

SESSION 2011

**CAPES
CONCOURS EXTERNE
ET CAFEP**

Section : SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

ÉCRIT 2

COMPOSITION DE CHIMIE AVEC APPLICATIONS

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

Autour de la molécule de camphre

PARTIE A : Extraction et synthèse du camphre

- I. Extraction et purification du bois de camphrier
- II. Synthèse organique du camphre racémique
- III. Utilisation du (+)-camphre comme source d'auxiliaire chiral

PARTIE B : Le camphre comme intermédiaire de synthèse

- I. Etude de la synthèse organique
- II. Etude du dichromate de potassium comme étalon primaire
- III. Etude de la pile à combustible

PARTIE C : Utilisations du camphre

- I. Détermination de la masse molaire de molécules par cryoscopie
- II. Le camphre : un adjuvant chimique
- III. Etude de la vitamine B12, produit dérivé du (+)-camphre

Les trois parties ainsi que leurs sous-parties sont totalement indépendantes.

Notations et données numériques

Dans toutes les questions, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont considérées comme non miscibles.

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse et les valeurs des activités des espèces en solution seront assimilées aux valeurs des concentrations exprimées en mol.L⁻¹.

On utilise les indices suivants : (s) solide ; (l) liquide ; (g) gaz.

Les valeurs numériques sont données à la température de 298 K.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_E = 10^{-14}$

Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de PLANCK : $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Facteur de conversion : $1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$

$RT/F.\text{Ln}(x) = 0,060.\text{log}(x)$

Numéros atomiques : $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{P}) = 15$; $Z(\text{S}) = 16$; $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{Co}) = 27$

Couples d'oxydo-réduction et potentiels standard :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ $E^\circ = 1,36 \text{ V}$ (à pH = 0)

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ $E^\circ = 0,080 \text{ V}$ (à pH = 0)

$\text{IO}_3^- (\text{aq})/\text{I}_2 (\text{aq})$	$E^\circ = 1,19 \text{ V}$
$\text{I}_2 (\text{aq})/\text{I}^- (\text{aq})$	$E^\circ = 0,62 \text{ V}$
$\text{O}_2 (\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1,23 \text{ V}$ (à pH = 0)
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 (\text{g})$	$E^\circ = 0,00 \text{ V}$ (à pH = 0)
$\text{BO}_2^- (\text{aq})/\text{BH}_4^- (\text{aq})$	$E^\circ = -1,24 \text{ V}$ (à pH = 14)
$\text{O}_2 (\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 0,39 \text{ V}$ (à pH = 14)

$\text{pK}_{\text{A}1} (\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{HCrO}_4^-)$: on considérera forte la première acidité afin de simplifier l'étude.
 $\text{pK}_{\text{A}2} (\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$

Données à 298K	Nitro-glycérine (l)	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{N}_2 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 370,9	0	0	- 393,5	- 285,8
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	545,9*	205,2	191,6	213,8	69,95

*La valeur de l'entropie absolue de la nitroglycérine en phase liquide n'est pas connue, on prendra la valeur de la nitroglycérine en phase gaz pour les calculs.

Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1 C : 12 N : 14 O : 16

Produits de solubilité et couleur des précipités :

$\text{pK}_s (\text{AgI} (\text{s}), \text{jaune}) = 16,1$ $\text{pK}_s (\text{AgOH} (\text{s}), \text{blanc}) = 7,7$ $\text{pK}_s (\text{AgCN} (\text{s}), \text{blanc}) = 15,7$

Constante de formation globale du complexe : $\log \beta_2 ([\text{Ag}(\text{CN})_2]) = 21,1$

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	alcane	2800 – 3000	Forte
=C-H	alcène	3000 – 3100	Moyenne
$\equiv\text{C-H}$	alcyne	3300	Moyenne
C-C	alcane	1000 – 1250	Forte
C=C	alcène	1625 – 1685	Moyenne
$\text{C}\equiv\text{C}$	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

Extrait de tables de nombre d'onde en spectroscopie infra-rouge

PARTIE A : EXTRACTION ET SYNTHÈSE DU CAMPHRE

A.I. Extraction et purification du bois de camphrier

L'arbre à camphre ou *Cinnamomum Camphora* pousse principalement en Chine et au Japon. Depuis plusieurs années, le (+)-camphre est extrait de différentes façons selon la région du monde. Il va s'agir ici d'étudier l'une de ces techniques : l'entraînement à la vapeur.

Le camphre est en effet peu soluble dans l'eau, il forme avec l'eau un hétéroazéotrope de composition massique en eau : $w_{\text{eau}} = 0,55$. On obtient par cette méthode un camphre de pureté assez faible. Il s'agit ensuite de le purifier par sublimation.

A.I.1. Généralités

A.I.1.1. Quel est le nom du premier appareil utilisé aux environs du IX^{ème} siècle lors de l'extraction des huiles essentielles ?

A.I.1.2. Lors d'extraction de molécules organiques, on peut réaliser une « décoction » et une « infusion ». Donner une définition de ces deux termes.

A.I.1.3. Représenter un schéma annoté d'un montage d'hydrodistillation.

A.I.1.4. Expliquer la différence entre l'entraînement à la vapeur et l'hydrodistillation.

A.I.1.5. Dans quel cas préfère-t-on utiliser l'entraînement à la vapeur à l'hydrodistillation ?

A.I.1.6. Dans quelles classes de lycée d'enseignement général voit-on ces différentes techniques d'extraction ?

A.I.2. Etude du diagramme binaire eau-camphre

A.I.2.1. Sachant que la température d'ébullition du camphre est de 204°C et que celle de l'hétéroazéotrope formé avec l'eau est de 98°C, représenter le diagramme binaire isobare liquide-vapeur eau-camphre, en précisant le contenu des différents domaines ainsi délimités ainsi que le nom des courbes. Le diagramme binaire sera tracé en fonction de la fraction massique en eau. On supposera l'eau et le camphre totalement non miscibles.

A.I.2.2. Représenter la courbe d'analyse thermique obtenue lors du chauffage sachant que le mélange initial a une composition massique en eau, $w_{\text{eau}} = 0,80$.

A.I.2.3. Justifier, en vous aidant du diagramme binaire, la présence d'une ampoule de coulée contenant de l'eau distillée lors de la conduite d'une extraction par hydrodistillation.

A.I.3. Purification du camphre extrait par sublimation

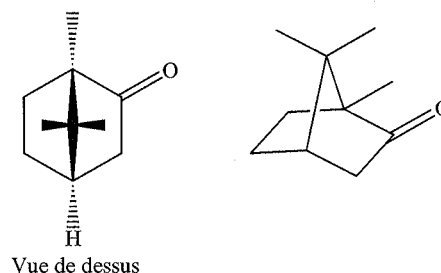
A.I.3.1. Le schéma représenté en *annexe 1* représente le montage utilisé au cours d'une séance de travaux pratiques. Expliquer succinctement son principe de fonctionnement.

A.I.3.2. Donner une définition de la sublimation.

A.I.3.3. Cette transformation est-elle endo, exo ou athermique ? Justifier la réponse.

A.II. Synthèse organique du camphre racémique

Le camphre possède plusieurs stéréoisomères.
L'un d'entre eux est représenté ci-contre avec sa vue de dessus.



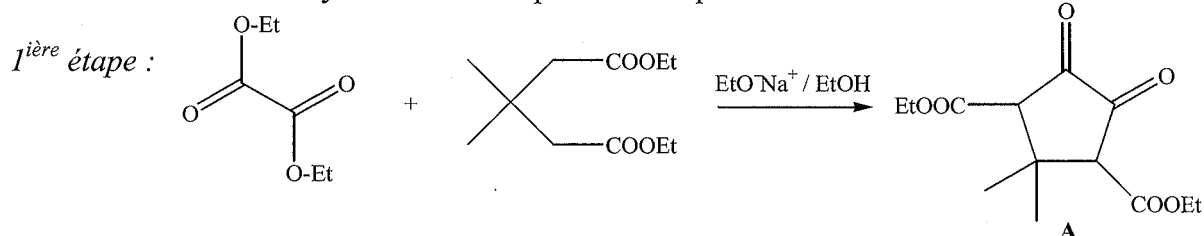
A.II.1. Etude de la stéréochimie de la molécule de camphre

A.II.1.1. Recopier l'une des formules du camphre donnée précédemment et indiquer les atomes de carbone asymétriques.

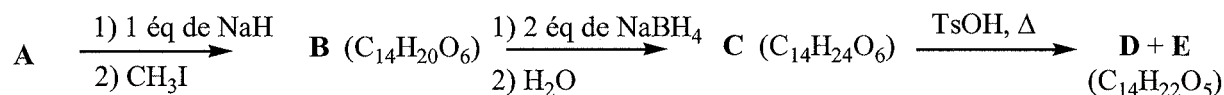
A.II.1.2. En déduire le nombre théorique de stéréoisomères de configuration. Combien de stéréoisomères va-t-on réellement observer du fait du pont ? Justifier votre réponse.

A.II.1.3. Les représenter. Quelle(s) relation(s) de stéréochimie existe-t-il entre eux ?

L'une des nombreuses synthèses du camphre racémique est décrite ci-dessous :

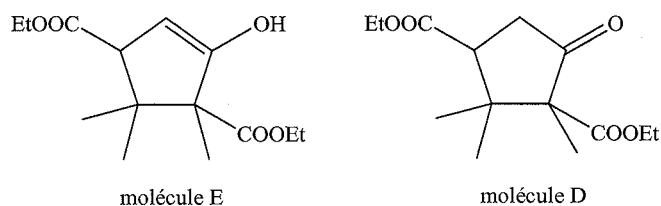


2^{ème} étape :



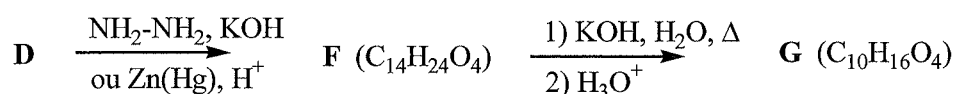
TsOH est l'acide paratoluène sulfonique, représenté ci-contre :

Les molécules D et E sont représentées ci-dessous :

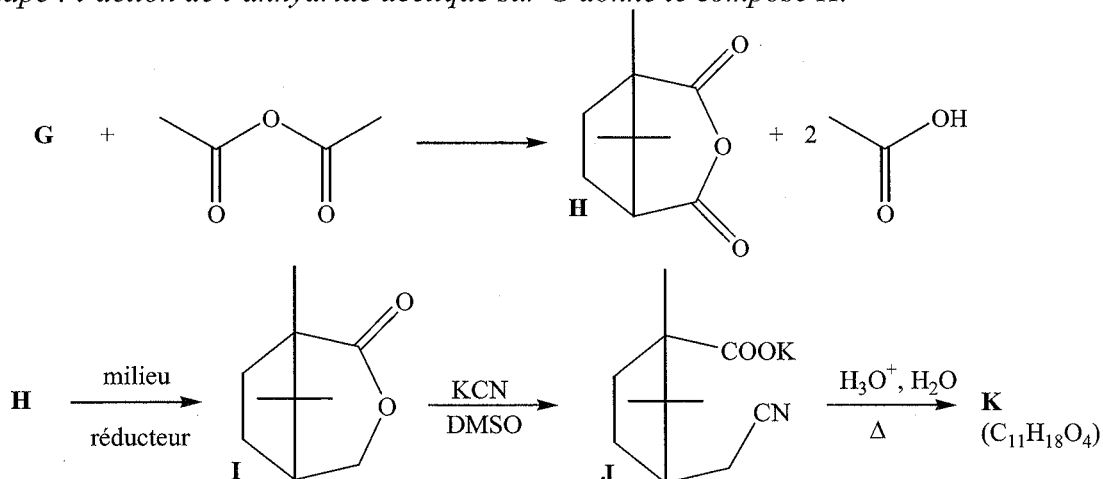


On observe, en spectroscopie IR, pour la molécule E un pic large à environ 3200 cm^{-1} , alors que ce pic disparaît pour la molécule D au profit d'un pic fin et intense à environ 1700 cm^{-1} .

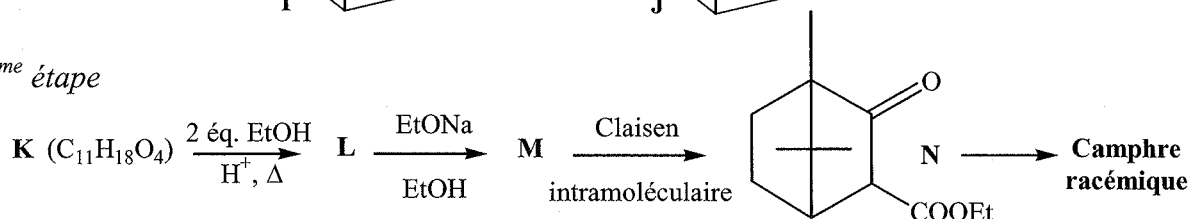
3^{ème} étape :



4^{ème} étape : l'action de l'anhydride acétique sur G donne le composé H.



5^{ème} étape



A.II.2. Etude de la première étape de la synthèse

A.II.2.1. Justifier le caractère acide des protons en position α des fonctions esters.

A.II.2.2. Quel est le rôle de l'ion éthanolate, noté EtO^- ?

A.II.2.3. Quel est le rôle de l'éthanol, noté EtOH ?

A.II.2.4. Justifier le choix de l'éthanol.

A.II.3. Etude de la deuxième étape de la synthèse

A.II.3.1. L'ion hydrure est une base forte. Donner la formule topologique de B après avoir précisé la nature de la réaction subie par l'iodure de méthyle.

A.II.3.2. Quel est le rôle de NaBH_4 ?

A.II.3.3. Donner la formule topologique de C.

A.II.3.4. L'acide paratoluène sulfonique est un donneur de protons. Justifier le caractère particulièrement acide de cette substance comparé à celui de l'éthanol.

A.II.3.5. On donne les formules topologiques de D et E. Justifier les données des spectres IR.

A.II.3.6. Proposer un mécanisme justifiant la formation de D.

A.II.3.7. Quel est le nom de l'équilibre qui existe entre les molécules D et E ?

A.II.4. Etude de la troisième étape de la synthèse

A.II.4.1. Donner les formules topologiques des molécules F et G.

A.II.4.2. Quel est le nom de la première étape de la réaction $F \rightarrow G$?

A.II.4.3. Pourquoi réalise-t-on l'étape (1) de la réaction $F \rightarrow G$ en milieu basique ?

A.II.5. Etude de la quatrième étape de la synthèse

A.II.5.1. Quelle fonction est présente dans la molécule H ?

A.II.5.2. Proposer un mécanisme d'addition de KCN sur I.

A.II.5.3. Donner la formule topologique de la molécule K.

A.II.6. Etude de la cinquième étape de la synthèse

A.II.6.1. Donner les formules topologiques des composés L et M. On précise que le composé M est un anion.

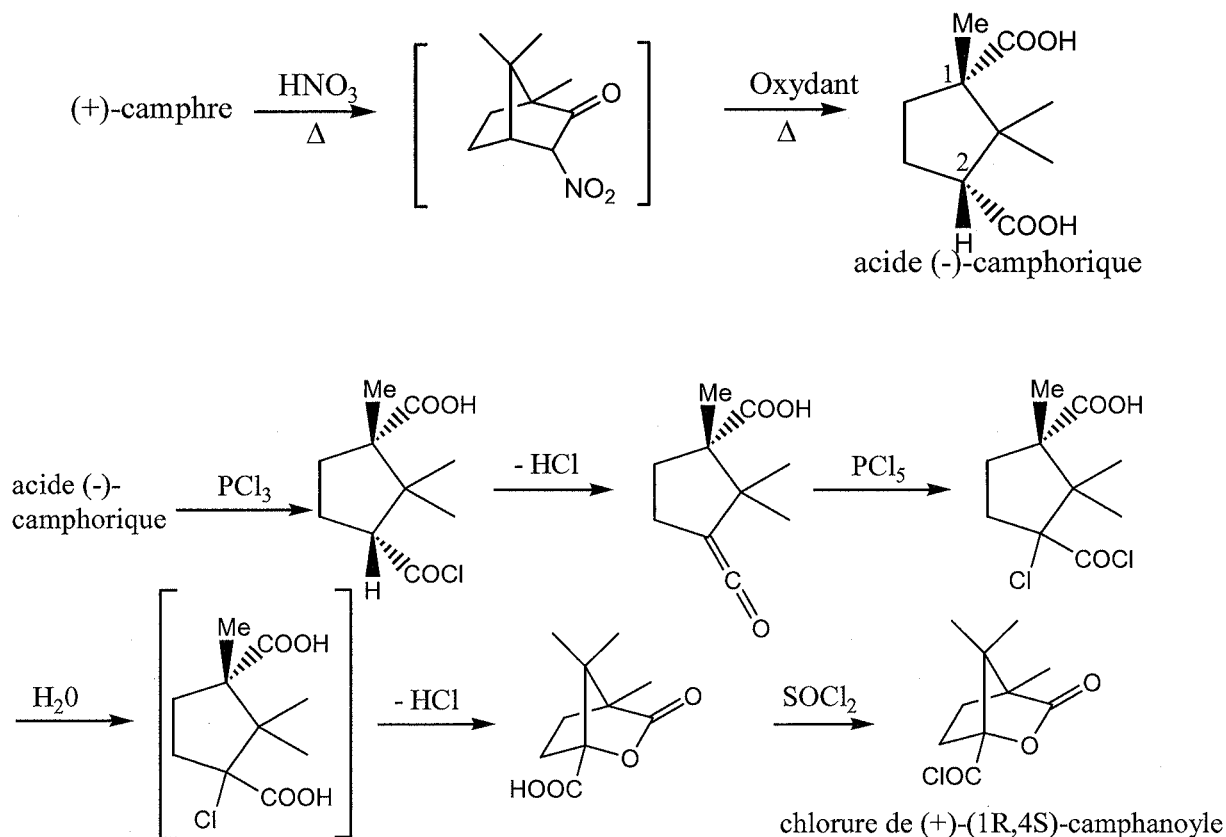
A.II.6.2. Proposer un mécanisme de formation de N.

A.II.6.3. Donner les étapes (sans décrire les mécanismes) permettant d'obtenir le camphre racémique à partir de N.

A.II.6.4. La résolution racémique permet d'obtenir le camphre naturel à partir du camphre racémique. Décrire succinctement cette technique.

A.III. Utilisation du (+)-camphre comme source d'auxiliaire chiral

La stéréochimie initiale du camphre naturel : le (+)-camphre va permettre de synthétiser une molécule énantiomériquement pure : le chlorure de (+)-(1R,4S)-camphanoyle, un intermédiaire dans la synthèse des uronolactones, dérivés des hexoses communément appelés « sucres nus ». On considère la séquence réactionnelle suivante :



A.III.1. Etude de la synthèse de l'acide (-)-camphorique

A.III.1.1. Qui a introduit la notion de stéréoisomères ? Sur quelle molécule ? Comment a-t-elle été mise en évidence ?

A.III.1.2. Que signifie le (-) dans « acide (-)-camphorique » ?

A.III.1.3. Quel appareil utilise-t-on pour le mettre en évidence ?

A.III.1.4. Donner les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques de l'acide camphorique en justifiant la réponse.

A.III.1.5. Préciser la nomenclature cis/trans utilisée pour cette molécule en justifiant la réponse. Le nom complet de la molécule n'est pas demandé.

A.III.2. Etude de la chloration de l'acide (-)-camphorique

On utilise deux dérivés de chloration à base de phosphore : le pentachlorure de phosphore et le trichlorure de phosphore.

A.III.2.1. A partir de quelle matière Brandt a-t-il découvert le phosphore en 1669 ? D'où vient le nom « phosphore » ?

A.III.2.2. Donner la configuration électronique de l'atome de phosphore.

A.III.2.3. Préciser ses électrons de valence et de cœur en rappelant leur définition.

A.III.2.4. Préciser la ligne, la colonne et le bloc de l'élément phosphore. Justifier.

A.III.2.5. Cet élément vérifie-t-il la règle de l'octet dans PCl_3 ? dans PCl_5 ? Justifier le cas échéant pourquoi le phosphore peut ne pas vérifier la règle de l'octet.

A.III.3. Etude du chlorure de (+)-(1R,4S)-camphanoyl

A.III.3.1. Quel est le nom de la molécule SOCl_2 ?

A.III.3.2. Donner la structure de Lewis de la molécule SOCl_2 . Donner sa géométrie à l'aide de la théorie V.S.E.P.R. en justifiant la réponse.

A.III.3.3. Quelle est la fonction organique obtenue lors de l'action de ce réactif sur un acide carboxylique ?

A.III.3.4. Donner les deux produits gazeux secondaires obtenus lors de l'action de SOCl_2 sur un acide carboxylique.

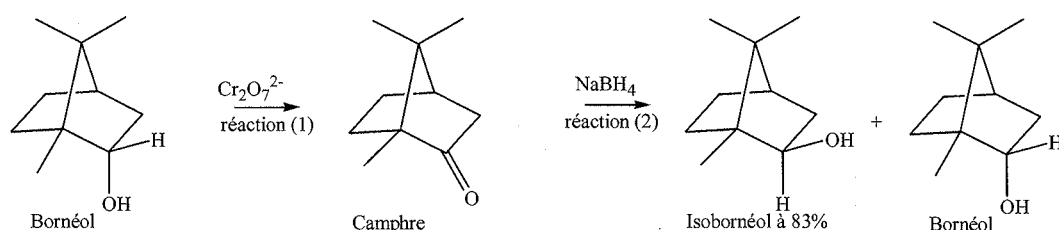
A.III.3.5. On présente cette synthèse comme présentant une rétention de configuration. Est-ce contradictoire avec le fait de passer de l'énantiomère (+) au (-) puis au (+) ? Justifier.

PARTIE B : LE CAMPHE COMME INTERMÉDIAIRE DE SYNTHÈSE

Il s'agit dans cette synthèse de transformer le bornéol en isobornéol en formant le camphre comme produit intermédiaire.

Schéma réactionnel :

(Pour simplifier l'écriture du schéma, il ne sera représenté qu'un seul stéréoisomère du bornéol, du camphre et de l'isobornéol.)



B.I. Etude de la synthèse organique

B.I.1. Donner la définition d'isomères.

B.I.2. Quel type de stéréoisomérisation existe-t-il entre le bornéol et l'isobornéol ?

B.I.3. Donner le nom de la substance NaBH_4 .

B.I.4. A quelle famille de réaction appartient la réaction (1) ? Justifier la réponse en déterminant le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel dans le bornéol et le camphre.

B.I.5. La stéréochimie de la réaction (2) est particulièrement intéressante. Cette réaction est dite stéréosélective. L'ion hydrure peut attaquer en endo, il se forme alors l'isobornéol à 83% ou en exo, il se forme alors le bornéol. Justifier cette stéréosélectivité à l'aide d'un mécanisme réactionnel.

B.I.6. On réalise deux spectres du bornéol : l'un dans le tétrachlorométhane et l'autre dans une pastille de bromure de potassium. Les spectres sont donnés en *annexes 2 et 3*. Donner une définition de la transmittance et préciser son unité. Expliquer la différence observée dans la zone autour de 3300 cm^{-1} .

B.II. Etude du dichromate de potassium comme étalon primaire

Le solide $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se présente sous la forme de cristaux orangés et a un degré de pureté compris entre 99,5 et 100%, il peut, par conséquent, être utilisé comme étalon primaire pour déterminer, par exemple la concentration, C , d'une solution aqueuse en thiosulfate de sodium. Le thiosulfate de sodium se présente sous la forme de cristaux blancs hydratés de formule : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Mode opératoire : Une masse $m = 0,2207 \text{ g}$ de dichromate de potassium, de masse molaire $M = 294,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pesée avec précision, est dissoute dans une fiole de 50,00 mL. On note C_0 , la concentration molaire de la solution ainsi préparée.

On introduit dans un erlenmeyer une prise d'essai de la solution de dichromate, $V = 10,00 \text{ mL}$, ainsi qu'un excès d'une solution aqueuse d'iodure de potassium et 10,00 mL d'une solution d'acide sulfurique diluée.

La solution devient marron-brun. On procède alors au dosage du diiode formé en versant la solution aqueuse de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration. On obtient un volume à l'équivalence $V_E = 11,10 \text{ mL}$.

B.II.1. Calculer la concentration molaire C_0 de la solution aqueuse de dichromate de potassium.

B.II.2. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction se produisant entre les ions iodure et les ions dichromate.

B.II.3.1. En déduire la relation entre les quantités de matière des ions dichromate dosés et du diiode formé.

B.II.3.2. La molécule de diiode est-elle soluble en solution aqueuse ? Justifier la réponse.

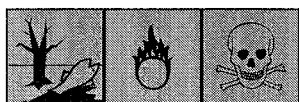
B.II.4.1. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors du dosage.

- B.II.4.2.** Rappeler les caractéristiques d'une réaction support d'un dosage.
B.II.4.3. Justifier le fait que la réaction étudiée puisse être une réaction support d'un dosage.
B.II.5. Donner la définition de l'équivalence.
B.II.6. Donner la relation à l'équivalence entre C_0 , V , C et V_E . Calculer C .

La réaction de dosage a lieu en milieu acide. On se propose d'étudier le diagramme potentiel pH du diiode afin de justifier le choix de ce pH de travail. On se limitera dans cette étude aux espèces suivantes : IO_3^- , I^- et I_2 .

- B.II.7.1.** Le diagramme E-pH de l'élément iode est donné en *annexe 4* (la concentration de chacune des espèces iodées est égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ sur les frontières). Indiquer les espèces qui prédominent dans les domaines I, II et III. Justifier.
B.II.7.2. Déterminer les équations des segments AB et BC à l'aide de l'équation de Nernst.
B.II.7.3. Déterminer par le calcul les coordonnées du point B.
B.II.7.4. La couleur caractéristique du diiode disparaît lors de l'ajout d'une solution basique. Quel type de réaction se produit-il ? Ecrire l'équation de cette réaction.
B.II.7.5. Justifier, à l'aide du diagramme, l'ajout de la solution aqueuse d'acide sulfurique lors de la réaction de dosage par la solution aqueuse de thiosulfate de sodium.

Au laboratoire, on lit sur une bouteille de dichromate de potassium les informations suivantes relevant de l'ancienne réglementation:

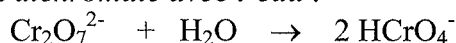


Phrases R : 8, 21, 25, 26, 34, 42/43, 45, 46, 48/23, 50/53, 60, 61,

Phrases S : 22, 28, 45, 53, 60, 61,

- B.II.8.** Donner la signification de ces pictogrammes.
B.II.9. Que signifient les termes « R » et « S » ?
B.II.10. Le dichromate de potassium est un étalon qui présente une très faible dispersion des résultats. La dispersion provient d'erreurs systématiques et d'erreurs aléatoires. Citer pour chacune d'elles un exemple d'erreur lié à l'expérience.

B.II.11. En solution aqueuse, l'ion dichromate réagit avec l'eau selon l'équation suivante :
Réaction quantitative de l'ion dichromate avec l'eau :



L'ion hydrogénochromate HCrO_4^- libéré possède des propriétés acido-basiques.

Déterminer le pH d'une solution aqueuse de dichromate de potassium décimolaire en précisant les hypothèses utilisées et en les vérifiant.

B.III. Etude de la pile à combustible

La « pile à combustible classique à hydrogène » est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte (exemple : l'acide phosphorique H_3PO_4). Elle est alimentée en dihydrogène et en dioxygène en continu. On considère qu'elle fonctionne à 298K.

- B.III.1.** Qui a inventé la première pile électrique ? Préciser l'année et la décrire succinctement.

B.III.2. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement de « la pile à combustible classique à hydrogène » à $\text{pH} = 0$.

B.III.3. On considère que la pile fonctionne dans les conditions standard. Donner la définition des conditions standard.

B.III.4. Déterminer la force électromotrice de cette pile à $\text{pH} = 0$.

Cette pile a pour combustible H_2 , espèce gazeuse, difficilement stockable, inflammable. Afin de pouvoir utiliser les piles à combustible dans l'industrie automobile, il a fallu chercher d'autres combustibles.

Le méthanol a au départ été choisi pour remplacer le dihydrogène mais l'activité du catalyseur était insuffisante à température ambiante.

Un nouveau carburant liquide a ensuite été envisagé : une solution aqueuse de borohydrure de sodium. L'ion borohydrure s'hydrolyse très facilement dans l'eau en libérant du dihydrogène, selon la réaction suivante : $\text{BH}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}_2(\text{g}) + \text{BO}_2^-(\text{aq})$

Le bore est un semi-métal qui forme des liaisons covalentes.

B.III.5. Donner la définition d'une liaison covalente.

B.III.6. Le bore se trouve à l'état naturel sous plusieurs formes. Quelle est la principale source naturelle du bore ?

Nous allons étudier par la suite la pile à combustible à borohydrure direct. Le dihydrogène ne figure plus dans l'équation bilan ; l'ion borohydrure et le dioxygène constituent les réactifs de cette pile. La réaction se produit en milieu alcalin, à $\text{pH} = 14$.

B.III.7. Ecrire les demi-équations électroniques pour chaque couple en milieu basique.

B.III.8. On considère que la pile fonctionne dans les conditions standard. Quelle demi-pile constitue l'anode ? la cathode ? le pôle négatif ? le pôle positif ? Justifier la réponse.

B.III.9. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

B.III.10. Justifier que cette réaction est thermodynamiquement possible par le calcul de sa constante d'équilibre, $K^\circ(T)$.

B.III.11. Déterminer la force électromotrice de la pile, $e^\circ(T)$ dans ces conditions de fonctionnement, soit à $\text{pH} = 14$.

B.III.12. Comparer la valeur obtenue à celle de la pile à hydrogène classique. Conclure.

PARTIE C : UTILISATIONS DU CAMPHRE

C.I. Détermination de la masse molaire de molécules par cryoscopie

Dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des substances chimiques, l'analyse chimique élémentaire et surtout la détermination de la masse molaire sont essentielles dans l'identification de la molécule. Il va s'agir ici de déterminer la masse molaire du naphthalène à l'aide du camphre par la technique de cryoscopie.

Une solution liquide contient une masse $m_c = 100 \text{ g}$ de camphre et une masse $m_n = 1,00 \text{ g}$ de naphthalène.

La congélation de ce mélange commence à une température $T_A = T_{\text{fus}}(\text{camphre}) - \Delta T$.

Constitution de la phase liquide : camphre et naphthalène

Constitution de la phase solide : camphre

C.I.1. Que vaut la fraction molaire du camphre en phase solide, x_c^s ?

C.I.2. Donner l'expression de la fraction molaire du camphre dans la phase liquide, x_c^l , en fonction de m_c , m_n et de M_c et M_n , masses molaires respectivement du camphre et du naphthalène.

C.I.3. Donner l'expression du potentiel chimique du camphre en phase solide, μ_s , et en phase liquide, μ_l , en fonction des fractions molaires.

C.I.4. Quelle relation existe-t-il entre les potentiels chimiques du camphre en phase liquide et en phase solide à la température de congélation ?

C.I.5. Quelle relation existe-t-il entre l'enthalpie libre standard de fusion, $\Delta_r G^\circ_{fus}$, et les potentiels chimiques standard du camphre en phase liquide et solide μ_s° et μ_l° ?

En déduire une relation entre $\Delta_r G^\circ_{fus}$ et x_c^l .

C.I.6. On rappelle la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d(\Delta_r G^\circ_{fus}(\text{camphre})/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ_{fus}(\text{camphre})}{T^2}$$

où $\Delta_r H^\circ_{fus}$ représente l'enthalpie standard de fusion du camphre.

En intégrant cette relation entre T_A et $T_{fus}(\text{camphre})$, montrer que : $x_c^l = \exp \frac{\Delta T \cdot \Delta_r H^\circ_{fus}(\text{camphre})}{R \cdot T_{fus}(\text{camphre}) \cdot T_A}$.

En faisant l'hypothèse que $T_A \approx T_{fus}(\text{camphre})$, on obtient alors : $x_c^l = \exp \frac{\Delta T \cdot \Delta_r H^\circ_{fus}(\text{camphre})}{R \cdot T_{fus}^2(\text{camphre})}$.

C.I.7. Montrer que ΔT peut se mettre sous la forme : $\Delta T = \frac{K \cdot m_n}{m_c \cdot M_n}$ en précisant l'expression

littérale de K ainsi que les approximations faites. On fera l'hypothèse que : $m_n \ll m_c \cdot \frac{M_n}{M_c}$.

C.I.8. Sachant que : $K = 37,7 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta T = 2,945^\circ\text{C}$, calculer la masse molaire du naphthalène.

C.II : Le camphre : un adjuvant chimique

La balistite a été découverte par A. Nobel en 1887 à la poudrerie de Sevran-Livry. Elle contient entre autres 45% de nitroglycérine liquide et 10% de camphre. Le camphre permet de stabiliser la nitroglycérine. Avec le temps, le camphre s'évapore et l'explosif devient instable.

C.II.1. Synthèse de la nitroglycérine

La nitroglycérine ou 1,2,3-tris-nitrooxy-propane est obtenue par nitration du glycérol ou propane-1,2,3-triol à l'aide d'acide nitrique fumant en présence d'acide sulfurique à 66° Baumé, soit à 94% massique (densité $d = 1,83$; $M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), à une température ne devant pas excéder 30°C.

C.II.1.1. Que signifie acide nitrique fumant ?

C.II.1.2. A l'aide des données sur l'acide sulfurique, calculer la concentration molaire de la solution d'acide sulfurique utilisée.

Le réactif de nitration est un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique dans un rapport (1/2). Par une réaction acido-basique entre ces deux acides, il se forme l'ion nitronium de formule NO_2^+ .

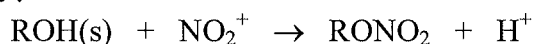
C.II.1.3. Ecrire la réaction de formation de l'ion nitronium.

C.II.1.4. Donner la formule de Lewis de l'ion nitronium.

C.II.1.5. Donner la géométrie de l'ion nitronium en justifiant la réponse.

C.II.1.6. Donner un exemple de molécule isoélectronique de l'ion nitronium.

C.II.1.7. La réaction de nitration de la fonction alcool du glycérol peut être modélisée de la façon suivante :



Proposer un mécanisme pour cette réaction.

C.II.1.8. Donner la formule topologique de la nitroglycérine. On considérera que les trois fonctions alcool réagissent.

C.II.2. Décomposition de la balistite et de la nitroglycérine stabilisée par le camphre

La nitroglycérine est conservée dans un mélange de sciure de bois, de nitrate d'ammonium, de soufre et de nitrate de sodium, en remplacement de la silice poreuse utilisée à l'origine. La quantité importante de camphre ajoutée permet de manipuler la nitroglycérine sans trop de danger. Lorsque le camphre se sublime, la nitroglycérine explose au moindre choc ou étincelle.

C.II.2.1. La décomposition de la nitroglycérine liquide, de formule brute $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3$, libère $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Ecrire l'équation bilan chimique de la décomposition d'une mole de nitroglycérine.

C.II.2.2. Exprimer littéralement puis calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température $T_1 = 298\text{K}$.

C.II.2.3. Exprimer littéralement puis calculer l'entropie standard de la réaction à la température $T_1 = 298\text{K}$.

C.II.2.4. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à la température $T_1 = 298\text{K}$.

C.II.2.5. Calculer la constante thermodynamique de la réaction à la température $T_1 = 298\text{K}$, notée $K^\circ(T_1)$.

C.II.2.6. L'équilibre est-il déplacé en faveur des réactifs ou des produits ? Justifier la réponse.

C.II.2.7. Cette réaction provoque une augmentation de température et de pression. Expliquer la hausse de température et de pression.

On réalise désormais l'étude de la décomposition de la nitroglycérine à la température $T_2 = 320\text{K}$.

C.II.2.8. On se place dans les conditions d'Ellingham. Qu'appelle-t-on « approximation d'Ellingham » ?

C.II.2.9. Prévoir qualitativement l'évolution de la constante d'équilibre lorsque la température passe de T_1 à T_2 en justifiant la réponse.

C.II.2.10. Exprimer littéralement puis calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à la température T_2 , notée $K^\circ(T_2)$.

C.II.3. Utilisation de camphre comme adjuvant dans la nitrocellulose

Le français Henry Braconnot, chimiste et botaniste, est à l'origine de la découverte de la nitrocellulose en 1833. Il a longtemps été à la recherche de nouveaux produits issus de substances naturelles provenant du monde végétal ou animal. C'est finalement en mélangeant de l'amidon, puis du coton avec de l'acide nitrique, qu'il a découvert, après évaporation du solvant, qu'il restait un résidu incolore, ressemblant à du verre blanc, insensible à l'eau et s'enflammant avec facilité.

Cette technique fut améliorée par Schönbein à Bâle, qui a mis en évidence l'importance de l'ajout d'acide sulfurique et celle du support (coton, papier...) sur la texture finale du matériau. La combustion rapide de la cellulose nitrée a tout d'abord orienté les recherches dans le domaine des explosifs, abandonnées rapidement suite à de nombreux accidents. Les médecins en ont fait une utilisation détournée pour soigner les plaies, ils avaient découvert le collodion. En 1869, la présence d'adjuvant comme le camphre a abouti à la synthèse du celluloïd.

C.II.3.1. Définitions générales sur les polymères

C.II.3.1.a. Qu'appelle-t-on « macromolécule » ?

C.II.3.1.b. Sur l'exemple du polyéthylène, donner la définition d'un motif, d'un monomère, d'un polymère.

C.II.3.1.c. La nitrocellulose est-elle un polymère naturel, synthétique ou semi-synthétique ?

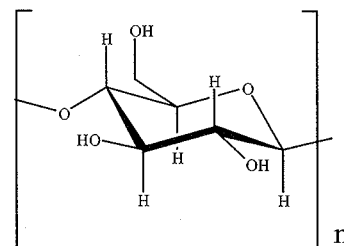
C.II.3.1.d. On distingue deux familles de polymères selon leur comportement à une contrainte extérieure : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Expliquer ces deux comportements.

C.II.3.1.e. La nitrocellulose a une température de transition vitreuse $T_g = 40^\circ\text{C}$. Donner la définition de la température de transition vitreuse.

C.II.3.2. Synthèse de la nitrocellulose

La nitrocellulose est synthétisée à partir de la cellulose, macromolécule, que l'on trouve dans les fibres, le bois, les parois cellulaires, de formule brute $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

On donne la formule topologique de la cellulose :



C.II.3.2.a. La cellulose est appelée le (1→4)-β-D-glucane. Expliquer les termes β et D.

C.II.3.2.b. A quoi correspond « n » ?

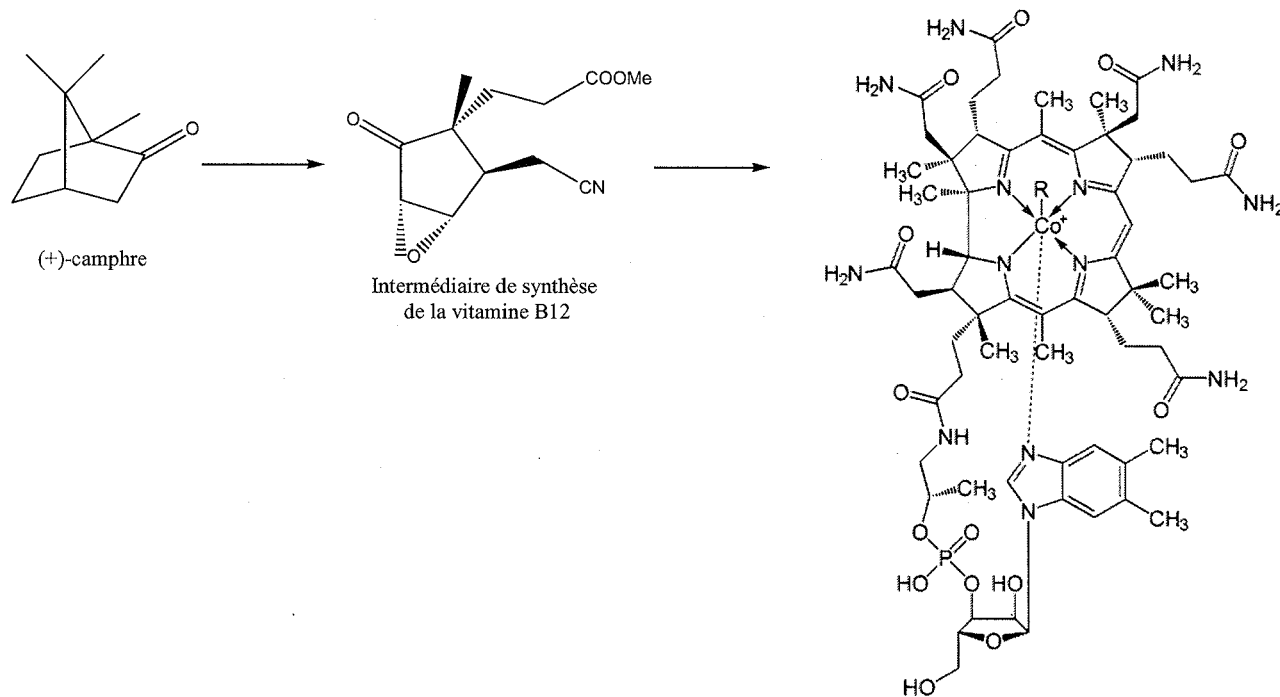
C.II.3.2.c. Par analogie à la réaction de nitration d'un alcool rencontrée au **C.II.1.7.**, donner la formule topologique de la nitrocellulose. On précise que seules les fonctions alcools secondaires réagissent.

C.II.3.2.d. La nitrocellulose a un taux d'azote en masse inférieur à 12,28%. Justifier par le calcul cette valeur.

C.III : Etude de la vitamine B12, produit dérivé du (+)-camphre

Le (+)-camphre est couramment utilisé pour sa chiralité et sert de produit de départ lors de la synthèse de produits naturels, comme la vitamine B12 ou cobalamine. C'est une vitamine hydrosoluble assurant une bonne fabrication des neuromédiateurs.

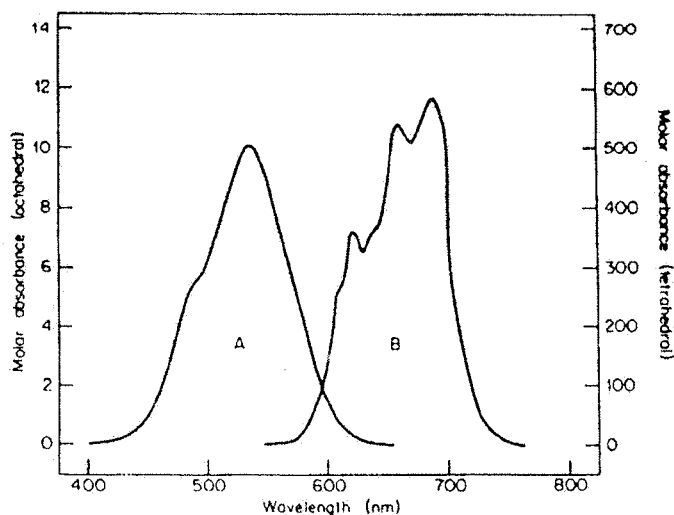
Elle joue le rôle de cofacteur d'enzymes dans la synthèse des acides nucléiques.



La vitamine B12 est constituée d'un centre métallique, l'ion cobalt au degré d'oxydation égal à +II, entouré d'un macrocycle tétra-azoté appelé « corine ».

C.III.1. Etude de quelques complexes du cobalt

Le cobalt, de par sa structure électronique, est susceptible de former deux types de complexes de géométrie différente. Les spectres d'absorption ont été représentés ci-dessous pour deux d'entre eux : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (A, $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) et $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (B, $\lambda_{\text{max}} = 670 \text{ nm}$).



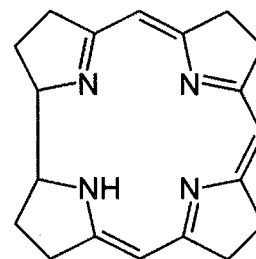
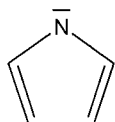
- C.III.1.1.** Donner la définition d'un complexe.
C.III.1.2. Quelle est la géométrie du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$? Quelles sont les deux géométries possibles pour $[\text{CoCl}_4]^{2-}$?
C.III.1.3. Donner la couleur des deux complexes en justifiant votre réponse.
C.III.1.4. Rappeler la relation entre l'énergie d'un photon, E , et la longueur d'onde, λ , associée. En déduire de ces deux complexes, celui qui présente la transition électronique la plus énergétique. Justifier la réponse.

Les transitions électroniques peuvent être expliquées à l'aide de la théorie du champ cristallin.

- C.III.1.5.** Donner la structure électronique de l'atome de cobalt puis de l'ion cobalt (II).
C.III.1.6. Expliquer la levée de dégénérescence des orbitales d observée pour un complexe de géométrie octaédrique.
C.III.1.7. Donner la structure électronique de l'ion cobalt (II) à l'aide des orbitales (e_g) et (t_{2g}) en supposant un environnement à champ faible, en géométrie octaédrique.
C.III.1.8. Donner la définition du champ cristallin Δ_o pour le complexe A. Montrer comment Δ_o peut être déterminé expérimentalement. Calculer sa valeur numérique en eV pour le complexe A.
C.III.1.9. Proposer des hypothèses pouvant expliquer la différence de couleur observée entre ces deux complexes.

C.III.2. Etude de la corine : molécule complexant l'élément cobalt dans la vitamine B12

La corine est une molécule cyclique représentée ci-contre :
 Elle est synthétisée à partir du pyrrole, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$,
 de formule topologique :

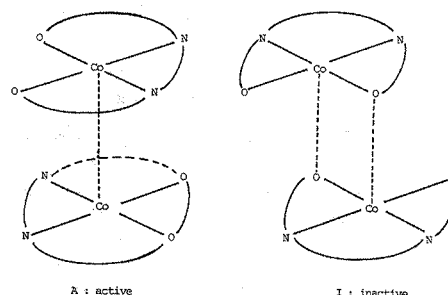
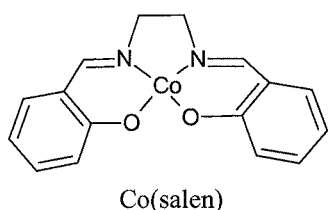


- C.III.2.1.** Rappeler les critères d'aromaticité selon Hückel.
C.III.2.2. La molécule de pyrrole est-elle une molécule aromatique ? Justifier.
C.III.2.3. Ecrire les formes limites de résonance de la molécule de pyrrole.
C.III.2.4. Le doublet non liant de l'atome d'azote est-il nucléophile ? Justifier.
C.III.2.5. La corine est-elle une molécule aromatique ? Justifier.

C.III.3. Etude des propriétés complexantes du cobalt vis-à-vis d'un gaz : le dioxygène

Le complexe noté $[\text{Co}(\text{salen})]$, où « salen » représente le ligand $\text{N,N}'$ -bis(salicylidène) éthylènediamine.

A l'état solide, le complexe $[\text{Co}(\text{salen})]$ existe sous la forme de deux dimères. L'une des formes, de couleur marron, notée A, est active vis-à-vis du dioxygène et l'autre forme, de couleur rouge, notée I, est quant à elle inactive.

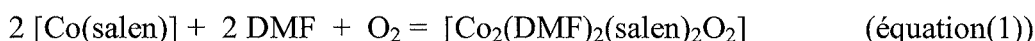


Il va s'agir d'étudier ci-dessous la réaction du [Co(salen)] (de masse molaire $M = 325 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) avec le dioxygène de l'air et de vérifier la stœchiométrie du complexe ponté avec O_2 dans l'équation (1) décrite ci-après.

Protocole expérimental :

Une masse $m = 0,070 \text{ g}$ de [Co(salen)] est mise en solution dans 1 Litre de DMF, en excès, dans un réacteur relié à un tube gradué rempli d'eau permettant de mesurer la variation de pression due à l'absorption du dioxygène. Le dispositif expérimental figure en annexe 5. Le complexe se transforme en sa forme active et va pouvoir réagir avec le dioxygène en excès dans le milieu réactionnel.

Il se produit la réaction suivante (équation (1)) en solution dans le DMF:



Le volume d'eau est relevé à différents instants afin de suivre la cinétique de la réaction. On obtient le tableau de résultats ci-dessous :

t(min)	0	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	11
Volume d'eau en mL	20,1	-	-	-	-	-	19,5	19,3	19,1	19	18,8	18,6	18,5	18,3	18,2	18,1

Jusqu'à la 6^{ème} minute, le DMF n'a pas encore entièrement réagi avec le [Co(salen)] inactif pour le transformer en [Co(salen)] actif. Les mesures obtenues avant ce temps ne seront par conséquent pas exploitables. Après un temps de 11 min, la hauteur d'eau dans la colonne reste constante.

Dans les conditions CNTP supposées vérifiées dans cette expérience, le volume molaire du dioxygène est $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C.III.3.1. Donner les « conditions CNTP ».

C.III.3.2. Donner l'expression littérale de la vitesse de la réaction. On utilisera les ordres partiels α , β et γ relatifs aux espèces [[Co(salen)]], [DMF] et [O₂].

C.III.3.3. A l'aide des conditions expérimentales, expliquer alors pourquoi la vitesse de la réaction pourra s'exprimer en fonction seulement de la concentration en complexe, [Co(salen)]. Donner le nom de la méthode utilisée.

C.III.3.4. On note : $n(0)$ et $n(t)$ la quantité de matière en complexe [Co(salen)] respectivement à l'instant initial et à l'instant t , $V(0)$ et $V(t)$, le volume d'eau respectivement à l'état initial et à l'instant t .

C.III.3.4.a. A l'aide des conditions expérimentales, calculer la quantité de matière $n(0)$ en complexe [Co(salen)] à l'instant initial.

C.III.3.4.b. Donner l'expression de la quantité de matière $n(t)$ en complexe [Co(salen)] en fonction de $n(0)$, $V(0)$, $V(t)$ et V_m .

C.III.3.5. A l'aide des données du tableau et des conditions expérimentales, montrer grâce à une application graphique que la réaction suit une cinétique d'ordre 1 par rapport au [Co(salen)].

C.III.3.6. En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse apparente.

C.III.3.7. Calculer le rapport entre la quantité de matière totale de dioxygène absorbée et la quantité de matière de complexe introduit à l'aide du tableau de valeur.

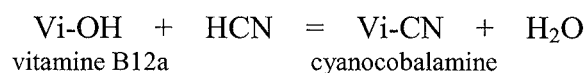
C.III.3.8. Quelle valeur était théoriquement attendue pour ce rapport compte tenu de l'équation de la réaction chimique?

C.III.3.9. Comment peut-on expliquer la différence observée ?

C.III.4. Application de l'hydroxocobalamine ou vitamine B12a, lorsque R = OH, pour la détoxification des ions cyanure

Certaines populations en Afrique trouvent principalement leur source de protéines dans les feuilles de manioc. Or pour se protéger de l'attaque de prédateurs, le manioc synthétise des molécules appelées *glucosides cyanogéniques*. Ces molécules peuvent être décomposées dans l'organisme par les enzymes de la flore intestinale libérant ainsi de l'acide cyanhydrique, toxique pour l'homme. Ainsi cette plante aux propriétés nutritives intéressantes peut provoquer de graves maladies neurologiques.

L'excès d'acide cyanhydrique est le plus souvent éliminé grâce à la vitamine B12a selon la réaction suivante :



Afin de déterminer la quantité d'acide cyanhydrique contenu dans les feuilles de manioc, on réalise le dosage proposé ci-après :

Mode opératoire :

Une masse $m = 50$ g de feuilles de manioc séchées est laissée à macérer dans 100 mL d'eau pendant 70 heures à température ambiante. Un volume de 100 mL d'eau est ensuite ajouté et l'acide cyanhydrique, HCN, est alors entraîné par la vapeur d'eau dans un volume $V_a = 100$ mL de solution de soude à $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant 2 gouttes d'iodure de potassium.

On procède alors au dosage du mélange par une solution de nitrate d'argent de concentration molaire $C = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité jaune. Soit $V_E = 6,0$ mL le volume de la solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

C.III.4.1. Ecrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit entre la soude et le distillat.

C.III.4.2. Quelle réaction parasite peut se produire au cours du dosage si le mélange dosé est trop basique ?

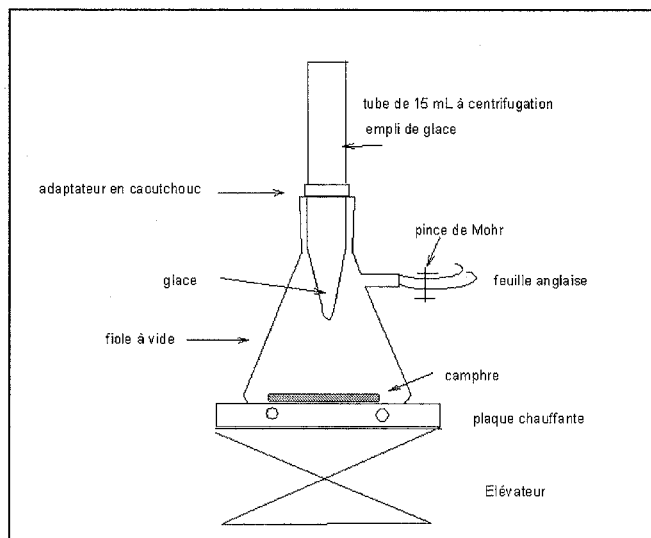
C.III.4.3. Sachant que le précipité de cyanure d'argent ne se forme pas au cours du dosage, écrire la réaction support du dosage.

C.III.4.4. Calculer sa constante d'équilibre.

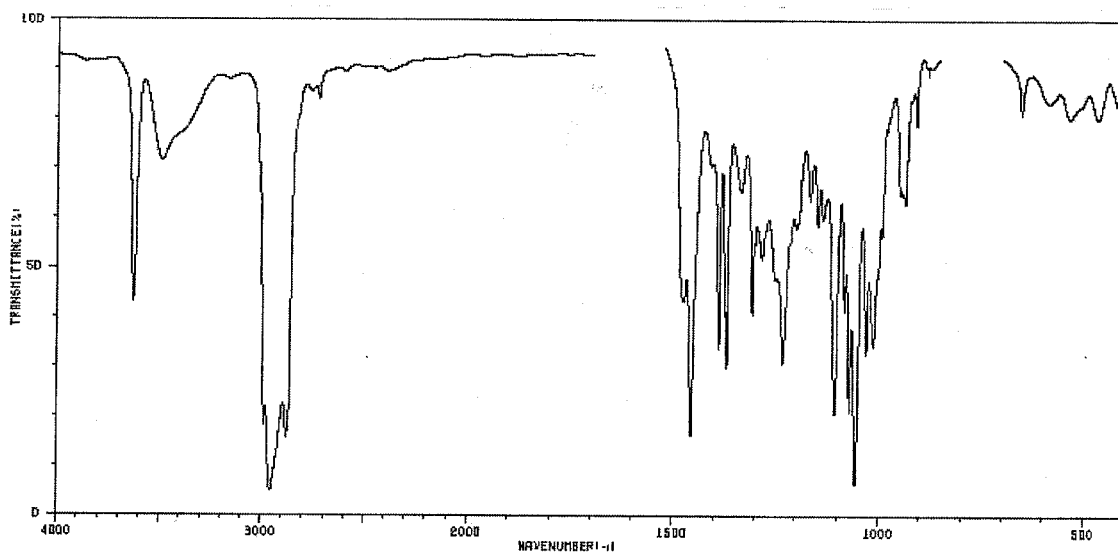
C.III.4.5. Quelle espèce formée permet de repérer l'équivalence ?

C.III.4.6. Justifier que la formation de cette espèce permette de repérer l'équivalence.

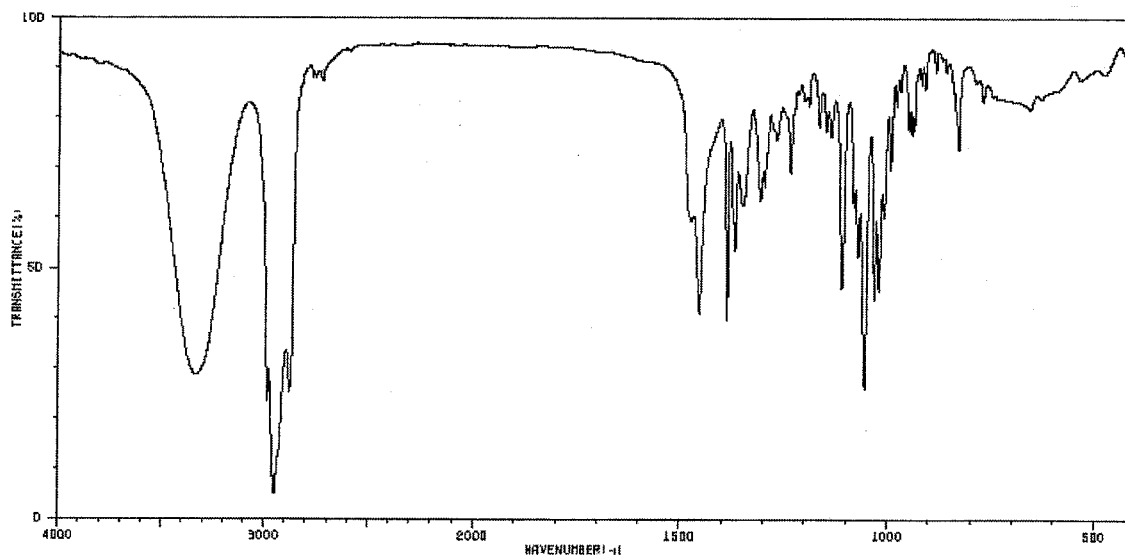
C.III.4.7. Donner l'expression littérale de la masse en ions cyanure en mg contenus dans 1 kg de manioc. Faire l'application numérique.



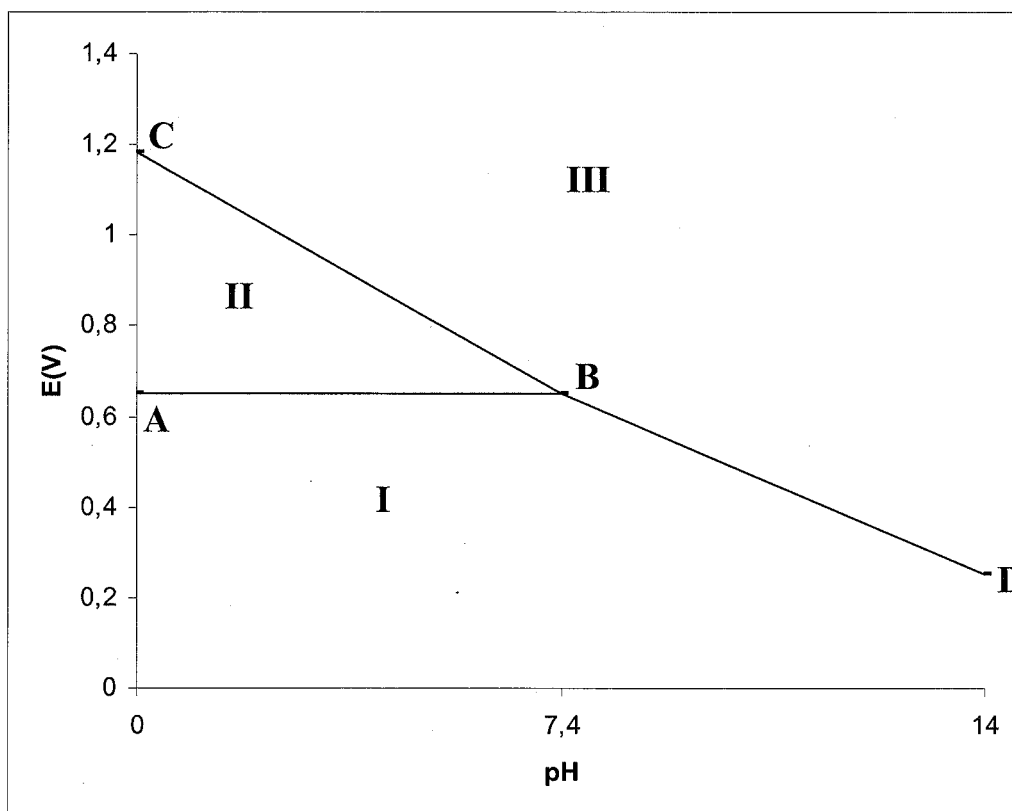
ANNEXE 1 : Schéma du montage de sublimation du camphre



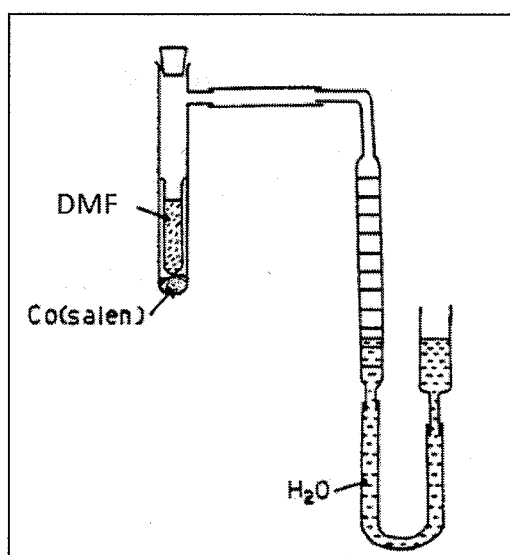
ANNEXE 2 : Spectre IR du bornéol dans le tétrachlorométhane



ANNEXE 3 : Spectre IR du bornéol dans le bromure de potassium



ANNEXE 4 : Diagramme E-pH de l'élément iode



ANNEXE 5 : DISPOSITIF DE MESURE DU VOLUME DE DIOXYGENE CONSOMME