

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.

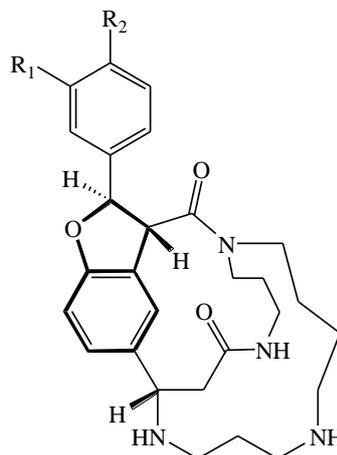
- Cette épreuve comporte 3 problèmes indépendants.

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

Problème 1

De nombreux alcaloïdes, faisant partie de la classe des éphédradines, présentent comme point commun le motif « aryldihydrofurane », à savoir deux cycles aromatiques et un dihydrofurane (1-oxacyclopent-2-ène).

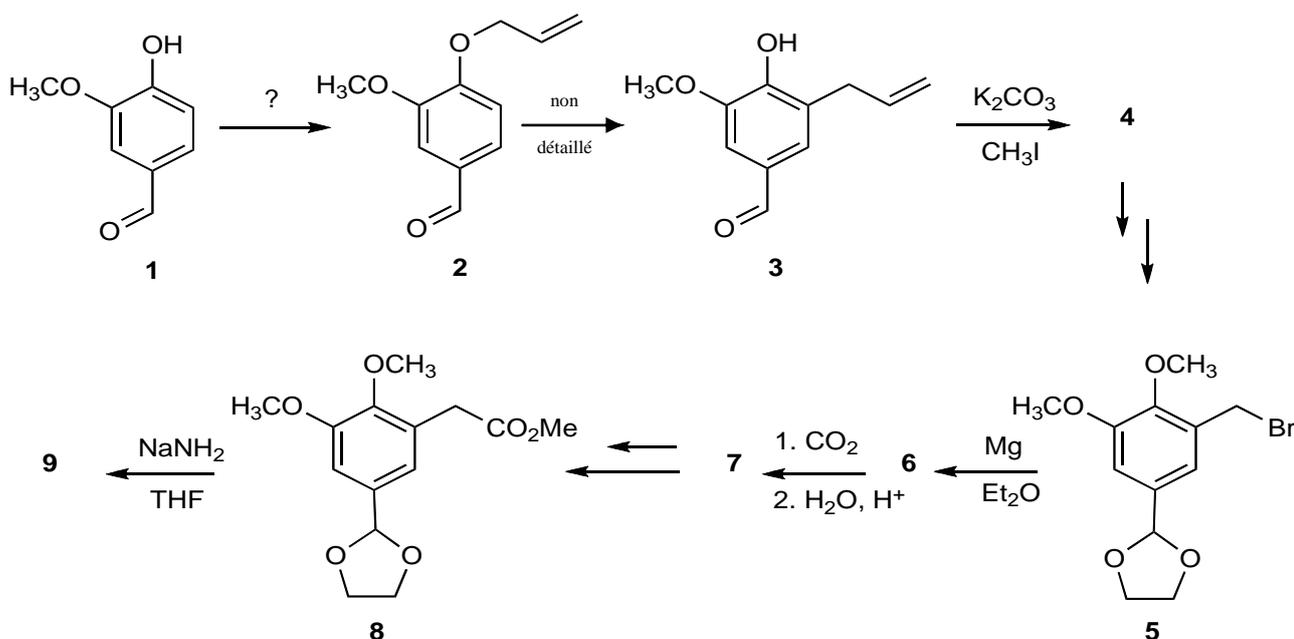
Nous nous intéressons ici à la synthèse de ce motif à partir de la vanilline.



$R_1 = H; R_2 = OH$: éphédradine A
 $R_1 = OCH_3; R_2 = OH$: éphédradine B
 $R_1 = R_2 = OCH_3$: éphédradine C

1. Synthèse du composé **9** à partir de la vanilline **1**

La vanilline **1** est transformée en un composé **9** suivant le schéma réactionnel développé ci-dessous.



1.1. Indiquer la nature des réactifs permettant la formation du composé **2** à partir de **1**, ainsi que le mécanisme de sa formation.

L'aldéhyde **2** est ensuite transformé en composé **3** suivant un processus qui ne sera pas détaillé ici.

1.2. On traite ensuite **3** par l'iodométhane en présence de carbonate de potassium. Représenter la structure topologique du composé **4** obtenu. Donner le mécanisme de la réaction. Cette réaction aurait-elle été possible avec l'éthanol à la place du composé **3** ? Expliquer.

1.3. Indiquer la structure de **6**.

1.4. Quelles sont les précautions à prendre lors de la synthèse d'un tel composé ? Représenter le schéma soigneusement annoté du montage de cette synthèse.

1.5. Indiquer la structure et le mécanisme de formation de **7**.

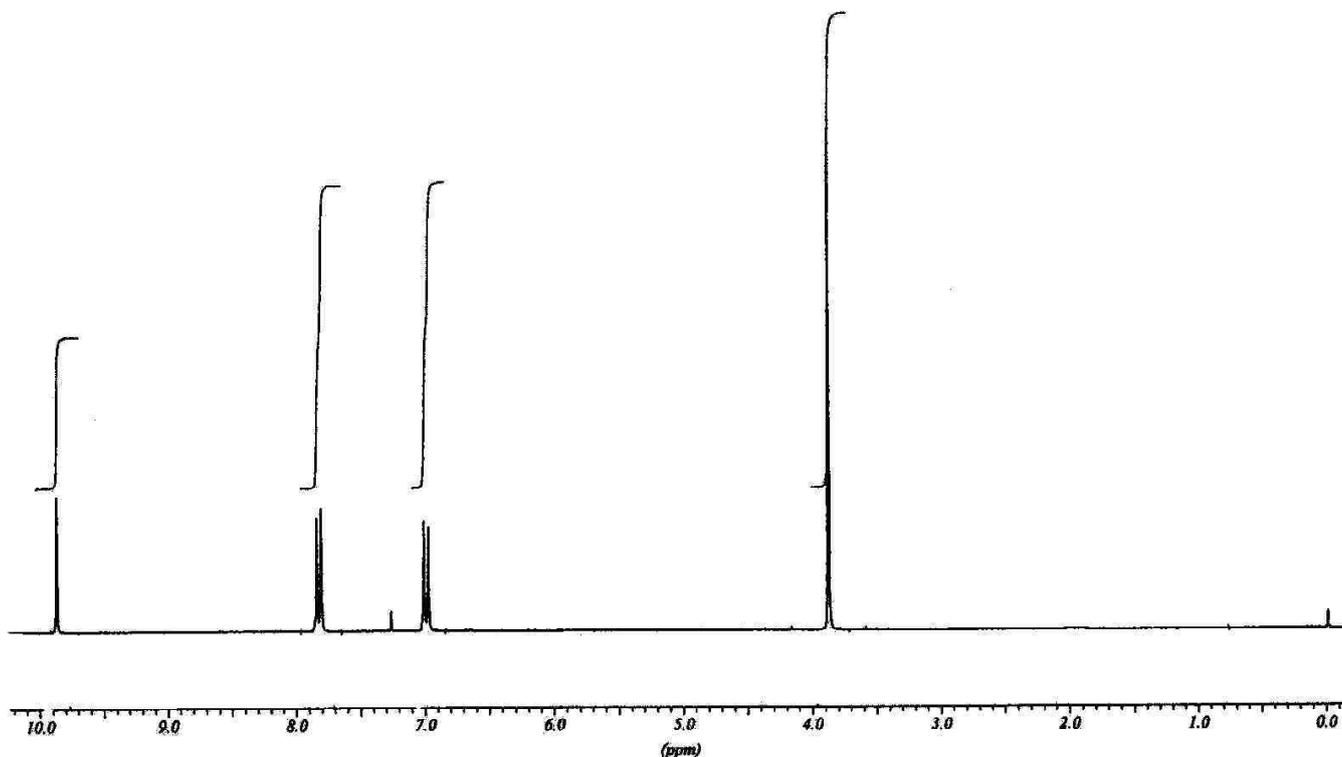
1.6. Montrer que les hydrogènes portés par le carbone en α de la fonction ester de **8** sont acides. En déduire la structure du sel **9**.

2. Détermination de la structure du produit **10**

Le composé **9** est ensuite mis en réaction en présence de **10** de formule brute $C_8H_8O_2$. La structure topologique de **10** peut être déterminée à l'aide des analyses RMN 1H et IR ci-dessous.

2.1. Calculer le nombre d'insaturations du composé **10**.

Le spectre RMN 1H (à 250 MHz) de **10**, effectué dans $CDCl_3$ est donné ci-dessous :



2.2. Quels sont les signaux qui correspondent aux protons aromatiques ? Combien de groupes de protons aromatiques équivalents observerait-on dans le cas d'un composé 1,2 disubstitué par deux substituants différents ? Même question dans le cas du 1,3 et 1,4 disubstitué, toujours par deux substituants différents. En déduire le type de substitution du noyau aromatique du composé **10**.

2.3. Analyser le spectre, en remplissant le tableau suivant qui sera reproduit sur votre copie :

déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration du signal	attribution

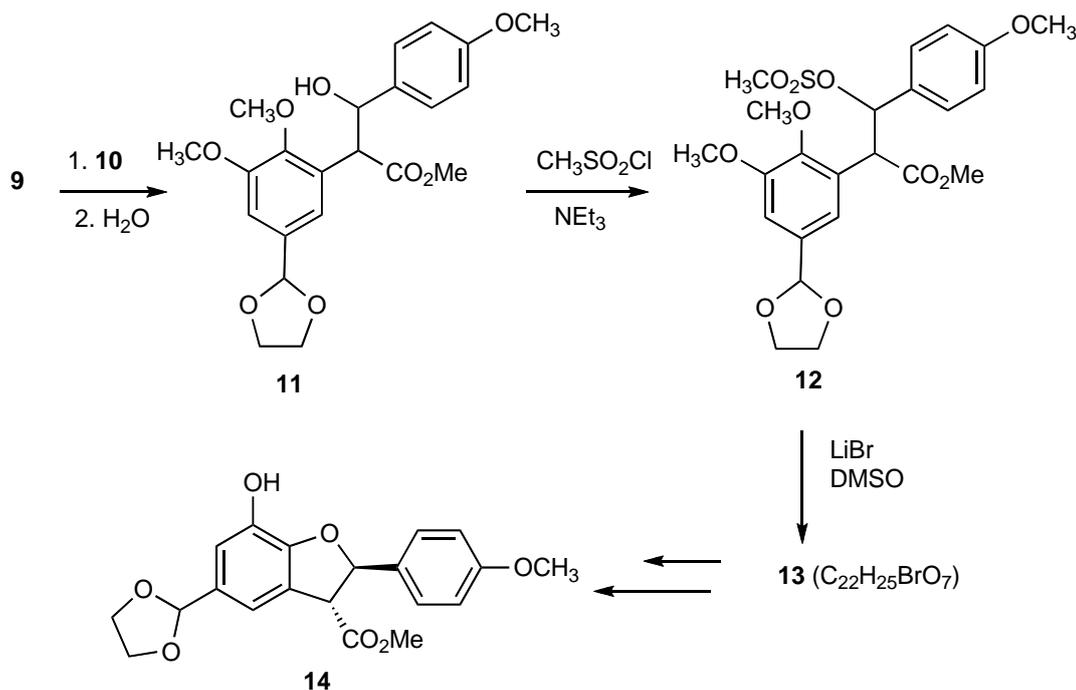
Le spectre IR du composé **10** présente les quatre bandes caractéristiques suivantes : 3035, 2911, 1702, 1601 cm^{-1} .

2.4. Attribuer les bandes de vibration correspondant à ces valeurs.

2.5. En déduire la structure du composé **10**.

3. Obtention du motif « aryldihydrofurane »

Le composé aryldihydrofurane **15** est obtenu selon la suite de réactions détaillée ci-dessous.



- 3.1. Quelle est la réactivité de **9** ? Par analogie avec le mécanisme entre un réactif de Grignard et un aldéhyde, proposer un mécanisme pour la formation de **11**.
- 3.2. Montrer que $^-OSO_2Me$ est un bon groupe partant.
- 3.3. En déduire le mécanisme de formation et la structure de **13**.
- 3.4. La molécule **14** est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
- 3.5. Combien de centres asymétriques possède le composé **14** ? Donner la configuration absolue de ces centres en justifiant votre réponse.
- 3.6. Combien **14** possède-t-il d'énantiomères et de diastéréoisomères éventuels ? Les représenter en indiquant les relations de stéréoisomérisie ; on utilisera une représentation simplifiée.

Données

- RMN¹H : gamme de déplacements chimiques

	CH ₃ -C	-CH ₂ -CO-	R-COOCH-	-CH ₂ OR	CH aromatique	R-CHO
δ (ppm)	0,9-1,1	2,0-3,0	3,7-4,5	4,7-6,2	6,8-7,9	9,5-10,2

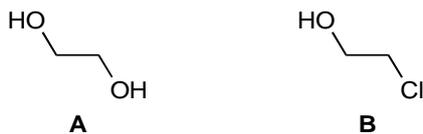
- INFRAROUGE : nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	OH libre	OH lié	CH aromatique	CH alcane	C=O aldéhyde conjugué
(cm ⁻¹)	3600	3300-3550	3075-3030	2970-2910	1700-1720

Groupe fonctionnel	C=O ester saturé conjugué	C=O cétone conjuguée	C=C alcène	C=C aromatique
(cm ⁻¹)	1715-1730	1685-1705	1640-1690	1620-1565

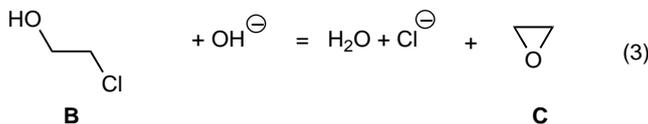
Problème 2

L'éthane-1,2-diol **A** peut être transformé en composé **B**, appelé chlorhydrine.



1. Proposer un réactif permettant le passage de **A** à **B**. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

En milieu basique le composé **B** se cyclise selon la réaction (3) :



2. Pourquoi ne peut-on pas envisager l'obtention de l'époxyde **C** par cyclisation de **A** en milieu basique ?

La cinétique de la réaction (3) de cyclisation du composé **B** à 20 °C est étudiée expérimentalement. Pour cela, on dispose d'un volume $V_0 = 200$ mL d'un mélange de soude (c_0) et de chlorhydrine **B** ($c'_0 = 1,25 \cdot 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$). À différents instants t , un volume $V_p = 1,0$ mL du mélange réactionnel est prélevé. Le prélèvement est versé dans un erlenmeyer contenant environ 20 mL d'eau glacée.

Un dosage est alors effectué par ajout d'acide chlorhydrique, de concentration $c_a = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$. Le volume d'acide versé à l'équivalence est noté V_a .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (s)	0	300	600	900	1200	1500	1800	9000
V_a (mL)	12,5	10,6	9,30	8,20	7,50	6,70	6,10	2,00
$\ln(V_a)$	-4,38	-4,55	-4,68	-4,80	-4,89	-5,01	-5,10	-6,21
$1/V_a$ (mL $^{-1}$)	0,08	0,09	0,11	0,12	0,13	0,15	0,16	0,50

3. Ecrire la réaction du dosage. Proposer un indicateur coloré qui permette de détecter l'équivalence.

4. Expliquer pourquoi l'eau ajoutée au prélèvement doit être glacée.

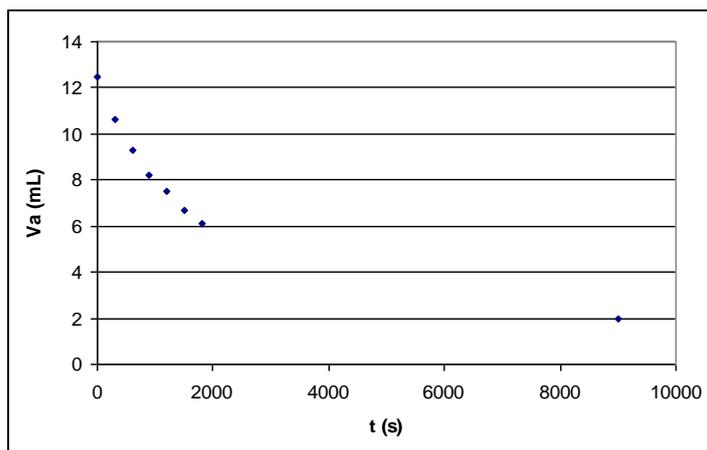
La loi de vitesse de la réaction s'écrit $v = k.[B]^p.[OH^-]^q$.

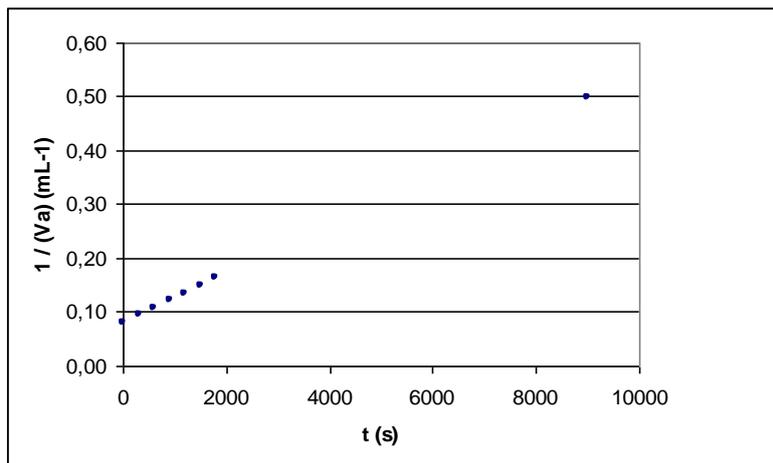
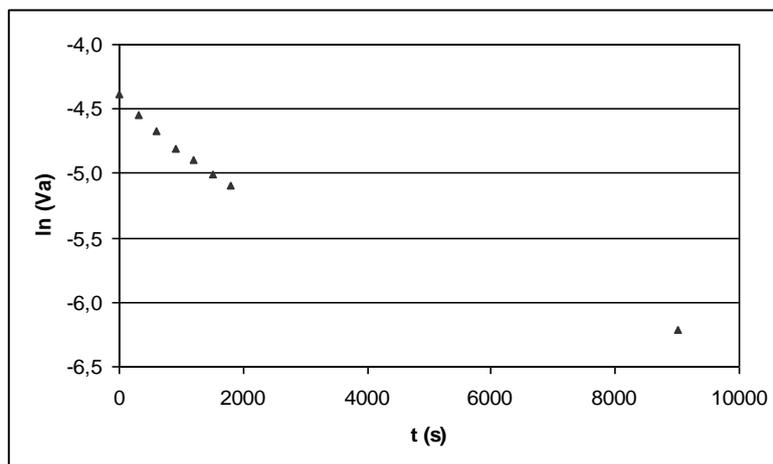
5. Calculer la concentration initiale de soude c_0 . En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse.

6. Montrer qu'à chaque instant, les concentrations de **B** et de OH^- sont proportionnelles à V_a .

7. Les trois graphes donnant respectivement les variations de V_a , $\ln(V_a)$ et $1/V_a$ en fonction du temps sont regroupés ci-après. En utilisant ces graphes et en justifiant soigneusement votre démarche, déterminer l'ordre global de la réaction.

8. Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse k .





Afin de déterminer l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs, on modifie les conditions initiales. Une expérience (non décrite ici) est réalisée avec un large excès de chlorhydrine **B**.

9. Ecrire l'expression simplifiée de la loi de vitesse dans ces conditions.

10. En sachant que l'étude de la variation de la concentration en ions hydroxyde montre que dans cette expérience, la fonction $\ln([\text{OH}^-])$ est une fonction affine du temps et en utilisant le résultat de la question 7., indiquer quels sont les ordres partiels vis à vis de chaque réactif. Justifier soigneusement votre réponse en détaillant le raisonnement.

11. Proposer un mécanisme en deux étapes, dont un équilibre rapide, pour la réaction de cyclisation de **B**.

12. La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation de l'époxyde **C**. À partir du mécanisme précédent, établir la loi de vitesse. Cette loi est-elle compatible avec la loi de vitesse expérimentale établie à la question 10.?

Données :

• zone de virage d'indicateurs colorés :

hélianthine	3,1-4,4
rouge de méthyle	4,2-6,2
bleu de bromothymol	6,0-7,6
phénolphtaléine	8,0-9,9
jaune d'alizarine	10,0-12,0

Problème 3

Ce problème est consacré à l'étude d'une famille de composés appelés bleus de Prusse, découverts par hasard par un peintre berlinois, Heinrich Diesbach, en 1704. Ces composés sont constitués de complexes de Fe(II) et Fe(III) avec des ligands CN^- , la neutralité étant assurée par des cations potassium. Au-delà des propriétés picturales de cette famille de composés, de nombreuses études ont visé à exploiter ses propriétés magnétiques. On va s'intéresser successivement aux différents constituants d'un bleu de Prusse dans différentes parties largement indépendantes.

1. Etude des atomes mis en jeu

- 1.1. Donner la configuration électronique fondamentale du fer et des ions Fe(II) et Fe(III).
- 1.2. Dessiner les orbitales de valence de l'ion Fe^{2+} .
- 1.3. Donner la configuration électronique fondamentale de C et N.

On donne ci-dessous les énergies de quelques orbitales atomiques du carbone calculées à partir de l'énergie d'interaction électrostatique entre les électrons et le noyau :

$$E(2s) = -35,2 \text{ eV}$$

$$E(2p) = -33,4 \text{ eV}$$

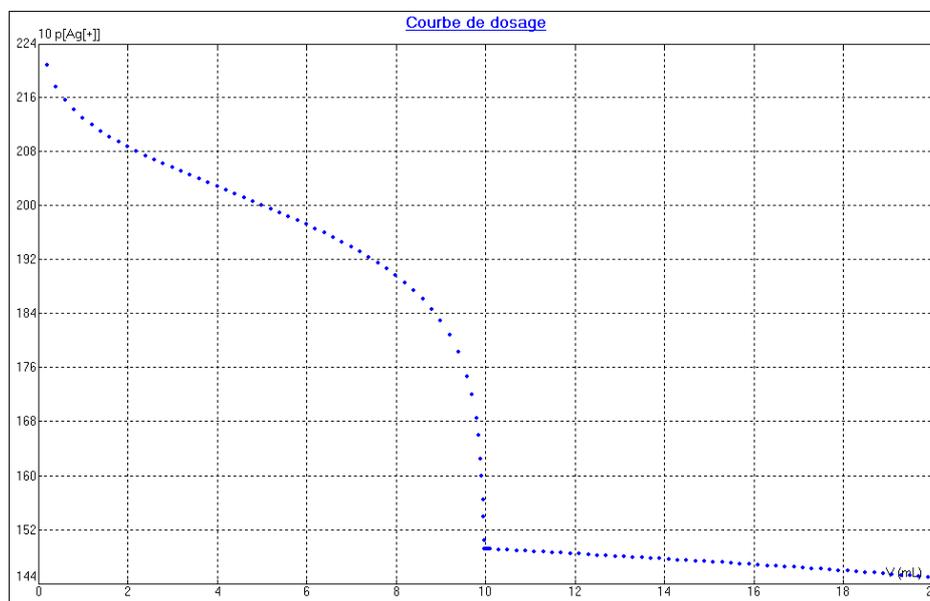
- 1.4. Donner la formule permettant le calcul de l'énergie d'une orbitale atomique. On précisera la signification de chaque grandeur.
- 1.5. Donner la définition de l'énergie d'ionisation du carbone et la calculer.
- 1.6. Avec quelle longueur d'onde faut-il irradier un atome de carbone pour exciter un électron du niveau 2s au niveau 2p ?

2. Propriétés de CN^-

- 2.1. Donner la formule de Lewis de l'ion moléculaire CN^- .
- 2.2. Préciser le degré d'oxydation de chacun des atomes dans cet ion moléculaire.
- 2.3. CN^- possède le même nombre d'électrons de valence que N_2 et son diagramme d'orbitales moléculaires est très proche. Donner qualitativement le diagramme d'OM de N_2 en se limitant aux électrons de valence. On dessinera la forme **approximative** des OM.
- 2.4. En faisant l'analogie entre CN^- et N_2 , expliquer à partir de la forme des OM pourquoi CN^- est un ligand potentiel. On rappelle que les OM les plus basses en énergie contribuent peu à la réactivité.
- 2.5. CN^- est également une base. Donner la formule de Lewis de l'acide conjugué.
- 2.6. Afin de préparer un intermédiaire dans la synthèse du bleu de Prusse, on dispose d'une solution de KCN de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est son pH ?
- 2.7. On peut doser les ions CN^- par la méthode suivante :

La solution à doser est mise en présence d'iodure de potassium. La solution titrante est une solution de nitrate d'argent.

- 2.7.1. Donner l'équation de dosage.
- 2.7.2. Expliquer comment l'équivalence est repérée par cette méthode. On justifiera l'ordre d'apparition successive de divers composés à partir des constantes d'équilibre.
- 2.7.3. Le dosage par une solution de nitrate d'argent de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'un volume $v_{\text{CN}} = 20 \text{ mL}$ de solution de CN^- a donné un volume $v_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$ à l'équivalence. Quelle est la concentration de la solution de CN^- ?
- 2.7.4. On peut suivre ce dosage par potentiométrie à l'aide d'une électrode d'argent. Quelle précaution doit-on prendre avec l'électrode de référence ?
- 2.7.5. Montrer que la courbe du dosage potentiométrique est semblable à celle reportant $-\log[\text{Ag}^+]$ en fonction du volume versé. Cette courbe est reportée ci-après.



2.7.6. Donner les réactions ayant lieu dans les différentes parties de la courbe. On négligera les propriétés acido-basiques de CN^- .

2.7.7. Quelle est l'équation de la courbe de dosage avant l'équivalence ?

3. Propriétés des complexes de fer

3.1. Les aqua-complexes de fer(II) sont instables en solution aqueuse aérée : proposer une explication. On explicitera la (les) réaction(s) mise(s) en jeu.

Pour stabiliser les aqua-complexes de Fe(II), on les conserve dans des solutions de sel de Mohr dont la composition est la suivante : $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. L'ion sulfate est peu complexant.

3.2. En considérant l'acidité de l'ion hexaaquafer(II) et celle de NH_4^+ , calculer le pH d'une solution de sel de Mohr de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3. Expliquer pourquoi une molécule d'eau coordonnée sur le fer(II) est plus acide qu'une molécule d'eau libre en solution.

3.4. Les aquacomplexes de fer(II) sont paramagnétiques. Définir ce terme.

3.5. Expliquer les propriétés magnétiques des complexes de fer(II) par la théorie du champ cristallin.

3.6. Le ligand CN^- crée un champ fort. Donner l'état de spin des complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

La présence du ligand CN^- affecte les propriétés redox du couple Fe(III)/Fe(II).

3.7. Donner les équations de formation des complexes ci-dessus. On fera abstraction de la coordination par les molécules d'eau. Exprimer les constantes d'équilibre associées.

3.8. Exprimer le potentiel standard du couple Fe(III)/Fe(II) en présence de CN^- en fonction de $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et des constantes de formation des complexes. Donner la valeur numérique de ce potentiel standard.

3.9. Le Fe(III) en présence de CN^- est-il plus ou moins oxydant que Fe^{3+} en solution aqueuse ?

4. Propriétés cristallographiques des bleus de Prusse.

Le bleu de Prusse a pour formule $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{III})_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]_4]$. C'est un solide que l'on peut décrire de la façon suivante :

- *Fe(III) distribué sur les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées*
- *Fe(II) dans les sites octaédriques*
- *K^+ dans la moitié des sites tétraédriques par bases alternées*
- *CN^- le long des arêtes, le carbone pointant vers les ions Fe(II)*

4.1. Montrer que le bleu de Prusse est un composé neutre.

- 4.2. Dessiner la structure cubique à faces centrées.
- 4.3. Décrire les positions des sites tétraédriques et octaédriques.
- 4.4. Quel est le nombre de Fe(III) par maille ? Même question pour K^+ , Fe(II) et CN^- .
- 4.5. Le décompte de la question précédente vérifie-t-il la stoechiométrie de la formule ?

On retrouve dans le bleu de Prusse des occupations classiques de sites interstitiels, notamment celles des structures NaCl et ZnS.

- 4.6. Dessiner ou décrire précisément les structures de NaCl et ZnS.
- 4.7. À partir des rayons de Zn^{2+} et S^{2-} , indiquer quels ions sont en contact dans la structure ZnS.
- 4.8. Calculer l'énergie réticulaire de NaCl.
- 4.9. Le bleu de Prusse est un solide du même type que NaCl ou ZnS : est-ce un solide conducteur ? Que peut-on en déduire sur le remplissage électronique de la bande de valence et de la bande de conduction du bleu de Prusse.
- 4.10. Les bandes du bleu de Prusse sont assez étroites. Proposer une explication.

Données :

Rayons ioniques :

$$r_{Zn^{2+}} = 0,074 \text{ nm}$$

$$r_{S^{2-}} = 0,184 \text{ nm}$$

Grandeurs atomiques :

$$Z(\text{Fe}) = 26$$

$$AE(\text{Cl}) = 349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{énergie associée à la réaction } \text{Cl}^-(\text{g}) = \text{Cl}(\text{g}) + e^-)$$

$$EI(\text{Na}) = 496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Grandeurs moléculaires et cristallines :

$$D_{\text{Cl-Cl}} = 240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$a(\text{ZnS}) = 0,596 \text{ nm}$$

Grandeurs thermodynamiques à 25°C :

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}) = 107,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{(\text{s})}) = -411,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$pK_A(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,3$$

$$pK_A(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+) = 8,3$$

$$pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

$$\log(\beta_2(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)) = 21,11$$

$$\log(\beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})) = 24$$

$$\log(\beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})) = 31$$

$$pK_s(\text{AgI}) = 16,09$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

Constantes fondamentales :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Conversion :

$$1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$RT/F \cdot \ln(x) = 0,06 \cdot \log(x) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$