

SESSION 2011

AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE

Section : **SCIENCES PHYSIQUES**
Option A : **PHYSIQUE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

CHIMIE ET ENVIRONNEMENT : LA « CHIMIE VERTE »

La chimie, à la fois science et industrie, doit trouver dans l'ensemble des savoirs et savoir-faire qui la constituent des éléments de solution à un des grands défis du XXI^e siècle : la préservation de l'environnement dans une perspective de développement durable.

Dans ce cadre, de nouvelles techniques se développent, notamment dans le domaine des solvants et de la catalyse, pour limiter la production de déchets et mieux respecter l'environnement : c'est la « chimie verte ».

Le sujet se compose de quatre parties totalement indépendantes, elles-mêmes divisées en thèmes bien distincts.

La première partie traite des liaisons chimiques intramoléculaires sur l'exemple du monoxyde d'azote, la seconde porte sur la notion de solvant et de solubilité, la troisième traite des nouveaux solvants pour une « chimie verte » et la quatrième montre l'évolution des procédés liée aux contraintes environnementales.

Les données numériques sont regroupées au début de l'énoncé. Elles sont généralement données à la température de 25 °C, qui sera considérée dans tout le problème comme la température de travail, sauf indication contraire.

Par ailleurs, dans tout le problème, pour tout soluté d'une solution, l'activité sera prise égale à la concentration molaire volumique divisée par la concentration C° égale à 1 mol.L⁻¹.

Données

Constante des gaz parfaits :

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

Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante de Planck :

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\text{On posera } \alpha = \frac{RT \ln 10}{F} = 0,060 \text{ V}$$

$$1 \text{ Debye} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

Propriétés de quelques éléments

| Élément | H | C | N | O | Cl | Ca |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Numéro atomique | 1 | 6 | 7 | 8 | 17 | 20 |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 1,01 | 12,01 | 14,01 | 16,00 | 35,45 | 40,08 |
| Électronégativité (échelle de PAULING) | 2,2 | 2,5 | 3,0 | 3,4 | 3,2 | 1,0 |

Données thermodynamiques pour quelques composés (enthalpie standard de formation, $\Delta_f H^\circ$, entropie standard, S° et capacités thermiques standard, C_p°)

| Composé | $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | C_p° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) |
|----------------------|---|--|--|
| CO ₂ (g) | - 393,5 | 213,7 | 37,1 |
| CO (g) | - 110,5 | 197,7 | 29,1 |
| NO (g) | 90,2 | 210,7 | 29,8 |
| N ₂ O (g) | 82,1 | 219,9 | 38,5 |
| N ₂ (g) | | 191,6 | 29,1 |

Les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température.

Potentiel redox standard (donné par rapport à l'électrode standard à hydrogène)

| Couple redox | I ₂ (aq) / I ⁻ | I ₂ (s) / I ⁻ | I ₃ ⁻ / I ⁻ | S ₄ O ₆ ²⁻ / S ₂ O ₃ ²⁻ |
|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| E° (V) / ESH | 0,621 | 0,535 | 0,538 | 0,080 |

Grandeurs caractéristiques de quelques solvants usuels

| Solvant | Eau | Méthanol | Éthanol | Heptane | Diéthyléther | Propanone | Toluène |
|-------------------------------------|------|----------|---------|---------|--------------|-----------|---------|
| Moment dipolaire (D) | 1,85 | 1,70 | 1,74 | 0,00 | 1,14 | 2,70 | 0,30 |
| Permittivité relative, ϵ_r | 80 | 33 | 25 | 1,9 | 4,3 | 21 | 2,4 |

Tournez la page S.V.P.

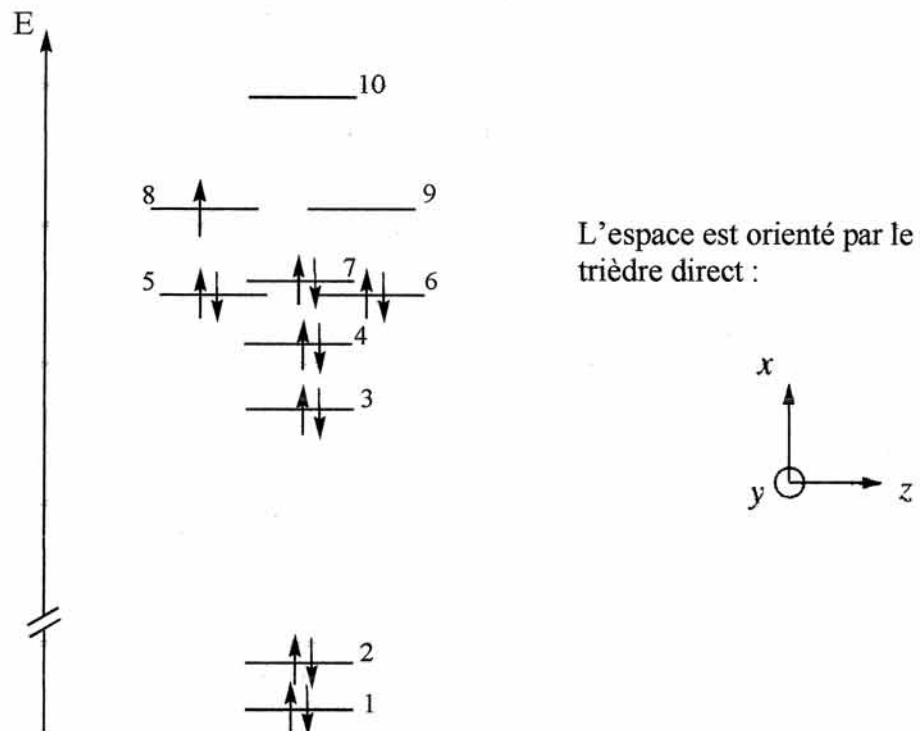
Partie A : autour du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote et plus généralement les oxydes d'azote NO_x sont connus pour être des polluants majeurs de l'atmosphère. Leur structure est étudiée dans cette partie.

A.1. Liaison chimique et structure du monoxyde d'azote

A.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote et de l'atome d'oxygène dans leur état fondamental puis établir une structure de LEWIS de la molécule NO, en précisant brièvement la méthode utilisée.

Le diagramme des niveaux d'énergie électroniques de la molécule NO dans son état fondamental est représenté ci-dessous (on indique que le diagramme n'est pas à l'échelle).



A.1.2. Pour chaque orbitale moléculaire (OM) numérotée de 1 à 10, indiquer les orbitales atomiques (OA) dont la combinaison linéaire a donné lieu à sa formation. On précisera pour chaque OA son atome d'origine, sa forme géométrique et son orientation (p_x , p_y ou p_z). Pour chaque OM, on indiquera en outre l'atome d'origine (azote ou oxygène) qui contribue le plus fortement à sa formation.

A.1.3. Préciser le type (σ ou π) de chaque OM en indiquant si le recouvrement des OA dont elle est issue est liant, non liant ou antiliant.

A.1.4. Donner la configuration électronique de la molécule NO dans son état fondamental (on pourra utiliser la numérotation indiquée pour nommer les orbitales moléculaires). Est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier la réponse.

A.1.5. Sur quel atome est principalement localisée l'orbitale décrivant l'électron célibataire ? Ce résultat est-il en accord avec la représentation de LEWIS ?

A.1.6. Expliquer pourquoi NO se dimérise facilement. Proposer une formule de LEWIS pour N_2O_2 . Représenter la conformation stériquement la plus stable de cette molécule et préciser si elle est linéaire ou coudée.

A.1.7. Quelle évolution peut-on prévoir pour l'ion NO^+ par rapport à NO en termes d'énergie de dissociation ? En termes de longueur de liaison ?

A.2. Liaison chimique et complexes

NO peut jouer le rôle de ligand pour former un complexe métal-nitrosyle.

A.2.1. Écrire l'équation de la réaction de complexation de n ligands NO avec un ion d'un métal de transition M et exprimer la condition d'équilibre à l'aide de la constante d'équilibre β_n correspondante.

A.2.2. Le ligand se coordonne au métal par l'atome d'azote. Ce résultat est-il compatible avec la description des orbitales moléculaires étudiée à la question A.1.2 ? Justifier la réponse.

A.2.3. La liaison M-NO peut s'effectuer par mise en commun d'un ou de trois électrons provenant du ligand. On obtient alors deux structures moléculaires géométriquement différentes. Expliquer et représenter les structures obtenues.

A.2.4. Dans le complexe $[Ru(PPh_3)_2(CO)(NO)_2Cl]^+$, les deux structures sont présentes, correspondant à des distances d'équilibre Ru-N de 174 et 186 pm respectivement. Attribuer la longueur de liaison à chaque type de structure.

A.2.5. Stabilité d'un complexe

L'enzyme nommée peroxydase a pour fonction de catalyser la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en eau. NO est un inhibiteur de cette réaction, car il peut se coordonner à la place de H_2O_2 sur le site actif de cette enzyme, conduisant à un complexe HRP-NO absorbant dans le visible.

Une expérience de spectrophotométrie a été menée pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de complexation d'un ligand NO avec l'enzyme HRP.

Cette étude a été réalisée en milieu anaérobie, dans un tampon phosphate (pH = 7,4).

On appelle a et b les concentrations initiales respectives en HRP et en NO.

A.2.5.a. Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe HRP-NO et donner l'expression du quotient de réaction en fonction des concentrations.

A.2.5.b. Écrire les équations de conservation de la matière, respectivement en enzyme et en NO.

A.2.5.c. Simplifier l'une des équations en supposant que NO est introduit en fort excès par rapport à l'enzyme. Cette hypothèse sera valable dans toute la suite de la partie A.2.5.

Tournez la page S.V.P.

A.2.5.d. En déduire l'expression de la concentration en complexe HRP-NO à l'équilibre, en fonction de a , b et K° .

A.2.5.e. Rappeler la loi de BEER-LAMBERT donnant l'expression de l'absorbance d'une espèce en précisant la signification et l'unité de chaque symbole employé. Préciser les conditions de validité de cette loi.

A.2.5.f. Donner l'expression de l'absorbance A d'une solution contenant l'enzyme HRP, NO et le complexe HRP-NO.

A.2.5.g. En déduire une expression de $\Delta A = A - A_{0,\text{HRP}} - A_{0,\text{NO}}$ en fonction de a , b , K° , l et $\Delta \varepsilon$, l étant la longueur de la cuve utilisée pour les mesures. $A_{0,\text{HRP}}$ et $A_{0,\text{NO}}$ sont les absorbances dues aux espèces HRP et NO à l'instant initial. $\Delta \varepsilon$ est une constante dont on précisera l'expression.

A.2.5.h. L'expérience permet d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{\Delta A}{b} = 1,38 \times 10^3 - 1,55 \times 10^4 \Delta A$$

En déduire la valeur de K° .

A.2.5.i. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en conditions anaérobies ?

A.3. Dépollution des oxydes d'azote

La dépollution de NO et d'autres oxydes d'azote NO_x dans les pots catalytiques des véhicules conduit à la formation de diazote.

A.3.1. Donner l'équation correspondant à la réaction (1) de transformation de NO en N_2 , sachant qu'elle met en jeu le « couple » (CO_2/CO). De quel type de réaction s'agit-il ?

A.3.2. Cette réaction est en concurrence avec la réaction (2) parasite de formation de N_2O . Écrire l'équation associée.

A.3.3. Les réactions (1) et (2) s'effectuent à environ 400 °C. Calculer les valeurs des enthalpies libres standard correspondantes, à 400 °C. En déduire quelle est la réaction la plus favorable thermodynamiquement dans les conditions standard, en justifiant la réponse.

A.3.4. Le rhodium sous forme métallique catalyse cette réaction. De quel type de catalyse s'agit-il ? Quel est l'effet macroscopique sur la transformation chimique ?

A.3.5. Expliquer le rôle microscopique du métal en termes de mécanisme de transformation de NO en N_2 . Quel est son effet sur la forme du profil énergétique de la réaction chimique ?

A.3.6. Le métal est déposé sur un matériau céramique, de façon à former une structure dite « en nid d'abeille ». Expliquer l'intérêt de l'utilisation d'une telle structure.

Partie B : solvants et solutés

B.1. Liaisons intermoléculaires

On parle souvent de « liaison faible » pour caractériser la cohésion des solides moléculaires.

B.1.1. Citer les différentes interactions responsables de la cohésion existant dans l'eau et le dioxyde de carbone à l'état solide. Expliquer brièvement la nature de ces interactions.

B.1.2. Donner les ordres de grandeur (à l'échelle molaire) de l'énergie de chaque liaison mise en jeu. Comparer à une liaison intramoléculaire.

B.1.3. Que peut-on en déduire sur les valeurs relatives des températures de fusion des deux solides ?

B.1.4. Dans le cas de solides amorphes, il existe une température dite de « transition vitreuse ».

A quel phénomène correspond cette transition ? Quelle différence y a-t-il sur l'évolution de grandeurs telles que la masse volumique par rapport à la fusion d'un solide cristallin ?

B.1.5. L'eau présente plusieurs variétés allotropiques, parmi lesquelles la glace III de type diamant obtenue pour des pressions supérieures à 300 MPa.

B.1.5.a. Représenter sa maille conventionnelle cubique décrite ci-dessous :

- Les atomes d'oxygène occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées ainsi que la moitié des sites tétraédriques, en alternance ;

- Entre deux atomes d'oxygène, on trouve un atome d'hydrogène, à une distance $d_1 = 96$ pm du premier atome d'oxygène et à une distance $d_2 = 176$ pm du second.

On ne représentera que les atomes d'oxygène et l'environnement en hydrogène d'un seul atome d'oxygène.

B.1.5.b. Préciser la nature des liaisons associées respectivement aux distances d_1 et d_2 .

B.1.5.c. Déterminer le nombre de molécules d'eau et le nombre de liaisons *hydrogène* par maille.

B.1.5.d. L'enthalpie de sublimation de la glace III étant de $49,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire une estimation de l'enthalpie molaire de dissociation (en kJ.mol^{-1}) d'une liaison hydrogène dans la glace III.

B.1.5.e. Calculer en pm la valeur du paramètre de maille a .

B.1.5.f. En déduire la valeur de la masse volumique de la glace III, exprimée en kg.m^{-3} .

Tournez la page S.V.P.

B.2. Solvants et solutés ioniques

B.2.1. Définir les termes « polaire », « dissociant », « ionisant », « protique » (ou protogène), pouvant qualifier les solvants. On citera les grandeurs physiques associées aux trois premiers qualificatifs.

B.2.2. Le moment dipolaire de la molécule d'eau vaut 1,85 D. En supposant qu'il ne résulte que de la polarisation des liaisons O-H, déterminer le moment dipolaire μ_{OH} de ces liaisons (sens, valeur) et calculer leur pourcentage de caractère ionique, noté δ .
On indique que la valeur de l'angle HOH est égale à 105 degrés.

B.2.3. Décrire brièvement les différents phénomènes conduisant à la dissolution de composés ioniques dans l'eau.

B.2.4. On dissout du bromure de calcium solide $CaBr_2(s)$ dans de l'eau à 298 K. À l'aide des données figurant dans le tableau 1 ci-dessous, calculer la valeur de l'enthalpie standard d'hydratation des ions Ca^{2+} notée $\Delta_{hydr}H^\circ(Ca^{2+})$

Tableau 1

| Grandeur | Notation | Valeur numérique (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
|---|---|--|
| Enthalpie standard de sublimation de Ca (s) | $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ca})$ | 178,0 |
| Enthalpie standard de 1 ^{ère} ionisation de Ca (g) | I_1 | 589,8 |
| Enthalpie standard de 2 ^{ème} ionisation de Ca (g) | I_2 | 1145,4 |
| Enthalpie standard de vaporisation de $Br_2(l)$ | $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(Br_2)$ | 30,0 |
| Enthalpie standard de dissociation de $Br_2(g)$ | $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(Br_2, g)$ | 190,2 |
| Affinité électronique de Br (g) | $E_{ae}(Br, g)$ | 331,0 |
| Enthalpie standard d'hydratation de $Br^-(g)$ | $\Delta_{\text{hydr}}H^\circ(Br^-)$ | - 347,0 |
| Enthalpie standard de dissolution de $CaBr_2(s)$ | $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(CaBr_2, s)$ | - 103,1 |
| Enthalpie standard de formation de $CaBr_2(s)$ | $\Delta_f H^\circ(CaBr_2, s)$ | - 675,0 |

B.2.5. Quelques valeurs d'enthalpie standard d'hydratation (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont données dans le tableau 2 ci-dessous. Commenter l'évolution selon une colonne de la classification périodique et proposer une explication.

Expliquer la différence des valeurs observées entre les deux séries.

Tableau 2

| | | | |
|--------|--------------------|-----------|--------------------|
| Li^+ | $-5,2 \times 10^2$ | Be^{2+} | $-2,5 \times 10^3$ |
| Na^+ | $-4,1 \times 10^2$ | Mg^{2+} | $-1,9 \times 10^3$ |
| K^+ | $-3,2 \times 10^2$ | Ca^{2+} | |
| Rb^+ | $-2,9 \times 10^2$ | Sr^{2+} | $-1,4 \times 10^3$ |
| Cs^+ | $-2,6 \times 10^2$ | Ba^{2+} | $-1,3 \times 10^3$ |

B.3. Solvants et solutés moléculaires

B.3.1. Le diiode, solide moléculaire, est peu soluble dans l'eau pure. Calculer la valeur de la solubilité du diiode dans l'eau pure à 298 K, en utilisant les valeurs des potentiels redox standard figurant dans les données.

B.3.2. La solubilité du diiode est bien meilleure dans une solution aqueuse d'iodure de potassium : il se forme alors l'ion triiodure. Calculer la valeur de la constante de formation K_f de l'ion triiodure à partir du diiode dissous, toujours à partir des valeurs des potentiels redox standard, puis déterminer la solubilité du diiode dans une solution d'iodure de potassium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Commenter le résultat obtenu.

B.3.3. Donner la structure de LEWIS ainsi que la structure géométrique de l'ion triiodure, sachant que le numéro atomique de l'iode est égal à 53.

B.3.4. On se propose maintenant de déterminer expérimentalement le coefficient de partage du diiode entre deux solvants : l'eau et l'heptane, ainsi que la constante de formation K_f de l'ion triiodure. L'eau et l'heptane sont des liquides supposés totalement non miscibles.

Manipulation 1 : dans une ampoule à décanter, on verse 50 mL d'une solution de diiode dans l'heptane ; on ajoute 250 mL d'eau distillée. Après agitation vigoureuse et retour à l'équilibre, on prélève 10 mL de la phase organique et 100 mL de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration c_T égale à $0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$.

On appelle v_{1h} (respectivement v_{1e}) le volume de solution d'ions thiosulfate versé à l'équivalence lors du dosage de la phase organique (respectivement de la phase aqueuse).

Manipulation 2 : dans une ampoule à décanter, on verse 50 mL d'une solution de diiode dans l'heptane et 50 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Après agitation et retour à l'équilibre, on prélève 10 mL de la phase organique et 10 mL de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_T = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les volumes à l'équivalence sont appelés respectivement v_{2h} et v_{2e} .

Les résultats des mesures, pour cinq séries de mesures, sont donnés dans le tableau 3 :

Tableau 3

| Série de mesures n° | v_{1h} | v_{1e} | v_{2h} | v_{2e} |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 8,25 | 2,25 | 3,10 | 6,00 |
| 2 | 8,15 | 2,30 | 3,15 | 6,10 |
| 3 | 8,15 | 2,30 | 3,05 | 6,25 |
| 4 | 8,10 | 2,15 | 3,00 | 5,70 |
| 5 | 8,15 | 2,30 | 3,20 | 5,75 |

B.3.4.a. Dans la manipulation 1, on observe que la phase aqueuse est jaune clair alors que la phase organique est violette. Commenter ces différences de coloration.

Tournez la page S.V.P.

B.3.4.b. Parmi les différents volumes indiqués lors de ces manipulations, indiquer ceux qui ne nécessitent pas d'être mesurés avec précision, en justifiant la réponse.

B.3.4.c. Expliquer comment on peut repérer l'équivalence dans ce type de dosage, après avoir écrit l'équation de la réaction mise en jeu.

B.3.4.d. Définir le coefficient de partage du diiode entre l'heptane et l'eau en écrivant l'équation de la réaction correspondante ; exprimer ce coefficient $P_{h/e}$, supposé supérieur à 1.

B.3.4.e. Calculer $P_{h/e}$ pour chacune des séries de mesure. Commenter les résultats en termes de dispersion des mesures.

B.3.4.f. Montrer comment ces mesures permettent de déterminer la constante K_f de formation de l'ion triiodure moyennant des hypothèses simples. Calculer K_f pour chacune des séries de mesures ; commenter la dispersion des résultats. Y a-t-il concordance avec la valeur de K_f trouvée à la question B.3.2. ?

B.3.4.g. Le dosage de la phase organique par la solution aqueuse d'ions thiosulfate est un peu délicat parce que les réactifs mis en jeu dans le dosage ne sont pas dans la même phase. Indiquer comment on peut faciliter ce dosage, sachant que l'on dispose par ailleurs d'une solution aqueuse d'iodure de potassium.

B.3.5. La valeur du coefficient de partage $P_{O/E}$ d'une espèce entre l'octan-1-ol et l'eau, liquides non miscibles, est désormais couramment utilisée pour estimer le caractère hydrophile ou lipophile d'une espèce donnée, essentiel dans le domaine des médicaments. On peut trouver des tables donnant le logarithme décimal de $P_{O/E}$, noté simplement $\log P$:

$\log P = \log \frac{C_{oct}}{C_{eau}}$. Le tableau 4 ci-dessous en est un extrait :

Tableau 4

| Espèce | Méthanol | Éthanol | Propan-1-ol | Butan-1-ol | Pentan-1-ol | Éthoxyéthane |
|----------|----------|---------|-------------|------------|-------------|--------------|
| $\log P$ | - 0,77 | - 0,31 | + 0,25 | + 0,88 | + 1,51 | + 0,83 |

B.3.5.a. Donner la formule semi-développée de l'octan-1-ol et celle de l'éthoxyéthane (ou éther diéthylique).

B.3.5.b. Indiquer, parmi les espèces du tableau 4, celle qui est la plus lipophile.

B.3.5.c. Commenter les valeurs de $\log P$ données dans le tableau 4, en insistant notamment sur la nature des interactions mises en jeu.

B.3.5.d. Dans le cas d'une espèce présentant un caractère acide ou basique dans l'eau, il est plus pertinent d'utiliser une autre grandeur : le « $\log D$ », dépendant du pH. Ainsi, pour l'espèce acide non chargée HA d'un couple acide-base HA/A⁻ de constante d'acidité K_a :

$$\log D = \log P - \log [1 + 10^{(pH-pK_a)}]$$

Proposer une expression littérale pour D (fonction des concentrations des espèces HA et A^-) afin de retrouver cette expression. On considèrera que l'espèce chargée A^- est présente uniquement en solution aqueuse.

B.3.5.e. Donner l'allure de la courbe donnant la variation de $\log D$ en fonction du pH, pour un acide HA engagé dans un couple dont le pK_a est égal à 8,0 ; citer une application possible de ce résultat dans le domaine de la purification des mélanges organiques.

B.4. Les solvants classiques en synthèse organique

B.4.1. La vitesse de certaines réactions dépend beaucoup du solvant choisi, c'est le cas notamment des substitutions nucléophiles en série aliphatique (S_N).

B.4.1.a. Écrire l'équation de la réaction de solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane, en notant le solvant YH.

B.4.1.b. Rappeler le mécanisme postulé de cette solvolysse et dessiner le profil réactionnel correspondant, en rappelant la signification des grandeurs portées en abscisse et en ordonnée.

B.4.1.c. Le tableau 5 donne la vitesse relative de cette réaction dans le cas de trois solvants, en référence au solvant éthanol :

Tableau 5

| Solvant | Éthanol | Méthanol | Eau |
|------------------|---------|----------|-----------------|
| Vitesse relative | 1 | 9 | 3×10^5 |

Expliquer ces résultats en utilisant le postulat de HAMMOND, dont on donnera l'énoncé.

B.4.1.d. La réaction d'hydrolyse de l'ion triméthylsulfonium, $(CH_3)_3S^+$, conduit au diméthylsulfure $(CH_3)_2S$ et au méthanol.

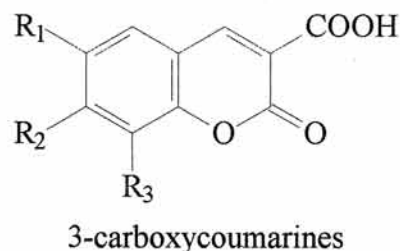
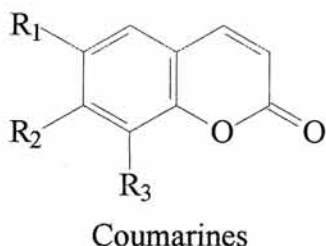
Prévoir si cette réaction sera ralentie ou accélérée si on ajoute de l'éthanol au milieu réactionnel.

B.4.2. L'eau solvant « vert » pour la synthèse organique.

L'utilisation de l'eau comme solvant en chimie organique n'est pas très courante parce que les espèces organiques y sont souvent peu solubles, et que l'eau elle-même peut se comporter comme un réactif.

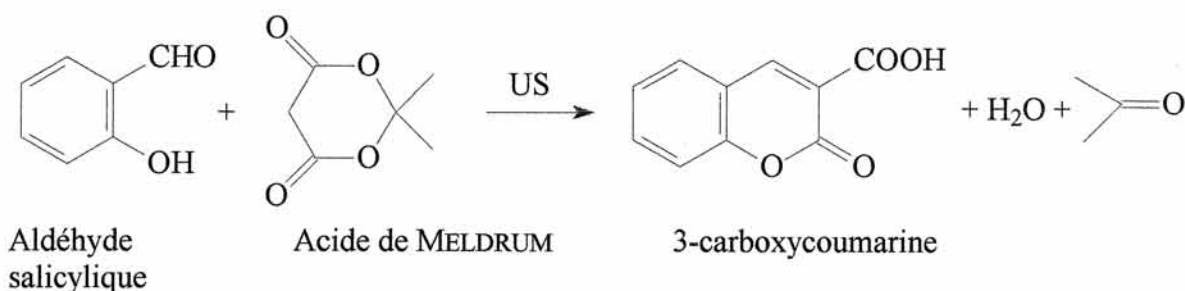
Depuis quelques années, des méthodes plus douces de synthèse organiques ont été mises au point en solvant aqueux, notamment grâce à l'utilisation des ultra-sons (notés US) qui favorisent l'émulsification du milieu. Ainsi, on peut synthétiser dans l'eau des coumarines, molécules d'origine naturelle ou synthétique qui sont utilisées dans des domaines de la chimie fine tels que la pharmacie, la cosmétique ou la parfumerie. Elles sont obtenues le plus souvent à partir de 3-carboxycoumarines.

Tournez la page S.V.P.



B.4.2.a. Indiquer le nom du groupe caractéristique oxygéné présent dans les coumarines.

On s'intéresse maintenant à la synthèse de la 3-carboxycoumarine la plus simple, obtenue par la réaction dont l'équation est donnée ci-dessous :



Le rendement en 3-carboxycoumarine est de 90 % en 60 minutes dans le solvant eau en présence d'ultrasons, alors qu'il n'est que de 65 % en 60 minutes dans le solvant éthanol.

B.4.2.b. Indiquer comment les ultrasons peuvent accélérer une transformation chimique.

B.4.2.c. L'« acide de MELDRUM » est un monoacide engagé dans un couple acidobasique de pK_a égal à 5,0. Indiquer l'atome d'hydrogène responsable de cette acidité, en justifiant la réponse.

B.4.2.d. Donner le nom de l'aldéhyde salicylique en nomenclature systématique

Partie C : de nouveaux solvants pour une chimie verte

C.1. Le dioxyde de carbone supercritique

Le dioxyde de carbone supercritique est un solvant de plus en plus utilisé, notamment dans l'industrie agro-alimentaire, pour extraire des espèces telles que les vitamines, les huiles essentielles, etc.

C.1.1. Les coordonnées critiques du dioxyde de carbone sont : $T_c = 31,2\text{ °C}$, $P_c = 7,38\text{ MPa}$. Expliquer ce que signifie l'expression « fluide supercritique » sur l'exemple du dioxyde de carbone, en représentant un diagramme de phase pression-température.

On précise que les coordonnées du point triple du dioxyde de carbone sont : $T = -56,6\text{ °C}$ et $P = 0,52\text{ MPa}$.

C.1.2. Indiquer au moins deux avantages que peut présenter dans la perspective de la « chimie verte » l'utilisation d'un tel fluide pour extraire des espèces telles que des vitamines, par rapport à un solvant organique comme l'hexane, encore fréquemment utilisé.

C.1.3. La masse volumique d'un fluide supercritique (FSC), variable dépendant beaucoup de la pression et de la température, est la grandeur essentielle qui gouverne la solubilité d'une espèce donnée dans le FSC. On a pu modéliser la solubilisation d'une espèce moléculaire A liquide pure dans un FSC noté B par l'équation de réaction suivante :



À cette réaction de solubilisation est associée une constante $K(T)$, dont on connaît la valeur K_1 à une température T_1 donnée.

L'enthalpie standard de cette réaction est $\Delta_r H^\circ$, supposée indépendante de la température.

B et AB_k sont considérés comme des solutés.

M_A est la masse molaire de A ; M_B est la masse molaire de B.

ρ (exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) est la masse volumique de B, qui ne dépend que de la température et de la pression.

C.1.3.a. Retrouver l'expression suivante (équation de CHRASTIL), donnant la solubilité s de A dans B, exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, très utilisée en génie agro-alimentaire :

$$\ln s / \text{g}\cdot\text{L}^{-1} = k \ln(\rho / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}) + \frac{a}{T/\text{K}} + b$$

a et b étant des constantes à déterminer, fonctions de $\Delta_r H^\circ$, M_A , M_B , K_1 , T_1 et de R , constante des gaz parfaits. La notation T / K (dans cette formule) représente la valeur numérique de la température dans l'unité Kelvin.

C.1.3.b. La solubilité de l'huile essentielle de poivre noir a été étudiée dans le dioxyde de carbone supercritique, pour différentes valeurs de la température et de la pression. On a obtenu les résultats suivants (tableau 6) :

Tableau 6

| T (°C) | P (bar) | ρ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | s ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|----------|-----------|---|--------------------------------------|
| 40 | 150 | 781 | 72,8 |
| 50 | 150 | 701 | 60,1 |
| 40 | 300 | 911 | 124,3 |
| 50 | 300 | 871 | 109,3 |

Déterminer la valeur de $\Delta_r H^\circ$.

Estimer la valeur de k (supposée entière) dans ces conditions et en préciser l'unité.

C.1.3.c. En observant les résultats donnés dans le tableau 6, indiquer un autre avantage de la technique de solubilisation par fluide supercritique.

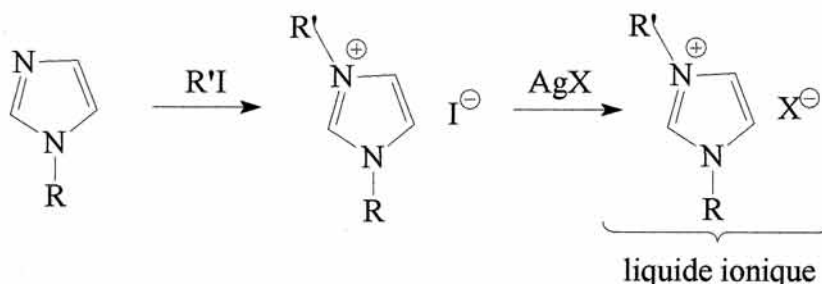
C.2. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des liquides composés d'ions à température inférieure à 100 °C ; le cation est toujours organique. Les LI présentent de nombreux avantages en tant que solvants : ils ont une tension de vapeur faible, dissolvent bien les espèces polaires comme les espèces non polaires, sont faciles à éliminer et peu toxiques. En revanche, ils sont très visqueux et hygroscopiques et leur coût est élevé.

C.2.1. Un des premiers LI connus est le nitrate de tétraéthylammonium, synthétisé par WALDEN au début du XX^{ème} siècle. Sa température de fusion est de 12 °C. Donner la formule semi-développée de ce LI.

C.2.2. Synthèse d'un LI

La synthèse d'un LI, dont le cation appartient à la famille des ions imidazolium, s'effectue selon la séquence suivante (R et R' sont des groupes alkyles)



C.2.2.a. L'imidazole et la pyridine sont deux hétérocycles azotés dont les formules topologiques sont indiquées ci-dessous :

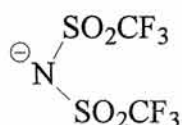
| | | |
|---------|----------|-----------|
| Formule | | |
| Nom | Pyridine | Imidazole |

Compléter les formules données en indiquant les doublets libres ; expliquer pourquoi ces deux espèces sont à caractère aromatique.

C.2.2.b.

Proposer un mécanisme pour la transformation effectuée, si l'iodoalcane R'I est primaire. Expliquer avec soin la régiosélectivité de la transformation

C.2.2.c. Un anion souvent utilisé, noté Tf_2N^- , et appelé bistriflimide a pour structure semi-développée :

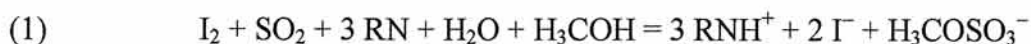


Expliquer pourquoi cet anion est qualifié de « non nucléophile ». Quel peut être l'intérêt particulier d'un LI dont l'anion est le bistriflimide ?

C.2.3. Détermination de la teneur en eau d'un LI : méthode de KARL-FISCHER.

Les LI sont hygroscopiques et la connaissance de leur teneur en eau est fréquemment nécessaire pour estimer leur qualité. On peut estimer cette teneur par la méthode de KARL-FISCHER, décrite ci-dessous.

Cette méthode de dosage utilise le réactif de KARL-FISCHER, solution – dans le méthanol – de diiode et de dioxyde de soufre en présence d'une base notée RN (pyridine ou imidazole). En présence de l'eau contenue dans un LI, la transformation mise en jeu peut être modélisée par l'équation (1) ci-après :



Le dioxyde de soufre et la base RN sont en excès par rapport à l'eau.

La fin du titrage peut être repérée visuellement, mais une plus grande précision est obtenue par une méthode électroanalytique dans les titrateurs automatiques actuels : la potentiométrie à intensité imposée. Un courant de faible intensité est imposé dans la cellule de dosage, constituée de deux électrodes de platine, et on mesure la tension entre ces deux électrodes.

On indique enfin que seul le couple $I_2 (H_3COH) / I^- (H_3COH)$ est un système rapide sur électrode de platine (tandis que l'espèce $H_3COSO_3^-$ est électroinactive dans le méthanol).

C.2.3.a. Le réactif de KARL-FISCHER doit être étalonné avant usage : expliquer pourquoi.

C.2.3.b. Expliquer en quoi ce dosage permet de déterminer une teneur en eau et expliquer pourquoi l'équivalence de ce titrage peut être repérée visuellement.

C.2.3.c. Avant l'équivalence, on constate que la tension mesurée est stable et voisine de 400 mV ; au moment de l'équivalence, la tension chute brutalement à une valeur quasiment nulle et se stabilise après l'équivalence à cette valeur. Le courant imposé est ici de 10 μ A.

Expliquer le principe de ce titrage potentiométrique à intensité imposée (on pourra s'appuyer sur l'allure de courbes intensité – potentiel, éventuellement).

C.2.3.d. Le dosage de la teneur en eau de la propanone (et, en général, des aldéhydes et des cétones) s'avère impossible selon cette méthode. Donner une explication prenant en compte une réaction possible de la propanone avec le méthanol, dont on écrira l'équation.

C.2.3.e. On considère un réactif de KARL-FISCHER-5, ce qui signifie qu'un volume de 1,0 mL de ce réactif réagit avec 5,0 mg d'eau.

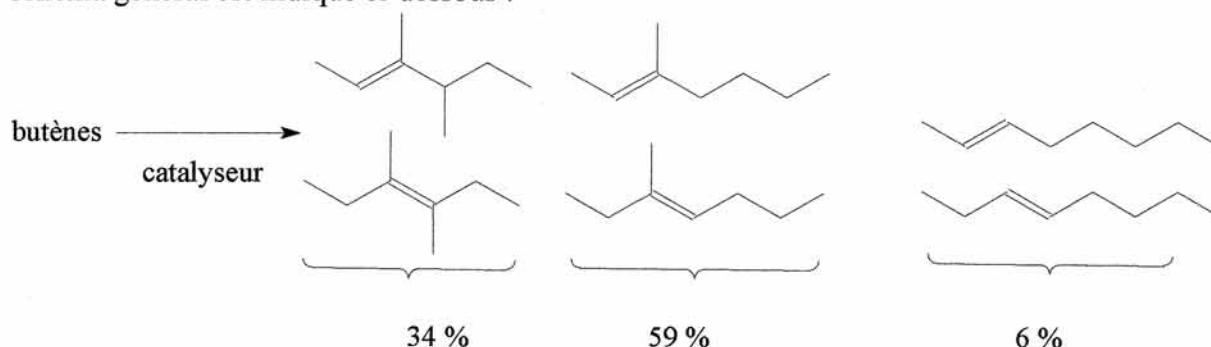
Un échantillon de LI contient de l'eau à la concentration de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer le volume d'échantillon de LI à prélever pour effectuer un dosage utilisant environ 2 mL de réactif de KARL-FISCHER-5.

Tournez la page S.V.P.

C.2.4. La dimérisation des alcènes : un exemple d'évolution d'un procédé pour un plus grand respect de l'environnement.

Les réactions de dimérisation des alcènes constituent une famille de réactions très étudiées en France, notamment sous la direction d'Yves CHAUVIN, prix NOBEL de Chimie en 2005. Les procédés mis en place industriellement dans le domaine de la pétrochimie ont pu être rendus plus respectueux de l'environnement et plus sélectifs grâce à l'utilisation de LI.

On s'intéresse ici au procédé Dimersol X, portant sur la dimérisation des butènes, dont le schéma général est indiqué ci-dessous :



Le catalyseur, de type ZIEGLER-NATTA, est constitué de chlorure de nickel (NiCl_2) et d'un dérivé alkylé de l'aluminium (EtAlCl_2 , où Et représente le groupe éthyle).

Le mélange obtenu est utilisé tel quel, pour améliorer le rendement des essences.

C.2.4.a. L'expression «butènes» représente en fait un mélange de trois espèces non ramifiées. Donner la formule topologique et le nom de ces trois espèces.

C.2.4.b. Donner les noms des six « octènes » représentés dans le schéma ci-dessus.

C.2.4.c. Indiquer un mécanisme possible de la réaction de dimérisation d'un alcène, sur l'exemple du propène en présence d'un acide noté HA. Préciser quel serait, *a priori*, le dimère obtenu majoritairement si l'évolution du système était sous contrôle thermodynamique.

C.2.4.d. Citer un autre exemple d'utilisation de catalyseur de type ZIEGLER-NATTA. Préciser la structure de LEWIS de EtAlCl_2 et indiquer à quelle classe de composés cette molécule appartient.

C.2.4.e. La transformation s'effectue en phase liquide, sans solvant, mais la conversion en octènes est limitée par des réactions d'oligomérisation et il est difficile de récupérer le catalyseur qui est emporté dans les rejets. Expliquer ce qu'est une réaction d'oligomérisation.

C.2.4.f. On utilise depuis une vingtaine d'années une synthèse biphasique, faisant intervenir un LI. Le LI est un chlorure d'imidazolium dans lequel les butènes et le catalyseur sont bien solubles, mais pas les octènes, qui constituent alors une phase liquide séparée du LI et moins dense que lui, le catalyseur restant dans le liquide ionique.

Expliquer comment l'utilisation du LI dans cette synthèse industrielle permet de remédier en partie aux deux défauts évoqués en C.2.4.e.

C.2.5. Des transformations sans solvant et l'activation microonde.

Les synthèses organiques sans solvant se développent de plus en plus : les transformations sont plus rapides, l'environnement est mieux respecté et la séparation dans le mélange final est souvent facilitée. Le chauffage à reflux peut alors être remplacé par un chauffage par micro-ondes, les réactifs étant déposés sur un support sec. Ce chauffage est très rapide, touche directement le mélange réactionnel et minimise les surchauffes locales.

Les micro-ondes sont situées dans le spectre électromagnétique dans le domaine de fréquence compris entre 300 MHz et 300 GHz. Dans un four micro-onde, à usage domestique comme à usage scientifique, on opère à une fréquence de 2,45 GHz.

C.2.5.a. Calculer l'énergie correspondant à la radiation micro-onde utilisée dans un four, en $J.mol^{-1}$. Indiquer le type d'interaction avec la matière mis en jeu dans ce cas.

C.2.5.b. On soumet des échantillons de 50 mL de liquides purs initialement à 20 °C, à une irradiation micro-onde identique de durée une minute ; la pression est fixée à 1,0 bar.

On mesure la température finale : les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7

| Liquide | Température finale (°C) | Température d'ébullition (°C) |
|---------|-------------------------|-------------------------------|
| Eau | 81 | 100 |
| Éthanol | 78 | 78 |
| Heptane | 26 | 98 |

Comparer les résultats obtenus et conclure.

C.2.5.c. La réaction d'estérification mettant en jeu une mole d'acide carboxylique $C_{17}H_{35}COOH$ et une mole d'alcool $C_{17}H_{16}OH$ se fait avec un rendement de 94 % en 10 minutes en utilisant une irradiation micro-onde (puissance 350 W), le catalyseur étant l'acide paratoluènesulfonique.

Écrire l'équation de cette réaction et proposer une explication pour la valeur très élevée du rendement obtenu dans ces conditions.

C.2.5.d. Indiquer le principal inconvénient présenté par l'utilisation de l'activation micro-onde.

Partie D : l'économie d'atomes, un principe de la chimie verte

Un important principe de la « chimie verte » est l'économie d'atomes. Ce principe stipule que les stratégies de synthèse devront privilégier l'utilisation maximale des atomes présents dans les produits de départ. Le produit final devra donc contenir le maximum d'atomes présents dans la matière première : c'est l'économie d'atomes, notée EA dans la suite.

EA est un nombre sans dimension, exprimé en %, défini comme le rapport de la masse des atomes récupérés dans le produit synthétisé sur la masse des atomes engagés dans la synthèse. Plus ce rapport est proche de 100 %, plus la transformation est économe en atomes.

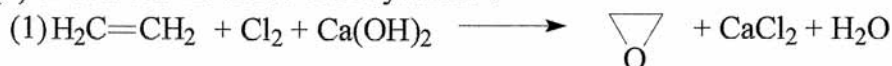
Tournez la page S.V.P.

D.1. Étude d'un exemple : synthèses industrielles de l'oxirane

Synthèse n°1 (procédé à la chlorhydrine)

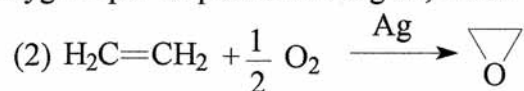
L'éthène réagit avec le dichlore en solution aqueuse pour donner la chlorhydrine (2-chloroéthanol) ; celle-ci, traitée par la chaux, fournit l'oxirane, autrefois appelé oxyde d'éthylène.

L'équation (1) ci-dessous modélise cette synthèse :



Synthèse n°2 (procédé catalytique)

L'éthène réagit avec le dioxygène pur en présence d'argent, à 300 °C :



D.1.1. Citer une application industrielle importante de l'oxirane.

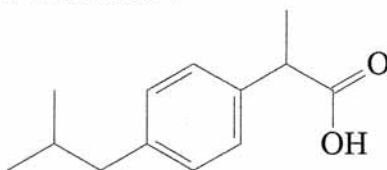
D.1.2. Donner le mécanisme de formation de la chlorhydrine, puis celui du passage de la chlorhydrine à l'oxirane en milieu basique.

D.1.3. La synthèse n°1 est désormais abandonnée, pour des raisons initialement liées au caractère toxique et corrosif du dichlore. Ces deux synthèses sont également très différentes en matière d'économie d'atomes (EA).

Calculer les valeurs de EA pour les réactions (1) et (2).

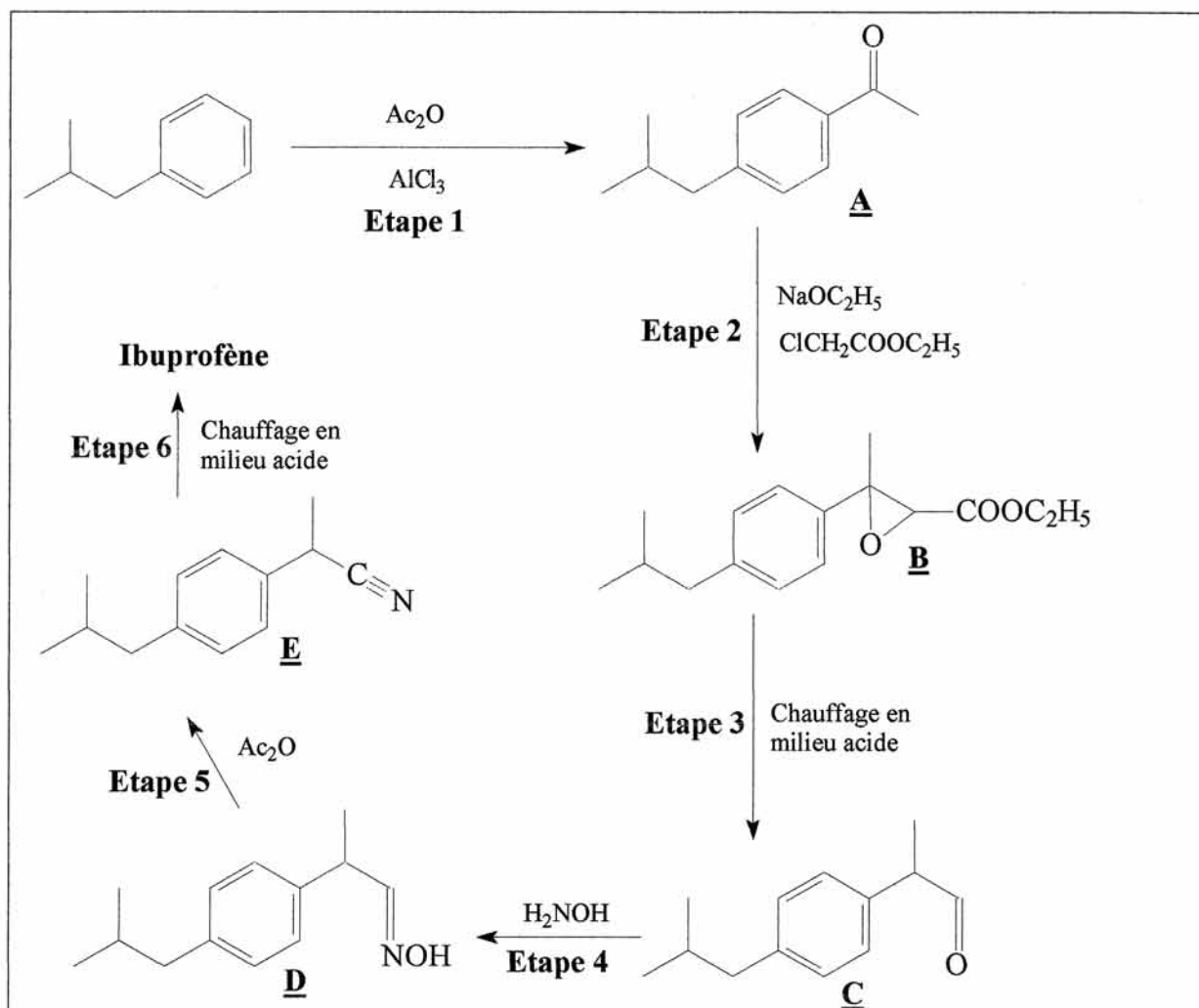
D.2. Synthèse de l'ibuprofène et chimie verte.

L'ibuprofène est la molécule active dans de nombreux médicaments anti-inflammatoires. Sa formule topologique est indiquée ci-dessous :



D.2.1. Seule la molécule d'ibuprofène de stéréodescripteur (ou configuration absolue) *S* est active biologiquement. Donner la représentation de CRAM de cette molécule, en expliquant la démarche retenue.

D.2.2. La synthèse industrielle de l'ibuprofène par BOOTS, mise en œuvre vers 1960, utilise comme produit de départ le 2-méthylpropylbenzène et se déroule en six étapes schématisées dans le cadre ci-dessous.



D.2.2.a. Le réactif noté Ac_2O dans le schéma réactionnel est l'anhydride éthanoïque (acétique). Donner sa formule semi-développée et indiquer son rôle dans chacune des étapes où il intervient, soit les étapes 1 et 5. À quel sous-produit donne-t-il naissance dans chaque cas ?

D.2.2.b. L'étape 2 est la réaction de DARZENS. Indiquer le rôle de l'éthanolate de sodium dans cette synthèse et proposer un mécanisme pour la transformation effectuée.

D.2.2.c. L'étape 3 fait apparaître un acide carboxylique **B'** (non isolé) issu de l'hydrolyse du groupe éthoxycarboxyle COOEt de **B**. Proposer un mécanisme possible pour le passage de **B'** à **C**.

D.2.2.d. Indiquer à quelle grande famille de réactions appartient l'étape 4. Citer un exemple de transformation analogue.

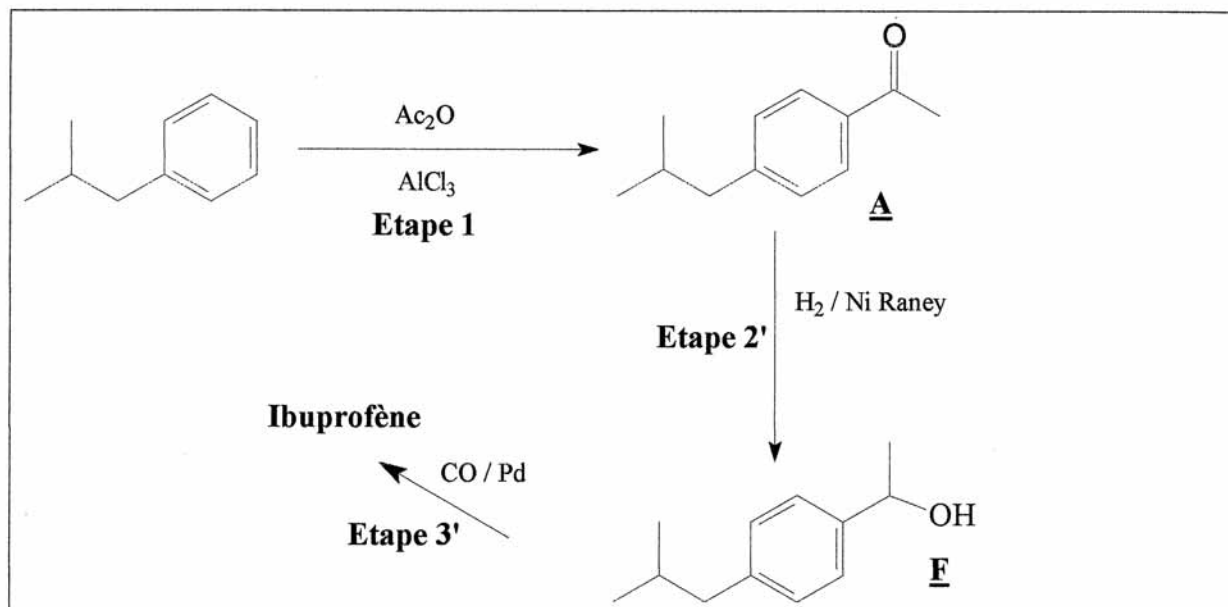
D.2.2.e. L'ibuprofène obtenu en fin de synthèse est un mélange racémique. Expliquer pourquoi. Par quelle méthode chimique pourrait-on obtenir l'isomère *S* pur à partir du mélange racémique ?

En fait, cette séparation (coûteuse) n'est pas nécessaire parce que l'isomère *R* se transforme dans l'organisme en isomère *S* par voie enzymatique.

Tournez la page S.V.P.

D.2.2.f. La valeur de l'économie d'atomes EA pour la transformation du 2-méthylpropylbenzène en ibuprofène racémique est de 40 % environ. Expliquer pourquoi cette valeur est si faible.

D.2.3. Une synthèse « verte » de l'ibuprofène s'est développée dans les années 80 ; elle utilise le même produit de départ (2-méthylpropylbenzène) et se déroule en trois étapes schématisées dans le cadre ci-dessous.



D.2.3.a. Écrire les équations des trois réactions mises en jeu (on ne considérera que le bilan de l'étape 1, sans faire intervenir l'hydrolyse du complexe formé entre **A** et le catalyseur AlCl_3).

D.2.3.b. Calculer l'économie d'atomes EA pour cette synthèse « verte ». Commenter le résultat.

D.2.3.c. Quel autre avantage net présente cette synthèse par rapport à la synthèse de BOOTS ?

D.2.3.d. Le nickel de RANEY est préparé en faisant réagir une solution concentrée d'hydroxyde de sodium avec un alliage aluminium – nickel. Dans ces conditions, seul l'aluminium réagit et se transforme en ion tétrahydroxoaluminate(III).

Écrire l'équation de la réaction qui se produit et expliquer pourquoi le nickel métallique ainsi obtenu a des propriétés catalytiques intéressantes.