

EPREUVE DE FIN DE PREMIERE ANNEE - FILIERE TPC

CHIMIE

Durée : 4 heures

- L'usage de la calculatrice est autorisé.

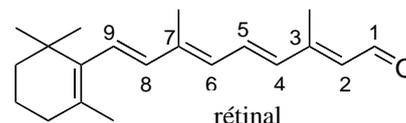
- Si au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

- Cette épreuve comporte 5 exercices indépendants.

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

Exercice 1

Le rétinol est une molécule essentielle dans le processus de la vision : lorsqu'une cellule oculaire reçoit de l'énergie lumineuse sous forme d'un photon, il se produit une cascade de réactions permettant l'envoi d'un signal électrique au cerveau, traduisant la détection du photon par l'œil.



1. Indiquer, en le justifiant, quel est le nombre total d'isomères de configuration du rétinol (on ne représentera pas tous ces isomères).
2. Le chlorure de vinylmagnésium ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{MgCl}$) réagit avec la propanone pour donner, après hydrolyse, le composé que l'on notera **A**.
 - 2.1 Synthèse du chlorure de vinylmagnésium
 - 2.1.1 Ecrire l'équation de la réaction de synthèse du chlorure de vinylmagnésium.
 - 2.1.2 Dessiner un schéma légendé du montage permettant la préparation d'un organomagnésien.
 - 2.1.3 Indiquer deux caractéristiques (autre qu'anhydre) que le solvant doit posséder pour pouvoir être utilisé lors d'une synthèse magnésienne. Proposer deux solvants pour conduire ce type de synthèse.
 - 2.1.4 Ecrire l'équation de la réaction indésirable entre le chlorure de vinylmagnésium et l'eau.
 - 2.2 Donner la structure topologique du produit **A** et représenter le mécanisme de sa formation par réaction entre le chlorure de vinylmagnésium et la propanone. Expliquer pourquoi l'hydrolyse doit se faire à froid et en milieu acide pas trop concentré.
 - 2.3 Prévoir l'allure du spectre RMN ^1H de **A** (nombre de signaux, déplacement chimique, intensité ou intégration et multiplicité de chaque signal). Répondre sous forme d'un tableau.

Données RMN ^1H :

- Déplacements chimiques :

H_3C	δ (en ppm)	CH_2	δ (en ppm)	C-H ou O-H	δ (en ppm)
	1,6		5,2 - 5,3		5 - 6
	2,0 - 2,6		2,3		3,9
$\text{CH}_3\text{-CO-}$	1,2 - 1,4	$\text{-CH}_2\text{-CO-R}$	2,4	R-CHO	9,9
$\text{CH}_3\text{-O-R}$	3,3	$\text{-CH}_2\text{-OH}$	3,6	R-OH	1 - 6

- Constantes de couplage J_{AB} entre deux protons H_A et H_B

Motif	J_{AB} (en Hz)	Motif	J_{AB} (en Hz)
	2-10		6-14
	13-18		1-3

- 2.4 Traitement du milieu réactionnel : après l'hydrolyse, le mélange réactionnel est décanté, la phase aqueuse est extraite par deux portions de 15 mL de solvant de la réaction, les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de sodium anhydre, filtrées, puis évaporées : on isole ainsi le produit **A** sous forme d'une huile.
 - 2.4.1 Que signifie « extraire la phase aqueuse par un solvant organique » ? Quel est ici l'intérêt de cette opération ? Pourquoi utiliser deux portions de 15 mL de solvant plutôt qu'une portion de 30 mL ?
 - 2.4.2 Quel appareil utilise-t-on couramment au laboratoire de chimie organique pour évaporer un solvant volatil ? (on ne demande pas de représenter cet appareil).

3. Traité par du bromure d'hydrogène, **A** conduit au 1-bromo-3-méthylbut-2-ène, noté **B**, et à un second composé organique **B'**, **B** étant le composé majoritaire. Proposer un mécanisme pour la formation de **B** et **B'**. On justifiera le choix du mécanisme réactionnel.
4. Proposer une suite de réactions (sans préciser les mécanismes) permettant d'obtenir le 5-bromo-2-méthylpent-2-ène, noté **C**, à partir de **B**.
5. Par réaction avec un équivalent du chlorure d'acétyle (ou chlorure d'éthanoyle) à basse température ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'organomagnésien issu de **C** peut conduire, avec un rendement modeste, à la 6-méthylhept-5-èn-2-one, notée **D**.
 - 5.1 Proposer un mécanisme pour la formation de **D** par réaction entre le chlorure d'acétyle et l'organomagnésien issu de **C**.
 - 5.2 Pour obtenir le produit **D**, vaut-il mieux verser lentement le chlorure d'acétyle sur un excès d'organomagnésien ou, inversement, verser lentement l'organomagnésien sur un excès de chlorure d'acétyle ? Justifier la réponse en donnant la structure du produit secondaire susceptible de se former si les réactifs ne sont pas introduits dans le bon ordre.

Enfin, **D** est soumis à une suite de réactions (qui ne seront pas étudiées), ce qui permet d'obtenir le rétinol.

Exercice 2

Données :

- $R = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $N_A = 6,02.10^{23}\text{ mol}^{-1}$
- A 298 K : $\Delta_f H^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{g}) = 580\text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -394\text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242\text{ kJ.mol}^{-1}$
- Les capacités thermiques molaires à pression constante seront considérées indépendantes de la température et $C_{pi}^\circ = 29\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour toutes les espèces gazeuses.

1. On étudie la combustion isobare du mélange air – carburant dans un moteur essence de voiture. Le carburant utilisé est de l'octane. Le mélange gazeux est constitué de $n = 4.10^{-2}\text{ mol}$ d'air et de $n' = 2.10^{-4}\text{ mol}$ d'essence et se trouve alors dans les conditions suivantes : $V_1 = 0,125\text{ L}$; $T_1 = 673\text{ K}$ et $P_1 = 18,4\text{ bar}$.

Une étincelle provoque la combustion isobare, instantanée, de toute l'essence, cette évolution est également adiabatique pour l'ensemble du système réactif.

- 1.1 Ecrire et équilibrer la réaction de combustion d'une mole d'octane gazeux avec le dioxygène de l'air pour former $\text{CO}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.
 - 1.2 Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.
 - 1.3 Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de cette réaction à T_1 .
 - 1.4 L'air est composé, en pourcentage molaire, de 20 % de O_2 et de 80 % de N_2 . Déterminer la température T_2 en fin de combustion.
2. L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques, l'objet de cette question est l'étude de la glace III, variété stable pour des pressions supérieures à 3.10^3 bar .

Les atomes d'oxygène forment une structure de type diamant. Les atomes d'hydrogène s'alignent entre les atomes d'oxygène les plus proches. La distance d_1 la plus courte entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène vaut 100 pm. On note d_2 la distance la plus longue. Le paramètre de maille, noté a , vaut 637 pm. La structure de type diamant est une maille cubique à face centrée avec occupation de la moitié des sites tétraédriques de façon alternée.

- 2.1 Représenter soigneusement dans l'espace la maille élémentaire de la glace III en faisant figurer tous les atomes d'oxygène et l'environnement en hydrogène seulement pour un seul atome d'oxygène situé dans un site tétraédrique.
- 2.2 A quelle famille de cristaux la glace appartient-elle ? Quelles sont les forces qui assurent la cohésion du cristal ?
- 2.3 Déterminer la valeur de la distance d_2 .
- 2.4 Déterminer la valeur de la masse volumique de la glace III (masse molaire de H_2O : 18 g.mol^{-1}).

Exercice 3

Données :

- Rayon de Bohr : $a_0 = 52,9$ pm
- Numéro atomique : H : Z = 1 C : Z = 6 O : Z = 8
- Ecrantage σ des électrons

Groupe de l'électron i	Ecrantage σ des électrons j des niveaux n'					
	n' < n-1	n' = n-1	n' = n			
			1s	n's et n'p	n'd	n'f
1s			0,30			
ns et np	1,00	0,85		0,35	0	0
nd	1,00	1,00		1,00	0,35	0
nf	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35

- Constante d'acidité à 25 °C : H_2CO_3 est un diacide, $\text{pK}_{\text{A}1} = 6,4$ et $\text{pK}_{\text{A}2} = 10,3$.
- Zone de virage des indicateurs colorés : hélianthine : 3,1 – 4,4 ; phénolphthaléine : 8,0 – 9,9
- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

1. L'élément carbone

- 1.1 Donner la configuration électronique du carbone dans son état fondamental.
- 1.2 Déterminer le rayon de l'atome de carbone dans le modèle de Slater.

2. Un assemblage utilisant uniquement le carbone est l'ion carbure C_2^{2-} .

- 2.1 Ecrire la formule de Lewis de cet ion.
- 2.2 Donner le diagramme énergétique des O.M. de valence de l'ion carbure. Quelle est la configuration électronique de l'ion carbure ? Quel est son indice de liaison ? Est-ce en accord avec la structure de Lewis ?
- 2.3 L'action de l'eau sur le carbure de calcium CaC_2 donne des quantités de matières égales en hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et en un composé (A) qui ne contient que du carbone et de l'hydrogène.
 - 2.3.1 Ecrire l'équation bilan de cette réaction.
 - 2.3.2 Préciser la formule de Lewis du composé (A) obtenu.

3. Moment dipolaire global d'une molécule.

Une molécule de plus de deux atomes peut posséder un moment dipolaire global, par addition vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons.

- 3.1 Ecrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. Déterminer la géométrie de cette molécule à l'aide de la méthode VSEPR. S'agit-il d'une molécule polaire ?
- 3.2 Ecrire la formule de Lewis du méthanal H_2CO .
- 3.3 Le méthanal a une structure plane et les angles entre les liaisons sont voisins de 120°. Calculer le moment dipolaire du méthanal sachant que les moments dipolaires relatifs aux liaisons CH et CO valent dans cette structure 0,4 D et 2,3 D respectivement. On donne de plus les électronégativités dans l'échelle de Pauling : 2,1 pour H, 2,5 pour C et 3,5 pour O.

4. Carbone et oxygène : propriétés acido-basiques en solution aqueuse

Le dioxyde de carbone gazeux est partiellement soluble dans l'eau, sa forme solvatée étant le diacide faible H_2CO_3 .

On dose une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium Na_2CO_3 par une solution d'acide chlorhydrique à $C_a = 0,100$ mol.L⁻¹.

- 4.1 Ecrire les équations bilan des différentes réactions de dosage. Calculer leur constante d'équilibre et indiquer si elles sont simultanées ou successives.

Le dosage est effectué en présence de phénolphtaléine et d'hélianthine. On utilise un volume $V_0 = 10,00$ mL de solution de soude carbonatée. Le virage de la phénolphtaléine est obtenu après avoir versé $V_1 = 12,80$ mL de solution titrante. Le virage de l'hélianthine est obtenu après avoir versé $V_2 = 17,10$ mL de solution titrante.

- 4.2 Soit C_{01} la concentration d'hydroxyde de sodium et C_{02} la concentration de carbonate de sodium dans la solution à doser. Exprimer C_{01} et C_{02} en fonction de C_a , V_0 , V_1 et V_2 et calculer leur valeur.
- 4.3 Dans les conditions expérimentales utilisées, les valeurs des incertitudes sont : $\Delta V_0 = 0,02$ mL et $\Delta V_1 = \Delta V_2 = 0,03$ mL. On considère comme négligeable l'incertitude sur la concentration C_a de la solution titrante. Evaluer l'incertitude ΔC_{02} .

Exercice 4

Données :

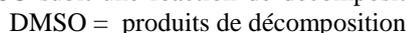
- Numéro atomique : H : Z = 1 C : Z = 6 O : Z = 8 S : Z = 16

Le DMSO (ou diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) est un solvant couramment utilisé lors de synthèses en chimie organique.

1. Etude de la molécule de DMSO

- 1.1 Donner la structure de Lewis du DMSO.
- 1.2 A l'aide de la méthode VSEPR, étudier la géométrie de cette molécule autour de l'atome de soufre.

2. A haute température (340 °C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme :

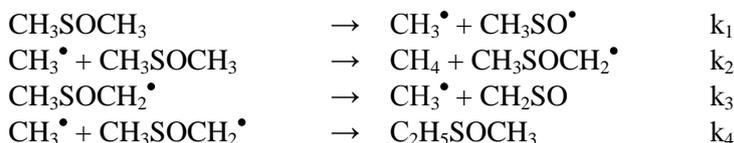


Cette réaction a été étudiée par la méthode des vitesses initiales. Dans le tableau ci-dessous, la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k \cdot [\text{DMSO}]_0^\alpha$. On cherche à déterminer l'ordre initial de la réaction α .

$10^3 \cdot [\text{DMSO}]_0$ (en mol.L ⁻¹)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$10^6 \cdot v_0$ (en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

- 2.1 Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 .
- 2.2 Déterminer, par régression linéaire, la valeur de α , supposée entière, et la valeur de la constante de vitesse k .
3. Pour décrire la réaction de décomposition thermique du DMSO, le schéma réactionnel suivant a été proposé :



- 3.1 Le mécanisme proposé est-il un mécanisme en chaîne ou par stade ?
- 3.2 Indiquer le bilan principal de la réaction de décomposition thermique du DMSO.
- 3.3 La vitesse de réaction v est définie comme la vitesse de formation du méthane. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) aux intermédiaires réactionnels porteurs de chaîne, montrer que :

$$[\text{CH}_3\text{SOCH}_2^\bullet] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4[\text{CH}_3^\bullet]}$$

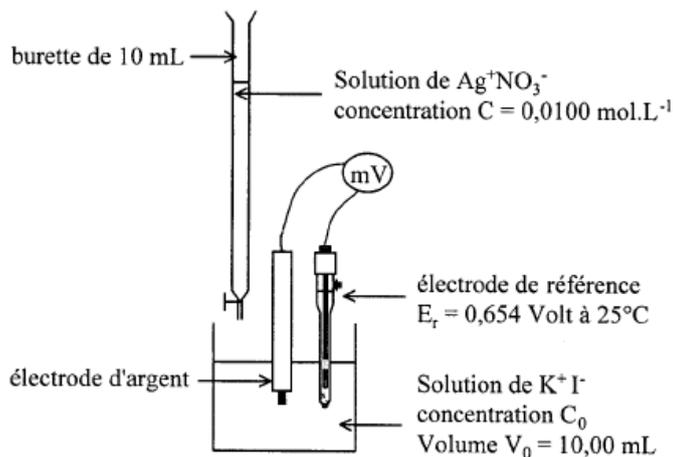
- 3.4 En négligeant la vitesse de l'étape de terminaison devant celle des étapes de propagation, exprimer v . La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel. Ce résultat est-il en accord avec l'étude expérimentale ?

Exercice 5

Données :

- Potentiel standard, à 25°C, par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800\text{V}$
- Produit de solubilité de l'iodure d'argent (AgI) à 25°C : $K_s^\circ = 10^{-16}$
- A 25 °C, $RT\ln 10/F = 0,06\text{ V}$
- Volume d'une goutte versée avec la burette : 0,05 mL

L'argentimétrie est une technique analytique qui met à profit la faible solubilité dans l'eau des sels d'argent. Cette technique est particulièrement adaptée au dosage des iodures.



1. Déterminer la solubilité de l'iodure d'argent dans l'eau pure à 25°C.
2. A 25°C, le dosage potentiométrique décrit dans la figure ci-dessus est réalisé en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence ($\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_r$) en fonction du volume de solution titrante versée.
 - 2.1 Ecrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage.
 - 2.2 Sachant que le volume équivalent est de 6,20 mL, quelle est la concentration C_0 de la solution d'iodure de potassium ?
 - 2.3 Montrer que, dès la première goutte de solution titrante versée, la précipitation de l'iodure d'argent se produit.
 - 2.4 Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la différence de potentiel ΔE mesurée à l'équivalence.
 - 2.5 Après avoir versé 6,15 mL de solution titrante, calculer à l'équilibre :
 - 2.5.1 la valeur numérique de la concentration molaire en ion I^- et celle en ion Ag^+ dans le bécher.
 - 2.5.2 la valeur numérique de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.
 - 2.6 Après avoir versé 6,25 mL de solution titrante, calculer à l'équilibre :
 - 2.6.1 la valeur numérique de la concentration molaire en ion Ag^+ dans le bécher.
 - 2.6.2 la valeur numérique de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.
 - 2.7 Expliquer pourquoi l'équivalence est facilement détectable avec précision.
3. Les ions argent (I) forment avec l'ammoniac un complexe d'indice de coordination deux et de constante globale de formation $\log \beta_2 = 7,4$.
 - 3.1 Donner la formule du complexe et le nommer.
 - 3.2 Tracer le diagramme de prédominance de Ag^+ et du complexe en fonction de pNH_3 en détaillant le raisonnement.
 - 3.3 Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Ag}^+ \text{ complexé} / \text{Ag}_{(s)}$.