

Vous pouvez m'envoyer vos remarques et corrections éventuelles par mël :

michelle.tribet@laposte.net

Ce problème comporte deux parties :

- **Partie 1** : chimie générale (diagramme binaire, détermination de la dureté d'une eau par dosage et décomposition du carbonate de calcium)
- **Partie 2** : chimie organique (beaucoup de réaction de seconde année du programme de BCPST)

La calculatrice est interdite mais les calculs restent simples.

1. Réactivité des alcalinoterreux

1.1. Diagramme binaire

- 1.1.1. Configuration électronique
- Mg (Z=12) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
 Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$ (configuration du gaz rare)
 Ni (Z=28) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
 Ni^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$

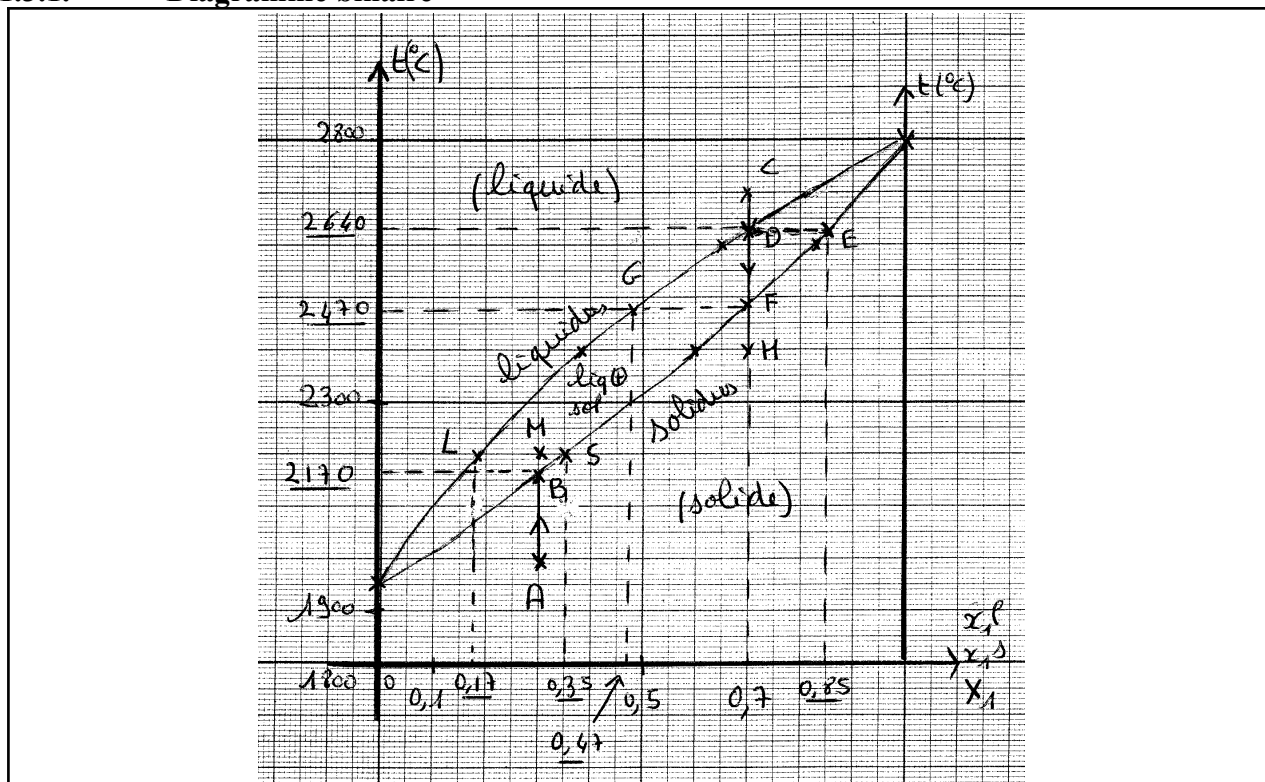
- 1.1.2. Oxydes réfractaires : on qualifie habituellement de réfractaire un matériau dont la température de fusion est supérieure à une certaine température. Actuellement on l'estime à 1800°C. Le qualificatif réfractaire ne s'applique pas seulement au fait de posséder un point de fusion élevé, il se rapporte aussi à d'autres propriétés telles que haute dureté, résistance à certains milieux corrosifs...

On remarque ici que les températures de fusion des oxydes MgO et NiO sont supérieures à 1800°C (respectivement égales à 2800°C et 1960°C).

1.1.3. Étude du diagramme binaire isobare NiO-MgO.

L'analyse du tableau nous indique qu'il s'agit d'un diagramme binaire solide-liquide à un fuseau avec miscibilité totale à l'état liquide et solide.

1.1.3.1. Diagramme binaire



1.1.3.2. sur diagramme.

1.1.3.3. La variance du système est égale au nombre de paramètres intensifs indépendants que peut fixer l'expérimentateur pour observer un état d'équilibre du système.

La variance se calcule par exemple avec la formule de Gibbs $v = (N-r) + 2 - \phi$

Zone solide : $v = 2 - 0 + 2 - 1 = 3$, si la pression est fixée la variance se réduit à $v = 2$, cela veut dire que l'expérimentateur peut encore fixer la température T et la fraction molaire en NiO par exemple et observer un état d'équilibre du mélange solide.

Zone liquide : idem.

Zone d'équilibre liquide-solide : $v = 4 - 2 + 2 - 2 = 2$, si la pression est fixée la variance se réduit à $v = 1$. Si l'expérimentateur fixe la température alors la composition du système liquide-solide est imposée (règle de l'horizontale).

Les courbes de liquidus et de solidus sont des lieux d'équilibre liquide-solide : la variance réduite est égale à 1.

1.1.4. L'oxyde de nickel NiO est pur pour $x_1 = 0$ donc sa température de fusion est $T_{\text{fusion}} = 1960^\circ\text{C}$.

1.1.5. Le mélange solide de composition $x_1^s = 0,3$ est chauffé de façon isobare du point A au point B intersection avec le solidus (fusion commençante), l'ordonnée du point B correspond donc à la température de fusion commençante de ce mélange $T_B = 2170^\circ\text{C}$.

1.1.6.

1.1.7. Le point M de coordonnées $X_1 = 0,3$ et $T_M = 2200^\circ\text{C}$ se situe à l'intérieur du fuseau présence des deux phases liquide et solide.

Pour déterminer le rapport des quantités de matière des deux phases, appliquons le théorème des moments : $n_l \times \overline{LM} + n_s \times \overline{SM} = 0$ donc $n_l (X_1 - x_1^l) + n_s (X_1 - x_1^s) = 0$

$$n_l(0,3 - 0,17) + n_s(0,3 - 0,35) = 0 \text{ donc } \frac{n_s}{n_l} = \frac{0,13}{0,05} = 2,6.$$

1.1.8. On se place au point C de composition $x_1^l = 0,7$.

1.1.8.1. On refroidit le mélange liquide de façon isobare du point C au point D (solidification commençante). On lit la température correspondante $T_{\text{solid}} = 2640^\circ\text{C}$. La composition de la phase solide se lit sur la courbe de solidus à 2640°C : point E d'abscisse $x_1^s = 0,85$. On constate un enrichissement de la phase solide en composée la moins fusible.

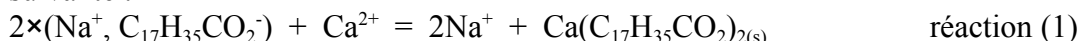
1.1.8.2. On refroidit le mélange de D à F (fin de solidification). On lit la température ordonnée du point F : $T_F = 2470^\circ\text{C}$, la composition de la phase liquide se lit sur la courbe de liquidus à $T_F = 2470^\circ\text{C}$ au point G : $x_1^l = 0,47$.

1.1.8.3. On refroidit le même mélange jusqu'au point H de composition $x_1^s = 0,7$.

1.2. Dureté d'une eau

1.2.1. Le pouvoir moussant d'un savon diminue fortement lorsque le stéarate de sodium réagit quantitativement avec les ions calcium.

1.2.1.1. Le stéarate de sodium précipite avec les ions calcium selon la réaction quantitative suivante :

**1.2.1.2. Premier dosage**

Nous cherchons en premier lieu la concentration en ion stéarate notée C_s , dans une solution étalon (SE) de savon. Pour cela nous dosons une solution d'ions calcium de concentration connue $C_0 = 4,01 \text{ g.L}^{-1} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, de volume $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ à l'aide de cette solution (SE) selon la réaction (1) quantitative.

A l'équivalence il n'y a plus d'ions calcium (persistance du pouvoir moussant).

$$n_{\text{calcium initial}} = \frac{n_{\text{stéarate ajouté à l'équivalence}}}{2}$$

$$C_0 \times V_0 = \frac{C_s \times V_{\text{eq}}}{2} \text{ donc } C_s = \frac{2 \times 0,10 \times 20,00}{30,0} = 0,10 \times \frac{4}{3} \approx 0,13 \text{ mol. L}^{-1}$$

Second dosage

On cherche la concentration C en ions calcium d'un volume V=25 mL d'eau usée. On réalise le dosage de cette solution à l'aide de la solution étalon (SE) précédente selon la réaction quantitative.

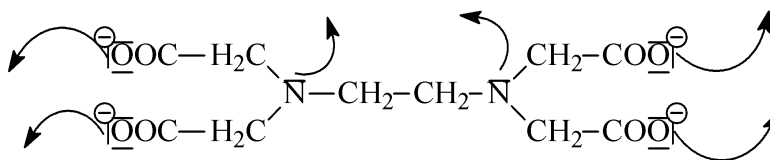
$$\text{A l'équivalence } C \times V = \frac{C_s \times V_{\text{eq}}}{2} \text{ donc } C = \frac{0,10 \times \frac{4}{3} \times 3}{2 \times 25} = \frac{0,20}{25} \approx 0,008 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{Le degré hydrotimétrique de cette eau usée est égal à } \frac{0,008}{1,00 \cdot 10^{-4}} = 80 \text{ D}$$

Conclusion : cette eau est dure car son degré hydrotimétrique est supérieur à 15D.

1.2.2. Dosage des ions calcium par l'EDTA en milieu tamponné

1.2.2.1. Il s'agit d'un ligand hexadentate car il possède 6 doublets non liants susceptibles de jouer le rôle de point d'attache.



1.2.2.2. Diagramme de prédominance



A pH=10, HY^{3-} prédomine mais n'est pas majoritaire.

1.2.2.3. A pH=10, l'indicateur non complexé, prédomine sous sa **forme bleue** : HI^{3-} .

1.2.2.4. Première réaction

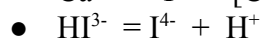
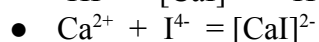
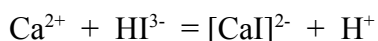
A une solution contenant des ions calcium Ca^{2+} , en présence d'un tampon ammoniacal maintenant un pH=10, est ajouté l'indicateur NaH_3I .

On envisage : $\text{NaH}_3\text{I} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_3\text{I}^-$ dissolution totale

$\text{H}_3\text{I}^- = \text{H}_2\text{I}_2^- + \text{H}^+$ réaction de constante $K_{A1}=10^{-3,9}$

$\text{H}_2\text{I}_2^- = \text{HI}^{3-} + \text{H}^+$ réaction de constante $K_{A2}=10^{-6,4}$

HI^{3-} prédomine à pH = 10 mais va réagir avec les ions Ca^{2+} selon



bilan (a)+(b) de constante $K^\circ = \beta' \times K_{A3} = 10^{-6,1}$ avec

réaction (a) de constante $\beta' = 10^{5,4}$

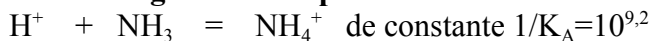
réaction (b) de constante $K_{A3} = 10^{-11,5}$

La solution possède alors une couleur lie de vin

A partir de H_3I^- , on envisage



Mais il s'agit d'un tampon ammoniacal donc les ions H^+ réagissent avec NH_3 selon



La réaction finalement observée est $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{I}^- + 3 \text{NH}_3 = [\text{CaI}]^{2-} + 3\text{NH}_4^+$ (1)

La constante de cette réaction est $K_1 = \frac{K^\circ}{K_A^3} = 10^{11,2}$

Deuxième réaction : dosage de Ca^{2+} libre par H_2Y^{2-}

On peut écrire plus directement la réaction observée :

$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2\text{NH}_3 = [\text{CaY}]^{2-} + 2\text{NH}_4^+$ (2) somme des équations suivantes

- $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} = [\text{CaY}]^{2-}$ réaction de constante $\beta = 10^{10,7}$
- $\text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{Y}^{4-} + 2\text{H}^+$ réaction de constante $K_{A3} \times K_{A4} = 10^{-6,2} \times 10^{-10,3} = 10^{-16,5}$
- $2\text{H}^+ + 2\text{NH}_3 = 2\text{NH}_4^+$ réaction de constante $1/K_A^2 = 10^{18,4}$

La constante de la réaction observée est $K_2 = 10^{10,7-16,5+18,4} = 10^{12,6} \gg 10^3$ la réaction est quantitative et constitue une bonne réaction de dosage.

Troisième réaction : à l'équivalence.

Juste avant l'équivalence la solution est couleur lie de vin, due au complexe $[\text{CaI}]^{2-}$. Lorsqu'il n'y a plus de Ca^{2+} libre en solution, le complexe réagit sur l'EDTA selon une réaction analogue à la précédente.

$[\text{CaI}]^{2-} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{NH}_3 = [\text{CaY}]^{2-} + \text{HI}_3^- + \text{NH}_4^+$ (3) somme des équations suivantes

- $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2\text{NH}_3 = [\text{CaY}]^{2-} + 2\text{NH}_4^+$ de constante $K = 10^{12,6}$
- $[\text{CaI}]^{2-} = \text{Ca}^{2+} + \text{I}^{4-}$ réaction de constante $1/\beta' = 10^{-5,4}$
- $\text{I}^{4-} + \text{NH}_4^+ = \text{HI}_3^- + \text{NH}_3$ réaction de constante $10^{-9,2} \times 10^{11,5} = 10^{2,3}$

La constante de (3) est $K_3 = 10^{9,5}$. Cette réaction est quantitative, elle se produit après (2) et nous permet de détecter l'équivalence par un changement de couleur de la solution qui devient bleue lorsque tous les ions calcium sont complexés à l'EDTA.

1.2.2.5. A l'équivalence la quantité de matière d'EDTA versée est égale à la quantité de matière d'ions calcium en solution : $C_{\text{Ca}^{2+}} \times V_{\text{solution}} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{équivalent}}$

Donc $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,010 \times 16,00 / 60 = 0,0267 \text{ mol.L}^{-1} = 0,027 \text{ mol.L}^{-1}$

Donc le degré hydrotimétrique est égal à 270 D.

Conclusion : cette eau minérale serait qualifiée de dure.

1.3. Décomposition du carbonate de calcium

1.3.1. Expérience n°1 : on introduit du carbonate de calcium dans un récipient initialement vide.

La réaction de décomposition de $\text{CaCO}_{3(s)}$ se produit spontanément dans le sens direct (le quotient de réaction initiale $Q_i \rightarrow 0 < K^\circ$); du dioxyde de carbone se forme.

$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$K^\circ = \frac{p_{\text{CO}_2\text{équilibre}}}{p^\circ} = 0,2$
n			$P_{\text{CO}_2\text{équilibre}} = 0,2 \text{ bar}$
$n - \xi$	ξ	ξ	

Deux états d'équilibre finaux sont possibles :

- Dissociation totale (rupture de l'équilibre chimique) si $p = p_{\text{CO}_2\text{finale}} < p_{\text{CO}_2\text{équilibre}} = 0,2 \text{ bar}$.

Dans ce cas $\xi_{\text{final}} = n$ et $p = \frac{nRT}{V} < 0,2 \text{ bar}$.

La courbe $p=f(n)$ est une droite de pente $\frac{RT}{V}$ pour des valeurs de n vérifiant

$$n < \frac{0,2 \cdot 10^5 \text{ V}}{RT} = 0,022 \text{ mol}$$

A la limite, l'équilibre chimique est atteint et $p = \frac{nRT}{V} = 0,2 \text{ bar}$ donc $n_{\text{limite}} = 0,022 \text{ mol}$

- Équilibre chimique alors $p = p_{\text{CO}_2\text{équilibre}} = 0,2 \text{ bar}$: la courbe $p=f(n)$ est un segment horizontal.

1.3.2. Expérience n°2 : on introduit de l'oxyde de carbone dans un récipient vide. On y ajoute du dioxyde de carbone gazeux $n_{\text{CO}_2} = n$ (note du correcteur : risque de confusion dans la notation)

1.3.3. La réaction susceptible de se produire est

$\text{CaO}_{(s)}$	+	$\text{CO}_{2(g)}$	=	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$K^{\circ'} = \frac{P^{\circ}}{p_{\text{CO}_2\text{équilibre}}} = \frac{1}{K^{\circ}}$
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{mol}$		n			MAIS
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{mol} - \xi$		$n - \xi$		ξ	$P_{\text{CO}_2\text{équilibre}} = 0,2 \text{bar}$

Initialement le quotient de réaction $Q' = \frac{P^{\circ}}{P_{\text{CO}_2}}$ est très grand car $P_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$ donc $Q' > K^{\circ'} = 5$.

La réaction se produirait dans le sens inverse donc elle ne se produit pas : c'est la première partie de la courbe où $p = p_{\text{CO}_2\text{finale}} = \frac{nRT}{V} < p_{\text{CO}_2\text{équilibre}} = 0,2 \text{bar}$. On observe donc une droite de pente $\frac{RT}{V}$ pour des valeurs de n vérifiant $n < \frac{0,2 \cdot 10^5 V}{RT} = 0,022 \text{mol}$

- L'équilibre chimique est atteint pour $n_1 = 0,022 \text{ mol}$. Alors $p = p_{\text{CO}_2\text{équilibre}} = \frac{(n - n_1)RT}{V} = 0,2 \text{bar}$: la courbe $p = f(n)$ est un segment horizontal.

$\text{CaO}_{(s)}$ est totalement consommé lorsque $\xi_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{mol}$

et $p = p_{\text{CO}_2\text{équilibre}} = \frac{(n - \xi_{\text{max}})RT}{V} = 0,2 \text{bar}$ donc $n_2 = 0,022 + 0,050 = 0,072 \text{mol}$.

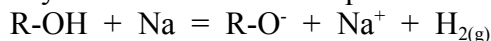
Conclusion : la courbe $p = f(n)$ est un segment horizontal pour $n_1 \leq n \leq n_2 = 0,072 \text{mol}$

- Si $n > n_2 = 0,072 \text{ mol}$: le dioxyde de carbone est en excès et $p = \frac{(n - n_2)RT}{V}$. La courbe $p = f(n)$ est une droite de pente $\frac{RT}{V}$

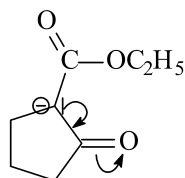
2. Synthèse d'une amine tricyclique.

2.1. Étape 1

2.1.1. On ajoute à de l'éthanol anhydre du sodium métallique selon la réaction :

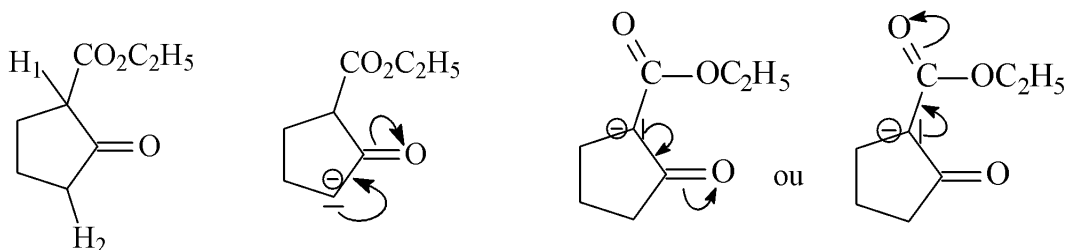


2.1.2. Anion $\underline{\text{A}}^-$

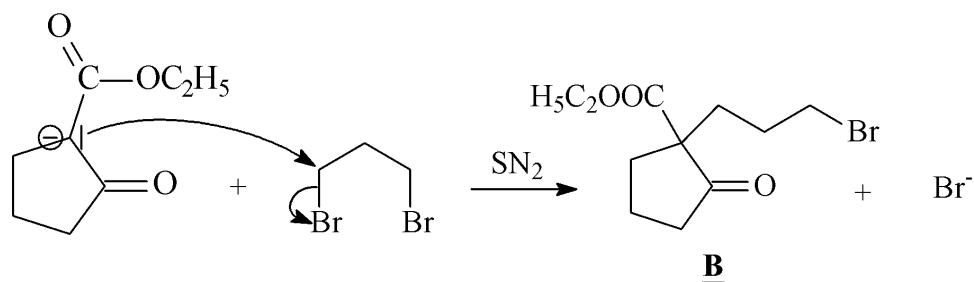
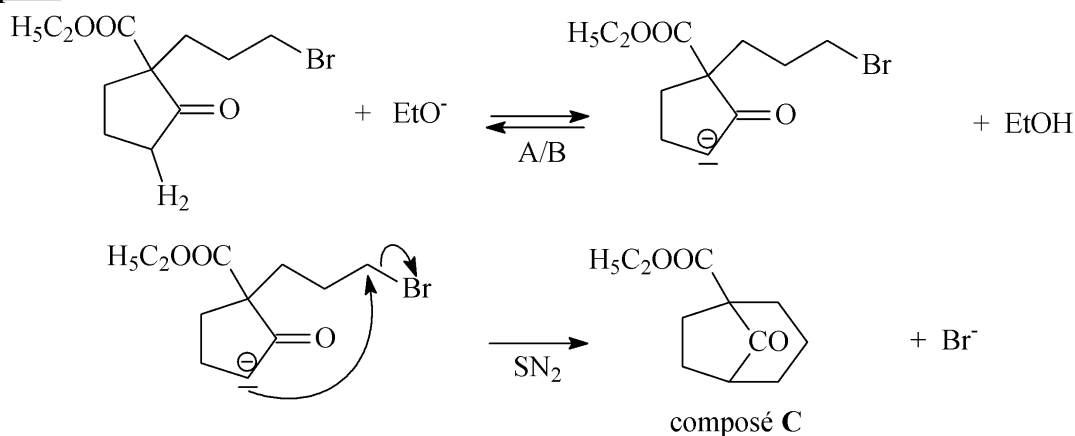


2.1.3.

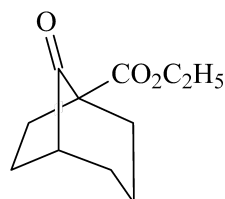
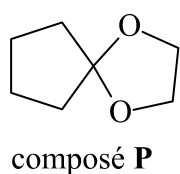
La base peut arracher deux hydrogènes H_1 et H_2 , l'anion issu de H_2 conduit à deux formes mésomères contrairement à celui issu de H_1 . H_2 est plus acide car placé sur le carbone en α de deux groupes carbonyle.



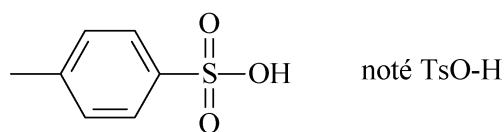
2.2. Étape 2.

**2.3.Étape 3.**

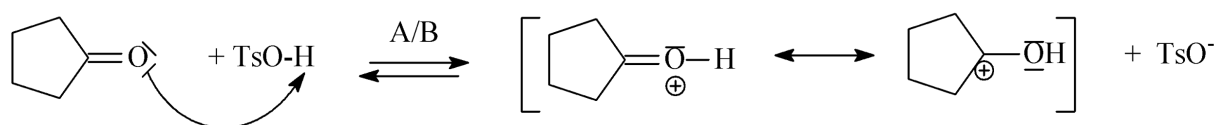
Représentation de **C** en perspective.

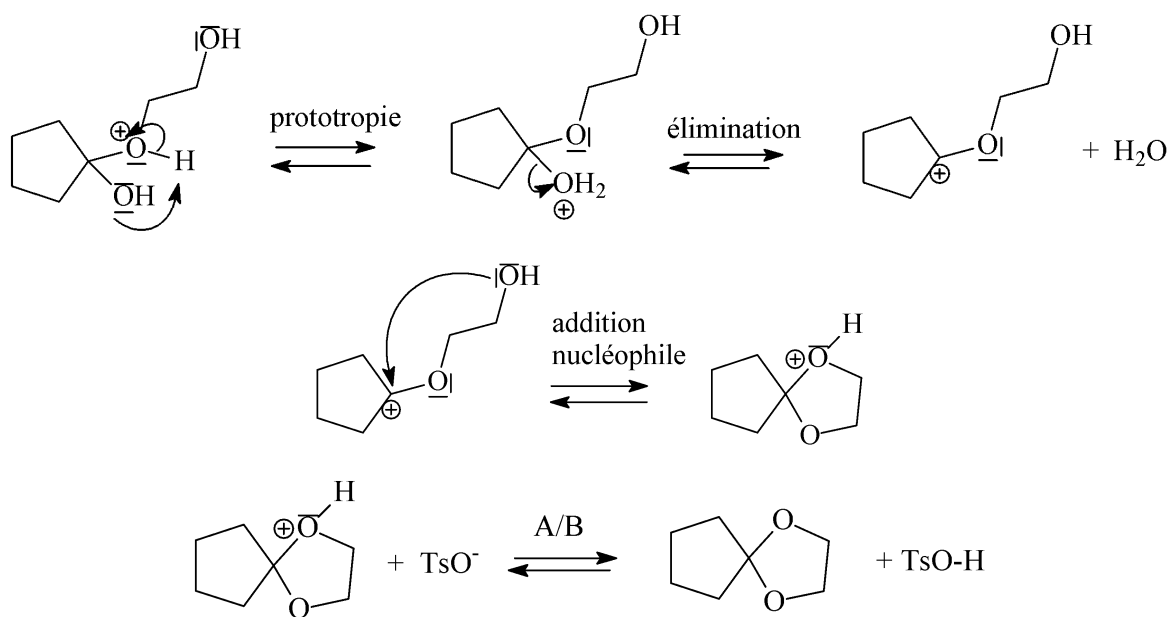
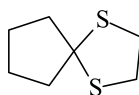
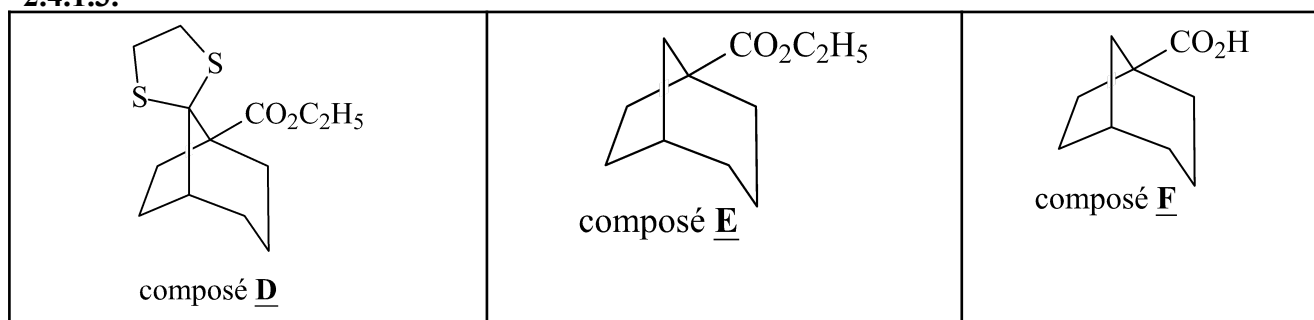
**2.4.Étape 4.****2.4.1. Préliminaires.****2.4.1.1.**

ATPS acide faible est catalyseur de la réaction

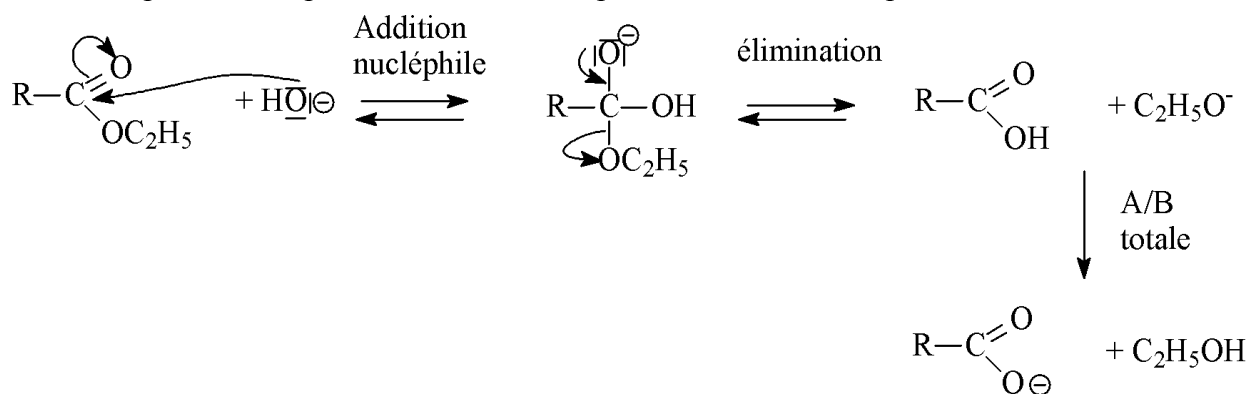
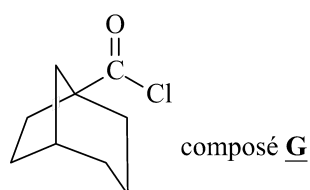


La distillation hétéroazéotropique nous permet de récupérer le composé **P** en chauffant le mélange réactionnel diphasé à une température inférieure à la température d'ébullition des constituants du mélange. On peut également déplacer l'équilibre de formation de **P** dans le sens direct.

Mécanisme de formation de P.

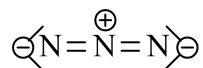
**2.4.1.2.****2.4.1.3.****2.5.Étape 5.**

Le composé F est représenté ci-dessus. Proposons un mécanisme pour sa formation :

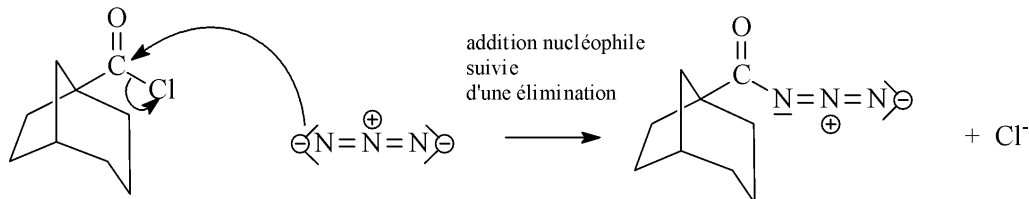
**2.6.Étape 6.**

2.7.Étape 7.

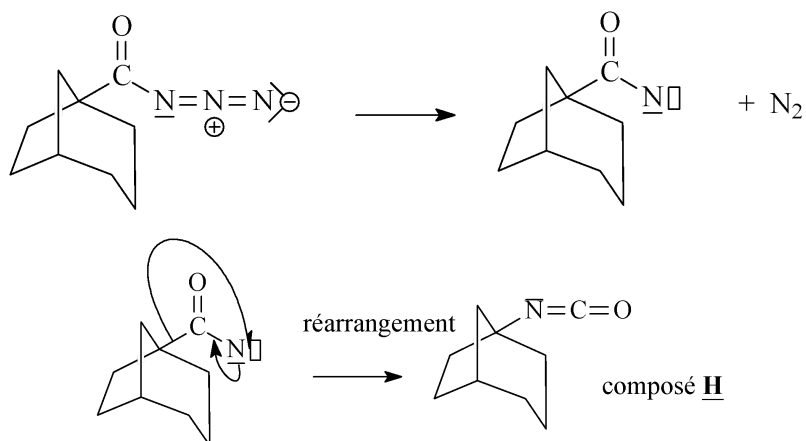
2.7.1. Préliminaires. L'ion azoture est linéaire car la géométrie autour de l'atome d'azote central est de type AX_2 .



2.7.2. L'ion azoture joue le rôle de nucléophile.



A mon avis, la suite n'est pas exigible pour des élèves de bio2 car elle n'est pas au programme.

**2.8.Étape 8.**