuivre (III).

1.4) Écrire les équilibres entre les espèces dont les domaines sont séparés par des verticales.

1.5) Calculer la constante de l'équilibre correspondant à la verticale d'équation : pH = 4.

1.6) A partir des données fournies, déterminer le potentiel standard du couple Cu^{3+}/Cu^{+} à 25°C.

1.7) Tracer, **sur le diagramme fourni en annexe,** la droite représentant les variations du potentiel du couple O_2/H_2O en fonction du pH (la pression en O_2 sera prise égale à 1 bar).

1.8) Quelle réaction observe-t-on pour les ions Cu^{3+}, en solution aqueuse, à pH = 0 ?

1.9) Cette réaction n'est pas observée à froid. Comment interpréter ce phénomène ?

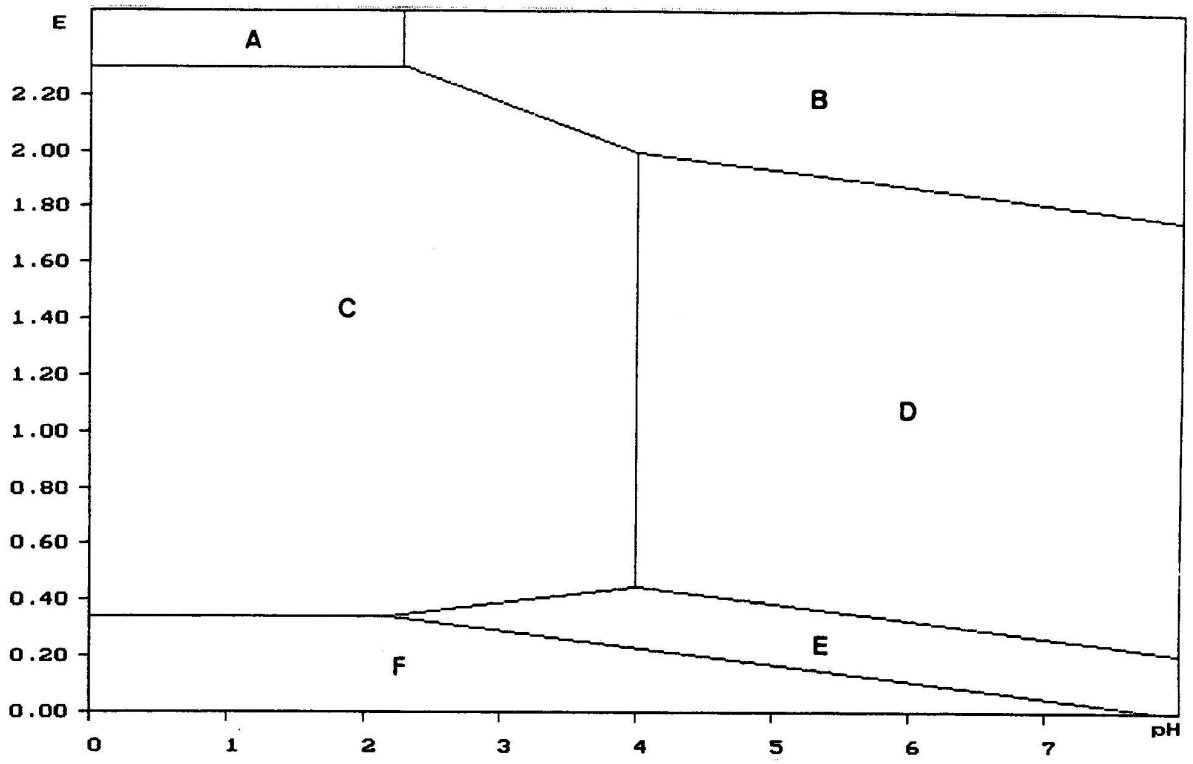


Figure 3
Diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C
(pH en abscisse, potentiel en V en ordonnée)

2. Détermination expérimentale de la composition du supraconducteur ;

La détermination expérimentale de la composition du supraconducteur peut s'effectuer en réalisant les deux expériences décrites ci-dessous :

Expérience 1 : 178 mg de solide sont dissous **à chaud** dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode. Il faut verser 26.7 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.03 $mol.L^{-1}$ pour doser le diiode formé.

Expérience 2 : 178 mg de solide sont dissous **à froid** dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux Cul et l'apparition de diiode. Il faut verser, cette fois, 35.6 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.03 $mol.L^{-1}$ pour doser le diiode formé.

2.1) Sous quel(s) degré(s) d'oxydation se trouve le cuivre après dissolution du solide dans l'acide chlorhydrique, dans chacune des deux expériences? Justifiez vos réponses en utilisant les résultats des questions 1.8 et 1.9.

2.2) Écrire la (les) réaction(s) se produisant lorsqu'on ajoute un excès d'iodure de potassium à la solution obtenue, dans chacune des expériences, en considérant que seul I_2 dissous est formé dans ces conditions.

2.3) Calculer les constantes d'équilibre des réactions précédentes.

2.4) Justifier l'emploi du thiosulfate de sodium pour le dosage du diiode. Comment observer l'équivalence d'un tel dosage ?

2.5) Écrire la réaction se produisant, au cours du dosage, entre le diiode et le thiosulfate.

2.6) Montrer que le mode opératoire utilisé permet de déterminer la composition du solide en ions Cu^{2+}et Cu^{3+}.

2.7) Déterminer la quantité totale d'ions cuivre contenue dans l'échantillon solide utilisé.

2.8) Déterminer les quantités d'ions Cu^{2+} et Cu^{3+} contenus dans l'échantillon solide utilisé.

2.9) Déterminer la valeur de x dans la formule du supraconducteur étudié $YBa_2Cu_3O_x$.

3. Structure du titanate de baryum

Le titanate de baryum est un solide ionique très utilisé dans l'industrie électronique, en raison de sa forte constante diélectrique, qui en fait le matériau de base de la fabrication des condensateurs. Sa structure cristalline, pour des températures supérieures à 120°C est la structure pérovskite, dont une maille cubique élémentaire peut être décrite de la façon suivante :

• les ions baryum Ba^{2+} occupent les sommets du cube.
• un ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube.
• les ions oxydes O^{2-} occupent les centres des faces du cube.

3.1) Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.

3.2) Les numéros atomiques du titane et du baryum sont respectivement 22 et 56.

3.2.1) Donner la configuration électronique de l'atome de titane

3.2.2) Indiquer la période et la colonne de la classification périodique où se trouve le baryum.

3.3) En utilisant la description de la structure :

3.3.1) Donner la formule du titanate de baryum.

3.3.2) Vérifier la neutralité électrique de la maille cubique décrite.

3.4) Dans la structure décrite :

3.4.1) Indiquer, pour les ions titane, le nombre d'ions oxydes qui sont ses plus proches voisins.

3.4.2) Même question pour les ions baryum.

3.5) Dans une structure pérovskite idéale, tous les cations sont en contact avec les anions qui les entourent.

3.5.1) Quelles relations devraient vérifier les rayons des différents ions si la structure du titanate de baryum était idéale ?

3.5.2) Les valeurs des rayons ioniques sont fournies dans les données numériques. La structure du titanate de baryum est-elle une perovskite parfaite ?

3.5.3) Quels sont, en réalité, les cations tangents aux anions ?

Données : Potentiels standard (à pH = 0) :

$E°(Cu^{3+}/Cu^{2+}) = 2.3$ V; $E°(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0.17$ V; $E°(Cu_2O_3(s)/CuO(s)) = 2.44$ V;
$E°(O_2/H_2O) = 1.23$V

$E°(I_2(\text{dissous})/I^- = 0.62$ V ; $E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0.09$ V
A25°C : $(RT/F)\ln x = 0{,}06 \log x$
Produit de solubilité de CuI(s) : $K_s = 10^{-12}$
Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$):
Y : 88.9 ; Ba : 137.3 ; Cu : 63.5 ; O : 16 ; Ti : 47.9.

Rayons ioniques : Ti^{4+}, r = 68 pm ; Ba^{2+}, r =135 pm ; O^{2-}, r = 140 pm (1 pm = 10^{-12} m)

PARTIE C

ETUDE DU COMPLEXE FE(II)-(1,10)PHENANTROLINE

La (1,10) phénantroline donne, avec les ions Fe^{2+}, un complexe d'une couleur rouge très intense, qui est utilisé comme indicateur d'oxydo-réduction. L'équation de la réaction de formation du complexe en solution aqueuse peut s'écrire :

$$Fe^{2+}(aq) + n\ phen \rightarrow Fe(phen)_n^{2+}(aq)$$

où le terme (aq) rappelle que les ions en solution aqueuse peuvent être complexés par des molécules d'eau qui, l'eau étant le solvant, ne figurent pas en tant que ligands dans leur notation.

La molécule de (l,10)-phénantroline est représentée par le symbole phen. On admettra qu'il

existe un seul complexe, c'est à dire une seule valeur pour n.

1. Détermination de la stœchiométrie du complexe par la méthode des variations continues

La méthode utilisée consiste à mesurer l'absorbance, à différentes longueurs d'onde, de mélanges ayant tous la même concentration totale $[Fe^{2+}]_0 + [phen]_0 = C_0$. Les crochets $[\ ]_0$ désignent les concentrations avant réaction. On notera X le rapport $[phen]_0/C_0$.

1.1) En utilisant la loi de Beer-Lambert, écrire l'expression de l'absorbance A de ces mélanges en fonction des concentrations à l'équilibre $[Fe^{2+}]$ et $[Fe(phen)_n^{2+}]$. On admettra que seuls les ions Fe^{2+} et le complexe absorbent aux longueurs d'onde considérées. On notera ε_1 et ε_2 les coefficients d'extinction molaire respectifs de ces deux espèces à la longueur d'onde λ, et l la longueur de la cuve. On rappelle que, lorsque plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée λ la loi de Beer-Lambert s'exprime de façon additive, en fonction des coefficients d'extinction molaire et des concentrations c_i des espèces absorbantes :

$$A = \sum \varepsilon_i(\lambda) \times l \times c_i$$

1.2) Soit X_s la valeur de X lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques. Exprimer X_s en fonction de n.

1.3) En supposant que la réaction de formation du complexe est quantitative, établir l'expression de $Y = A - A_0$ en fonction de X, où A_0 représente l'absorbance qu'aurait le mélange s'il n'y avait pas réaction. On distinguera deux cas : X inférieur à X_s et X supérieur à X_s. Quelle est l'expression de Y pour $X = X_s$?

1.4) Comment peut on obtenir la valeur de n à partir de la courbe Y = f(X) ?

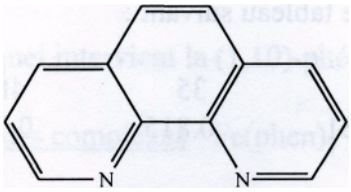
1.5) Les valeurs de Y ont été déterminées expérimentalement, à 500 nm, pour une concentration

X	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Y	0.20	0.46	0.72	0.98	1.20	1.46	1.73	1.44	0.72

Déterminer la valeur de n (on pourra utiliser le papier millimétré fourni, qui sera alors joint à la copie).

2. Géométrie et structure électronique des complexes $Fe(H_2O)_6^{2+}$ et $Fe(phen)_3^{2+}$.

On considère que, dans ces deux complexes, les sites de coordination sont disposés aux sommets d'un octaèdre régulier autour du cation métallique. On donne la formule de la (1,10)-phénantroline :



2.1) De combien de sites de coordination dispose une molécule de (1,10)-phénantroline ? Comment appelle-t-on cette catégorie de ligand ?

2.2) Représenter clairement la structure géométrique des deux complexes $Fe(H_2O)_6^{2+}$ et $Fe(phen)_3^{2+}$. On pourra utiliser la représentation simplifiée de la (l,10)-phénantroline : $N \cup N$

2.3) Ces complexes sont-ils chiraux ? Si oui, représenter les complexes énantiomères.

2.4) Indiquer, dans le cadre de la théorie du champ cristallin, et en l'expliquant sommairement, le diagramme énergétique des orbitales atomiques d d'un ion métallique dans un complexe octaédrique.

2.5) L'ion $Fe(H_2O)_6^{2+}$ est paramagnétique alors que l'ion $Fe(phen)_3^{2+}$ est diamagnétique. En déduire la distribution électronique des électrons d de ces ions sur les différentes orbitales du diagramme précédent. On rappelle que le numéro atomique du fer est 26.

3. Étude cinétique de la dissociation du complexe $Fe(phen)_3^{2+}$ en milieu acide.

3.1) Expliquer l'origine des propriétés acido-basiques de la (1,10)-phénantroline. Pourquoi un milieu acide favorise-t-il la dissociation du complexe ?

3.2) On considère une solution de complexe $Fe(phen)_3^{2+}$ de concentration 10^{-4} mol.L^{-1}. On y ajoute de l'acide chlorhydrique. À partir de quel pH la coloration du complexe ne sera-t-elle plus perceptible à l'équilibre ? La limite de détection sera prise égale à 10^{-6} mol.L^{-1}.

3.3) On suppose, dans cette question, que l'addition d'acide se fait instantanément, à la date t = 0. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe, établir l'expression de la variation de la concentration en complexe en fonction du temps. La constante de vitesse sera notée k.

3.4) Le suivi de la réaction est effectué par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance d'une solution de complexe à une longueur d'onde à laquelle seul le complexe absorbe. On considère une solution de concentrations 8×10^{-5} mol.L^{-1} en complexe, et 2 mol.L^{-1} en acide chlorhydrique à l'instant t = 0. On mesure l'absorbance A à différents instants, la température étant maintenue à 26°C.

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

t (min)	0	20	35	48	66	85
A	0.937	0.851	0.815	0.757	0.701	0.640

Vérifier que la réaction est bien d'ordre 1 et déterminer la valeur de k à 26°C (on pourra utiliser une méthode de régression ou bien le papier millimétré fourni, qui sera joint, dans ce cas, à la copie).

3.5) à des températures plus élevées, on peut utiliser la méthode des temps de demi-réaction. Donner la relation entre k et $t_{1/2}$ et déterminer l'énergie d'activation sachant que les mesures donnent la relation : $Ln(t_{1/2}) = -44.80 + 14900/T$ ($t_{1/2}$ étant exprimé en minutes et T en Kelvin).

4. Propriétés oxydo-réductrices du couple $Fe(phen)_3^{3+}$/ $Fe(phen)_3^{2+}$.

Les deux espèces du couple sont de couleurs très différentes : rouge intense pour $Fe(phen)_3^{2+,}$ et bleu pâle pour $Fe(phen)_3^{3+}$. Cette propriété est utilisée dans les dosages d'oxydo-réduction, où une solution de complexe ferreux, appelée ferroïne, joue le rôle d'indicateur de fin de réaction.

4.1) Déterminer le potentiel standard à 25°C du couple $Fe(phen)_3^{3+}$/ $Fe(phen)_3^{2+}$, à partir du potentiel standard du couple non complexé et des constantes de formation des complexes à cette même température. On admettra en réalité, dans ce qui suit, une valeur de 1.06 V, qui est la valeur du potentiel standard apparent de ce couple redox, dans les conditions habituelles d'utilisation de l'indicateur.

4.2) Le changement de couleur de l'indicateur se produit à un potentiel de 1.12 V. À quel rapport de concentrations $[Fe(phen)_3^{2+}] / [Fe(phen)_3^{3+}]$ correspond cette valeur ? Pourquoi le virage ne se fait-il pas pour un rapport de 1 ?

4.3) La ferroïne est très utilisée dans le dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}. On considère le dosage de 100 mL de solution acidifiée de $FeSO_4$ 10^{-2} mol.L^{-1} par une solution de $Ce(SO_4)_2$ de concentration 10^{-1} mol.L^{-1}.

Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage et déterminer le volume équivalent V_e.

4.4) Tracer l'allure de la courbe de variation du potentiel de la solution en fonction du volume de solution de sulfate cérique ajouté. Calculer la valeur du potentiel pour les volumes $0.5V_e$, V_e et $1.5V_e$.

4.5) Utiliser ce qui précède pour justifier l'emploi de la ferroïne comme indicateur coloré dans ce dosage.

4.6) Quel serait le matériel nécessaire pour réaliser le suivi potentiométrique de ce dosage ?

Données :

pKa du couple acide-base dans lequel intervient la (1,10)-phénantroline : 5

Constantes globales de formation des complexes : $Fe(phen)_3^{2+}$ $\beta = 2\times l0^{20}$; $Fe(phen)_3^{3+}$ $\beta = 10^{14}$

Potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : 0.77 V à 25°C

Potentiels standards apparents, dans les conditions expérimentales du dosage de la question

4.3 :

Fe^{3+}/Fe^{2+} : 0.68 V ; Ce^{4+}/Ce^{3+} : 1.43 V

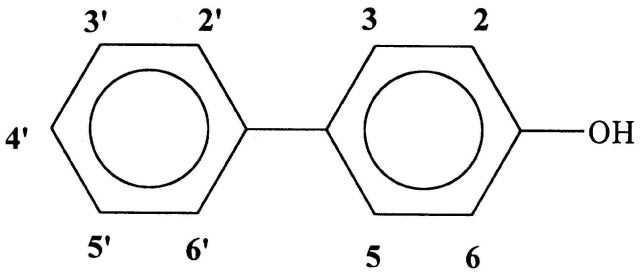
$R = 8.31 J.K^{-1}.mol^{-1}$

PARTIE D

SYNTHESES DE MOLECULES DERIVEES DU DIPHENYLE

Certaines molécules dérivées du diphényle sont utilisées dans la fabrication de cristaux liquides. On étudie dans ce problème la synthèse de deux de ces composés, notés **E** et **I**.

1) On considère la molécule de paraphényl-phénol **A**, représentée ci-dessous :



Une mole de A est traitée par une mole d'hydroxyde de sodium réduit en poudre, en suspension dans la propanone, qui est utilisée comme solvant, puis par un léger excès de 1-bromopentane. On obtient un produit B de formule brute $C_{17}H_{20}O$.

1.1) Écrire les équations des réactions mises en jeu (on rappelle que les dérivés du phénol ont un pK_a de l'ordre de 10).

1.2) Donner le schéma réactionnel correspondant à la deuxième réaction. Quel mécanisme peut-on proposer ?

2) On fait ensuite réagir le composé B avec le dibrome, en présence de $FeBr_3$. On constate la formation très majoritaire d'un produit de monosubstitution C,, dans lequel l'atome de brome est placé en position 4'.

2.1) Écrire la réaction de formation de C_1 Donner son mécanisme. Quel est le rôle joué par $FeBr_3$?

2.2) En comparant la stabilité des intermédiaires réactionnels, justifier la formation très majoritaire d'un produit de substitution en position 4', par rapport à la formation d'un produit de substitution en position 3'.

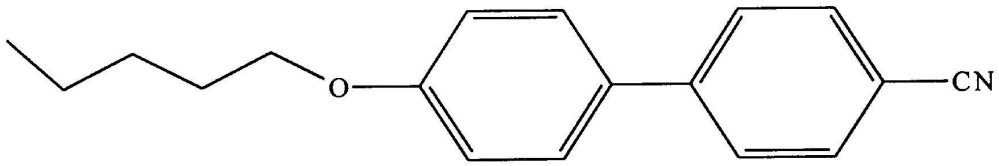
2.3) Donner les formules des deux autres produits de substitution, C_2 et C_3, pouvant se former. (On s'appuiera, pour justifier leur formation, sur le résultat de la question 2.2). Pourquoi sont-ils minoritaires par rapport à C_1 ?

3) Le composé C_1, réagit ensuite avec du magnésium dans l'éther anhydre. La solution obtenue est ensuite versée sur de la carboglace. Après hydrolyse en milieu acide, on isole le composé D, de formule brute $C_{18}H_{20}O_3$.

3.1) Donner la formule de D. Indiquer le schéma réactionnel de la réaction mise enjeu lorsque Ton verse la solution magnésienne sur la carboglace.

3.2) Pourquoi effectue-t-on une hydrolyse acide ?

4) Indiquer comment passer du produit D au composé E, en un nombre d'étapes raisonnable.



E

5) La molécule E présente un moment dipolaire élevé. Justifier cette observation. On précisera le sens du moment dipolaire.

6) Le composé B, formé en 1, est soumis à l'action du chlorure de butanoyle, en présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$. Il se forme majoritairement un composé F. Donner sa formule.

7) F est ensuite traité par le tétrahydruroborate de sodium, en solution dans l'éthanol. On obtient un composé G.

7.1) Donner la formule de G. Montrer que cette molécule présente des stéréoisomères. Quelle est la relation existant entre ces stéréoisomères ?

7.2) Le produit obtenu ne possède pas d'activité optique notable. Interpréter.

7.3) On aurait pu obtenir G en utilisant un autre réactif. Donner sa formule, ainsi que ses conditions d'utilisation.

8) G est déshydraté en milieu acide pour donner deux stéréoisomères H_1, et H_2. Ceux-ci sont finalement soumis à une hydrogénation catalytique pour former le composé I.

8.1) Donner les formules de H, et H2. Quelle est la relation d'isomérie existant entre ces deux composés ?

8.2) Proposer un mécanisme de formation de H, et H2. Pourquoi cette réaction est-elle-facilitée ?

8.3) Proposer des catalyseurs d'hydrogénation possibles.

8.4) Donner la formule de I.

ANNEXE
A joindre à votre copie

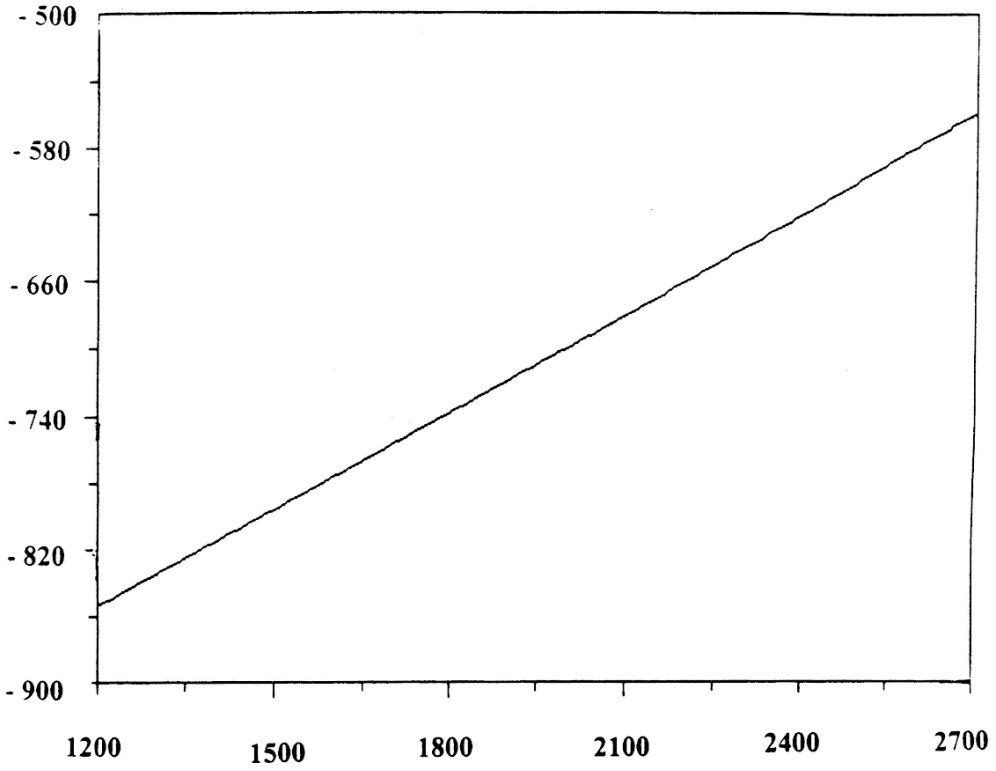


Diagramme d'Ellingham du zirconium

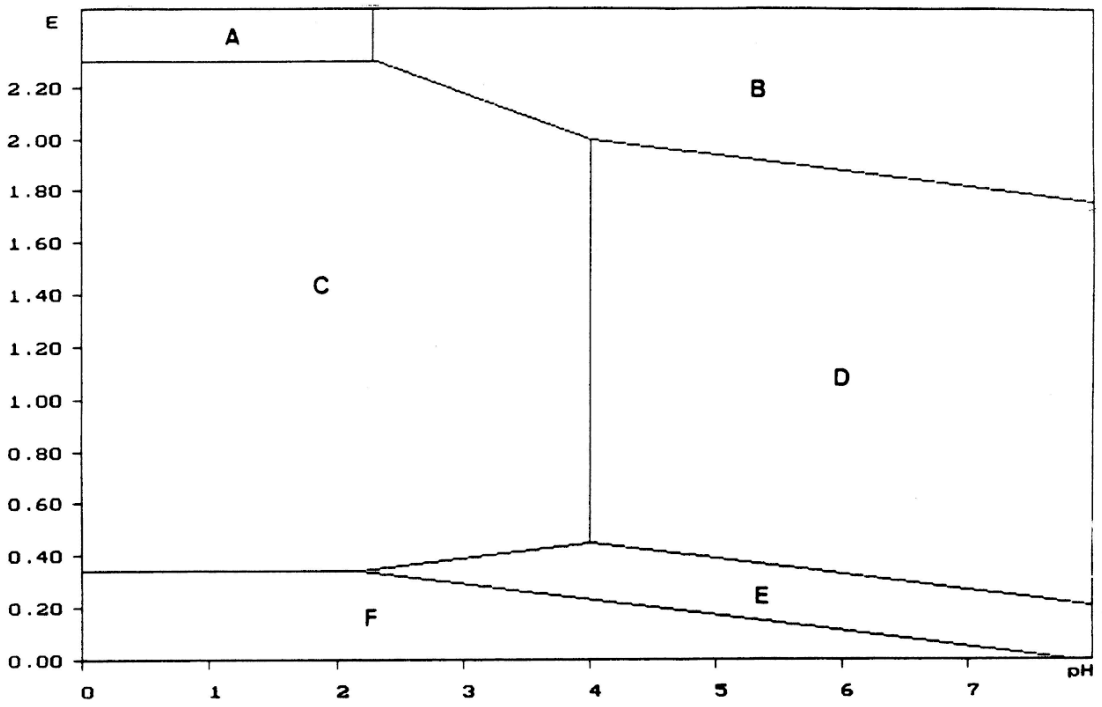


Diagramme potentiel-pH du cuivre