

**BTS CHIMISTE****CHIMIE****Durée : 4 h****Coefficient : 7**

Les candidats peuvent commencer par la chimie générale et inorganique ou la chimie organique. Il leur est conseillé de répartir équitablement leur temps de travail entre ces deux parties.

Calculatrice autorisée

## CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

DONNÉES (à 298 K)

Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; la constante des gaz parfaits est  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Pression de référence :  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Concentration de référence :  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Les enthalpies standard et entropies standard de réactions sont supposées indépendantes de la température sur l'intervalle de températures considéré (approximation d'Ellingham).

Abréviations :

s : solide      l : liquide      g : gaz      aq : aqueux

Constante de formation globale d'un complexe  $\beta_n$  :

Elle est relative à l'équilibre  $M(\text{aq}) + n L(\text{aq}) \rightleftharpoons ML_n(\text{aq})$

Pour le complexe  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  :  $\lg \beta_4 = 29,8$

Potentiels standard

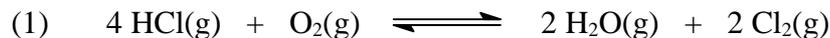
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1,96 V
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{l})$	0,85 V
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0,77 V
$\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	0,54 V

$$\frac{RT \ln x}{F} = 0,06 \lg x, \text{ en V.}$$

Afin de simplifier l'écriture, pour la rédaction, on n'aura pas à préciser l'indice « aq » attribué aux espèces en solution aqueuse.

## 1. Procédé Deacon.

Il s'agit d'un procédé de fabrication du dichlore par oxydation catalytique du chlorure d'hydrogène. La réaction mise en jeu est :



Le tableau ci-dessous donne les valeurs de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T)$  de la réaction (1) à différentes températures.

T (K)	600	800	1000	1200
$\Delta_r G^\circ(T)$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-37,5	-11,8	13,9	39,7

1.1. L'enthalpie libre standard de la réaction (1) vérifie la relation suivante :

$$\Delta_r G^\circ(T) = A + B.T \quad (T \text{ en Kelvin})$$

A et B étant deux grandeurs constantes.

1.1.a. Calculer A et B ; préciser leur unité.

1.1.b. Indiquer le nom des grandeurs A et B.

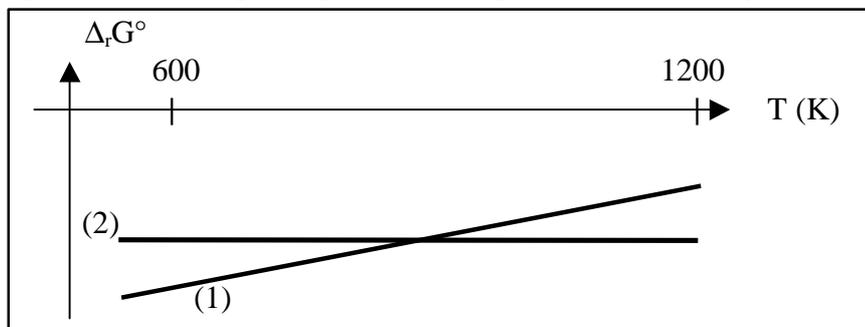
1.1.c. Préciser la formule littérale donnant la constante  $K^\circ$  de la réaction (1) en fonction de la température T. Calculer  $K^\circ$  à 750 K.

1.2. Préciser, en justifiant qualitativement les réponses, l'influence sur cet équilibre :

1.2.a. d'une variation de la pression totale à température constante ;

1.2.b. d'une addition de dichlore gazeux à volume et température constants.

1.3. Le document ci-dessous reproduit deux droites (1) et (2) qui représentent la variation avec la température de l'enthalpie libre standard de la formation de l'eau ( $\Delta_r G_a^\circ$ ) et celle du chlorure d'hydrogène ( $\Delta_r G_b^\circ$ ), en phase gazeuse ; chaque réaction met en jeu une mole de dihydrogène.



1.3.a. Écrire les équations des réactions de formation considérées.

1.3.b. Préciser le signe de l'entropie standard de chaque réaction ( $\Delta_r S_a^\circ$  et  $\Delta_r S_b^\circ$ ) ; justifier la réponse.

1.3.c. Associer à chaque réaction de formation une droite du document ; justifier la réponse.

1.3.d. Déterminer la relation existant entre l'enthalpie libre standard de la réaction de Deacon,  $\Delta_r G_a^\circ$  et  $\Delta_r G_b^\circ$ .

1.4. Dans un réacteur maintenu à la température de 750 K et sous une pression totale constante ( $P_T$ ) de 2,0 bar, on introduit 4 mol de chlorure d'hydrogène et 1 mol de dioxygène.

1.4.a. Exprimer la constante thermodynamique  $K^\circ(T)$  associée à la réaction (1) en fonction des pressions partielles de différents gaz.

1.4.b. A l'équilibre, il reste 0,286 mol de dioxygène. En déduire la valeur numérique de  $K^\circ(750 \text{ K})$  ; comparer à la valeur obtenue à la question 1.1.c.

## 2. Influence de la complexation sur un potentiel d'électrode.

*N.B.: tous les potentiels d'électrodes sont mesurés par rapport à l'électrode standard à hydrogène.*

En présence d'un excès d'ions iodure, les ions mercure (II) donnent un ion complexe  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  que l'on pourra écrire  $\text{HgI}_4^{2-}$ .

**2.1.** Indiquer le nom de ce complexe selon les règles de la nomenclature officielle.

**2.2.** On utilise comme électrode de mesure une électrode à cupule de mercure ou une électrode d'argent amalgamé.

On considère :

- une solution aqueuse  $S_1$  d'ions mercure (II) à la concentration  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution aqueuse  $S_2$  d'ions iodure à la concentration  $C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

**2.2.a.** Donner l'expression littérale et la valeur du potentiel d'équilibre  $E_a$  de l'électrode indicatrice immergée dans la solution  $S_1$ .

**2.2.b.** À 50 mL de la solution  $S_1$  on ajoute 50 mL de la solution  $S_2$ .  
Écrire l'équation de la réaction qui se produit et vérifier qu'elle peut être considérée comme totale.

Calculer, à l'équilibre, la concentration finale en ions  $\text{Hg}^{2+}$ .

En déduire le potentiel d'équilibre  $E_b$  mesuré par l'électrode indicatrice.

**2.2.c.** Exprimer le potentiel standard  $E_2^\circ$  du couple  $\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg(l)}$  en fonction de la constante de formation globale  $\beta_4$  du complexe  $\text{HgI}_4^{2-}$  et du potentiel standard  $E_1^\circ$  du couple  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg(l)}$

## 3. Structure et cinétique.

Les ions peroxodisulfate oxydent les ions iodure selon une réaction totale, de constante de vitesse  $k$  :



**3.1.** Indiquer le degré (ou nombre) d'oxydation du soufre dans l'ion sulfate,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**3.2.** Écrire, dans l'état fondamental, la configuration électronique de l'atome d'oxygène ( $Z = 8$ ) ainsi que celle de l'atome de soufre ( $Z = 16$ ).

**3.3.** Donner une structure de Lewis probable pour l'ion sulfate (l'atome central est S) ; préciser sa géométrie en utilisant la méthode VSEPR.

**3.4.** Aspect cinétique.

**3.4.a.** Calculer l'énergie d'activation  $E_A$  de la réaction (2) à l'aide des résultats suivants :

$$k_1 = 6,2 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad T_1 = 297 \text{ K}$$

$$k_2 = 1,9 \times 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad T_2 = 313 \text{ K}$$

**3.4.b.** Cette réaction est accélérée par la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

Donner une explication de cette action catalytique en faisant intervenir deux réactions dont on écrira les équations.

**Les parties 1. et 2. sont indépendantes**

**1. Synthèse de l'Inapétyl® (dérivé de l'amphétamine, utilisé pour restreindre l'appétit).**

- a) Le benzène réagit avec le chlorométhane en présence de trichlorure d'aluminium pour donner **A** monosubstitué.
- b) **A**, traité par du dichlore en présence d'un rayonnement ultraviolet, est transformé en **B**, monohalogéné.
- c) **B** en présence de magnésium dans l'éthoxyéthane (éther diéthylique) donne **C** qui réagit avec l'éthanal pour former **D** après hydrolyse acide.
- d) La déshydrogénation de **D** conduit à **E**, qui réagit positivement au test à l'iodoforme.
- e) La méthylamine réagit avec **E** ; on obtient **F** et de l'eau.
- f) **F** est hydrogéné sur nickel de Raney, le composé **G** est obtenu (formule brute  $C_{10}H_{15}N$ ).
- g) **G** réagit avec le 1-chloro-1-phénylméthane en présence d'une base pour donner l'Inapétyl® **H**.

**1.1.** Écrire les équations de toutes les réactions menant de **A** à **H** ; récapituler dans un tableau les formules semi-développées des composés **A** à **H**.

**1.2.** Écrire le mécanisme permettant d'obtenir **A**. Préciser le type de réaction mise en jeu.

**1.3.** Caractériser la réaction **b**) à l'aide d'un ou des mots suivants : addition, substitution, élimination, radicalaire, électrophile, nucléophile, acido-basique, oxydation, réduction, catalytique. Écrire le mécanisme de cette réaction.

**1.4.** On décèle, dans le mélange réactionnel final de la réaction **b**), un composé dont le spectre RMN du proton montre seulement deux singulets : le premier pour 4 protons benzyliques, le second pour 10 protons aromatiques. Donner la formule semi-développée de ce composé.

**1.5.** Donner l'équation du test à l'iodoforme.

**1.6.** Caractériser la réaction **f**) à l'aide d'un ou de plusieurs des mots notés à la question **1.3**.

**1.7.** La vitesse de la réaction **g**) ne dépend pas de la concentration en **G** : en déduire le mécanisme de cette réaction, à décrire avec précision.

**2. Préparation du 2-méthylpent-2-éнал**

Protocole expérimental

Introduire dans un ballon bicol de 50 mL, placé sur une plaque chauffante, un barreau magnétique, puis 5 mL d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Équiper le ballon d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule de coulée contenant 11 g de propanal.

Additionner le propanal en 10 minutes : le milieu s'échauffe rapidement et le mélange se met à reflux. Maintenir la température à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Agiter 20 minutes après l'addition, puis refroidir à l'aide d'un bain d'eau glacée. Le contenu du ballon est transvasé dans une ampoule à décanter.

Rincer le ballon avec 10 mL d'éthoxyéthane (éther diéthylique) qui seront également versés dans l'ampoule.

Après décantation, éliminer la phase inférieure et sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Évaporer l'éthoxyéthane à l'évaporateur rotatif, rectifier la solution restante pour obtenir le 2-méthylpent-2-éanal pur ( $T_{eb} = 136-137\text{ °C}$ ).

**2.1.** Compléter le tableau (annexe, page 6/7, **à rendre avec la copie**) donnant les informations sur le spectre RMN du proton relatif au 2-méthylpent-2-éanal.

**2.2.** Écrire les équations des réactions d'aldolisation et de crotonisation permettant d'obtenir le 2-méthylpent-2-éanal.

**2.3.** Décrire le mécanisme de la réaction d'aldolisation.

**2.4.** Caractériser chacune des réactions (aldolisation et crotonisation) par un ou plusieurs mots parmi les suivants : addition, substitution, élimination, électrophile, nucléophile, catalytique, radicalaire.

**2.5.** Étude stéréochimique du 3-hydroxy-2-méthylpentanal.

**2.5.a.** Indiquer le nombre d'atomes de carbone asymétriques dans cette molécule. En déduire le nombre de stéréoisomères.

**2.5.b.** Représenter en perspective de Cram la molécule *R,R* (les deux atomes d'hydrogène seront placés vers l'arrière de la figure).

**2.5.c.** Parmi les molécules *R,R* ; *S,R* ; *R,S* ; *S,S*, indiquer quels sont les couples d'énantiomères et quels sont les couples de diastéréoisomères (la réponse pourra être présentée sous forme de schéma, mais la représentation des molécules n'est pas demandée).

**2.6.** Plan d'expérience.

Cette méthode permet d'identifier les facteurs expérimentaux les plus significatifs ainsi que les possibles interactions de ces facteurs pour une manipulation donnée.

Les facteurs étudiés pour cette manipulation sont :

- $F_1$  : concentration en hydroxyde de sodium  $0,025\text{ mol.L}^{-1}$  ou  $0,125\text{ mol.L}^{-1}$  ;
- $F_2$  : temps d'addition 10 min ou 20 min.

La variable étudiée est le rendement en 2-méthylpent-2-éanal.

La matrice d'expérience à utiliser est

expérience	$X_1$	$X_2$	Y
1	-1	-1	$Y_1$
2	+1	-1	$Y_2$
3	-1	+1	$Y_3$
4	+1	+1	$Y_4$

**2.6.a.** Les rendements obtenus sont :

Expérience	1	2	3	4
Rendement	51,7 %	60,0 %	47,0 %	57,8 %

Retrouver les valeurs de l'effet de chaque facteur :  $b_1 = 4,77$  et  $b_2 = -1,72$ .

**2.6.b.** Indiquer la conclusion que l'on peut tirer à la lecture de ces valeurs sachant que l'intervalle de confiance est égal à 0,9. Préciser comment modifier le protocole pour obtenir un meilleur rendement.

**ANNEXE (à rendre avec la copie)**

$\delta$ (ppm)	Signal	Identification du proton	Nombre de voisins	Nombre de protons concernés
1,13	Triplet			
1,73	Singulet			
2,38	Multiplet			2
6,50	Triplet			
9,40	Singulet			1

Les différents types de protons seront notés H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>... sur la formule semi-développée de la molécule de 2-méthylpent-2-éнал, à recopier ci-dessous :

## SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons  
des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> et méthine CH)  
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH <sub>2</sub> R	0,8-1,6	M-C-CH <sub>2</sub> R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR <sub>2</sub>	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR <sub>2</sub>	1,1-1,8
M-NH <sub>2</sub> et M-NR <sub>2</sub>	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	3,0-3,6	M-C-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO <sub>2</sub>	4,1-4,4	M-C-NO <sub>2</sub>	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

**Domaines de déplacements chimiques de divers protons.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		