

**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.

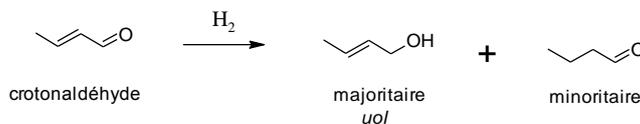
- Cette épreuve comporte 3 problèmes indépendants.

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

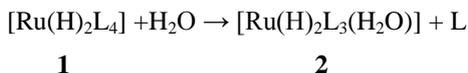
## Problème 1

L'hydrogénation sélective de la fonction aldéhyde du crotonaldéhyde (réaction 1) en milieu biphasique aqueux/organique a été étudiée par Delbecq *et al.* dans *Organometallics* **2006**, *25*, 854-861. Il a été montré par des calculs d'orbitales moléculaires que le complexe de ruthénium couramment utilisé comme précurseur de catalyseur faisait intervenir une molécule d'eau du solvant pour générer l'espèce catalytiquement active (réaction 2).

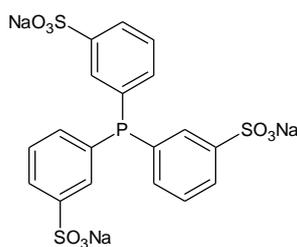
Réaction 1 :



Réaction 2 :



Ligand L :



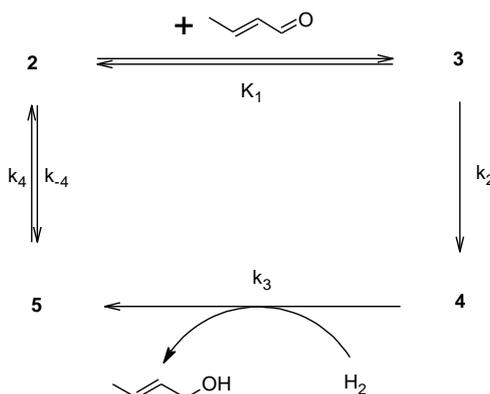
### 1 Etude du précurseur de catalyseur

- 1.1 Donner la configuration électronique du ruthénium ( $Z = 44$ )
- 1.2 Les ligands H ont un comportement d'hydrure. En déduire le nombre d'oxydation du ruthénium dans **1** et le nombre d'électrons présents sur la couche de valence.
- 1.3 Le complexe de ruthénium précurseur **1** est de géométrie octaédrique. Indiquer l'allure du diagramme d'orbitales de **1** au niveau de valence dans la théorie du champ cristallin en supposant une configuration bas-spin.
- 1.4 En analysant la structure du ligand L, expliquer pourquoi le complexe **1** est soluble en milieu aqueux. En déduire un moyen simple de séparer le catalyseur du produit en fin de réaction.

### 2 Etude des étapes élémentaires de la catalyse

- 2.1 Le mécanisme de la réaction 2 est analogue à une  $S_N1$ . Indiquer ce mécanisme dans l'exemple qui nous intéresse ici. Identifier le nucléophile et justifier sa nucléophilie.

La réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde se fait sur le complexe  $[\text{Ru}(\text{H})_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})]$  noté **2** en deux étapes : l'interaction du crotonaldéhyde avec le complexe **2** pour donner un complexe **3** et le transfert concerté de deux atomes d'hydrogène sur la molécule organique pour donner le complexe **4**. Le complexe **4** évolue vers le produit majoritaire que l'on notera *uol* (comprenez « unsaturated alcohol ») et le complexe  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)(\text{OH})\text{L}_3]$  noté **5** par coordination d'une molécule de  $\text{H}_2$ . On s'intéresse aux structures géométriques et électroniques des complexes intervenant dans le cycle catalytique reproduit ci-dessous :



L'étape entre **2** et **3** est un équilibre rapide dont on notera  $K_1$  la constante. Les constantes  $k_i$  sont les constantes de vitesse des étapes élémentaires concernées.

- 2.2 Le crotonaldéhyde ne se lie pas directement au métal au cours de la réaction d'hydrogénation. À quelle partie du complexe peut-il se lier ? On précisera l'interaction mise en jeu. Proposer une formule semi-développée pour **3** sans préciser les charges partielles au niveau des liaisons métal-ligand. On n'indiquera les doublets non liants qu'aux endroits où ils permettent d'expliquer l'interaction entre le complexe et le crotonaldéhyde.

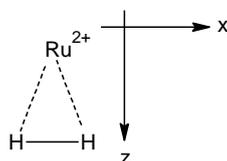
Après la réaction le transfert concerté des deux atomes d'hydrogène, le produit organique reste lié au complexe (entité **4**) par le même type d'interaction que dans **3**.

- 2.3 Proposer une formule semi-développée pour **4**, de formule  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{OH})\text{L}_3(\text{uol})]$  en précisant sur le schéma l'interaction entre *uol* et le complexe. On utilisera le même principe de notation simplifiée qu'à la question précédente.

À partir de **4**, *uol* se détache de façon concertée à l'arrivée de  $\text{H}_2$  pour donner **5**. Le catalyseur doit être régénéré par une réaction intramoléculaire de **5**.

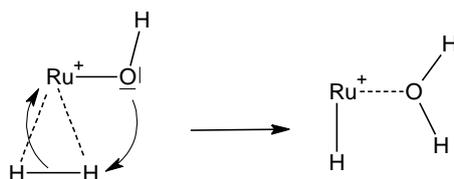
- 2.4 Indiquer le diagramme d'orbitales moléculaires de  $\text{H}_2$ . On précisera la forme des orbitales de façon schématique.

On rappelle que pour pouvoir interagir, deux orbitales (atomiques ou moléculaires) doivent avoir un recouvrement non nul. D'autre part, on indique que les interactions formant des liaisons dans le complexe se font entre une orbitale vide et une orbitale pleine. La molécule de  $\text{H}_2$  interagit avec le complexe suivant la géométrie ci-dessous :



- 2.5 Dessiner l'allure des orbitales vides du complexe **4** en supposant qu'elles sont les mêmes que celles d'un complexe octaédrique. On notera que le nombre d'oxydation du ruthénium n'a pas évolué au cours du processus.
- 2.6 Montrer que l'une des orbitales précédentes interagit fortement avec l'orbitale  $\sigma$  de  $\text{H}_2$ .
- 2.7 Montrer que l'orbitale  $\sigma^*$  de  $\text{H}_2$  peut interagir avec l'orbitale  $d_{xz}$  du ruthénium.

La régénération de **2** à partir de **5** passe par une réaction de métathèse de liaison  $\sigma$  que l'on représente ci-dessous en sous-entendant certains ligands :



- 2.8 L'entité **1**  $[\text{Ru}(\text{H})_2\text{L}_4]$  est souvent appelée catalyseur. Montrer que cette appellation est abusive et que le terme précurseur de catalyseur est plus adapté.

### 3 Etude cinétique globale du cycle catalytique

On propose de définir la vitesse de réaction  $v$  comme étant celle d'apparition de *uol*. On considèrera que l'équilibre entre **2** + crotonaldéhyde et **3** est rapide.

- 3.1 Exprimer la vitesse de réaction en fonction des concentrations en  $\text{H}_2$  et **4**.
- 3.2 En considérant que tout le complexe **1** a été transformé en **2** avant l'introduction du crotonaldéhyde et que la réaction 2 n'est pas inversable, exprimer la conservation de la matière pour l'élément ruthénium. On notera C la concentration totale en élément ruthénium.
- 3.3 Pourquoi ne peut-on pas appliquer l'AEQS à des intermédiaires réactionnels impliqués dans des équilibres rapides ?
- 3.4 Montrer l'expression suivante :

$$[\mathbf{3}] = \frac{k_3[\text{H}_2][\mathbf{4}]}{k_2}$$

en déduire l'expression de la concentration de **2** en fonction de celle de  $\text{H}_2$ , du crotonaldéhyde et de **4**.

3.5 En appliquant l'AEQS à **5**, montrer l'expression ci-dessous où  $[cro]$  représente la concentration en crotonaldéhyde :

$$v = \frac{C}{\frac{1}{k_2 K_1 [cro]} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3 [H_2]} + \frac{1}{k_4} + \frac{k_{-4}}{k_4 k_2 K_1 [cro]}}$$

Delbecq *et al.* ont proposé des valeurs des constantes via des calculs d'orbitales moléculaires pour chacune des entités intermédiaires et pour les états de transition. Ces valeurs sont reportées ci-dessous :

$$\begin{aligned} K_1 &= 24,8 \\ k_2 &= 1,5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \\ k_3 &= 1,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \\ k_4 &= 4,7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \\ k_{-4} &= 3,0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction est menée en réacteur fermé avec une concentration de crotonaldéhyde voisine de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et une pression de  $\text{H}_2$  de 1 bar.

3.6 Rappeler la définition d'un état de transition.

3.7 Justifier l'unité de  $k_3$ .

3.8 En considérant les valeurs des constantes, montrer qu'on peut négliger certains termes dans l'expression de la vitesse et proposer une expression simplifiée indépendante de  $[cro]$ .

3.9 La solubilité de  $\text{H}_2$  empêche d'obtenir des concentrations en  $\text{H}_2$  supérieure à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les conditions de la catalyse. Simplifier encore la loi de vitesse et donner l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs du bilan.

3.10 Montrer à l'aide de la loi de vitesse ci-dessus que le ruthénium a bien un rôle de catalyseur.

## Problème 2

On rappelle qu'une énergie est comptée positivement lorsqu'elle est reçue par un système thermodynamique.

1 Ecrire l'équation bilan de la réaction [1] de combustion, en présence de dioxygène, d'éthanol liquide ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) en dioxyde de carbone gazeux et en vapeur d'eau (avec le nombre stœchiométrique algébrique égal à -1 pour l'éthanol).

2 Calculer l'enthalpie standard de réaction à  $25^\circ\text{C}$  de la réaction [1].

3 On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, la chaleur libérée par kilogramme de combustible, à  $25^\circ\text{C}$  et sous 1 bar, lors de la réaction de combustion quand l'eau est formée à l'état vapeur. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

4 Un brûleur est alimenté à pression constante ( $P^0 = 1 \text{ bar}$ ) et à  $25^\circ\text{C}$  par 4 moles d'éthanol liquide et par 100 moles d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone gazeux et de vapeur d'eau.

4.1 Calculer la quantité de matière de chaque composé dans le mélange sortant du brûleur.

4.2 Calculer la pression partielle de l'eau dans ce mélange.

4.3 En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par le mélange gazeux, déterminer la température  $T_1$  des gaz sortant du brûleur (on donnera une expression littérale de  $T_1$  puis on fera l'application numérique).

4.4 À la sortie du brûleur les gaz circulent dans un échangeur de chaleur d'où ils ressortent à  $110^\circ\text{C}$  et au sein duquel ils cèdent de la chaleur à de l'eau liquide dont la température augmente de  $15^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$ .

4.4.1 Calculer la quantité de chaleur échangée par le mélange gazeux en fonction de  $T_1$  puis faire l'application numérique.

4.4.2 Calculer la masse d'eau liquide chauffée par le mélange gazeux.

4.5 En refroidissant suffisamment les gaz de combustion dans l'échangeur de chaleur on peut liquéfier une partie de l'eau formée lors de la réaction de combustion.

4.5.1 Déterminer la température de rosée du mélange gazeux (température pour laquelle la première goutte d'eau liquide apparaît).

4.5.2 Dans le cas où la température de sortie de l'échangeur de chaleur du mélange gazeux est égale à 40°C :

4.5.2.1 Calculer la quantité de matière d'eau liquide formée.

4.5.2.2 Calculer la quantité de chaleur échangée par le mélange gazeux au sein de l'échangeur en fonction de  $T_1$  puis faire l'application numérique.

**Données :**

- Composition molaire de l'air : 21 % de dioxygène et 79 % de diazote.
- Capacité calorifique massique à pression constante de l'eau liquide :  $c_{p, eau} = 4\,180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- Chaleur latente de vaporisation de l'eau à 40°C :  $L_v(40^\circ\text{C}) = 43\,340 \text{ J.mol}^{-1}$ .
- L'échangeur de chaleur est isobare ( $P^0 = 1 \text{ bar}$ ).
- Tous les gaz (ou vapeurs) sont parfaits.
- Masse molaire de l'éthanol :  $46,07 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Pression de vapeur saturante, en pascal, de l'eau en fonction de sa température T exprimée en kelvin :

$$P_{eau}^{sat}(T) = \exp\left(23,1964 - \frac{3816,44}{T - 46,13}\right)$$

- Enthalpie standard de formation et capacité calorifique molaire isobare :

Composé	Enthalpie standard de formation à 25°C (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Capacité calorifique molaire isobare (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Ethanol liquide	-276,52	110,5
Dioxygène gazeux	0	29,5
Diazote gazeux	0	29,1
Dioxyde de carbone gazeux	-393,5	38,7
Eau vapeur	-241,81	37,7

**Problème 3**

**Données :**

- Numéros atomiques : Z(H) = 1 ; Z(C) = 6 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8
- Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : Na : 23,0 ; Br : 79,9
- Potentiels d'oxydoréduction standard :  $E^\circ(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = 1,50 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$
- On prendra  $RT/F \ln(x) = 0,06 \log(x)$
- $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Déplacements chimiques de quelques espèces de protons en ppm. R désigne un radical aliphatique saturé.

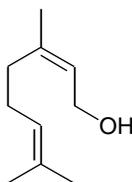
Types d'atomes d'hydrogène (en gras)	Domaine de déplacements chimiques (δ/ppm)
<b>RCH<sub>3</sub></b> (alkyle primaire)	0,8 à 1,0
<b>CH<sub>3</sub>-CR<sub>2</sub>-OH</b>	1,1 à 1,3
<b>R<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></b> (alkyle secondaire)	1,2 à 1,4
<b>R<sub>3</sub>CH</b> (alkyle tertiaire)	1,4 à 1,7
<b>R<sub>2</sub>C=CR-CH<sub>3</sub></b> (H en position allylique)	1,6 à 1,9
<b>RCH<sub>2</sub>OH</b>	3,3 à 3,9
<b>R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub></b> (alcène terminal)	4,6 à 5,0
<b>R<sub>2</sub>C=CHR</b>	5,2 à 5,7
<b>ROH</b>	0,5 à 5,0

- Table de nombres d'onde de quelques groupes fonctionnels

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
C-H	alcane	2800 – 3000	Forte
=C-H	alcène	3000 – 3100	Moyenne
≡C-H	alcyne	3300	Moyenne
C-C	alcane	1000 – 1250	Forte
C=C	alcène	1625 – 1685	Moyenne
C≡C	alcyne	2100 – 2250	Faible
C-O	alcool, éther, acide	1050 – 1450	forte
C=O	carbonyle	1700 – 1750	forte
O-H	alcool libre	3580 – 3670	fine et forte
O-H	alcool lié	3200 – 3400	large et forte

## 1 Réactivité du nérol

Le nérol est un monoterpène naturel, de formule topologique :



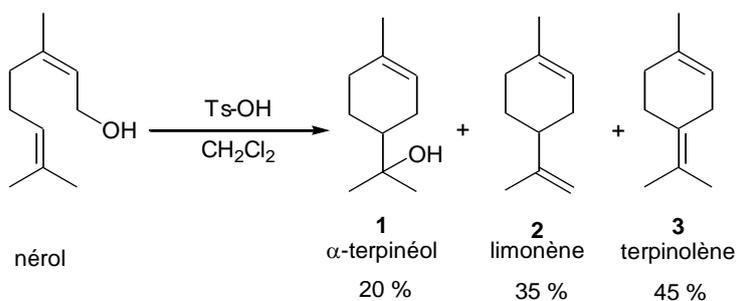
On réalise le mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 50 mL, on introduit 200 mg de nérol, 10 mL de dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et 45 mg d'acide paratoluènesulfonique monohydraté (noté TsOH, H<sub>2</sub>O). On agite le milieu à température ambiante pendant une heure.

On introduit alors 25 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>).

On place le mélange réactionnel dans une ampoule à décantier et on extrait la phase organique avec 2 fois 20 mL de diéthyléther (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Les phases étherées sont rassemblées, lavées à l'eau, puis séchées et enfin le mélange de produits est séparé du solvant. On recueille un mélange de trois produits qui sont ensuite séparés.



### 1.1 Explication de la formation des trois produits **1**, **2** et **3**

1.1.1 Donner la formule topologique du carbocation non cyclique **A** qui se forme par action de Ts-OH sur le nérol. Ts-OH ne joue ici que le rôle d'un acide de Bronsted, soluble en milieu organique. Les acides minéraux classiques (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ne sont pas miscibles au dichlorométhane.

1.1.2 Proposer un mécanisme pour cette étape.

1.1.3 Expliquer pourquoi le carbocation **A** évolue vers la formation d'un carbocation cyclique **B**.

1.1.4 Proposer un mécanisme pour le passage de **A** à **B**.

1.1.5 À partir de **B**, proposer des mécanismes de formation des composés **1**, **2** et **3**.

1.1.6 À quelles familles de réactions appartient respectivement ces trois réactions.

1.1.7 Justifier que l'on obtienne plus de terpinolène que de limonène.

## 1.2 Questions expérimentales

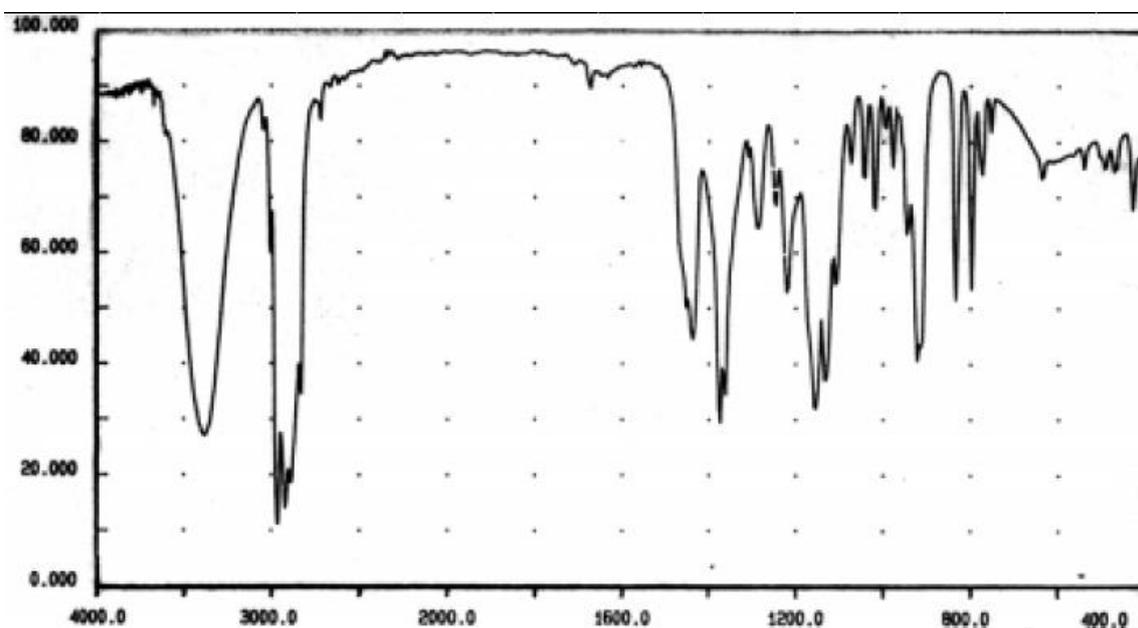
- 1.2.1 Quel est le rôle de l'ajout de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée ?
- 1.2.2 Pourquoi faut-il extraire deux fois avec 20 mL d'éther plutôt qu'une seule fois avec 40 mL ? Aucun calcul n'est attendu.
- 1.2.3 Quel est le rôle du lavage de la phase étherée à l'eau ?
- 1.2.4 Quel appareil utilise-t-on pour séparer le mélange final du solvant ?

## 1.3 Amélioration de la sélectivité

La synthèse précédente est très peu sélective. On reprend le même protocole expérimental en remplaçant le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) par le nitrométhane ( $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ ). On isole alors 175 mg d'un unique produit, noté **D**.

Le spectre R.M.N. de **D** montre, entre autres, les signaux suivants :  $\delta = 1,15$  ppm (singulet, 6 H) ;  $\delta = 1,65$  ppm (singulet, 3 H) ;  $\delta = 5,40$  ppm (signal mal résolu, 1 H).

Le spectre infra-rouge de **D** est donné ci-après :



Spectre infra-rouge de **D** (transmittance (%) en fonction du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ))

- 1.3.1 Donner une formule de Lewis du nitrométhane et au besoin indiquer les différentes formules mésomères.
- 1.3.2 Proposer une structure tridimensionnelle de cette molécule à l'aide de la théorie V.S.E.P.R.
- 1.3.3 Identifier **D** parmi les composés **1**, **2** ou **3**, à l'aide des spectres infrarouge et R.M.N. et des tableaux fournis dans les données. En particulier, attribuer les trois signaux R.M.N.
- 1.3.4 L'eau et le nitrométhane sont miscibles ce qui n'est pas le cas pour l'eau et le dichlorométhane. À l'aide de cette information, justifier l'obtention du seul produit **D** avec le nitrométhane comme solvant alors qu'avec le dichlorométhane comme solvant, on obtient un mélange des composés **1**, **2** et **3**.

## 2 Dosage du limonène



limonène

## 2.1 Etude de la molécule de limonène

2.1.1 Combien de stéréoisomères présente la molécule de limonène ? Les représenter (représentation de Cram) en plaçant le cycle carboné dans le plan de la feuille et les nommer.

Le limonène se trouve dans la peau des citrons. On réalise une solution de limonène à 0,5 g dans 100 mL de méthanol. On mesure le pouvoir rotatoire de la solution avec une cuve de longueur  $l = 1$  dm. On obtient  $\alpha = + 34^\circ$ .

2.1.2 Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ?

2.1.3 Le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-limonène à  $20^\circ\text{C}$  vaut  $[\alpha]_D^{20} = + 10,60^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ . Combien vaut le pouvoir rotatoire spécifique du (-)-limonène ?

2.1.4 Calculer la composition (exprimée en pourcentage) en (+) et (-)-limonène de la solution précédente.

## 2.2 Préparation d'une solution de dibrome à partir des ions bromate et bromure

NaBr cristallise dans une structure de type NaCl.

2.2.1 Sachant que la masse volumique du solide vaut  $\rho = 3398 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , calculer la longueur de l'arête de la maille élémentaire.

2.2.2 Connaissant le rayon ionique de l'ion bromure (195 pm), calculer le rayon de l'ion sodium.

2.2.3 Quelle est la compacité de NaBr dans cette forme ?

L'ion bromate  $\text{BrO}_3^-$  est une base de  $\text{p}K_A = 8,60$ .

2.2.4 A l'aide de la méthode de la réaction prépondérante, déterminer le pH d'une solution de bromate de sodium à  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En milieu acide, l'ion bromure et l'ion bromate réagissent ensemble pour former du dibrome.

2.2.5 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction.

2.2.6 Calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction. Conclure.

2.2.7 Calculer le potentiel standard du couple  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ .

## 2.3 Etude d'une eau de toilette

Les eaux de toilette parfumées à l'huile essentielle de citron contiennent du limonène.

On désire doser le limonène contenu dans un flacon de 100 mL de parfum. Le principe du dosage est le suivant :

On prélève  $V_1 = 10,0$  mL de parfum, on ajoute  $V_2 = 20$  mL d'éthanol,  $V_3 = 1$  mL d'acide chlorhydrique molaire et quelques gouttes d'hélianthine.

On dose par une solution de bromate ( $\text{BrO}_3^-$ ) et de bromure ( $\text{Br}^-$ ). Le bromure est en excès et la concentration en bromate est de  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le dibrome ainsi produit peut alors s'additionner sur les doubles liaisons du limonène. Lorsque toutes les doubles liaisons du limonène ont réagi, le dibrome réagit avec l'indicateur coloré qui change de couleur, indiquant l'équivalence du dosage.

On trouve un volume équivalent de  $V_e = 12,1$  mL.

2.3.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le limonène et le dibrome.

2.3.2 Représenter les composés bromés obtenus à partir du limonène. Indiquer les relations de stéréoisomérisie existant entre eux.

2.3.3 On note  $C$  la concentration en limonène dans le flacon de parfum. Donner l'expression littérale de  $C$ , puis la calculer. Déterminer la quantité de limonène dans le flacon de parfum.