

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

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

**Autour de l'élément oxygène**

Les questions 1. et 4. sont indépendantes des questions 2. et 3.

Les annexes 1 et 2 (pages 5/11 et 6/11) sont à rendre avec la copie. Les données sont indiquées en page 4/11.

**1. Architecture moléculaire**

**1.1.** Énoncer la règle de Klechkowski.

**1.2.** Établir les configurations électroniques à l'état fondamental des atomes d'oxygène, de soufre, de manganèse et de l'ion  $Mn^{3+}$ .

**1.3.** Préciser le nombre d'électrons de valence  $N_v$  pour les atomes de soufre et d'oxygène.

**1.4.** Représenter le schéma de Lewis de la molécule de dioxygène.

**1.5.** Représenter le schéma de Lewis de l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  (l'atome central est un atome de soufre). Préciser sa géométrie en théorie VSEPR.

**1.6.** La molécule de dioxygène.

**1.6.1.** Une ébauche du diagramme des orbitales moléculaire à l'état fondamental de la molécule de dioxygène est représentée en annexe 1 (**page 5/11, à rendre avec la copie**). La compléter en y ajoutant tous les électrons manquants.

**1.6.2.** Calculer la valeur de l'indice de liaison  $O_L$  de la molécule de dioxygène.

**1.6.3.** Déduire du diagramme les propriétés magnétiques de la molécule de dioxygène à l'état fondamental.

**1.6.4.** Préciser si ces résultats sont en accord avec les prédictions du modèle de Lewis pour la molécule de dioxygène.

**2. Diagramme potentiel – pH simplifié du manganèse.**

Les seules espèces étudiées sont les ions  $Mn^{2+}(aq)$ ,  $Mn^{3+}(aq)$ , les solides  $Mn(OH)_2(s)$  et  $Mn(OH)_3(s)$ .

**Conventions de tracé**

On prendra une concentration molaire volumique en espèce dissoute  $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de manganèse.

## 2.1. Précipitation des hydroxydes de manganèse.

**2.1.1.** Soit la réaction (1) :  $\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$ . On note  $\Delta_r G_1^0$  l'enthalpie libre standard de cette réaction. Calculer à 298 K, la valeur de  $\Delta_r G_1^0$  (298 K).

**2.1.2.** Vérifier, à partir de  $\Delta_r G_1^0$  (298 K) calculée, que la valeur du pKs de  $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$  à 298 K est 12,7.

**2.1.3.** Calculer la valeur  $\text{pH}_1$  du début de précipitation de  $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$  pour une solution contenant les ions  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  à la concentration molaire volumique  $C_T$ . Vérifier sur le diagramme potentiel-pH (**annexe 2, page 6/11**) la concordance du résultat.

**2.1.4.** Calculer la valeur  $\text{pH}_2$  de début de précipitation de  $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$  pour une solution contenant les ions  $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$  à la concentration molaire volumique  $C_T$ .

## 2.2. Oxydation du manganèse du degré II au degré III.

**2.2.1.** Écrire l'équation de la demi-réaction redox entre l'ion manganèse(II) et l'ion manganèse(III). Exprimer, en la justifiant et sans utiliser le diagramme joint, la valeur du potentiel  $E_a$  associé à ce couple redox pour un pH compris entre  $\text{pH} = 0$  et  $\text{pH}_2$ .

**2.2.2.** Écrire la demi-réaction redox entre l'ion manganèse(II) et l'hydroxyde de manganèse(III). Exprimer, en la justifiant et sans utiliser le diagramme joint, en fonction du pH, la valeur du potentiel  $E_b$  associé à ce couple redox pour une valeur de pH comprise entre  $\text{pH}_2$  et  $\text{pH}_1$ .

**2.2.3.** Sur le diagramme donné en **annexe 2 (page 6/11, à rendre avec la copie)**, faire apparaître la correspondance entre les lettres A, B, C, D et les espèces  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ ,  $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$ .

## 2.3. Superposition au diagramme potentiel-pH du manganèse des diagrammes simplifiés de l'iode et de l'eau.

**2.3.1.** La droite (1) du diagramme (page 6/11) représente la variation du potentiel  $E_1$  pour le couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$  en fonction du pH. Faire apparaître sur l'annexe 2 les domaines de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

**2.3.2.** La droite (2) représente la variation du potentiel  $E_2$  pour le couple  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$  en fonction du pH. Faire apparaître sur l'annexe 2 les domaines de prédominance de  $\text{I}_2(\text{aq})$  et  $\text{I}^-(\text{aq})$ . On ne tiendra pas compte dans ce diagramme des espèces  $\text{I}_3^-(\text{aq})$  et  $\text{IO}_3^-(\text{aq})$ .

## 3. Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

### Mode opératoire.

- Remplir d'eau un flacon de volume  $U = 250 \text{ cm}^3$  et y ajouter 2 g de chlorure de manganèse(II) puis quelques pastilles de soude.
- Boucher le flacon : le niveau de la solution obtenue dans la fiole doit affleurer le bouchon pour qu'il n'y ait pas de dioxygène gazeux enfermé qui serait alors dosé.
- Agiter énergiquement de temps en temps pendant dix minutes environ.
- Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et vérifier que, après homogénéisation, la solution est très acide.
- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium, reboucher et homogénéiser la solution.
- Prélever  $E = 50,00 \text{ cm}^3$  de la solution du flacon et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire volumique  $C_0 = 1,30 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3.1. Interprétation et justification du principe du dosage.

En utilisant le diagramme potentiel-pH précédemment établi, répondre aux questions suivantes :

**3.1.1.** Écrire l'équation de la réaction de l'hydroxyde de sodium sur les ions  $Mn^{2+}(aq)$  puis celle du dioxygène dissous dans l'eau sur le composé obtenu. Justifier que cette réaction doit s'effectuer en milieu basique à l'aide du diagramme (**annexe 2, page 6/11**). Préciser l'intérêt de laisser le mélange obtenu reposer dix minutes.

**3.1.2.** Indiquer quelles sont les espèces du manganèse présentes dans le milieu réactionnel après passage en milieu acide. Écrire alors l'équation de la réaction qui met en jeu les ions iodure.

Préciser l'intérêt de passer en milieu acide.

Indiquer s'il est nécessaire d'introduire une quantité *précise* de chlorure de manganèse. Même question pour les ions iodure.

**3.1.3.** Le diiode est alors dosé par la solution de thiosulfate de sodium ; écrire l'équation de la réaction. Préciser comment repérer l'équivalence.

### 3.2. Résultats expérimentaux.

**3.2.1.** Soit  $C$  la concentration molaire volumique du dioxygène dissous dans l'eau et  $V_0$  le volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence exprimé en  $cm^3$ .

Établir la relation entre  $E$ ,  $C_0$ ,  $C$ , et  $V_0$ .

**3.2.2.** Calculer la valeur de  $C$  compte tenu des résultats expérimentaux suivants :

Expérience 1 :  $V_0 = 18,70 \text{ cm}^3$

Expérience 2 :  $V_0 = 18,85 \text{ cm}^3$

La précision expérimentale est estimée à 2 %.

## 4. Obtention du dioxygène par décomposition du pentaoxyde de diazote.

Un volume  $E_0$  d'une solution de pentaoxyde de diazote  $N_2O_5$  dans du tétrachlorométhane est introduit à l'instant  $t = 0$ , dans une enceinte thermostatée à  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'équation de la réaction de décomposition est :



La transformation chimique est considérée comme totale.

$N_2O_5$  et  $N_2O_4$  étant solubles dans le tétrachlorométhane, seul le dioxygène gazeux est récupéré.

Le volume de gaz recueilli,  $V(t)$ , à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , sous 1,0 bar est  $V(30) = 15,6 \text{ cm}^3$  si  $t = 30,0 \text{ min}$  ; il est égal à  $V_\infty = 35,0 \text{ cm}^3$  au bout d'un temps très long noté  $t_\infty$ .

**4.1.** Si  $n_0$  est la quantité initiale de  $N_2O_5$ , et  $\hat{i}(t)$  l'avancement de la réaction à la date  $t$ , réaliser un bilan de matière (sous forme de tableau) pour toutes les espèces aux dates  $t = 0$ ,  $t$  et  $t_\infty$ .

**4.2.** Exprimer la vitesse volumique de la réaction  $v$  en fonction de  $\hat{i}(t)$  et de  $E_0$ .

**4.3.** La réaction est du premier ordre par rapport à  $N_2O_5$  et de constante de vitesse  $k$ . Exprimer  $v$  en fonction de  $k$ ,  $n_0$ ,  $\hat{i}(t)$ , et  $E_0$ .

**4.4.** Montrer alors que :

$$\ln\left(\frac{n_0 - \hat{i}(t)}{n_0}\right) = -kt$$

**4.5.** En considérant le dioxygène comme un gaz parfait, montrer que

$$\frac{\hat{i}(t)}{n_0} = \frac{V(t)}{V_\infty}$$

**4.6.** Dédire des résultats expérimentaux la valeur de  $k$ .

**4.7.** Définir le temps de demi réaction  $t_{\frac{1}{2}}$  et calculer sa valeur.

## Données (à 298 K)

Élément	O	S	Mn
Numéro atomique Z	8	16	25

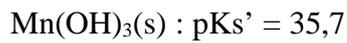
- Enthalpie libre standard de formation  $\Delta_f G^\circ$  de différentes espèces :

Espèce	$\text{HO}^-(\text{aq})$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$
$\Delta_f G^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-157,1	- 227,8	- 614,5

- Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couple Ox/Red	$\text{Mn}^{3+}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$
$E^\circ$ en volt	1,51	1,23	0,62	0,08

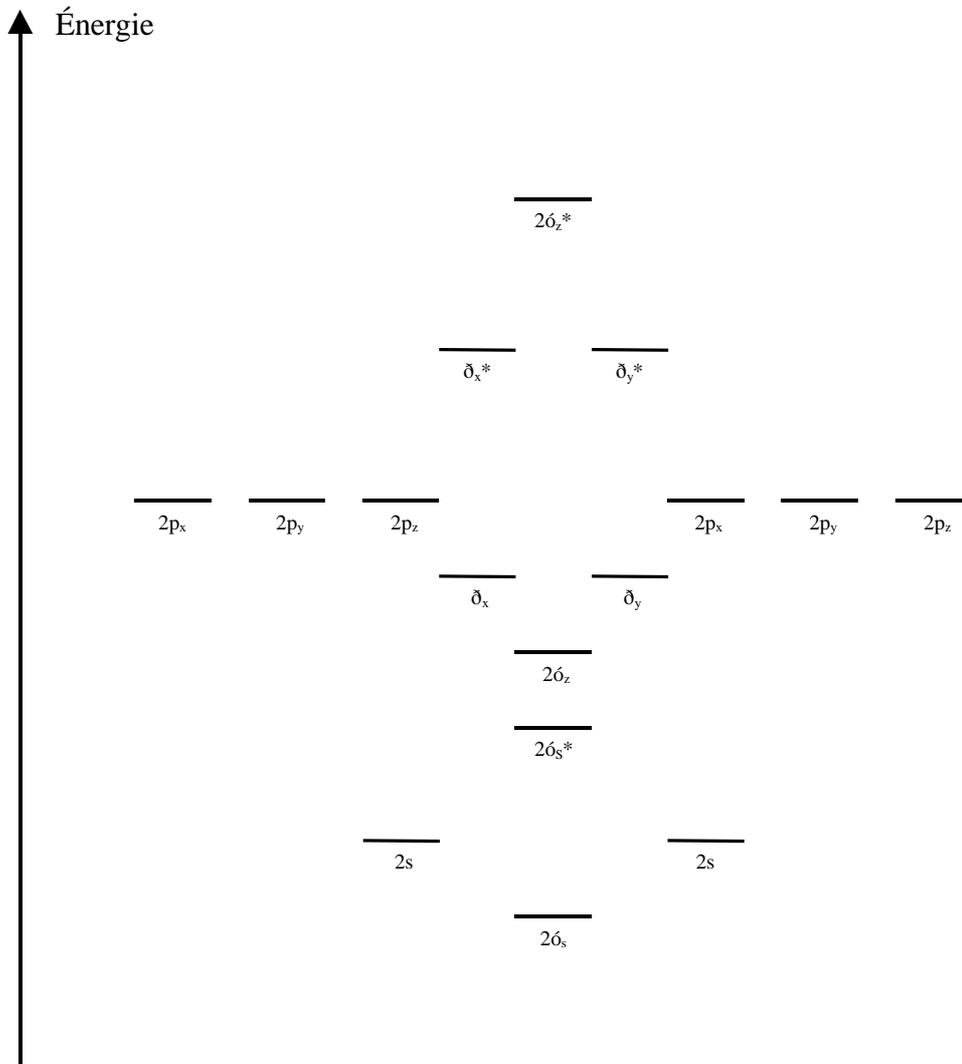
- Produit de solubilité :



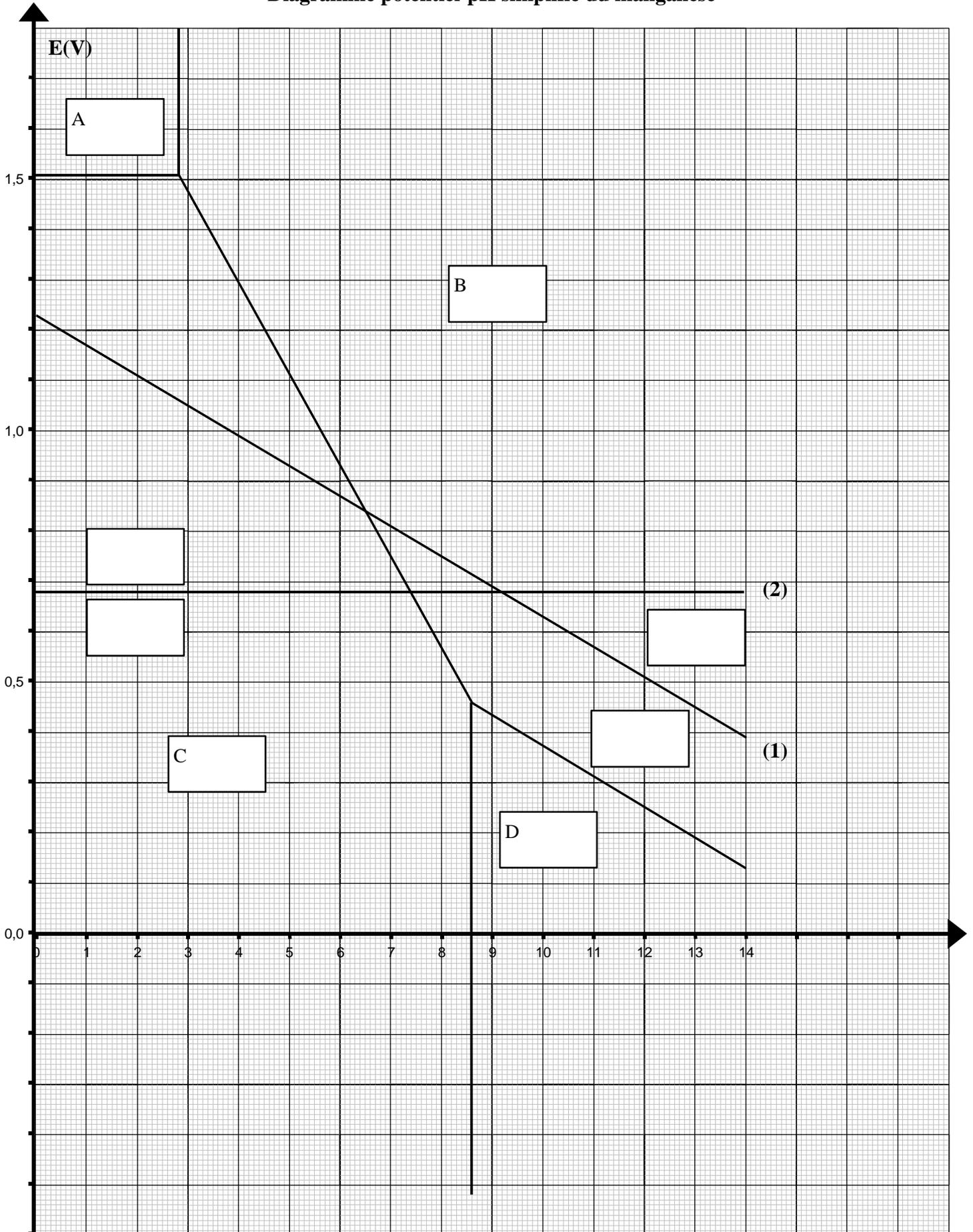
- Produit ionique de l'eau :  $\text{pK}_e = 14,0$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- $\frac{RT \ln x}{F} = 0,06 \lg x$

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

Diagrammes d'orbitales moléculaires pour O<sub>2</sub>



ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)  
Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse



**Les parties 1. et 2. sont indépendantes**  
**Les données spectroscopiques sont fournies pages 11/11.**

**Partie 1. Autour du nitrobenzène.**

On se propose de préparer, à partir du nitrobenzène, deux molécules d'intérêt industriel important:

- un polymère : le Kevlar® ;
- un colorant : la chrysamine.

Les parties 1.1. et 1.2. sont indépendantes.

**1.1. Obtention du Kevlar®.**

- a) Le nitrobenzène réagit avec le fer métallique en milieu acide pour donner l'ion phénylammonium ; on obtient l'aniline (phénylamine) après passage en milieu basique.
- b) L'aniline, traitée par le chlorure d'éthanoyle, est transformée en A.
- c) A réagit avec le mélange sulfonitrique pour donner B (majoritaire) et B', isomère de B.
- d) L'hydrolyse de B en milieu basique donne C.
- e) C, traité par le fer métallique en milieu acide, donne X', forme protonée de X (4-aminoaniline).
- f) L'acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique) réagit avec un excès de chlorure de thionyle ; on obtient Y.
- g) Enfin, Y réagit avec X pour donner le Kevlar®.

**1.1.1.** Écrire la demi-équation de réduction en milieu acide du nitrobenzène en ion phénylammonium.

**1.1.2.** Donner les formules semi-développées de A, B, B', C et Y.

**1.1.3.** Expliquer l'intérêt de la réaction **b**) ; préciser le mécanisme de cette réaction.

**1.1.4.** Justifier l'orientation de la réaction **c**).

**1.1.5.** Écrire l'équation de la réaction **d**).

**1.1.6.** Indiquer le nombre de signaux, et leur multiplicité, pour les spectres suivants :

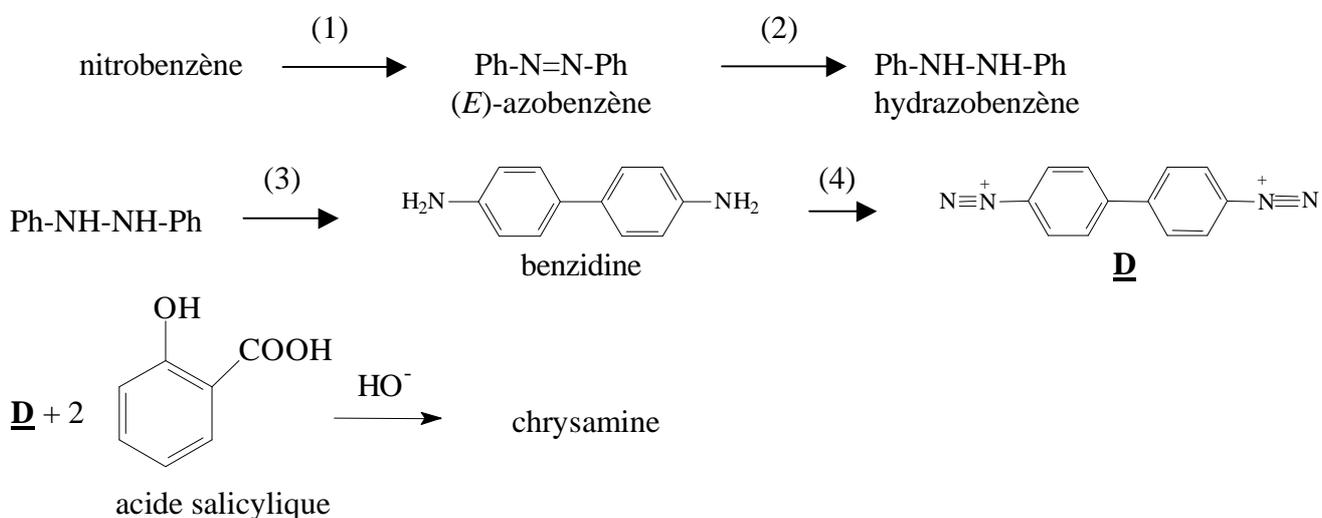
- a- RMN<sup>1</sup>H de X ;
- b- RMN<sup>13</sup>C avec découplage des H de X ;
- c- le spectre de RMN<sup>13</sup>C sans découplage des H de X.

**1.1.7.** La fabrication de l'acide téréphtalique se fait par oxydation en phase liquide du paraxylène (1,4-diméthylbenzène) par le dioxygène de l'air, dans l'acide éthanoïque comme solvant, en présence d'un catalyseur à base d'éthanoate de manganèse(II). Écrire l'équation de cette transformation.

**1.1.8.** Représenter le motif élémentaire du Kevlar®. Expliquer comment la structure de ce polymère permet d'expliquer sa rigidité exceptionnelle.

## 1.2. Obtention de la chrysamine.

Dans la suite réactionnelle indiquée ci-dessous, Ph représente le groupe phényle, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



Les réactions (1) et (2) se font par ébullition d'une solution éthanolique de nitrobenzène en présence de poudre de zinc.

**1.2.1.** On réalise les spectres UV-visible du (*E*)-azobenzène et de l'hydrazobenzène.

Les longueurs d'ondes au maximum d'absorption (en nm) sont les suivantes :

- (*E*)-azobenzène : 228; 314; 433 ;

- hydrazobenzène : 229 ; 235 ; 244 ; 315.

L'un de ces deux composés est coloré ; indiquer lequel et justifier la réponse. Expliquer ce phénomène en comparant la structure des deux composés.

**1.2.2.** Placé en milieu acide, l'hydrazobenzène se transpose en benzidine (réaction 3) à partir de laquelle on obtient **D**.

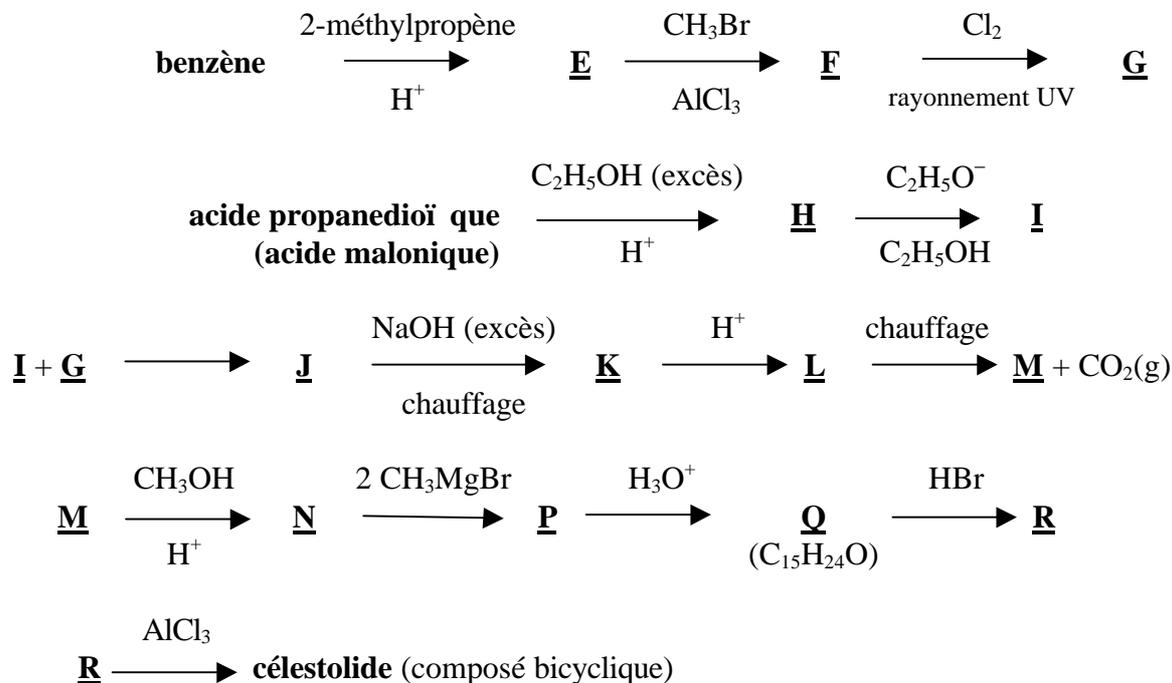
Écrire l'équation de réaction traduisant la transformation de la benzidine en **D**, en précisant les conditions expérimentales.

**1.2.3.** Donner les trois formules possibles de la chrysamine, colorant orangé. Justifier la réponse.

## Partie 2. Synthèse du célestolide, composé d'odeur musquée utilisé en parfumerie.

L'annexe 3 (page 10/11) est à rendre avec la copie.

Le célestolide est obtenu par la suite réactionnelle ci-dessous :



2.1. Donner les formules semi-développées des composés en complétant le tableau 1 (annexe 3, page 10/11).

2.2. Le spectre RMN<sup>1</sup>H de **G** peut se décrire ainsi :

un singulet à  $\delta_1 = 1,1$  ppm, pour 9 H ;

un singulet à  $\delta_2 = 3,5$  ppm, pour 2 H ;

un multiplet ressemblant à un singulet, à  $\delta_3 \approx 7,1$  ppm, pour 4 H.

Interpréter ce spectre.

2.3. Justifier soigneusement la stabilité relative du carbanion **I**. Expliquer pourquoi il est impossible de l'obtenir par action de l'hydroxyde de sodium sur le composé **H**.

2.4. La vitesse d'obtention de **J** à partir de **I** et **G** ne dépend pas de la concentration en **I**. Expliciter le mécanisme de la réaction d'obtention de **J**.

2.5. Donner le nom de la réaction qui conduit de **L** à **M** ; nommer **M**.

2.6. Donner le mécanisme de la réaction donnant le célestolide à partir de **R**.

**ANNEXE 3 (à rendre avec la copie)**

<b><u>E</u></b>	<b><u>F</u></b>
<b><u>G</u></b>	<b><u>H</u></b>
<b><u>I</u></b>	<b><u>J</u></b>
$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \quad \quad \ominus \quad \quad \quad \text{O} \\  \parallel \quad \quad \quad   \quad \quad \quad \parallel \\  \text{C} - \text{CH} - \text{C} \\  \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5  \end{array}  $	
<b><u>K</u></b>	<b><u>L</u></b>
<b><u>M</u></b>	<b><u>N</u></b>
<b><u>P</u></b>	<b><u>Q</u></b>
<b><u>R</u></b>	Célestolide

## 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 méthyne CH)  
en  $\alpha$  ou en  $\beta$  de groupes caractéristiques.**

type de proton	$\delta$ en ppm	type de proton	$\delta$ 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 $\equiv$ C	1,7-2,8	M-C-C $\equiv$ 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 $\equiv$ 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 $\equiv$ 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	$\delta$ en ppm	type de proton	$\delta$ 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 $\equiv$ 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	$\approx$ 5,0
H-CO-N<	8,0		