

SESSION 2004

Concours : EXTERNE
Section : Physique - Chimie

ÉPREUVE N°2

Composition de chimie avec applications

(Coefficient : 2,5 - Durée : 4 heures)

*Matériel autorisé : calculatrice
 papier millimétré.*

Le barème indiqué correspond à une notation sur 100 points qui sera ramenée à 20 points après correction.

Pour chacune des sections, les candidats sont invités à respecter l'ordre des questions avec leur numérotation exacte. En cas de non réponse, ils devront laisser un espace après le numéro de la question pour indiquer clairement que celle-ci n'a pas été traitée.

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Les correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie ainsi que de l'usage correct des chiffres significatifs dans l'expression des résultats numériques.

DONNÉES

Elément	oxygène O	Soufre S	Chlore Cl	Iode I
Numéro atomique Z	8	16	17	53

$$T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

	SO ₂ (g)	Cl ₂ (g)	SO ₂ Cl ₂ (g)
$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	- 296,8	0	- 354,8
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	248,2	223,1	311,1
$T_{\text{ébullition}}$ (°C) à P = 1, 00 bar	- 10	- 34	69

Constante d'acidité du couple HClO(aq) / ClO⁻(aq) : $pK_A = 7,5$

Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 à 298 K :

Couple rédox	H ⁺ (aq)/H ₂ (g)	O ₂ (g)/ H ₂ O(l)	Na ⁺ (aq)/ Na(s)	Cl ₂ (aq)/ Cl ⁻ (aq)	HClO(aq)/Cl ₂ (aq)
E° (V)	0	1,23	-2,71	1,39	1,60

$$F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1} \quad \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$$

À 25 °C, pour l'électrode au calomel saturé : $E(E.C.S.) = 0,24 \text{ V}$

Masses molaires :

$$\text{Na} : 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Cl} : 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

Densité du sérum physiologique $d = 1,0$

Masse volumique de l'eau : $\mu(\text{eau}) = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$

Ce sujet est constitué de deux grandes parties indépendantes ; il est vivement conseillé aux candidats des les aborder toutes deux.
Dans chacune de ces parties, de nombreuses sections et questions sont indépendantes.

PREMIÈRE PARTIE : CHIMIE GÉNÉRALE (67 points)

AUTOUR DE L'ÉLÉMENT CHLORE

1- Structures de l'atome, du corps simple et de quelques composés chlorés

Le dichlore Cl_2 a été synthétisé pour la première fois par le chimiste suédois C.W. Scheele en 1774. Ce dernier le prit pour un corps composé et l'appela « air acide marin déphlogistiqué ». En 1810, le chimiste anglais Sir H. Davy identifia ce gaz comme un corps simple et l'appela « chlore » en raison de sa couleur vert-jaune (du grec *chloros* vert). Le gaz dichlore est fortement toxique et très irritant pour les poumons.

1.1 Quelques définitions

- 1.1.1 Quelle grandeur caractérise un élément chimique ? Que représente-t-elle ?
- 1.1.2 Où est situé l'élément chlore dans la classification périodique ?
À quelle famille appartient-il ?
Citer deux autres éléments de cette famille.
- 1.1.3 Définir un corps simple puis un corps composé.

1.2 L'atome

- 1.2.1 Le chlore naturel existe sous deux formes isotopiques le chlore 35, de masse molaire atomique $M_1 = 34,969 \text{ g.mol}^{-1}$, et le chlore 37, de masse molaire atomique $M_2 = 36,966 \text{ g.mol}^{-1}$. La masse molaire atomique du chlore naturel vaut $M = 35,453 \text{ g.mol}^{-1}$. En déduire l'abondance relative de ces deux isotopes.
- 1.2.2
 - 1.2.2.1 Établir la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental après avoir rappelé les règles qui doivent être utilisées pour cela.
 - 1.2.2.2 Quels nombres d'oxydation peut-on prévoir pour le chlore ?

1.3 La molécule de dichlore Cl_2

- 1.3.1 Les orbitales moléculaires de la molécule de dichlore résultent de l'interaction des orbitales atomiques de valence des deux atomes de chlore mis en jeu. L'axe passant par les deux noyaux de chlore est l'axe $z'z$.
Quelles sont les orbitales de valence d'un atome de chlore ?
- 1.3.2 Les diagrammes d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires mettant en jeu des éléments de la troisième période sont corrélés. Leur allure est donnée sur l'annexe N°1 qui sera rendue avec la copie.
 - 1.3.2.1 Que signifie le terme corrélé ?
 - 1.3.2.2 Déterminer la configuration électronique de valence de la molécule de dichlore Cl_2 et de l'ion Cl_2^+ dans leur état fondamental.

- 1.3.2.3 Comparer l'indice de liaison de ces deux édifices. Dans lequel de ces deux édifices la distance internucléaire d'équilibre est-elle la plus courte ?
- 1.3.2.4 Quelles sont les orbitales frontières de la molécule de dichlore ?
- 1.3.3 Dans les conditions habituelles de température et de pression, le dichlore est un gaz jaunâtre. Cette couleur est due à l'absorption de certaines radiations de la lumière.
- Quelle est la couleur de ces radiations ? Donner un ordre de grandeur de leur longueur d'onde dans le vide.

1.4 Étude de quelques composés contenant l'élément chlore

- 1.4.1 Établir la représentation de Lewis des espèces polyatomiques suivantes dont l'atome central est représenté en gras et dont la formule est écrite de façon à traduire l'enchaînement:
- 1.4.1.1 le chlorure de thionyle OSCl_2 (a) ;
- 1.4.1.2 le chlorure de sulfuryle O_2SCl_2 (b) ;
- 1.4.1.3 le trichlorure d'iode ICl_3 (c).
- 1.4.2 Déterminer, à l'aide de la méthode VSEPR, la géométrie des édifices (a) et (b) au niveau de l'atome de soufre central et celle de l'édifice (c).
- 1.4.3 Dans l'édifice (c), peut-on remplacer l'atome d'iode par un atome de fluor ? Justifier la réponse.
- 1.4.4
- 1.4.4.1 Écrire les formules mésomères les plus contributives de l'ion chlorite ClO_2^- et de l'ion chlorate ClO_3^- . Dans les formules de ces ions, l'atome central est représenté en gras.
- 1.4.4.2 Pourquoi les distances chlore – oxygène sont-elles identiques dans l'ion chlorite ? Cette distance sera notée d_1 .
Pourquoi les distances chlore – oxygène sont-elles identiques dans l'ion chlorate ? Cette distance sera notée d_2 .
- 1.4.4.3 Comparer les longueurs des liaisons chlore – oxygène d_1 et d_2 . Justifier.

2- Étude d'un agent chlorant : le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2

La chloration est une réaction importante en chimie organique. En effet, les molécules chlorées sont des intermédiaires de synthèse intéressants. Elles ont également de nombreuses applications dans des domaines variés : agrochimie, industrie pharmaceutique, industrie des colorants...

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un des agents chlorants qui peuvent être utilisés. C'est un agent chlorant assez doux et sélectif.

2.1 Étude thermodynamique de la synthèse du chlorure de sulfuryle :

L'équation de la synthèse s'écrit : $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{g})$

2.1.1 Déterminer :

2.1.1.1 l'enthalpie standard de la réaction

2.1.1.2 l'entropie standard de la réaction. Interpréter le signe de cette grandeur.

2.1.1.3 l'enthalpie libre standard de la réaction dans le cadre de l'hypothèse d'Ellingham pour :

$$\alpha/ \quad \theta_1 = 102 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\beta/ \quad \theta_2 = 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

2.1.2

2.1.2.1 Vérifier que les constantes d'équilibre pour les températures θ_1 et θ_2 valent respectivement : $K_1 = 5,1 \cdot 10^{-1}$ et $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-3}$

2.1.2.2 Quel sera l'effet d'une baisse isobare de la température sur l'équilibre ? Justifier votre réponse.

2.1.2.3 Même question pour une baisse isotherme de la pression.

2.1.3 Industriellement, la réaction est réalisée à $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en présence de catalyseurs métalliques.

2.1.3.1 Dans ce cas, on parle de catalyse hétérogène. Définir ce terme.
Citer les grandes étapes qui se déroulent lors d'une catalyse hétérogène.

2.1.3.2 Quelles raisons peuvent justifier le choix de la température ?

2.1.4 Dans une enceinte, à $\theta_1 = 102 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sous une pression constante et égale à 3,00 bar, on introduit 0,10 mol de dichlore Cl_2 , 0,40 mol de dioxyde de soufre SO_2 , et 0,15 mol de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 .

Dans quel sens évolue le système ? Justifier.

2.1.5 On introduit dans une enceinte, initialement vide, 1,00 mol de chlorure de sulfuryle gazeux pur, à pression et à température constantes.

2.1.5.1 Déterminer la variance du système à l'équilibre. Interpréter le résultat.

2.1.5.2 Déterminer le coefficient de dissociation du chlorure de sulfuryle dans le cas où :

$$\alpha/ \quad P = 1,00 \text{ bar et } \theta_1 = 102 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\beta/ \quad P = 1,00 \text{ bar et } \theta_2 = 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

2.2 Étude cinétique de la décomposition du chlorure de sulfuryle

À la température de $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$, on peut considérer que la dissociation du chlorure de sulfuryle en dichlore et dioxyde de soufre est totale. L'équation de la réaction correspondante s'écrit :



Les constituants, tous gazeux, se comportent comme des gaz parfaits.

2.2.1 On introduit du chlorure de sulfuryle dans un récipient indéformable vidé au préalable. L'ensemble est porté à 270°C et on mesure l'évolution au cours du temps de la pression totale P en fonction du temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t / min	0	50	100	150	200	250
P / bar	0,4079	0,4399	0,4678	0,4945	0,5198	0,5425

- 2.2.1.1 Déterminer la valeur de la pression finale.
- 2.2.1.2 Montrer que la pression partielle du chlorure de sulfuryle noté A, $P(A)$, peut s'exprimer en fonction de la pression totale P à l'instant t et de la pression initiale P_0 selon la relation :

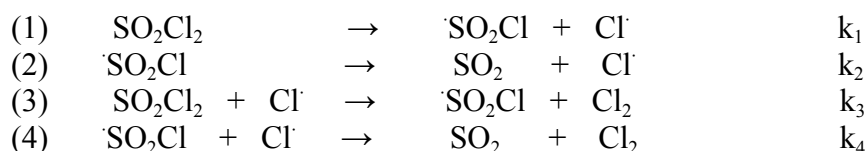
$$P(A) = 2 P_0 - P$$

- 2.2.1.3 Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec une cinétique d'ordre 1.
- 2.2.1.4 En déduire la constante de vitesse à 270 °C.

- 2.2.2 La constante de vitesse varie avec la température.
Ainsi, à $\theta_1 = 297$ °C, on a mesuré $k_1 = 0,0177 \text{ min}^{-1}$ et à $\theta_2 = 337$ °C, on a mesuré $k_2 = 0,323 \text{ min}^{-1}$.

- 2.2.2.1 Déterminer le temps de demi réaction lorsque la réaction est étudiée à la température θ_1 .
- 2.2.2.2 Déduire des deux mesures ci-dessus l'énergie d'activation de la réaction.

- 2.2.3 Le mécanisme proposé, pour la réaction considérée, est donné ci-après :



- 2.2.3.1 Quelle est la nature des intermédiaires réactionnels ?
- 2.2.3.2 Quel est le type du mécanisme proposé ? Justifier la réponse.
- 2.2.3.3 Reconnaître la nature des différents actes élémentaires qui interviennent dans ce mécanisme.
- 2.2.3.4 Dans quelles conditions l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) peut-elle être appliquée à des intermédiaires réactionnels ?
- 2.2.3.5 L'AEQS peut effectivement être utilisée dans ce cas. Montrer que la vitesse de la réaction est alors définie sans ambiguïté et établir son expression. Est-elle en accord avec les résultats expérimentaux ?
- 2.2.3.6 Établir une expression approchée de la constante de vitesse en considérant que les étapes (2) et (3) sont beaucoup plus faciles que les étapes (1) et (4). En déduire une expression de l'énergie d'activation en fonction des énergies potentielles d'activation E_{pai} des différents actes élémentaires.

3- Le chlore en solution aqueuse

L'ion chlorure est indispensable à la vie. Dans le sang, sa concentration doit être voisine de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; dans les sucs gastriques, elle est de l'ordre de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$. Mais l'élément chlore peut être présent en solution aqueuse sous d'autres formes. C'est le cas des oxoanions du chlore comme l'ion hypochlorite présent avec les ions chlorure dans l'eau de Javel.

3.1 Diagramme potentiel – pH de l'élément chlore

Le diagramme potentiel – pH de l'élément chlore, à 25 °C, est donné en annexe N°2 (**que l'on rendra avec la copie**) pour les espèces suivantes en solution :

$\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$.

La convention adoptée pour ce tracé est la suivante : sur la frontière entre deux espèces, les concentrations des deux espèces en solution sont, chacune, égales à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1.1

3.1.1.1 Compléter le diagramme donné en annexe N°2 en indiquant les domaines de prédominance des espèces considérées.

3.1.1.2 Déterminer l'abscisse de la frontière entre les deux espèces $\text{HClO}(\text{aq})$ et $\text{ClO}^-(\text{aq})$.

3.1.1.3 Déterminer l'expression du potentiel d'oxydoréduction à la frontière correspondant au couple : $\text{Cl}_2(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$.

3.1.1.4 Déterminer le coefficient directeur de l'équation de la frontière entre $\text{Cl}_2(\text{aq})$ et $\text{HClO}(\text{aq})$.

3.1.1.5 Élaborer et reporter sur l'annexe N°2 le diagramme potentiel – pH de l'eau en prenant les pressions partielles du dioxygène et du dihydrogène égales à $P_0 = 1,00 \text{ bar}$.

3.1.2 L'élément chlore est utilisé pour désinfecter l'eau des piscines. Une des méthodes actuelles pour réaliser cette opération est de procéder à l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Les électrodes sont en titane ; les compartiments anodique et cathodique ne sont pas séparés.

3.1.2.1 Écrire les équations des réactions électrochimiques qui peuvent se produire à chacune des électrodes lors de l'électrolyse, en précisant le nom des électrodes.

3.1.2.2 En réalité, on observe un dégagement de dichlore gazeux sur l'une des électrodes et de dihydrogène sur l'autre. Proposer une explication.

3.1.2.3 Une réaction va se produire en solution aqueuse entre certains des produits de l'électrolyse.

Nommer cette réaction et écrire son équation sachant que le pH des eaux de piscine doit être compris entre 7,0 et 7,4.

Quelle est l'espèce chlorée responsable de la désinfection de l'eau de la piscine ?

3.1.2.4 Une piscine a pour volume 63 m^3 . La concentration massique initiale en chlorure de sodium NaCl est $c_0 = 3,1 \text{ g.L}^{-1}$.

L'intensité moyenne du courant qui traverse l'électrolyseur est égale à $I = 11 \text{ A}$.

α / Calculer, après une année de fonctionnement à raison de 8 heures par jour, la quantité d'ions chlorure consommée par électrolyse.

β / Si on ne tenait compte que de la consommation des ions chlorure par l'électrolyse, quelle serait la nouvelle concentration massique en chlorure de sodium de l'eau au bout d'un an ?

γ / Sur le boîtier de la cellule d'électrolyse, on peut lire la recommandation suivante : « Ne pas ouvrir en fonctionnement. Risque d'explosion. ». Justifier cette recommandation.

3.2 Dosages des ions chlorure

- 3.2.1 On veut vérifier la teneur en ions chlorure d'un sérum physiologique. Pour cela, on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ à un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'une **solution S préparée en diluant cinq fois le sérum** étudié et on suit l'évolution correspondante de la différence de potentiel E entre une électrode d'argent et une électrode au calomel saturé (notée E.C.S.). Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

V / mL	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	13,5	14,0	14,3	14,6
E / mV	85	92	98,5	104	108	113	119	127	135	141	151	162	176

V / mL	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	19,0	20,0	21	22
E / mV	200	319	375	401	415	423	431	438	445	446	448

Ces résultats permettent de tracer, à l'aide d'un logiciel de traitement de données, les graphes $E = f(V)$ et $dE/dV = Y = g(V)$ représentés sur le DOCUMENT N°1.

- 3.2.1.1 Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction de l'E.C.S.. Pourquoi est-il constant à température constante ?
- 3.2.1.2 Quelle précaution faut-il prendre avec l'électrode au calomel lorsqu'on réalise un tel dosage ?
- 3.2.1.3 Déterminer la concentration molaire volumique des ions chlorure dans la solution S puis dans le sérum.
Comparer à l'indication portée sur l'étiquette du sérum : 0,9 % en masse de chlorure de sodium.
- 3.2.1.4 Déterminer la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent en utilisant les valeurs de la différence de potentiel à $V = 10,0 \text{ mL}$ et à $V = 20,0 \text{ mL}$.
- 3.2.1.5 Déterminer la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$.
- 3.2.2 Le dosage précédent peut également être suivi par conductimétrie.
- 3.2.2.1 Faire un schéma clair d'une cellule de conductimétrie. Quelle est la grandeur qui est alors effectivement mesurée ?
- 3.2.2.2 En quoi consiste l'étalonnage d'un conductimètre ? Est-il utile d'étalonner un conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?
- 3.2.2.3 Quelles sont les conditions nécessaires pour obtenir des portions de droites lors d'un dosage conductimétrique ?

3.2.2.4 Les conductivités molaires ioniques limites de quelques ions sont indiquées ci-dessous :

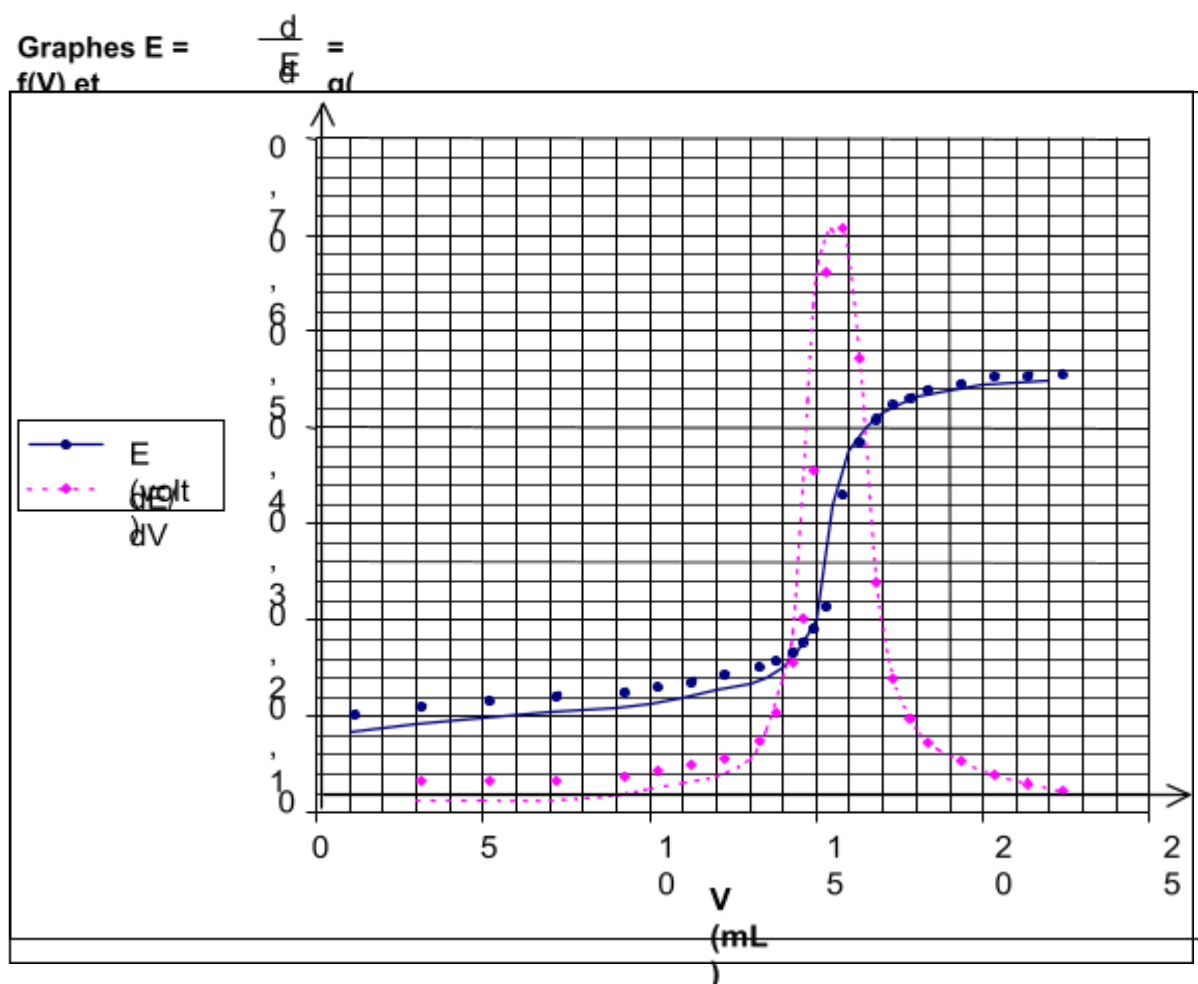
Ion	Na ⁺	Cl ⁻	Ag ⁺	NO ₃ ⁻
$\lambda^\circ / \text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$	5,01	7,63	6,19	7,14

Indiquer l'allure de la courbe donnant les variations du produit :

«conductivité . Volume_{solution}»

Pour justifier le tracé ainsi réalisé, donner l'expression et la valeur des pentes des portions de droites obtenues.

DOCUMENT N°1



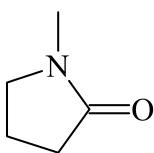
SECONDE PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE (33 points)

Les différentes parties de ce problème sont indépendantes.

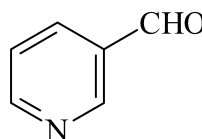
1.1 A- UNE SYNTHÈSE DE LA NICOTINE

La nicotine est le principal alcaloïde du tabac. C'est un violent excitant du système neurovégétatif (système nerveux réglant la vie végétative et notamment les centres réflexes) aux effets d'accoutumance bien connus.

La synthèse de la nicotine peut être réalisée à partir de la N-méthylpyrrolidinone **A** et de la 3-formylpyridine **B** (formules ci-après).



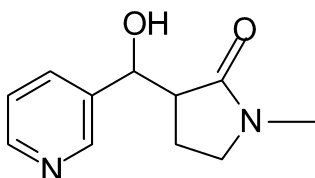
A N-méthylpyrrolidinone



B 3-formylpyridine

- 1) La N-méthylpyrrolidinone présente un caractère légèrement acide. Justifier.
- 2) La 3-formylpyridine présente un noyau aromatique. Justifier.

En présence d'éthanolate de sodium, ces deux composés réagissent mole à mole pour donner après hydrolyse acide le composé **C** suivant :



- 3) Donner la formule de l'éthanolate de sodium. Quel est son rôle ?
- 4) Quel nom porte cette suite réactionnelle ?
- 5) Proposer un mécanisme pour cette suite réactionnelle.
- 6) D'un point de vue protocolaire, est-il préférable de mélanger **A** avec l'éthanolate puis d'ajouter goutte à goutte le composé **B** ou de mélanger **B** avec l'éthanolate puis d'ajouter goutte à goutte le composé **A** ? Justifier.

Le composé **C** réagit ensuite avec le dioxyde de manganèse. On obtient **D** de formule brute $C_{11}H_{12}N_2O_2$. La réaction est aisément suivie en spectroscopie infra-rouge.

- 7) Comment peut-on qualifier la réaction que l'on vient de réaliser ?
- 8) Représenter la formule semi-développée du produit **D** obtenu.
- 9) Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- 10) Expliquer le choix de la spectroscopie infra-rouge pour le suivi de cette réaction.

On réalise l'hydrolyse acide du composé **D** en présence d'acide chlorhydrique concentré et on obtient après recristallisation un composé **E** de formule brute $C_{11}H_{16}N_2O_3Cl_2$ (qui est en fait un sel : $C_{11}H_{16}N_2O_3^{2+}, 2Cl^-$).

11) Représenter la formule semi-développée du produit **E** obtenu.

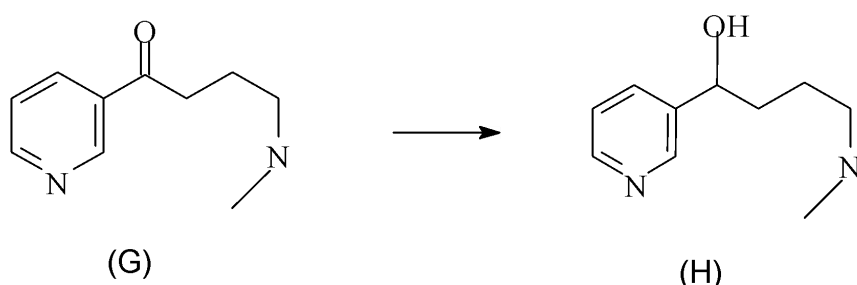
12) Proposer un mécanisme pour cette réaction.

La décarboxylation de **E** conduit à **F** de formule brute $C_{10}H_{16}N_2OCl_2$.

13) Représenter la formule semi-développée du produit **F** obtenu.

14) Proposer un mécanisme pour cette réaction.

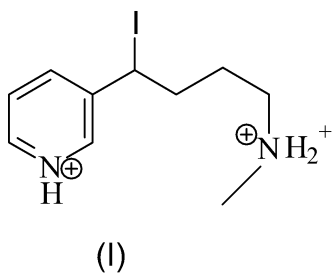
Les étapes qui suivent sont indiquées ci-après :



15) Comment passer simplement de **F** à **G** ?

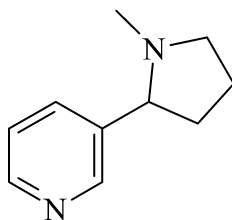
16) Comment passer simplement de **G** à **H** ?

Le chauffage de **H** pendant quelques heures en présence d'acide iodhydrique donne le composé monoiodé **I** dessiné ci-après.



17) Proposer un mécanisme pour cette réaction et justifier le choix de ce mécanisme.

Le chauffage de **I** en présence de carbonate de sodium conduit finalement à la nicotine :



- 18) Montrer que la nicotine présente plusieurs stéréoisomères. Quelle est leur relation ?
- 19) Proposer un mécanisme pour la réaction qui permet de passer de **I** à la nicotine. Justifier le choix de ce mécanisme.
- 20) Que peut-on dire de la stéréochimie du(des) produit(s) obtenu(s) par cette synthèse ? Justifier.

1.2

1.3 B- LE LIMONÈNE

Le limonène **L** est un hydrocarbure de formule brute $C_{10}H_{16}$ qui ne présente pas de triple liaison CC ; il peut être extrait du citron ou de l'orange.

1) Extraction :

On découpe en petits morceaux les peaux de deux oranges que l'on place dans un ballon à cols rodés de 250 mL. On réalise alors un montage d'entraînement à la vapeur d'eau. Dans un premier temps, les vapeurs et le distillat recondensé sont troubles voire opaques puis dans un deuxième temps les vapeurs obtenues deviennent claires, voire transparentes : ceci marque la fin de l'extraction. Le limonène est ensuite extrait avec du cyclohexane (le cyclohexane et le limonène forment un mélange liquide homogène). Le cyclohexane est ensuite éliminé au moyen d'un évaporateur rotatif.

- 1.1) Dessiner le montage utilisé pour l'entraînement à vapeur.
- 1.2) Interpréter ce qui se passe dans chacun des deux temps de l'entraînement à la vapeur.
- 1.3) Expliquer le principe de cette extraction et en déduire son intérêt.
- 1.4) Quelle pièce de verrerie doit être principalement utilisée pour l'extraction postérieure à l'entraînement à la vapeur et avant passage à l'évaporateur rotatif ?
- 1.5) Quel est l'intérêt d'utiliser un évaporateur rotatif (par rapport à une distillation sous pression atmosphérique) ?

2) Détermination de la structure du limonène :

Le limonène **L** fixe deux molécules de dibrome. Son hydrogénation complète sur nickel de Raney donne le 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane ((CH₃)₂CH- est le groupe isopropyle). La monohydrogénation du limonène sur nickel de Sabatier donne le 4-isopropyl-1-méthylcyclohexène. On indique ici que le nickel de Sabatier obtenu par réduction de NiO est moins réactif que le nickel de Raney ; seules les doubles liaisons peu encombrées sont hydrogénées en présence de nickel de Sabatier.

2.1) Réaction avec le dibrome

- 2.1.1) Quelle est la fonction mise en évidence par ce test caractéristique ?
- 2.1.2) Donner le mécanisme de cette réaction sur un exemple de molécule simple et préciser les caractéristiques stéréochimiques de cette réaction.
- 2.1.3) Combien d'insaturations comporte le limonène ? Quelle information concernant la structure du limonène obtient-on en considérant que deux équivalents de dibrome réagissent ? Que peut-on en conclure ?

2.2) Hydrogénations :

- 2.2.1) Quel est le réactif de la réaction et quelles sont les caractéristiques stéréochimiques de cette réaction ?
- 2.2.2) Quel rôle joue le nickel dans ces réactions d'hydrogénation ?
- 2.2.3) Donner la formule topologique du 4-isopropyl-1-méthylcyclohexène.
- 2.2.4) Si on ne tient pas compte de la différence de sélectivité entre nickel de Raney et nickel de Sabatier, quelles sont les formules possibles a priori pour le limonène ?
- 2.2.5) En tenant compte de cette différence de réactivité et sachant que le limonène n'est pas conjugué, donner sa formule topologique.
- 2.2.6) Combien la molécule de limonène possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Justifier. Quelle est leur relation ? Représenter l'un d'eux en précisant sa stéréochimie.

3) Quelques réactions du limonène :

- 3.1) En présence d'acide sulfurique, le limonène fixe deux molécules d'eau. Justifier l'obtention d'un composé unique largement majoritaire.
- 3.2) Quel(s) produit(s) fournit l'ozonolyse réductrice du limonène ? Même question pour une ozonolyse non réductrice. Nommer dans chacun des cas les produits obtenus.
- 3.3) Dans certaines conditions, l'hydroboration du limonène suivie d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu aqueux basique conduit à un unique composé de formule brute C₁₀H₁₈O. Dessiner le produit obtenu et proposer une explication de la sélectivité observée.

Épreuve : physique

Concours : Capesa de physique chimie

Nom :

Centre :

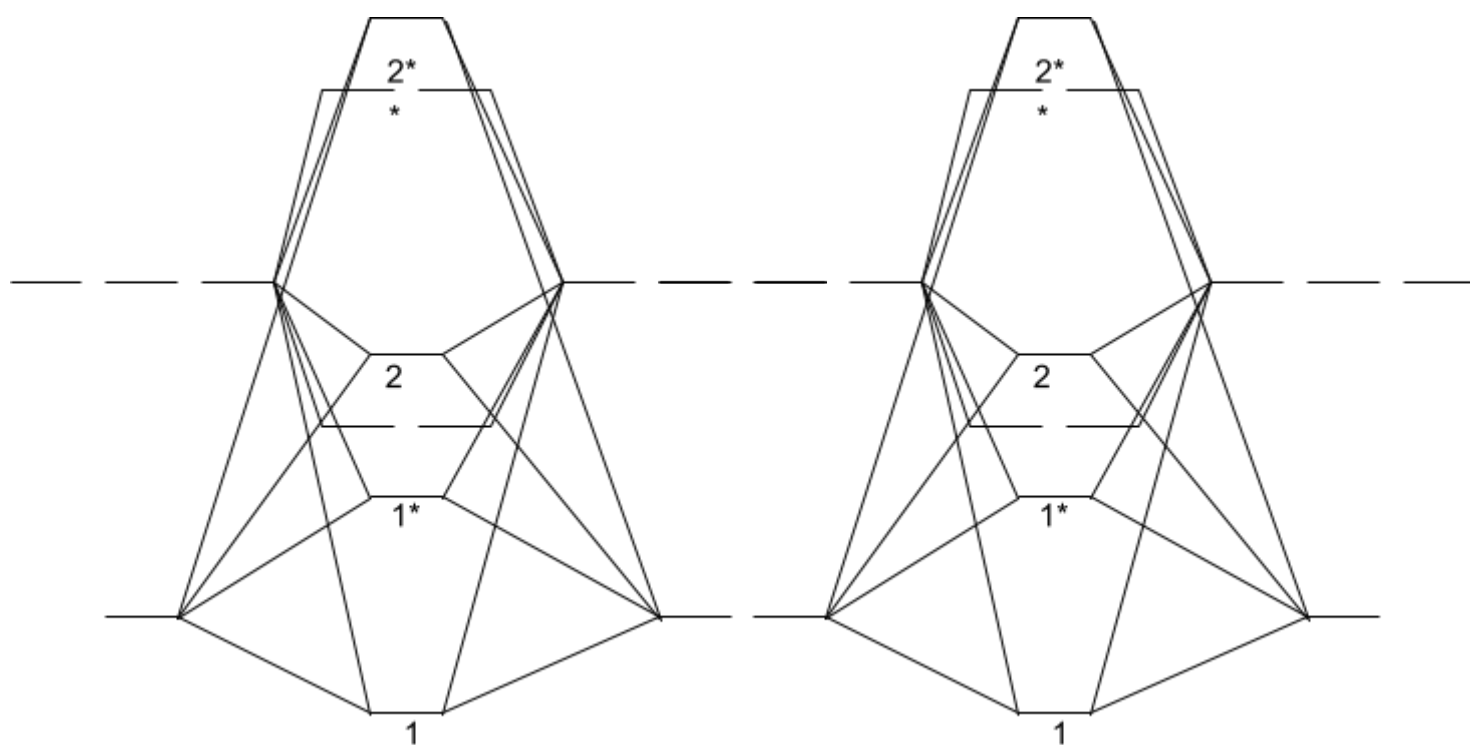
Prénom :

Date :

Adresse :

Ministère de
l'Agriculture
BECD

Diagramme corrélié d'orbitales moléculaires



Épreuve : physique

Concours : Capesa de physique chimie

Nom :

Centre :

Prénom :

Date :

Adresse :

Ministère de
l'Agriculture
BECD

Diagramme E-pH relatif à l'élément chlore

