

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices ne sont pas autorisées pour cette épreuve.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions et des applications numériques sont consignées en annexe aux pages 7 et 8.

Le sujet proposé porte sur la propanone et comporte cinq parties pouvant être traitées de façon indépendante.

Partie I : Généralités sur la propanone.

Partie II : Synthèse de la propanone et thermodynamique de cette synthèse.

Partie III : Céto-lisation de la propanone et obtention d'une α -énone.

Partie IV : Cinétique suivie par spectrophotométrie de l'iodation de la propanone en milieu acide.

Partie V : Dosage iodométrique d'une solution de propanone en milieu basique. Diagramme potentiel-pH de l'élément iode.

1. QUELQUES GENERALITES SUR LA PROPANONE**1.1. Quelques caractéristiques physiques**

- 1.1.1. Donner la formule semi-développée de la propanone ou acétone.
- 1.1.2. Donner la géométrie V.S.E.P.R de la molécule de propanone et préciser le nom de son groupement fonctionnel.
- 1.1.3. Préciser, sur le schéma précédent, les charges partielles portées par les différents atomes du groupement fonctionnel.
- 1.1.4. Déduire de l'étude précédente la réactivité de la molécule de propanone et le type de réactions que peut donner cette molécule.

1.2. L'acétone en tant que solvant

A 25 °C, le moment dipolaire de l'acétone vaut 2,9 D et sa constante diélectrique relative ϵ_r vaut 20.

Pour l'eau $\mu = 1,8$ D et $\epsilon_r = 78$.

Répondre de façon succincte (maximum de 5 lignes par réponse) aux questions suivantes :

- 1.2.1. Le solvant acétone est-il protique ou aprotique ? Justifier la réponse.
- 1.2.2. Quels renseignements donnent les valeurs du moment dipolaire et de la constante diélectrique sur les propriétés du solvant propanone ?
- 1.2.3. Comparer la solubilité du chlorure de sodium dans l'acétone et dans l'eau.
- 1.2.4. Comparer la nucléophilie d'une espèce $\bar{Nu}^-$ dans l'acétone et dans l'eau.
- 1.2.5. Comparer la vitesse d'une réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 du type $R-X + \bar{Nu}^-$ dans l'acétone et dans l'eau.

1.3. L'équilibre de tautomérie de la propanone

La propanone est en équilibre tautomère avec sa forme énolique. La constante de cet équilibre est $K^0 = 1,4 \cdot 10^{-6}$ à 298 K. Cette réaction, très difficile en l'absence de catalyseur, est catalysée par un acide ou une base.

- 1.3.1. Ecrire la formule semi-développée et donner le nom du tautomère de l'acétone.
- 1.3.2. Calculer, à 298 K, le taux de conversion α de la propanone en énol.
- 1.3.3. Donner le mécanisme de la catalyse acide de cette tautomérie.
- 1.3.4. Pour la pentan-2,4-dione ou acétylacétone, le pourcentage d'énol présent à l'équilibre est d'environ 80 %. Donner le nom et la formule semi-développée de l'énol de l'acétylacétone. Pour quelle(s) raison(s), le pourcentage de l'énol présent à l'équilibre est-il si important ?

1.4. Test d'identification de la propanone

La propanone réagit avec une solution de 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) pour donner un précipité jaune-orangé de 2,4-dinitrophénylhydrazone. Ce précipité, une fois recristallisé dans de l'éthanol, a une température de fusion qui permet de caractériser la propanone.

- 1.4.1. L'hydrazine a pour formule $\text{NH}_2\text{-NH}_2$. Prévoir la géométrie V.S.E.P.R de l'hydrazine sachant que cette molécule est polaire.
- 1.4.2. Donner la formule semi-développée de la 2,4-DNPH.
- 1.4.3. Pour réaliser ce test, faut-il verser quelques gouttes d'une solution de 2,4-DNPH dans un tube à essai contenant environ 2 mL d'acétone ou faut-il verser quelques gouttes d'acétone dans un tube à essai contenant environ 2 mL de 2,4-DNPH ? Justifier la réponse.
- 1.4.4. Ecrire l'équation de la réaction de formation de la 2,4-dinitrophénylhydrazone.
- 1.4.5. Donner le mécanisme de la réaction de formation de la 2,4-dinitrophénylhydrazone.
- 1.4.6. Quel est l'intérêt de recristalliser la 2,4-dinitrophénylhydrazone avant de mesurer sa température de fusion ?
- 1.4.7. Expliquer sommairement le principe d'une recristallisation.

1.5. Spectres IR et RMN de la propanone (données en annexe page 8)

Préciser la position des principales bandes ou pics ou multiplets :

- 1.5.1. Des spectres IR de la propanone et du propanal.
- 1.5.2. Des spectres RMN de la propanone et du propanal.

2. SYNTHÈSE DE LA PROPANONE

2.1. Première synthèse de l'isopropylbenzène ou cumène

Cette synthèse consiste à faire réagir du 2-chloropropane avec du benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre AlCl_3 .

- 2.1.1. Donner la formule de Lewis et la géométrie V.S.E.P.R du chlorure d'aluminium.
- 2.1.2. Expliquer pourquoi AlCl_3 se dimérise pour donner la molécule de formule Al_2Cl_6 .
- 2.1.3. Donner la formule de Lewis et la géométrie V.S.E.P.R de la molécule Al_2Cl_6 .
- 2.1.4. Donner le mécanisme de la réaction d'alkylation du benzène en isopropylbenzène.
- 2.1.5. Expliquer pourquoi il se forme toujours de l'isopropylbenzène lorsque du 1-chloropropane réagit avec du benzène en présence de chlorure d'aluminium.

2.2. Deuxième synthèse de l'isopropylbenzène ou cumène

Cette synthèse consiste à faire réagir du propène gazeux avec du benzène en présence d'acide phosphorique H_3PO_4 sur support de silice à une température de 250 °C et sous une pression de 20 bars.

L'équation de la réaction est : $\text{C}_6\text{H}_6(\text{liq}) + \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_9\text{H}_{12}(\text{liq})$

L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H^0 = -113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

- 2.2.1. Donner le mécanisme de cette réaction et préciser le rôle joué par l'acide phosphorique.
- 2.2.2. Cette réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
- 2.2.3. Donner la variance du système en équilibre et en donner la signification.
- 2.2.4. Quel est l'effet d'une augmentation de la température sur la cinétique de cette réaction et sur le rendement de cette synthèse ?
- 2.2.5. A l'aide des grandeurs thermodynamiques données en annexe page 7, déterminer l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ de l'isopropylbenzène à 298 K.
- 2.2.6. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0(298K)$ de cette réaction. Justifier simplement le signe de $\Delta_r S^0(298K)$.
- 2.2.7. Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(298K)$.
- 2.2.8. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K^0 à 298 K.
- 2.2.9. Déterminer la valeur de la température d'inversion T_i de cet équilibre. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre $K^0(T_i)$ pour $T = T_i$?

2.3. Obtention de la propanone et du phénol

Une solution aqueuse de carbonate de sodium est additionnée au cumène afin d'obtenir un pH voisin de 9. Le cumène est alors oxydé par l'air, vers 90 °C, en un hydroperoxyde. Le mélange obtenu est acidifié puis porté à ébullition. L'hydroperoxyde de cumyle se décompose en acétone et en phénol, deux produits industriels très importants.

- 2.3.1. Justifier le fait qu'une solution de carbonate de sodium soit basique.
- 2.3.2. Déterminer, en justifiant les approximations éventuellement réalisées, le pH d'une solution de carbonate de sodium de concentration $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2.3.3. Donner la formule semi-développée du phénol ou hydroxybenzène et une application industrielle du phénol.
- 2.3.4. Donner l'ordre de grandeur des pKa des couples $\text{PhOH} / \text{PhO}^-$ et ROH / RO^- .
- 2.3.5. Comparer l'acidité d'un alcool et du phénol en justifiant la réponse.

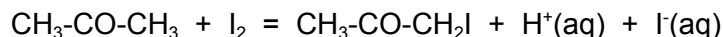
3. CETOLISATION DE LA PROPANONE ET OBTENTION D'UNE α -ENONE

En milieu basique, la propanone réagit sur elle-même pour donner un cétole. En milieu acide ou basique, les cétoles se déshydratent facilement par chauffage, c'est la réaction de crotonisation.

- 3.1. Donner, en milieu basique, le mécanisme de la réaction de cétole, le nom et la formule semi-développée du cétole obtenu.
- 3.2. Donner le mécanisme $E1_{CB}$ de la réaction de crotonisation, le nom et la formule semi-développée de l' α -énone obtenue.
- 3.3. La réaction de crotonisation est fortement régiosélective. Donner une explication de cette régiosélectivité.
- 3.4. Le spectre IR de l' α -énone obtenue présente deux bandes d'absorption à 1690 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1} . Expliquer la présence de ces deux bandes.
- 3.5. L' α -énone obtenue est soumise à l'action du bromure de phénylmagnésium.
- 3.5.1. Préciser les conditions opératoires pour réaliser cette transformation.
- 3.5.2. Donner le ou les nom(s) des produit(s) obtenu(s) après hydrolyse acide du milieu réactionnel. Y-a-t-il un produit majoritaire ? Justifier la réponse.
- 3.6. La réaction précédente est maintenant réalisée avec de l'éthyllithium $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ dans du THF. Quel(s) produit(s) est (sont) formé(s) après hydrolyse du mélange réactionnel ?

4. CINETIQUE DE L'IODATION DE LA PROPANONE EN MILIEU ACIDE

La cinétique de la réaction d'iodation de l'acétone en milieu aqueux d'équation :



catalysée par les ions $\text{H}^+(\text{aq})$, est suivie en mesurant l'absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée $\lambda = 490 \text{ nm}$.

La vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme : $r = k \cdot [\text{acétone}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta [\text{I}_2]^\gamma$.

Le but de cette étude expérimentale est de déterminer les ordres partiels α , β et γ par rapport à l'acétone, aux ions $\text{H}^+(\text{aq})$ et au diiode.

Pour chacun des mélanges réalisés ci-dessous, l'acétone et l'acide sulfurique sont en large excès par rapport au diiode.

Mode opératoire :

Les trois solutions suivantes sont préparées dans des fioles jaugées de 100 mL.

- n°1 : 5 mL d'acétone, 5 mL de H_2SO_4 à 2 mol.L^{-1} et de l'eau distillée pour compléter à 100 mL.
- n° 2 : 2,5 mL d'acétone, 5 mL de H_2SO_4 à 2 mol.L^{-1} et de l'eau distillée pour compléter à 100 mL.
- n° 3 : 5 mL d'acétone, 10 mL de H_2SO_4 à 2 mol.L^{-1} et de l'eau distillée pour compléter à 100 mL.

Les trois solutions ainsi que trois bechers contenant chacun 10 mL d'une solution de diiode I_2 à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ sont placés dans un bain thermostaté à 20°C .

A la date $t = 0$, la fiole n°1 est versée dans un des bechers contenant la solution de diiode. Une agitation régulière du mélange réactionnel est ensuite maintenue.

A différentes dates t , un prélèvement du mélange réactionnel est effectué et la mesure de l'absorbance A de cette solution est réalisée pour une longueur d'onde $\lambda = 490 \text{ nm}$.

La même expérience est ensuite réalisée avec les solutions 2 et 3.

Résultats expérimentaux :

Mélange 1 :

$t \text{ (min)}$	1	3	5	8	10	13	15	18	20
A	1,284	1,236	1,188	1,110	1,058	0,983	0,932	0,856	0,804

Mélange 2 :

$t \text{ (min)}$	1	3	5	8	10	13	15	18	20
A	1,315	1,298	1,268	1,230	1,201	1,164	1,142	1,094	1,071

Mélange 3 :

$t \text{ (min)}$	1	3	5	8	10	13	15	18	20
A	1,256	1,150	1,043	0,881	0,775	0,614	0,511	0,354	0,254

NB : La solution de diiode est préparée dans un excès d'ions iodure. La solution renferme donc

essentiellement des ions triiodure I_3^- . Dans un souci de simplification, seule l'espèce $\text{I}_2(\text{aq})$ sera prise en compte dans la suite du problème.

4.1. Questions relatives à la spectrophotométrie

- 4.1.1. Définir l'absorbance et donner l'expression de la relation de Beer-Lambert.
- 4.1.2. Pourquoi la cinétique de cette réaction peut être suivie par spectrophotométrie ?
- 4.1.3. Pour une longueur donnée, la relation de Beer-Lambert peut se mettre sous la forme $A = h \cdot [\text{I}_2]$. Expliquer comment il est possible de déterminer expérimentalement la constante de proportionnalité h .
- 4.1.4. Avant de mesurer l'absorbance de la solution de diiode, il faut réaliser le zéro de l'appareil avec le blanc réactif. Expliquer en quoi consiste le réglage du zéro avec le blanc réactif.

4.2. Détermination des ordres partiels α , β et γ

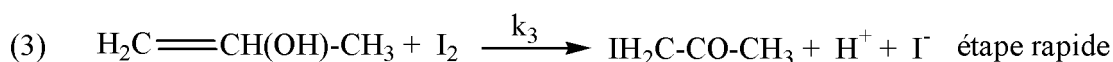
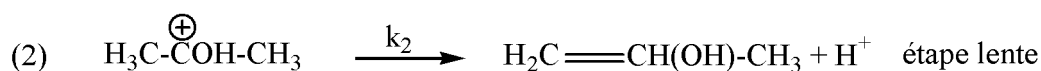
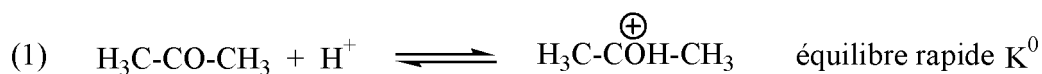
Le graphe $A = f(t)$ pour les trois expériences est donné en annexe page 7. Les concentrations initiales pour le mélange 1 en diiode, en acétone et en ions $\text{H}^+(\text{aq})$ sont :

$[\text{I}_2]_{01} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{acétone}]_{01} = 6,19 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}^+(\text{aq})]_{01} = 9,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 4.2.1. Déterminer les concentrations initiales des mélanges 2 et 3 en diiode, en acétone et en ions $H^+(aq)$.
- 4.2.2. Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode I_2 .
- 4.2.3. Déterminer les ordres partiels α et β .

4.3. Mécanisme de l'iodation de l'acétone en milieu acide

Le mécanisme réactionnel est le suivant :



- 4.3.1. Donner le mécanisme de la formation de l'intermédiaire réactionnel $H_3C-\overset{\oplus}{C}OH-CH_3$.
- 4.3.2. Est-il possible d'appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à l'intermédiaire réactionnel ?
- 4.3.3. Etablir la loi de vitesse découlant de ce mécanisme. Est-elle en accord avec la loi expérimentale trouvée à la question 4.2 ?

5. DOSAGE IODOMETRIQUE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PROPANONE

Le protocole suivant, tiré des olympiades nationales de la chimie, propose le dosage d'une solution d'acétone.

De telles solutions se trouvent dans l'urine de certains malades (crise d'acétone ou diabète). Une solution préparée au laboratoire et contenant au maximum 2 g de propanone par litre d'eau est utilisée.

Principe de la manipulation :

En milieu basique, la propanone réagit sur le diiode selon l'équation :



La réaction est réalisée avec un excès de diiode. Après avoir acidifié le milieu, le diiode n'ayant pas réagi est dosé par l'ion thiosulfate, en présence d'empois d'amidon.

Mode opératoire :

- Formation du précipité jaune HCl_3 .
Verser dans l'erlenmeyer 10 mL de la solution aqueuse de propanone et 20 mL de la solution de diiode $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter un volume de 5 mL de solution de soude à 4 mol.L^{-1} (volume mesuré à l'éprouvette graduée). La coloration jaune-brunâtre disparaît.
Boucher l'erlenmeyer et agiter le mélange avec un agitateur magnétique pendant environ 20 minutes. Il se forme un précipité jaune de HCl_3 (triiodométhane ou iodoforme).
- Acidification.
Après 15 min, acidifier le contenu du bécher en ajoutant 20 mL d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} (volume mesuré à l'éprouvette graduée). La coloration jaune-brunâtre réapparaît.
- Dosage du diiode en excès.

Il est effectué avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La fin du dosage est mise en évidence par le virage de l'empois d'amidon du bleu-violet au jaune clair.

Soit V_E , en mL, le volume de thiosulfate versé à l'équivalence.

Deux essais concordants ont donné : $V_E = 22,5 \text{ mL}$ et $V_E = 22,6 \text{ mL}$.

5.1. Interprétation du mode opératoire

Pour répondre aux questions, se référer aux différentes données relatives à l'iode et au diagramme potentiel-pH simplifié des espèces I^- , $I_2(aq)$, IO_3^- (ion iodate) données en annexe aux pages 7 et 8.

- 5.1.1. Donner la configuration électronique de l'élément iode $Z = 53$.
- 5.1.2. Indiquer les espèces qui prédominent dans les domaines I, II, III du diagramme potentiel-pH. Ce diagramme a été tracé pour une concentration des différentes espèces iodées égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 5.1.3. Déterminer les pentes des segments de droites AB, BC du diagramme potentiel-pH.
- 5.1.4. Calculer les coordonnées du point B.
- 5.1.5. Donner les équations des frontières qui déterminent le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.
- 5.1.6. Représenter, sur le diagramme potentiel-pH de l'iode, le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Les espèces I^- , I_2 , IO_3^- sont-elles stables dans l'eau pure ?
- 5.1.7. Expliquer pourquoi la coloration jaune-brunâtre disparaît lorsque la soude est ajoutée à la solution diiode-acétone. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit. A quel type de réactions appartient-elle ?
- 5.1.8. Expliquer pourquoi la coloration jaune-brunâtre réapparaît lorsque l'acide sulfurique est ajouté à la solution diiode-acétone après 20 min. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit. A quel type de réactions appartient-elle ?

5.2. Détermination de la concentration C_o de la solution en acétone

- 5.2.1. Ecrire l'équation de la réaction du dosage entre le diiode I_2 et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
- 5.2.2. Montrer, en utilisant uniquement la conservation de la quantité de matière de diiode introduit, que la concentration initiale C_o de la solution aqueuse de propanone est donnée par la relation :

$$C_o = \frac{2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5} \cdot V_E}{3 \cdot 10^{-2}} \quad \text{avec } V_E \text{ en mL.}$$

- 5.2.3. Calculer C_o et en déduire la masse de propanone contenue dans 1L de solution aqueuse. $M(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 58,1 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 5.2.4. Donner le mécanisme de la réaction entre l'acétone et le diiode en milieu basique. Avec quel aldéhyde, cette réaction peut-elle avoir lieu ?

FIN DE L'ENONCE

ANNEXE

- $\frac{113 \cdot 10^3}{155,9} = 724,8$; $\frac{66541,8}{8,31 \times 298} = 26,87$; $e^{26,87} = 4,67 \cdot 10^{11}$
- Résultats numériques : $\frac{113 \cdot 10^3}{155,9} = 724,8$; $\frac{66541,8}{8,31 \times 298} = 26,87$; $e^{26,87} = 4,67 \cdot 10^{11}$
- Numéros atomiques : Al (Z = 13) ; Cl (Z = 17).

- Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 et à 298 K .
 $O_2 / H_2O : E^0 = 1,23 \text{ V}$ $H_3O^+ / H_2 : E^0 = 0,00 \text{ V}$
 $I_2(aq) / I^- : E^0 = 0,62 \text{ V}$ $IO_3^- / I_2(aq) : E^0 = 1,20 \text{ V}$

- Quelques constantes thermodynamiques à 298 K.

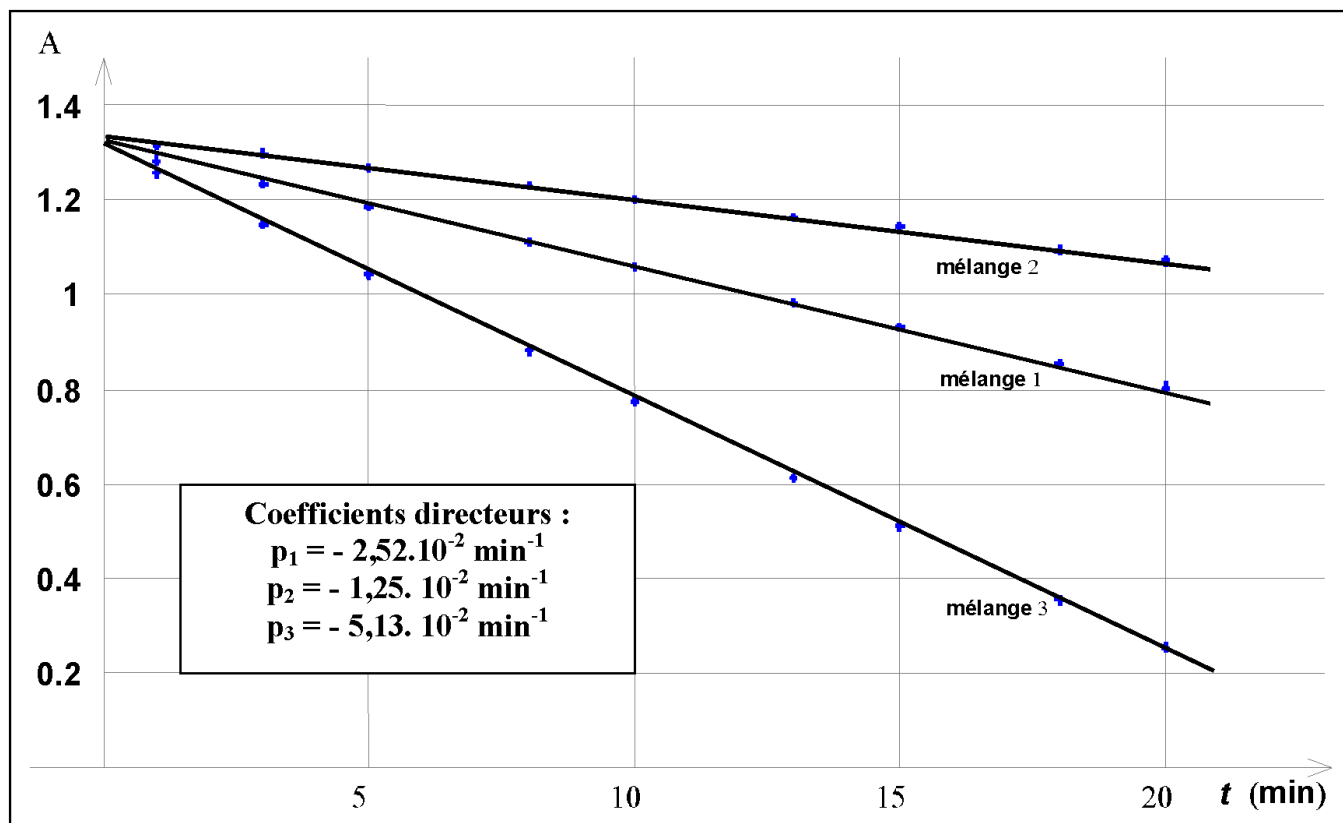


- Quelques données thermodynamiques à 298 K.

	<i>Benzène</i> ($\square$)	<i>propène</i> (g)	<i>cumène</i> ($\square$)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	49,1	20,0	
S^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	173,3	270,3	287,7

- $\frac{R.T}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K. $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

- Graphe A = f(t) de la cinétique de l'iodation de la propanone.



IR : tables des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

F : fort ; m : moyen ; f : faible

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
Csp-H	Valence	3300-3310	F
Csp ² -H	Valence	3000-3100	m
Csp ³ -H	Valence	2800-3000	F
Csp ² -H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
C—O ester	Valence	1700-1740	F
C—O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C—O acide	Valence	1680-1710	m
C—C	Valence	1625-1685	m
C—C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
Csp ³ -H	Déformation	1415-1470	F

RMN : quelques déplacements chimiques.

Type de proton	δ (ppm)	Type de proton	δ (ppm)
Alkyle RCH ₃	0,8-1,0	Cétone RCOCH ₃	2,1-2,6
Alkyle RCH ₂ R	1,2-1,4	Aldéhyde RCHO	9,5-9,6
Alkyle R ₃ CH	1,4-1,7	Hydroxyle ROH	0,5-6,0
Alcool RCH ₂ OH	3,3-3,4	Carboxylique RCOOH	10-13

Diagramme potentiel – pH simplifié de l'iode.Diagramme tracé pour une concentration des différentes espèces iodées égale à 10⁻¹ mol.L⁻¹.

