SESSION 2006

BREVET TECHNICIEN SUPÉRIEUR

CHIMISTE

Chimie

Durée : 4 heures
Coefficient : 7

Matériel autorisé :

Calculatrice de poche à fonctionnement autonome, sans imprimante et sans dispositif de communication externe (circulaire n° 99-186 du 16/11/99).

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 11 pages, numérotées de 1 à 11.
Les annexes, pages 6/11 et 7/11, sont à rendre avec la copie.

Code sujet : CHCHI-P-06

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.

CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

Autour de l'élément cobalt

Les trois parties sont indépendantes.

I. Chimie structurale

1.1. Configurations électroniques du cobalt et de ses ions

1.1.1. Donner la configuration électronique du cobalt dans son état fondamental.

1.1.2. Préciser à quel bloc d'éléments (s, p, d ou f) de la classification périodique appartient le cobalt.

1.1.3. Donner la configuration électronique des ions Co^{2+} et Co^{3+}.

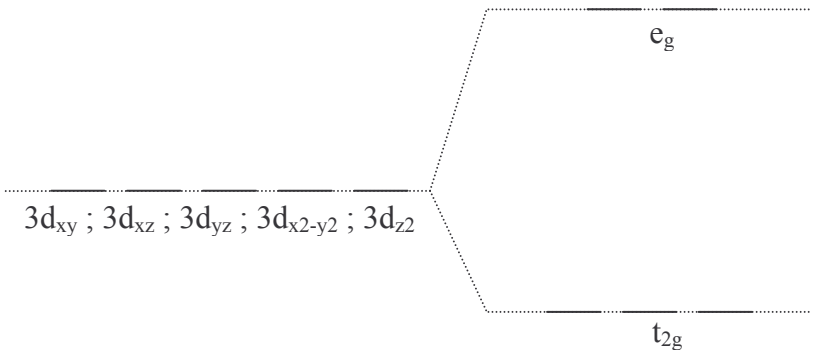
1.2. Théorie du champ cristallin

L'ion Co^{3+} forme de nombreux complexes dont $[CoF_6]^{3-}$ et $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

1.2.1. Nommer ces deux complexes.

1.2.2. Préciser la géométrie de ces deux complexes.

1.2.3. Pour une telle géométrie, on observe une levée partielle de dégénérescence des cinq orbitales atomiques : $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{z2}$ et $3d_{x2-y2}$ en deux sous niveaux d'énergie : e_g et t_{2g}.



La différence d'énergie entre les deux sous niveaux d'énergie e_g et t_{2g} est notée Δ_o.

Pour le complexe $[CoF_6]^{3-}$, elle vaut : $\Delta_o(F^-) = 156$ kJ.mol^{-1}.
Pour le complexe $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, elle vaut : $\Delta_o(NH_3) = 275$ kJ.mol^{-1}.

Par ailleurs, l'énergie d'appariement *P* (énergie qu'il faut fournir à deux électrons célibataires pour les apparier) vaut pour ces deux complexes : $P = 251$ kJ.mol^{-1}.

En déduire la configuration électronique de ces deux complexes.

1.2.4. Préciser lequel de ces deux complexes est paramagnétique (justifier la réponse).

1.3. Cristallographie

Le cobalt, à température ambiante, cristallise dans le système hexagonal compact. Les paramètres de maille sont : $a = 2{,}5 \times 10^{-10}$ m ; $c = 4{,}1 \times 10^{-10}$ m.

1.3.1. Placer les atomes sur le schéma de la maille donné en **annexe 1 (page 6/11, à rendre avec la copie).**

1.3.2. Calculer la masse volumique du cobalt ; on rappelle que le volume V de la maille élémentaire d'un réseau hexagonal compact est $V = a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}$.

II. Diagramme potentiel-pH simplifié du cobalt.

Les seules espèces étudiées sont l'ion Co^{2+}(aq) et les solides Co, CoO, Co_2O_3 et Co_3O_4.

2.1. Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans les espèces : Co, Co^{2+}, CoO et Co_2O_3.

2.2. Sur le diagramme donné en **annexe 2 (page 7/11, à rendre avec la copie),** faire apparaître les différentes espèces.

2.3. Vérifier que la concentration molaire volumique en Co^{2+}(aq) choisie pour le tracé est égale à 0,010 $mol.L^{-1}$.

2.4. Soit la réaction (1) : $CoO(s) + H_2O = Co^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq)$.

2.4.1. Déterminer à l'aide du diagramme donné en **annexe 2**, **page 7/11**, le pH du début de précipitation de CoO(s).
2.4.2. En déduire la valeur du produit de solubilité Ks_1 de CoO(s).

2.5. On considère le couple $Co_3O_4(s)$ / CoO(s).

2.5.1. Exprimer le potentiel de ce couple en fonction de son potentiel standard et du pH.
2.5.2. Déterminer à l'aide du diagramme donné en **annexe 2, page 7/11,** le potentiel standard E° du couple $Co_3O_4(s)$ / CoO(s), en utilisant un point judicieusement choisi.

2.6. Stabilité de Co_3O_4

2.6.1. Déterminer à l'aide du diagramme donné en **annexe 2, page 7/11**, à partir de quel pH l'oxyde de cobalt Co_3O_4 se dismute.
2.6.2. Ecrire l'équation traduisant la réaction de dismutation de l'oxyde de cobalt Co_3O_4.

III. Thermochimie

On considère la réaction suivante :

$$3\ CoO(s) + \frac{1}{2}\ O_2(g) = Co_3O_4(s)$$

Les deux solides CoO et Co_3O_4 sont non miscibles.

3.1. Exprimer la constante d'équilibre K° de cette réaction.

3.2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H°$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S°$ à 298 K.

3.3. On considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction sont indépendantes de la température.

3.3.1. Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G°$ en fonction de T.
3.3.2. Calculer la constante K° à 1150 K.
3.3.3. Calculer la pression en dioxygène à l'équilibre.

3.4. Dans cette partie, on considère que la pression en dioxygène à l'équilibre est égale à 3,0 bar.

Un récipient de volume V_0 = 10,0 L contient initialement 1,0 mole de monoxyde de cobalt solide CoO et 0,3 mole de dioxygène gazeux. Le récipient est maintenu à la température de 1150 K.

Expliquer pourquoi, dans ces conditions, l'oxyde de cobalt Co_3O_4 n'apparaît pas.

3.5. Le récipient subit une compression de volume à la température de 1150 K.

Calculer le volume V_1 à partir duquel l'oxyde de cobalt Co_3O_4 apparaît.

DONNÉES (à 298K)

Numéro atomique du cobalt :

$Z = 27$

Masse molaire du cobalt :

$M = 59\ g.mol^{-1}$

Constantes

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; $R = 8,3\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

P° = 1,0 bar : pression de référence

$N_A = 6,0 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

$$\frac{R \times T \times \ln 10}{F} = 0,06\ V$$

Produit ionique de l'eau

$Ke = 1,0 \times 10^{-14}$

Potentiel standard

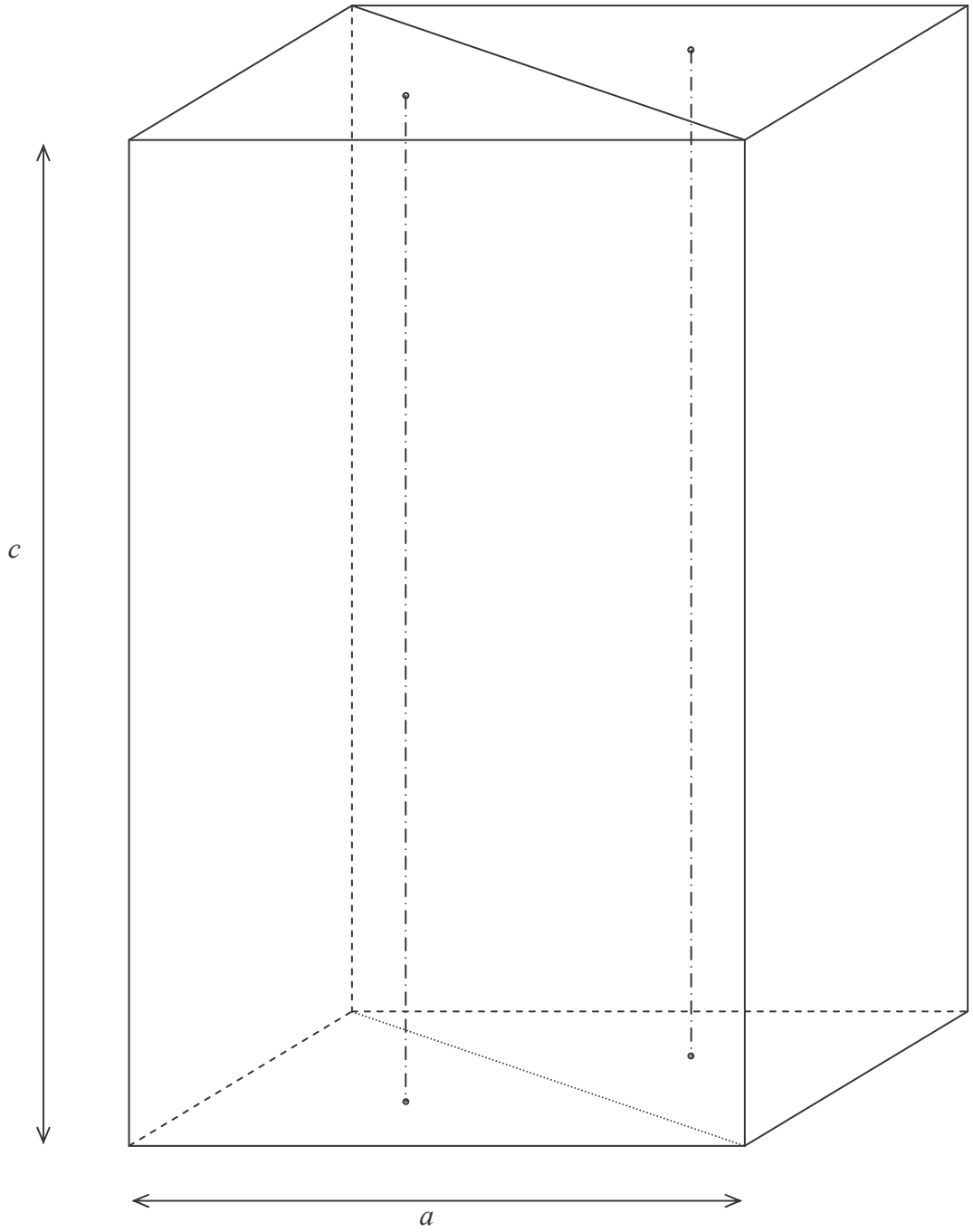
Co^{2+} (aq) / Co(s) : $E° = -0,28\ V$

Grandeurs molaires standard

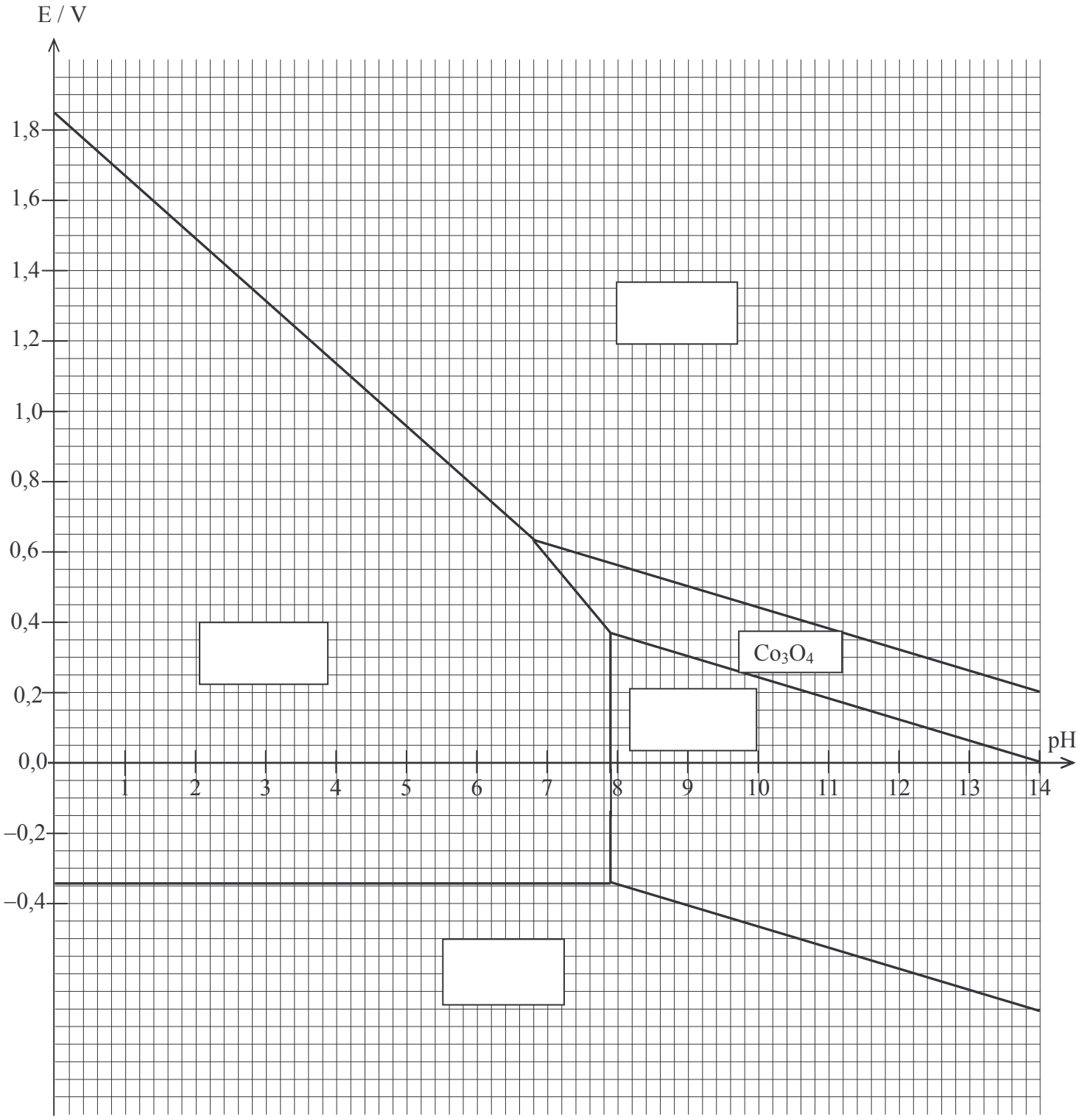
	$O_2(g)$	CoO(s)	$Co_3O_4(s)$
$S° / (J.mol^{-1}.K^{-1})$	205	53	103
$\Delta_f H° / (kJ.mol^{-1})$	0	–238	–891

ANNEXE 1
à rendre avec la copie

Maille élémentaire du réseau hexagonal compact



ANNEXE 2
à rendre avec la copie
Diagramme potentiel – pH du cobalt



CHIMIE ORGANIQUE

Les trois parties sont indépendantes.

I. Dédoublement d'une amine chirale : la 1-phényléthylamine A

1.1. Définitions

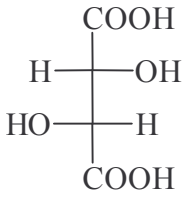
1.1.1. Rappeler la définition de la notion d'énantiomérie.
Illustrer avec l'exemple de la 1-phényléthylamine : C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3
en utilisant la représentation de Cram.

1.1.2. Indiquer si deux énantiomères sont séparables par distillation.

1.1.3. Définir le terme « racémique ».

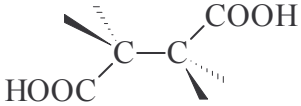
1.2. L'acide tartrique B

La projection de Fischer du (+)-acide tartrique **B** est donnée ci-contre :



B

1.2.1. a) Dessiner le (+)-acide tartrique **B** en représentation de Cram, selon le modèle suivant :



Donner, en justifiant la réponse, les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques du (+)-acide tartrique **B**.

b) Préciser la signification de l'indication (+). Indiquer quelle mesure physique a permis d'attribuer cette indication.

1.2.2. a) Dessiner en projection de Fischer tous les stéréoisomères de l'acide tartrique.

b) Donner les relations d'isomérie entre les stéréoisomères de l'acide tartrique représentés en a).

c) Parmi les isomères représentés en a) indiquer celui qui est nommé le (-)-acide tartrique ; justifier.

1.3. Le dédoublement de la 1-phényléthylamine A.

On fait réagir mole à mole l'acide (+)-tartrique avec la (±)-1-phényléthylamine en utilisant un solvant convenable. Dans les conditions de l'expérience **l'acide tartrique ne réagit que par une seule fonction** suivant une réaction acide-base.
Après refroidissement, seul le sel obtenu à partir de l'amine de configuration absolue *S* cristallise ; ce sel est noté **C**.
Après avoir été isolé et purifié, ce sel est traité par une solution aqueuse de soude pour obtenir finalement la (-)-1−phényléthylamine.
Le filtrat contenant le sel **D** obtenu à partir de l'amine de configuration absolue *R* est traité par une solution aqueuse de soude. Après extraction, on obtient la (+)-1−phényléthylamine.

1.3.1. Indiquer la signification de la notation (±).

1.3.2. Donner les formules semi-développées des sels **C** et **D**, en précisant les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques.

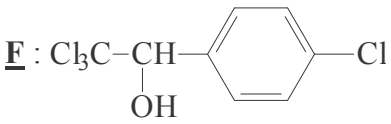
1.3.3. a) Préciser la relation de stéréoisomérie entre les deux sels **C** et **D**.

b) Indiquer si ces deux sels ont les mêmes propriétés physiques.

II. Synthèse du DDT.

Le DDT est le 2,2-di(parachlorophényl)-1,1,1-trichloroéthane ; il a été synthétisé pour la première fois par O.Zeidler en 1874 mais ses propriétés biocides n'ont été reconnues qu'en 1939 par Paul Müller (prix Nobel 1948). Bien qu'interdit dans de nombreux pays, il reste préconisé par l'OMS pour lutter contre les insectes responsables de maladies humaines (paludisme) et du bétail.

La synthèse fait intervenir le chlorobenzène (deux équivalents) et le 2,2,2-trichloroéthanal ou chloral (un équivalent) et de l'acide sulfurique concentré.
En présence d'acide sulfurique concentré, le chloral donne un électrophile noté **E1** qui conduit à une substitution en para du chlorobenzène pour donner le produit **F**.

F : 

F conduit à son tour en présence d'acide sulfurique concentré à un électrophile **F1** qui donne lieu à une substitution sur le chlorobenzène pour donner deux isomères **G** (75 %) qui est le DDT et **H** (25 %).

2.1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du DDT.

2.2. Mécanismes

2.2.1. Préciser l'orientation d'une substitution électrophile sur le chlorobenzène, sans justifier.

2.2.2. Donner le mécanisme général d'une substitution électrophile sur le chlorobenzène avec un réactif noté E-Y (E : partie électrophile), en présence d'un catalyseur noté Cat.

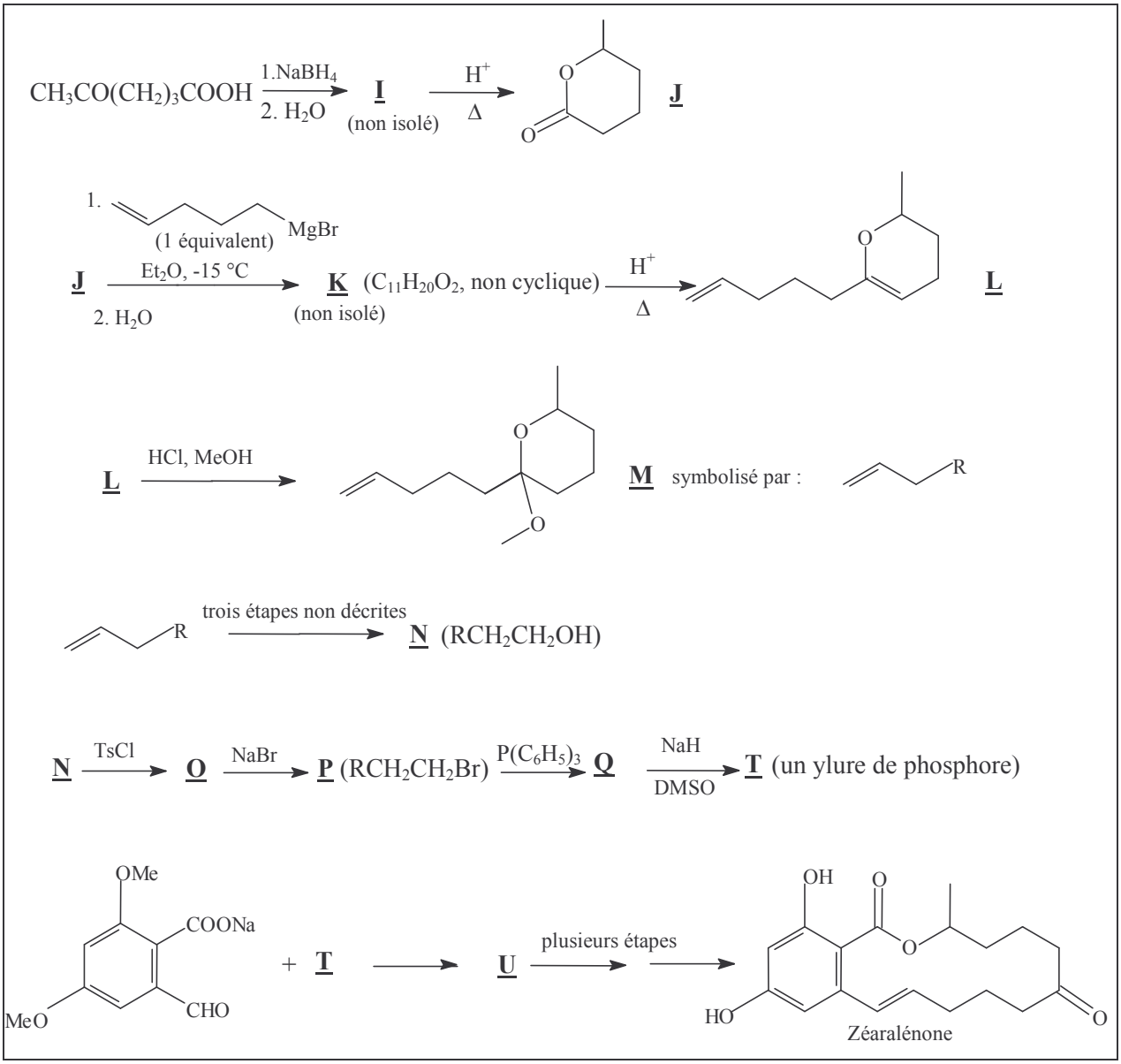
2.2.3. Expliquer la formation du réactif électrophile **E1** et donner sa structure.

2.2.4. Expliquer la formation du réactif électrophile **F1** et donner sa structure.

2. 3. Donner la formule semi-développée de **H**. Expliquer pourquoi le DDT est majoritairement obtenu.

III. Étude de quelques étapes de la synthèse de la zéaralénone.

Le schéma de synthèse de la zéaralénone est donné ci-dessous :



3.1. Obtention de **J**

3.1.1. Donner la formule semi développée de **I**.

3.1.2. Nommer la fonction chimique du composé **J**.

3.1.3. Écrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir **J** à partir de **I**.

3.2. Préparation de l'organomagnésien permettant le passage de **J** à **K**

3.2.1. Écrire l'équation de la réaction qui permet d'obtenir l'organomagnésien voulu, en une seule étape à partir du magnésium.

3.2.2. Expliquer pourquoi on doit effectuer cette préparation en l'absence d'eau et de dioxyde de carbone. Justifier les réponses en donnant les équations des réactions correspondantes.

3.2.3. Indiquer les deux rôles de l'éther diéthylique, Et_2O, en justifiant éventuellement par un schéma.

3.3. Étude du passage de **J** à **K**.

3.3.1. Indiquer le schéma réactionnel du passage de **J** à **K**, sachant qu'une mole de **J** réagit avec une seule mole d'organomagnésien et que **K** donne un test positif à la DNPH. On utilisera les formules simplifiées où n'apparaissent que les groupes fonctionnels mis en jeu.

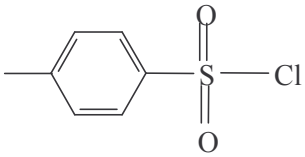
3.3.2. Donner la formule développée de **K**.

3.4. Étude du passage de **N** à **P**.

N sera noté ici : R-CH_2-CH_2-OH.

3.4.1. Expliquer pourquoi le passage direct de **N** à **P** par action du bromure de sodium, NaBr, n'est pas possible.

3.4.2. Écrire l'équation de la réaction de formation de **O** à partir de **N** sachant que :

TsCl est le chlorure de tosyle : 

(TsCl agit comme un chlorure d'acyle)

3.4.3

a) Expliquer pourquoi le passage de **O** à **P** est possible.
b) Écrire l'équation de la réaction.
c) Choisir dans le tableau suivant les termes qui décrivent cette transformation.

Addition	Élimination	Substitution	Électrophile	Nucléophile	Radicalaire

d) Indiquer le nom du mécanisme envisageable pour le passage de **O** à **P** ; justifier.

3.5. Étude du passage de **P** à **T**.

3.5.1. Écrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir **Q** à partir de **P**.

3.5.2. Indiquer la propriété de l'hydrure de sodium, NaH, mise en jeu lors de l'obtention de l'ylure de phosphore **T**.

3.5.3. Écrire la formule semi-développée de **T** ; en donner deux formes mésomères.

3.6. Étude du passage de **T** à **U**.

3.6.1. Écrire la formule semi-développée de **U**.

3.6.2. Écrire l'équation de la réaction permettant le passage de **T** à **U**. Donner le nom de cette réaction.