

**EPREUVE DE FIN DE PREMIERE ANNEE-FILIERE TPC**

---

**CHIMIE**

**Durée : 4 heures**

---

- L'usage de la calculatrice est autorisé.

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

- Cette épreuve comporte 4 exercices indépendants.

- Le candidat devra indiquer clairement la numérotation de la question à laquelle il s'efforce de répondre.

## Exercice 1

On s'intéresse dans cet exercice à l'étude de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

L'équation de la réaction est :  $S + H_3O^+ = G + F + H^+$  S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose.

On se propose d'en étudier la cinétique d'une part, puis d'étudier l'acide tartrique, réactif souvent employé pour doser ou mettre en évidence le glucose.

### 1. Etude cinétique

On constate que la vitesse de la réaction d'hydrolyse du saccharose peut se mettre sous la forme  $v = k.[S]^\alpha.[H_3O^+]^\beta$ . On cherche à déterminer les ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$  de manière expérimentale, puis on vérifiera que le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction est en accord avec les ordres partiels trouvés expérimentalement.

#### 1.1 Détermination expérimentale des ordres partiels

La réaction est étudiée dans une solution tampon. On admettra ainsi que le pH reste constant au cours de la transformation.

1.1.1 La première expérience est réalisée dans une solution tampon à  $pH_1 = 5$ . On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	100	250	500	750	1000
[S] (mol.L <sup>-1</sup> )	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

1.1.1.1 En détaillant clairement la démarche utilisée, montrer que ces résultats sont en accord avec une réaction d'ordre partiel égal à 1 par rapport au saccharose S. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app1}$  à  $pH_1 = 5$ .

1.1.1.2 Calculer la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

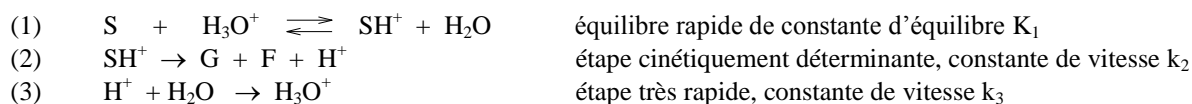
1.1.2 Une deuxième expérience est ensuite réalisée dans une solution tampon à  $pH_2 = 3,8$ . On trouve alors  $k_{app2} = 2,22.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

1.1.2.1 En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions oxonium  $H_3O^+$ .

1.1.2.2 En déduire l'expression de la vitesse de réaction en fonction de [S] et  $[H_3O^+]$  ; déterminer la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction.

#### 1.2 Etude du mécanisme réactionnel de l'hydrolyse du saccharose

Le mécanisme réactionnel suivant est proposé pour la réaction d'hydrolyse du saccharose :



1.2.1 Peut-on appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (A.E.Q.S.) à l'espèce très réactive  $SH^+$  ? Justifier la réponse.

1.2.2 A l'aide du mécanisme réactionnel, retrouver l'expression de la vitesse de réaction d'hydrolyse du saccharose trouvée à la question 1.1.2.2. Quelle est alors l'expression de k en fonction de  $K_1$  et d'une des constantes de vitesse  $k_i$  du mécanisme réactionnel ?

### 2. Etude de l'acide tartrique

La méthode de Bertrand est une méthode utilisée pour doser des solutions de glucose. Le principal réactif est la liqueur de Fehling, solution contenant du tartrate de sodium et potassium.

L'acide tartrique a pour formule brute  $C_4H_6O_6$ . Il possède deux fonctions alcools et deux fonctions acide carboxylique. L'acide tartrique (que l'on notera plus simplement  $H_2T$ ) se comporte comme un diacide en solution aqueuse dont les  $pK_A$  ont pour valeur :  $pK_{A1} = 2,9$  et  $pK_{A2} = 4,5$ .

2.1 Tracer le diagramme de prédominance de l'acide tartrique en fonction du pH.

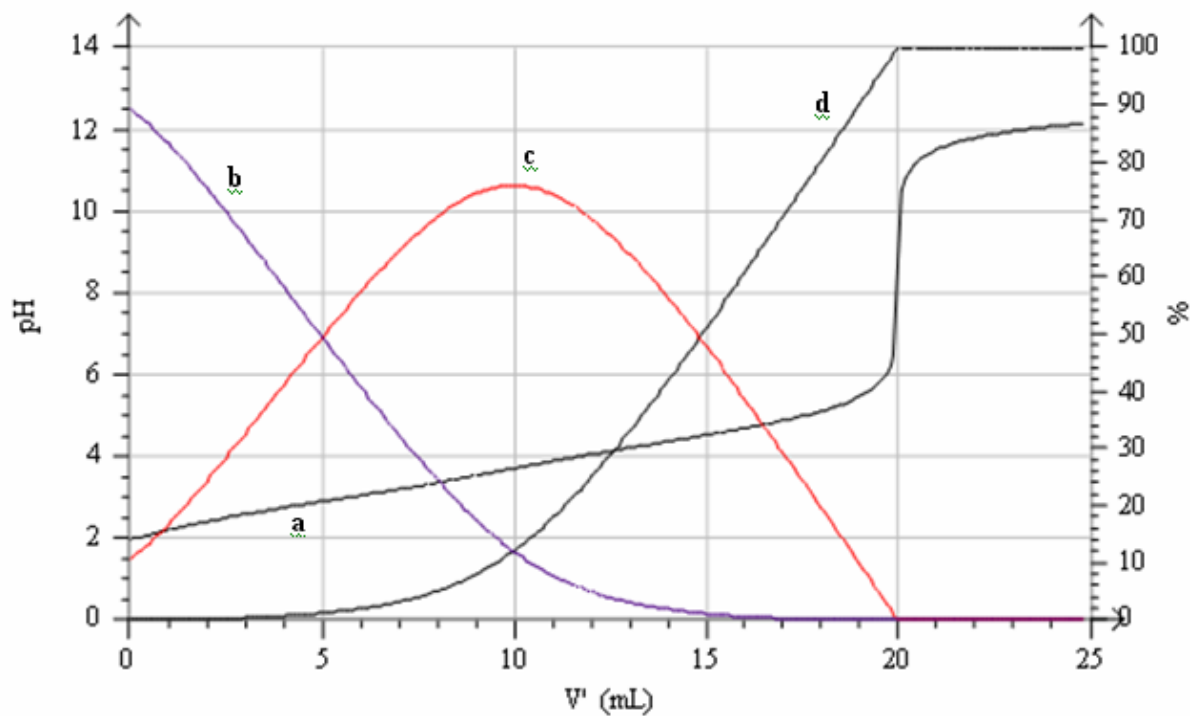
2.2 On dose  $V = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide tartrique à  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution d'hydroxyde de sodium à  $C' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On suit ce titrage par pH-métrie, les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure suivante. Par modélisation, on a superposé à la courbe de titrage, les courbes de répartition des espèces en fonction du pH.

2.2.1 Identifier les différentes courbes nommées b, c et d. Indiquer la (ou les) différent(e)s réaction(s) de dosage. Combien de sauts de pH observe-t-on ? Cela est-il justifiable ?

2.2.2 Retrouver par calcul la valeur du pH pour  $V' = 20 \text{ mL}$ .

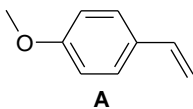
2.2.3 Quelle formule permet de retrouver de manière approchée la valeur du pH pour  $V' = 10 \text{ mL}$  ? Justifier.

Dosage de 10 mL de solution d'acide tartrique à 0,1 mol/L par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L



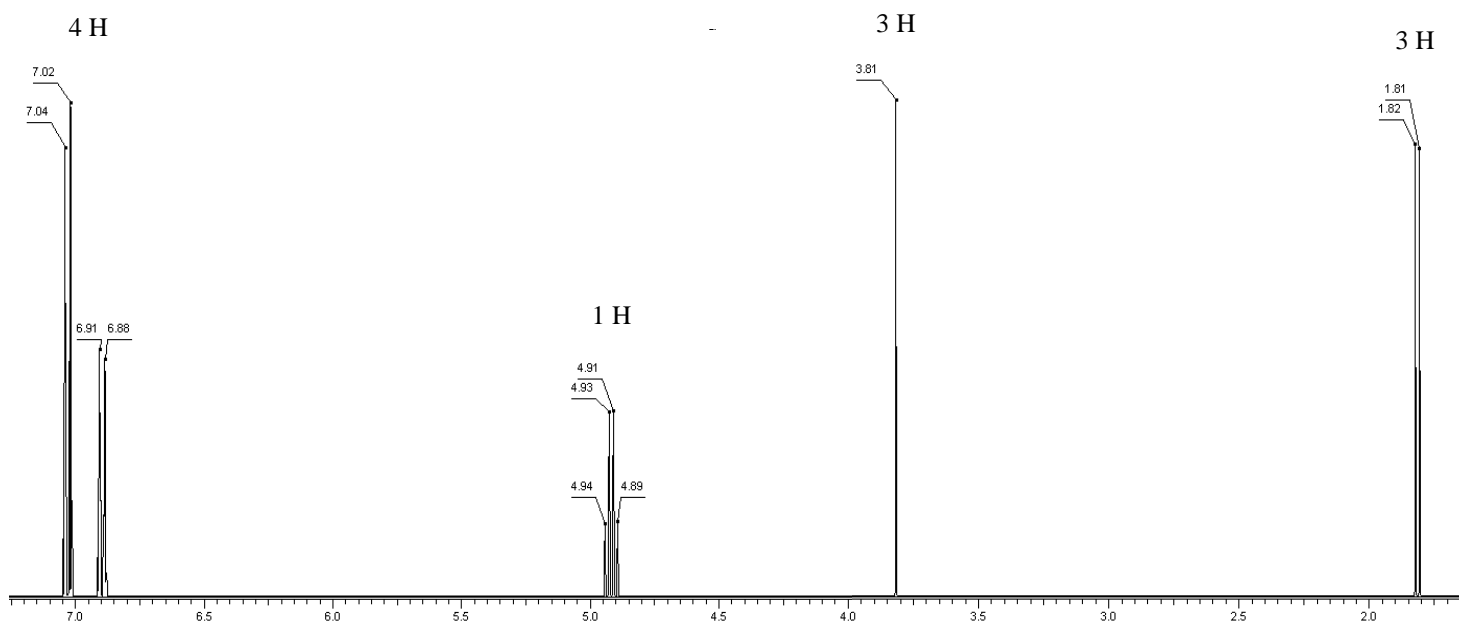
## Exercice 2

1. Traité par le chlorure d'hydrogène à l'abri de la lumière, le 4-méthoxystyrène (noté **A**) conduit à un mélange de produits.



1.1 En détaillant le mécanisme réactionnel, identifier ces différents produits (sans détailler les différents stéréoisomères de configuration possibles). Indiquer, en le justifiant, quel est le produit majoritaire (que l'on notera **B**).

1.2 Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **B** est donné ci-après. Interpréter ce spectre : attribution des signaux, intégration, multiplicité, ... (on ne cherchera pas à interpréter la multiplicité des signaux benzéniques).

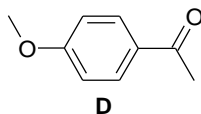


2. Le composé **B** réagit, en solution dans l'éther anhydre, avec des copeaux de magnésium pour conduire au composé que l'on notera **C**.

2.1 Donner la formule topologique de **C**.

2.2 Pourquoi est-il nécessaire d'effectuer cette étape dans des conditions anhydres ?

3. Le composé **C** réagit avec le composé **D** représenté ci-dessous dans l'éther anhydre. Détailler le mécanisme réactionnel. Après hydrolyse, on isole le composé **E**. Identifier **E**.



4. En présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique et à chaud, **E** conduit à un mélange de trois composés organiques **F**, **G** et **H**, de formule brute  $C_{18}H_{20}O_2$  dont deux sont des stéréoisomères de configuration notés **F** et **G**.

4.1 Donner la formule topologique de ces trois composés. Indiquer, en le justifiant, quel est le produit majoritaire.

4.2 Représenter le mécanisme réactionnel correspondant à la formation du produit majoritaire.

5. On adoptera la notation abrégée suivante pour les produits **F** et **G** :



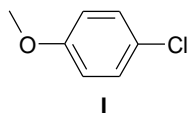
où le substituant R1 est prioritaire sur le substituant R2 dans les règles de préséance de Cahn, Ingold et Prelog.  
On traite séparément les produits **F** et **G** par du dibrome.

5.1 Détailler le mécanisme de cette réaction dans le cas de la réaction entre le dibrome et **F**. Combien obtient-on d'isomère(s) et si on en obtient plusieurs, quel est le lien stéréochimique entre eux ?

5.2 Mêmes questions pour la réaction entre le dibrome et **G**.

5.3 Conclure : l'addition de  $Br_2$  sur un alcène est-elle stéréosélective ? est-elle stéréospécifique ? Justifier.

6. Proposer une suite de réactions permettant d'obtenir le composé **A** à partir du composé **I** suivant et de tout réactif organique à deux atomes de carbone, de tout composé inorganique et de tout solvant nécessaires. Pour chaque étape, on indiquera les réactifs utilisés sans préciser les mécanismes réactionnels.



### Exercice 3

Données :

- Numéro atomique du fer :  $Z = 26$
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;  $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $M_{Fe} = 55,85$  ;  $M_O = 16,00$
- Rayons ioniques (en pm) :  $R(O^{2-}) = 132$  ;  $R(Fe^{2+}) = 82$  ;  $R(Fe^{3+}) = 67$
- $RT/F \cdot \ln(X) = 0,06 \cdot \log(X)$
- Potentiels standard à pH = 0 :  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  :  $E^\circ_1 = 1,51 \text{ V}$  ;  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :  $E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$  ;  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  :  $E^\circ_3 = 1,74 \text{ V}$
- Constante de complexation :  $Fe^{2+}$  forme avec l'éthylènediamine (noté plus simplement "en") un complexe tel que  $\log \beta_3 = 9,6$
- Produit de solubilité :  $Fe(OH)_2(s)$  :  $pK_s = 15,2$

## 1. Présentation de l'élément fer

1.1 Indiquer la structure électronique de l'atome de fer dans son état fondamental.

1.2 On cherche à calculer l'énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation du fer.

1.2.1 Définir cette énergie d'ionisation en indiquant les deux configurations électroniques mises en jeu dans ce processus.

1.2.2 On donne dans le tableau ci-après les valeurs (obtenues par la méthode de Slater) de l'énergie de certains électrons pour différentes configurations électroniques. En détaillant le raisonnement, calculer l'énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation du fer.

Energie d'un électron en eV	1s	2s/2p	3s/3p	3d	4s
[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	- 8982,7	- 1623,2	-328,8	- 59,0	- 14,0
[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	- 8982,7	- 1623,2	-328,8	- 65,8	- 21,0
[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup>	- 8982,7	- 1623,2	-328,8	- 59,0	- 16,7
[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	- 8982,7	- 1623,2	-328,8	- 52,6	- 8,4

## 2. Les complexes octaédriques des ions du fer

2.1 Donner une représentation en deux dimensions de l'orbitale atomique d<sub>xy</sub>.

2.2 Indiquer pourquoi, dans un complexe octaédrique, les orbitales d sont séparées en deux groupes d'énergies différentes.

2.3 Représenter le diagramme énergétique des OA d de l'ion central dans le complexe octaédrique. Calculer l'énergie de chacun des deux groupes en fonction de Δ<sub>o</sub>.

2.4 L'ion Fe<sup>3+</sup> forme un complexe octaédrique avec le ligand CN<sup>-</sup>.

2.4.1 Préciser la configuration électronique de l'ion Fe<sup>3+</sup> dans son état fondamental.

2.4.2 Quelle est la formule et quel est le nom du complexe octaédrique entre Fe<sup>3+</sup> et CN<sup>-</sup> ?

2.4.3 Dans le complexe étudié, l'éclatement du champ cristallin Δ<sub>o</sub> a pour valeur 35 000 cm<sup>-1</sup> et l'énergie d'appariement des électrons vaut 30 000 cm<sup>-1</sup>.

2.4.3.1 En déduire la répartition des électrons d sur les niveaux t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub>. Conclure sur la nature "forte ou faible" du ligand CN<sup>-</sup>.

2.4.3.2 Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin du complexe en cm<sup>-1</sup> puis en kJ.mol<sup>-1</sup>.

2.4.3.3 Déterminer le moment magnétique, exprimé en magnéton de Bohr μ<sub>B</sub>, du complexe.

## 3. Cristallographie du monoxyde de fer

3.1 En première approximation, on peut considérer que le monoxyde de fer, de formule FeO, est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type NaCl, l'oxygène étant sous la forme d'ions O<sup>2-</sup>.

3.1.1 Représenter la maille élémentaire des anions.

3.1.2 Indiquer la position des sites tétraédriques dans la maille élémentaire des anions. Les dénombrer. Calculer le rayon maximal r<sub>T</sub> des atomes susceptibles de s'insérer dans ces sites.

3.1.3 Indiquer la position des sites octaédriques dans la maille élémentaire des anions. Les dénombrer. Calculer le rayon maximal r<sub>O</sub> des atomes susceptibles de s'insérer dans ces sites.

3.1.4 Le réseau des anions est-il déformé ? Justifier.

3.2 En fait, l'oxyde de fer est un composé ionique où interviennent des ions O<sup>2-</sup>, des ions Fe<sup>2+</sup> et des ions Fe<sup>3+</sup>. On considère que les ions O<sup>2-</sup> adoptent une structure de type CFC, la moitié des sites octaédriques sont occupés par des ions Fe<sup>3+</sup> et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés par des ions Fe<sup>2+</sup>.

3.2.1 Quelle est la formule de cet oxyde ?

3.2.2 Connaissant les rayons des ions Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> et O<sup>2-</sup>, y a-t-il déformation du réseau des ions O<sup>2-</sup> en présence des ions du fer ?

3.2.3 La masse volumique de cet oxyde est ρ = 5,18 g.cm<sup>-3</sup>. En déduire la valeur a du paramètre de la maille. Cette valeur est-elle compatible avec le résultat de la question précédente ?

#### 4. Les ions du fer en solution aqueuse

4.1 On verse, dans un bécher, 20 mL d'une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à la concentration  $C$  et 30 mL d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le mélange est dosé par une solution de permanganate de potassium à la concentration  $C' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume équivalent est de 12,5 mL.

- 4.1.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre. Commenter.
- 4.1.2 Déterminer la concentration  $C$  des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
- 4.1.3 Comment l'équivalence peut-elle être détectée au cours de ce dosage ?
- 4.1.4 Ce même dosage peut être suivi par potentiométrie. Préciser le nom et le rôle de chacune des électrodes nécessaires.

4.2 On dissout  $10^{-1} \text{ mol}$  d'éthylènediamine (de formule  $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , noté plus simplement "en") dans 1 L d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 4.2.1 Tracer le diagramme de prédominance de  $\text{Fe}^{2+}$  et du complexe entre  $\text{Fe}^{2+}$  et l'éthylènediamine en fonction de  $\text{p}(\text{en}) = -\log[\text{en}]$ .
- 4.2.2 Déterminer la composition de la solution alors obtenue. Calculer notamment la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . En déduire le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (II).
- 4.2.3 Exprimer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}(\text{en})_3^{2+}$  en fonction du potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ , et de  $\beta_3$ . Calculer sa valeur.
- 4.2.4 Le dosage des ions  $\text{Fe}(\text{en})_3^{2+}$  par les ions  $\text{MnO}_4^-$  est-il thermodynamiquement possible ?
- 4.2.5 Quelles sont les propriétés acido-basiques de l'éthylènediamine ?
- 4.2.6 On préférera doser les ions  $\text{Fe}(\text{en})_3^{2+}$  par les ions  $\text{Ce}^{4+}$  car il n'est pas nécessaire de travailler en milieu acide. Pourquoi ne peut-on pas réaliser le dosage des ions  $\text{Fe}(\text{en})_3^{2+}$  en milieu acide ?

#### Exercice 4

Données et indications préliminaires :

- Tous les gaz sont considérés comme parfaits.
- L'incinérateur est parfaitement calorifugé et fonctionne de façon isobare.
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $M_H = 1,008$  ;  $M_O = 16,000$  ;  $M_C = 12,011$  ;  $M_N = 14,007$

• Données thermodynamiques :

Composé	Heptane : $\text{C}_7\text{H}_{16(\text{g})}$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{J.mol}^{-1})$ à 298 K	- 187 650	0	0	- 393 510	- 241 810
$C_p^\circ$ moyen ( $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	156	32,7	30,6	48,7	37,2

On s'intéresse dans cet exercice à un procédé de traitement des effluents gazeux chargés en composés organiques volatils (COV). Il s'agit d'un procédé destructif aboutissant à l'oxydation en dioxyde de carbone et en eau des molécules organiques (si celles-ci ne contiennent que les éléments C, H et O). L'effluent à traiter est constitué par de l'air sec (constitué de environ 21 % molaire de dioxygène et de 79 % molaire de diazote) pollué par des vapeurs d'heptane ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ). Il est initialement à la température  $T_1 = 298 \text{ K}$  et à  $P_1 = 1 \text{ bar}$ . Sa teneur en heptane est égale à  $20,041 \text{ g.m}^{-3}$ .

1. Calculer par  $\text{m}^3$  d'effluent : les quantités de matière d'heptane, de dioxygène et de diazote.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la vapeur d'heptane en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau (on écrira l'équation-bilan relative à la combustion de 1 mole d'heptane). Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.
3. L'installation traite  $54\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'effluent. On considère que la réaction d'oxydation de l'heptane par le dioxygène est totale. Etablir, pour une seconde de fonctionnement, le bilan matière de l'installation. Ce bilan matière consiste à déterminer la quantité de matière de chaque composé à l'entrée et à la sortie de l'incinérateur.
4. En considérant que l'effluent entre à la température  $T_1 = 298 \text{ K}$  dans l'incinérateur, déterminer sa température  $T_2$  à la sortie.