

**SESSION DE 1997****concours interne  
de recrutement de professeurs agrégés  
et concours d'accès à l'échelle de rémunération****section : sciences physiques**options { physique et chimie  
physique appliquée

composition avec exercices d'application

**Durée : 5 heures**

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable et alphanumérique à fonctionnement autonome, non imprimante - autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*5 feuilles de papier millimétré pour chacune des options.*

*Aucun document n'est autorisé, notamment tableau périodique interdit.*

*Les candidats doivent traiter le sujet  
correspondant à l'option à laquelle ils sont inscrits*

Tournez la page S.V.P.

**Option : PHYSIQUE ET CHIMIE**

*Cette composition comprend deux parties.*

*Dans le cas où un candidat croit détecter une erreur dans l'énoncé, il le signale très lisiblement dans sa copie, propose la correction, et poursuit en conséquence sa composition. Il prend bien entendu l'entière responsabilité de la correction proposée.*

## PARTIE A

### ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'HYDROGÈNE, DE L'OXYGÈNE ET DE L'EAU.

#### Données numériques

charge de l'électron -e avec :  $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

numéro atomique du chrome :  $Z(\text{Cr}) = 24$

numéro atomique du soufre :  $Z(\text{S}) = 16$

1 bar = 750 mm Hg .

conductivités molaires limites en solution aqueuse : en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Lambda^\circ(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 9,10$  ;  $\Lambda^\circ(\text{NaOH}) = 24,93$  ;  $\Lambda^\circ(\text{HCl}) = 45,57$  ;  $\Lambda^\circ(\text{NaCl}) = 12,64$

$\lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) = 12,72$  ;  $\lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16,00$

produit de solubilité de  $\text{BaCrO}_4$  :  $K_s = 10^{-10}$

#### 1. L'atome d'oxygène et les molécules d'oxygène et d'eau

Il existe trois isotopes de l'élément oxygène de nombre de masse 16 ; 17 ; 18 et de masses atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) relatives respectives 15,995 ; 16,999 ; 17,999 .

1.1. Donner le symbole représentant chaque isotope sous la forme  ${}^A_Z\text{X}$

1.2. **Isotopie et molécules:** l'élément oxygène comporte 99,76% d'oxygène 16, 0,04% d'oxygène 17 et 0,20% d'oxygène 18.

1.2.1. Quelle est la masse atomique relative de l'élément oxygène ?

1.2.2. Combien existe-t-il de molécules de dioxygène ?

1.2.3. Le spectre de masse du dihydrogène ionisé donne trois pics pour des masses (2,016 ; 3,022 ; 4,028 ). Les intensités de chacun de ces pics sont (0,99968 ; 0,000312 ; x ).

1.2.3.1. Attribuer chaque pic à une molécule de dihydrogène que vous explicitez.

1.2.3.2. Quelles sont les abondances relatives des isotopes de l'hydrogène ?

1.2.3.3. Déterminer la valeur de x, fraction molaire de la molécule de dihydrogène correspondant au troisième pic.

1.2.4. **Molécules d'eau**

1.2.4.1. Quelles sont les masses molaires possibles pour la molécule d'eau ? (une précision de 0,1 uma sera ici suffisante )

1.2.4.2. Quelles sont les fractions molaires de chacune des molécules d'eau ?

1.2.5. Pour effectuer le calcul du 1.2.4.2. , il faut admettre que l'isotopie ne modifie pas les propriétés chimiques de l'élément. Quelle est la validité de cette hypothèse ?

### 1.3. Formule électronique de l'atome

1.3.1. Sur une échelle d'énergie , donner la position relative des niveaux d'énergie de l'atome d'oxygène. Seuls les niveaux occupés dans l'état fondamental sont demandés.

1.3.2. Placer les électrons dans l'état fondamental .

### 1.4. Représentation des molécules

1.4.1. Donner une formule de Lewis représentative de la molécule de dioxygène.

1.4.2. Quel est l'indice de liaison entre les deux atomes d'oxygène ?

1.4.3. Donner une formule de Lewis représentative du trioxygène .

1.4.4. La molécule de trioxygène possède un moment dipolaire, justifier l'orientation de ce moment dipolaire en écrivant des formules mésomères de cette molécule.

#### 1.4.5. Orbitales moléculaires du dioxygène

1.4.5.1. Expliquer brièvement la méthode d'obtention des orbitales moléculaires et représenter les niveaux d'énergie des électrons dans le dioxygène.

1.4.5.2. Préciser la répartition des électrons sur ces niveaux d'énergie.

1.4.5.3. Cette représentation est-elle en accord avec l'indice de liaison prévu par la formule de Lewis ?

1.4.5.4. Cette représentation rend-elle compte du magnétisme du dioxygène ?

1.4.5.5. Cette propriété peut-elle être mise en évidence expérimentalement ? Comment ?

## 2. Stabilité de l'eau en phase gazeuse

Données thermodynamiques à 298K:

Enthalpie de formation de l'acétylène :  $H^{\circ}_f(C_2H_2(g)) = 226,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  .

Tournez la page S.V.P.

| Composé                                    | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> | CO <sub>(g)</sub> | CO <sub>2(g)</sub> | C <sub>(s)</sub> |
|--|----------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| H° <sub>f</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )    |                |                | -285,2                          | -241,8                          | -110,5            | -393,5             |                  |
| S° (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | 130,6          | 205            | 69,9                            | 188,7                           | 197,6             | 213,7              | 5,7              |

Les enthalpies et entropies réactionnelles seront supposées indépendantes de la température .

2.1. Quel est l'état standard du carbone à 298 K ?

2.2. Stabilité en phase gazeuse

2.2.1. Donner la réaction de décomposition de l'eau.

2.2.2. Calculer l'enthalpie libre de cette réaction en fonction de la température.

2.2.3. Quelle est à 2400 K la fraction de H<sub>2</sub>O dissociée sous P = 100 mm Hg ?

2.2.4. Quelle est le déplacement de cet équilibre si la pression extérieure augmente?

2.2.5. Que pensez vous de la présence d'eau dans une flamme dont la température est voisine de 3500K ?

2.2.6. Pour quelles raisons la combustion de l'acétylène permet-elle l'obtention de températures très élevées?

2.2.7. Proposer un ordre de grandeur de la température obtenue par combustion d'une mole d'acétylène dans la quantité stoechiométrique de dioxygène.

### 3. Étude électrochimique

#### 3.1. Décomposition électrochimique

On considère un électrolyseur comportant deux électrodes de platine immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les résistances ohmiques du circuit seront *supposés négligeables*.

Le système (  $\Sigma$  ) pour lequel les échanges thermodynamiques seront étudiés est constitué par l'électrolyte, les électrodes, les gaz dégagés pendant la durée considérée. On note E la fem de la pile. (voir schéma n°1)

3.1.1. Écrire le bilan des échanges chimiques se produisant à l'anode et à la cathode de l'électrolyseur .

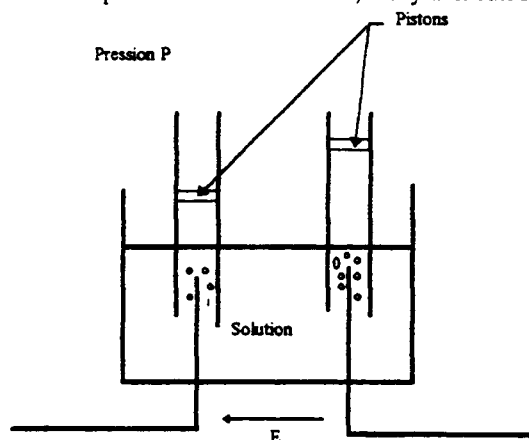
3.1.2. Comment définir l'avancement  $\xi$  de la réaction d'électrolyse ?

3.1.3. Établir l'expression de la variation d'énergie interne du système (  $\Sigma$  ) avec les variables dS , dV et d $\xi$  .

3.1.4. Montrer que dans le cas d'une transformation réversible isotherme, on obtient une expression très simple de la variation d'enthalpie libre du système.

### Schéma n°1 : cellule d'électrolyse

Les pistons sont sans masse; il n'y a aucun frottement.



- 3.1.5. Donner la valeur de  $E$  à 298K sous 1 bar.
- 3.1.6. Donner la valeur de  $E$  à 353K, sous 1 bar.
- 3.1.7. Calculer la valeur de  $E$  à 353K sous 40 bars.
- 3.1.8. On suppose que l'on puisse réaliser l'électrolyse de façon réversible, isotherme et isobare (298 K, 1 bar) pendant un intervalle de temps tel que  $\xi = 1 \text{ mol}$ .
- 3.1.8.1. Calculer le travail électrique  $W_e$  reçu par le système ( $\Sigma$ ).
- 3.1.8.2. Déterminer la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur.
- 3.1.8.3. Calculer la variation d'entropie de ( $\Sigma$ ) au cours de cette transformation.
- 3.1.8.4. Que vaut dans ce cas la variation d'entropie de l'univers ? Commenter le résultat obtenu.
- 3.1.8.5. En réalité l'électrolyse ne commence qu'à partir d'une tension égale à  $E' = 1,82 \text{ V}$ . Calculer la nouvelle variation d'entropie de l'univers. Commenter.

### 3.2. Pile à combustible

Une pile à hydrogène est constituée selon le schéma n°2 ci-dessous :

Elle est alimentée par deux réservoirs (dihydrogène et dioxygène) maintenus à pressions constantes (respectivement  $P_1$  et  $P_2$ ). La température  $T$  de l'ensemble est uniforme et constante. La pile fonctionne de façon réversible.

La résistance ohmique de l'électrolyte et des électrodes sera supposée négligeable.

Tournez la page S.V.P.

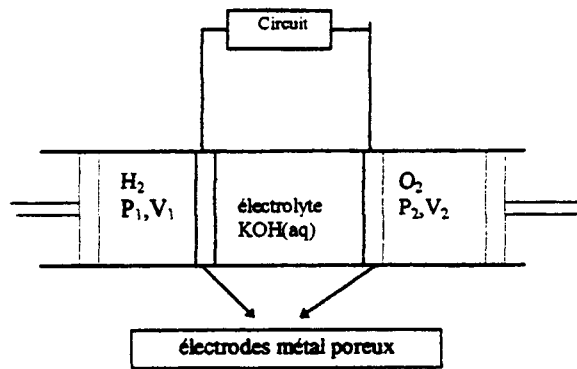


Schéma n°2

- 3.2.1. Écrire le bilan des échanges électroniques se produisant**
- 3.2.1.1. à l'anode.**
- 3.2.1.2. à la cathode.**
- 3.2.2. Donner la relation entre  $d\xi$  et les variations de volume  $dV_1$  et  $dV_2$ , ( $\xi$  est l'avancement en mol( $H_2O$ )).**
- 3.2.3. Calculer la fem de cette pile si la température est maintenue à 298 K et  $P_1$  et  $P_2$  à 1 bar.**
- 3.2.4. Calculer la fem si l'oxygène est remplacé par de l'air, constitué par 20% d'oxygène et assimilé à un gaz parfait.**
- 3.2.5. Calculer la quantité de chaleur que la pile doit échanger avec le thermostat pour maintenir la température constante quand une mole d'eau a été produite par la pile.**
- 3.2.6. Quel serait le sens de variation de la température si la pile évoluait de façon adiabatique ?**
- 3.2.7. La pile débite sur un circuit extérieur constitué par une résistance très grande par rapport à la résistance de la pile. Cette résistance est parcourue par un courant de  $1 \mu A$  pendant 1 heure. La résistance est plongée dans un thermostat. Quelle est la quantité de chaleur fournie par la résistance au thermostat ?**
- 3.2.8. On définit le rendement de la pile comme le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie correspondant la chaleur de la réaction chimique utilisée. Calculer le rendement maximal de cette pile.**
- 3.3. Pourquoi le rendement réel de la pile est-il très inférieur à la valeur calculée ?**

#### 4. L'eau solvant

4.1. **Détermination conductimétrique du produit ionique de l'eau:** Kohlrausch a mesuré, en 1894, la conductivité d'une eau de pureté maximale à 298 K. La valeur obtenue est  $5,93 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ .

4.1.1. Définir l'activité  $a_{\text{H}^+}$  et  $a_{\text{HO}^-}$  des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HO}^-$  en solution aqueuse.

4.1.2. Quelle valeur peut-on attribuer, selon Kohlrausch, à  $K_e = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HO}^-}$  ?

4.1.3. Les mesures actuelles donnent à 298 K, une valeur pour  $K_e = 1,008 \cdot 10^{-14}$ . Une série de mesures effectuées à différentes températures ont donné le tableau suivant :

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t(°C) | 0     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    | 45    | 50    |
| pKe   | 14,93 | 14,53 | 14,35 | 14,15 | 14,00 | 13,82 | 13,66 | 13,52 | 13,40 | 13,25 |

4.1.3.1. Rappeler la loi de Van t'Hoff pour les équilibres chimiques.

4.1.3.2. L'autoprotolyse de l'eau vérifie-t-elle la loi de Van t'Hoff ?

4.1.3.3. Déterminer l'enthalpie réactionnelle de la réaction d'autoprotolyse de l'eau

4.1.4. Une solution aqueuse à 60°C présente un pH = 6,7. Cette solution est-elle acide ou basique ?

#### 4.2. Étude de quelques électrolytes

Toute contribution à la conduction de la solution inférieure à 1% pourra être négligée.

##### 4.2.1. Détermination d'une constante d'acidité

4.2.1.1. Calculer la conductivité limite ( lorsque  $c \rightarrow 0$  ) de la solution aqueuse d'acide éthanoïque.

4.2.1.2. Donner l'allure de la loi de variation de  $\Lambda$  avec  $c$ .

4.2.1.3. La détermination expérimentale de la conductivité limite est-elle possible ?

4.2.1.4. Par quelle méthode indirecte peut-on l'obtenir ?

4.2.1.5. Une solution d'acide éthanoïque centimolaire présente à 298 K une conductivité égale à  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ . Calculer le  $\text{pK}_a$  de l'acide éthanoïque à cette température.

4.2.1.6. Est-il nécessaire, si l'on s'autorise une erreur maximale de 1%, d'effectuer une correction due à la conductivité de l'eau ?

Tournez la page S.V.P.



**4.2.2. Détermination d'un produit de solubilité:** Une solution saturée en sulfate de baryum dans de l'eau de pureté maximale, présente une conductivité égale à  $2,785 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ . Calculer le produit de solubilité du sulfate de baryum.

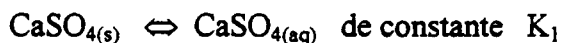
**4.2.3. Existence de paires d'ions en solution aqueuse: Étude de solutions aqueuses de sulfate de calcium**

Des solutions de sulfate de sodium de concentration  $C_i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) sont saturées par du sulfate de calcium solide. On mesure la concentration en calcium total présent dans la solution à l'équilibre. On pose  $C_f$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) la valeur de cette concentration. Les mesures sont rassemblées dans le tableau :

|       |        |         |        |        |        |       |        |        |        |
|-------|--------|---------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| $C_i$ | 0,2    | 0,15    | 0,1    | 0,08   | 0,05   | 0,03  | 0,02   | 0,01   | 0,003  |
| $C_f$ | 0,0064 | 0,00665 | 0,0074 | 0,0078 | 0,0095 | 0,011 | 0,0128 | 0,0148 | 0,0178 |

4.2.3.1. Montrer que ce tableau n'est pas compatible avec l'existence d'un unique équilibre  $\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$   
(Une feuille de papier millimétré est fournie)

4.2.3.2. Montrer que ces mesures peuvent être interprétées par l'existence d'un autre équilibre simultanée:



4.2.3.3. Déterminer les valeurs de  $K_1$  et de  $K_s$ , produit de solubilité.

4.2.3.4. Les ions calcium donnent lieu à l'équilibre



Montrer que les ions calcium possèdent, selon Bronstedt, un caractère acide en solution aqueuse. Préciser clairement quels sont les espèces accepteurs et donneurs de protons.

4.2.3.5. Définir la constante d'acidité  $K_{a_{Ca}}$  du cation  $\text{Ca}^{2+}$ .

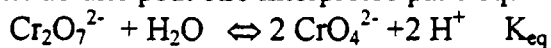
4.2.3.6. Calculer la valeur numérique de  $K_{a_{Ca}}$ . Est-il légitime de négliger l'acidité du cation  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solubilité de  $\text{CaSO}_4$  ?

4.2.3.7. L'ion monohydrogènesulfate possède un  $\text{p}K_a$  égal à 2. Est-il légitime de négliger la basicité de l'ion sulfate dans la solubilité du sulfate de calcium ?

**4.2.4. Dosage potentiométrique du dichromate**

4.2.4.1. Le dichromate de potassium est un électrolyte fort en solution aqueuse.

Une solution de dichromate de potassium décimolaire présente un  $\text{pH} = 3,85$ . Cette acidité peut être interprétée par l'équilibre :



Calculer la constante  $K_{eq}$ .

#### 4.2.4.2.Principe du dosage de la solution

4.2.4.2.1. A 50 mL de la solution de dichromate décimolaire , on ajoute de la soude  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , le pH de la solution est mesuré pour chaque volume ajouté pour  $0 < V < 30 \text{ mL}$ .

Calculer la constante de la réaction bilan du dosage

4.2.4.2.2.Quelle sera la valeur du pH pour  $V = 15 \text{ mL}$  ?

4.2.4.2.3.Donner l'expression analytique pour  $0,5 < V < 19,5 \text{ mL}$  de  $\text{pH}(V)$ .

4.2.4.2.4.Définir le pouvoir tampon d'une solution.

4.2.4.2.5.Calculer le pouvoir tampon de la solution de dichromate au voisinage de  $V = 15 \text{ mL}$  .

4.2.4.2.6.Donner l'allure de la courbe de neutralisation, en précisant les coordonnées de points particuliers pour  $0 < V < 25 \text{ mL}$ .

#### 4.2.5. Influence des ions baryum sur l'acidité

A 25 mL de dichromate de potassium  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute un égal volume de chlorure de baryum molaire.

4.2.5.1.Montrer que la solution de dichromate se comporte comme un acide fort .

4.2.5.2.Calculer les concentrations des espèces présentes en solution .

4.2.5.3.On ajoute maintenant un volume  $V$  de soude molaire. Donner l'expression analytique  $\text{pH}(V)$  pour le même domaine que précédemment. Reporter l'allure de la courbe de neutralisation sur le graphe de la courbe obtenue en 4.2.4.2.6.

4.2.5.4.Quel avantage peut-il y avoir à effectuer le dosage en présence d'un excès de chlorure de baryum ?

4.2.6. Comparaison structurale : Les  $\text{p}K_s$  respectifs du sulfate de baryum et du chromate de baryum valent tous deux environ 10.

4.2.6.1.Donner des formules de Lewis pour les ions sulfate et chromate compatibles avec la règle de l'octet.

4.2.6.2.Quelle géométrie pouvez vous attribuer à ces deux ions selon la méthode VSEPR ?

4.2.6.3.Peut-on proposer une interprétation aux valeurs des  $K_s$  ?

Tournez la page S.V.P.

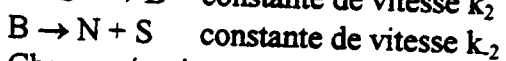
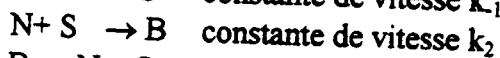
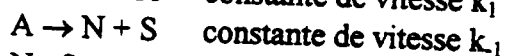
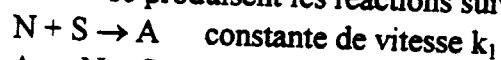
## PARTIE B

### CHIMIE ORGANIQUE : SELECTIVITE DES REACTIONS

Les justifications demandées seront toujours très sommaires, elles ne devront pas dépasser deux lignes, les mots-clé attendus dans les réponses devront être présents.

#### 1. Contrôle cinétique et thermodynamique :

1.1. Dans une enceinte de volume invariable, maintenue à température constante se produisent les réactions suivantes :



Chaque réaction est élémentaire.

Les concentrations sont notées  $n$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $b$  à l'instant  $t$

Les concentrations à  $t = 0$  sont  $n(0) = n_0$ ,  $s(0) = s_0$ ,  $a = 0$ ,  $b = 0$ .

Donner le système d'équations différentielles ne faisant intervenir que  $a$ ,  $b$ ,  $n$ ,  $s$ ,  $t$ , ainsi que les constantes de vitesse. (Ne pas chercher à résoudre ce système.)

1.2. Plutôt que de chercher à résoudre le système, on préfère décomposer la cinétique d'évolution du système en trois régimes: un régime aux temps courts, un régime aux temps intermédiaires et un régime d'équilibre.

1.2.1. Étude aux temps courts: Au début, on peut négliger les processus de disparition de A et B par rapport aux processus d'apparition.

Que deviennent les équations cinétiques aux temps courts ?

1.2.2. Que vaut le rapport  $[A]/[B]$  pendant cette période en fonction des constantes de vitesse ?

1.3. On suppose que le système est parvenu à l'état d'équilibre, exprimer les concentrations  $[A]_\infty$  et  $[B]_\infty$  en fonction des constantes de vitesse.

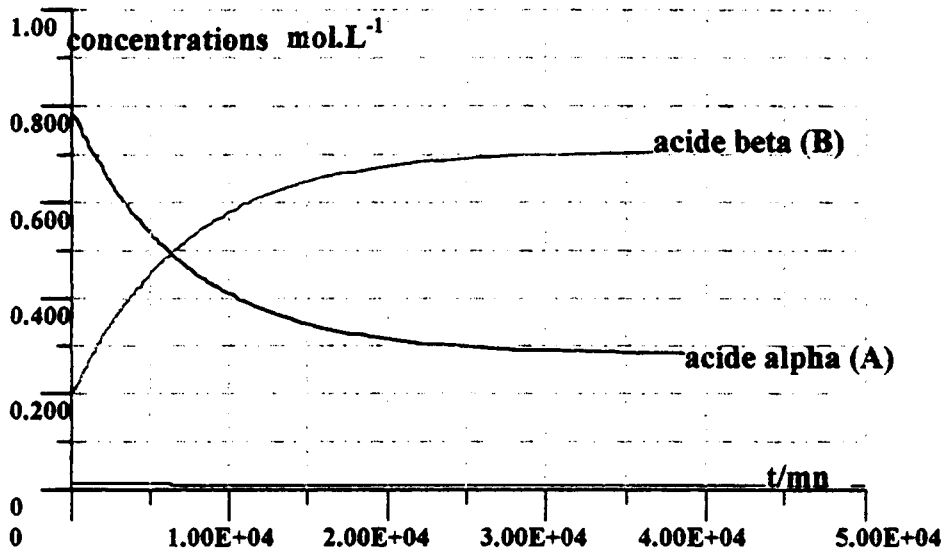
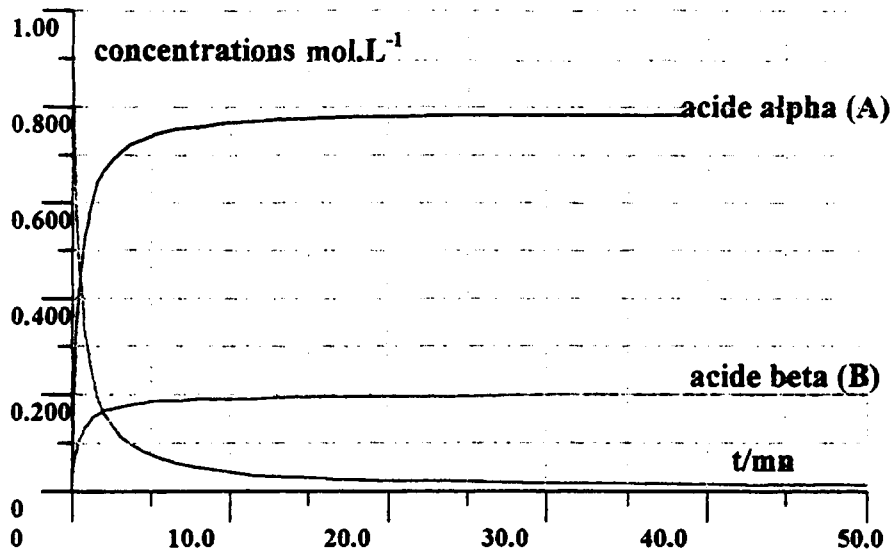
#### 1.4. Étude d'un exemple: Sulfonation du naphthalène

L'évolution des concentrations a été simulée et le graphe des concentrations est fourni.

On donne les valeurs  $k_1 = 2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mn}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mn}^{-1}$

$n_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $s_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le composé A de la question précédente est l'acide  $\alpha$ sulfonique, le composé B est l'acide  $\beta$ sulfonique.



1.4.1.1. Quelles sont les courbes représentant  $n(t) = [\text{Naphtalène}]$  et  $s(t) = [\text{H}_2\text{SO}_4]$

1.4.1.2. Donner l'allure de l'évolution de  $[A](t)$  et  $[B](t)$  pour  $10 < t$  (en mn)  $< 1000$

1.4.1.3. Pour lequel des deux acides peut on parler de stabilité cinétique ? Justifier.

1.4.2. Peut-on en déduire les valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  ? (la précision permise par la lecture sur le graphe sera suffisante).

1.4.3. En supposant que chaque réaction ne passe que par un seul état intermédiaire, proposer un diagramme énergétique résumant l'évolution du système.

Tournez la page S.V.P.

1.4.4. On note  $E_{a,a}$  et  $E_{a,b}$  les énergies d'activation respectives des deux réactions dans le sens direct. En supposant que le facteur de probabilité soit le même pour les deux réactions, calculer  $E_{a,a} - E_{a,b}$ .

1.4.5. Calculer l'enthalpie libre réactionnelle pour  $A \rightleftharpoons B$ .

### 1.5. Mécanisme de la sulfonation du naphthalène

L'action d'un oléum, à 50°C, sur le naphthalène donne très majoritairement l'acide naphthalène-1-sulfonique ou acide  $\alpha$ sulfonique.

1.5.1. Donner l'équation bilan de la réaction.

1.5.2. Justifier, selon la théorie de Bronstedt, que l'oléum utilisé contient des ions  $\text{HSO}_3^+$ .

1.5.3. En donner la structure selon la méthode VSEPR.

1.5.4. Proposer un mécanisme expliquant la formation majoritaire de ce composé.

1.5.5. Comment appelle-t-on l'intermédiaire réactionnel? En donner des formules mésomères.

1.5.6. Montrer que ces formules mésomères justifient la formation préférentielle de l'acide  $\alpha$ sulfonique.

1.5.7. Lorsque la manipulation est effectuée à 170°C, on constate la formation préférentielle de l'acide naphthalène-2-sulfonique ou acide  $\beta$ sulfonique. Si l'on accepte que la différence d'enthalpie entre les deux acides  $\alpha$  et  $\beta$  est due à l'encombrement stérique des atomes, quel est le plus stable des deux acides?

1.5.8. Justifier alors la formation préférentielle de B à haute température.

## 2. Considérations générales de stéréochimie

2.1. Définir ce que l'on entend par chiralité d'une molécule.

2.2. Comment cette propriété peut-elle être mise en évidence ?

2.3. Rappeler la formule de BIOT.

2.4. Décrire avec précision (et avec un schéma) un protocole expérimental permettant la mesure de la rotation molaire.

2.5. En commentant brièvement votre réponse, dire si les propositions suivantes sont vraies ou fausses:

2.5.1. La présence d'un ou de plusieurs carbones asymétriques est une condition suffisante pour qu'une molécule soit chirale.

2.5.2. La présence d'un carbone asymétrique est une condition nécessaire pour qu'une molécule soit chirale.

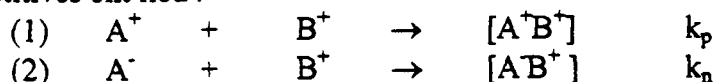
2.6. Aux points de vue des propriétés physiques et de la réactivité chimique, comparer les propriétés d'un couple d'énantiomères.

2.7. Qu'en est-il des propriétés des diastéréoisomères?

### 3. Dédoublément d'un mélange racémique

Un mélange racémique, noté ( $A^+$ ,  $A^-$ ) est transformé sous l'action d'un réactif asymétrique énantiomériquement pur noté  $B^+$ .

Dans un milieu réactionnel contenant le mélange racémique et le réactif  $B^+$ , deux réactions compétitives ont lieu :

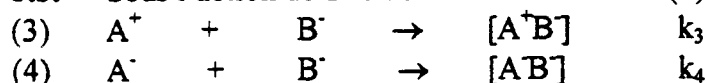


où  $k_p$  et  $k_n$  sont les constantes de vitesse respectives des réactions (1) et (2)

3.1. Que signifient les signes + et - dans les notations :  $A^+$ ,  $A^-$ ,  $B^+$  ?

3.2. Justifier par un commentaire, ou mieux, par un schéma, que les deux constantes de vitesse  $k_p$  et  $k_n$  peuvent être différentes.

3.3. Sous l'action de  $B^-$  on obtient les réactions (3) et (4).



Donner les constantes de vitesse  $k_3$  et  $k_4$  en fonction de  $k_p$  et  $k_n$  en justifiant la réponse.

3.4. L'excès énantiomérique (ou pureté énantiomérique) ee d'un composé chiral A qui contient un mélange des deux énantiomères  $A^+$  et  $A^-$  a pour expression

$$ee = \left| \frac{[A^+] - [A^-]}{[A^+] + [A^-]} \right|$$

Un mélange racémique de  $A^+$  et  $A^-$  est transformé, sous l'action d'un catalyseur, par une réaction dont la cinétique est du premier ordre. Les constantes de vitesse sont respectivement  $k_p$  et  $k_n$  pour les énantiomères  $A^+$  et  $A^-$ .

Quelle propriété doit posséder le catalyseur utilisé si l'on veut que  $k_p \neq k_n$ ? Pourquoi?

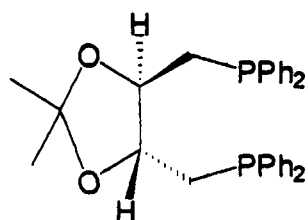
3.5. Exprimer ee en fonction du temps et tracer sommairement ee (t).

3.6. Les constantes de vitesse ont pour valeur  $k_p = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $k_n = 200 k_p$ . Calculer le temps au bout duquel la pureté énantiomérique atteint 0,98.

3.7.  $[A_0]$  étant la concentration initiale en mélange racémique, calculer  $[A^+]$  et  $[A^-]$  en fonction de  $[A_0]$  lorsque ee = 0,98.

### 4. Caractéristiques des catalyseurs asymétriques

Un catalyseur préparé à partir d'un composé naturel est le DIOP :



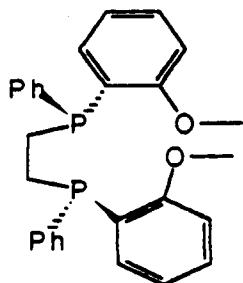
Ph désigne un groupement phényle  $C_6H_5$ .

P est un atome de phosphore.

4.1. A partir de quel produit naturel de même squelette carboné peut-il être préparé?

Tournez la page S.V.P.

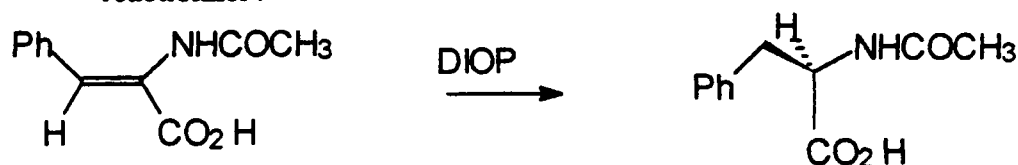
- 4.2. Quelle est la configuration de chacun des carbones asymétriques de cette molécule ?
- 4.3. Cette molécule est-elle chirale ?
- 4.4. Un autre catalyseur est le (R,R)-DIPAMP



4.4.1. Quels sont les centres de chiralité de cette molécule ?

4.4.2. Justifier votre réponse en vous aidant de schémas de Lewis .

- 4.5. Une réaction utilisant ces catalyseurs peut se résumer par le schéma réactionnel :



Rendement = 95% ; ee = 72%

- 4.5.1. Quelle réaction a-t-on effectuée?
- 4.5.2. Est-elle diastéréosélective ou énantiosélective ?
- 4.5.3. Que signifierait l'affirmation selon laquelle cette réaction serait énantiospécifique ? Préciser la réponse par un schéma approprié.
- 4.5.4. Que donnerait la même réaction, avec un catalyseur classique ? Serait-elle stéréosélective ? Préciser votre réponse par un schéma approprié.

## 5. L'eau en chimie organique

### 5.1. Réactions de déshydratation

- 5.1.1. Que donne le chauffage du méthanol en milieu acide sulfurique ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- 5.1.2. Le 2-méthyl-propan-2-ol est chauffé en milieu acide sulfurique. Quel composé obtient on majoritairement? Donner un schéma réactionnel expliquant le comportement de cet alcool.
- 5.1.3. Synthèse du MTBE :Le méthyltertiobutyléther (3,3-diméthyl-2-oxabutane) est utilisé dans les essences sans plomb.

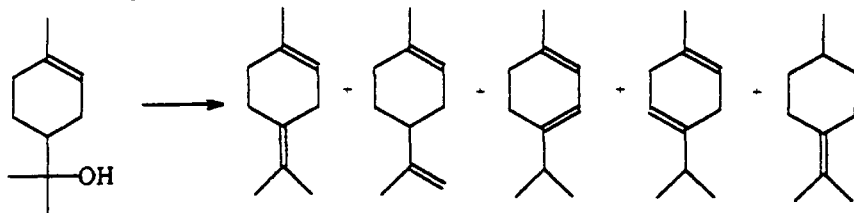
5.1.3.1. Que donnera le chauffage en milieu acide d'un mélange équimolaire de méthanol et de 2-méthyl-propan-2-ol ?

5.1.3.2. La synthèse industrielle est réalisée en faisant passer sur un catalyseur acide un mélange de 2-méthylpropène et de méthanol. Donner le mécanisme de cette réaction.

5.1.3.3. Pourquoi est-il nécessaire d'ajouter du MTBE dans l'essence sans plomb ?

## 5.2. Problèmes de réarrangements

Le chauffage pendant une heure dans de l'acide sulfurique à 33% de l' $\alpha$ terpinéol donne un mélange d'alcènes :



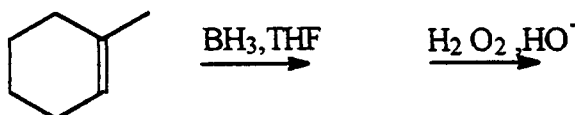
5.2.1. Donner le mécanisme de formation de chacun de ces alcènes.

5.2.2. Quel sera l'alcène le plus abondant ? le moins abondant ?

## 5.3. Régiosélectivité de l'hydratation

5.3.1. Quel composé obtient-on majoritairement en traitant à froid le 1-méthylcyclohexène par l'acide sulfurique aqueux ? Justifier la régiosélectivité de cette addition.

5.3.2. Le méthylcyclohexène est soumis à la suite de réactions suivante :



5.3.3. Le borane ( $BH_3$ ) donne un complexe avec le THF ( tétrahydrofurane ou oxacyclopentane ). Donner la formule de ce complexe.

5.3.4. Donner le schéma réactionnel de l'action du borane.

5.3.5. Justifier la régiosélectivité de cette addition.

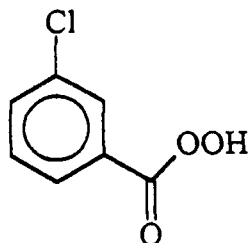
5.3.6. Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible de  $pK_a = 11$ . Proposer un mécanisme pour son action sur l'alkylborane intermédiaire.

Tournez la page S.V.P.



## 6. Préparation d'époxydes

### 6.1. Action des peroxyacides



L'acide métachloroperoxybenzoïque (MCPBA) permet d'époxyder le Z-butène-2.

6.1.1. Représenter en perspective les époxydes obtenus.

6.1.2. Donner leur nom.

6.1.3. L'hydrolyse en milieu acide permet d'obtenir un mélange de (2R,3R) et (2S,3S)butane-2,3-diol.

6.1.3.1. Représenter le (2R,3R)butane-2,3-diol.

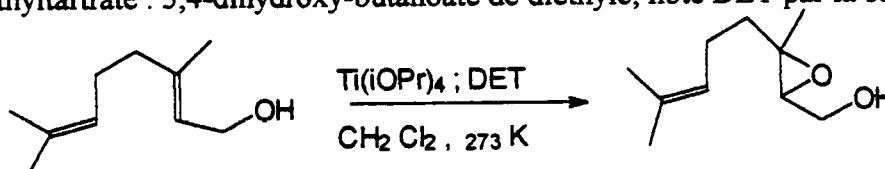
6.1.3.2. Le mélange obtenu a-t-il une activité optique? Justifier.

6.1.3.3. Proposer un mécanisme probable pour l'ouverture de l'époxyde.

6.1.3.4. Cette ouverture peut-elle être régiosélective?

### 6.2. Epoxydation selon SHARPLESS

La méthode de SHARPLESS (1977) utilise le diéthyltartrate, qui complexe du Ti(IV) (diéthyltartrate : 3,4-dihydroxy-butanoate de diéthyle, noté DET par la suite)



Rendement = 77% ; ee = 95%

6.2.1. Donner le nom du composé initial.

6.2.2. Combien de stéréoisomères existent pour le diéthyltartrate?

6.2.3. Cette réaction est régiosélective et énantiosélective. Préciser, dans le cas précis de la réaction ci-dessus, la signification de ces termes.

6.2.4. Le DET utilisé ici est le (-) DET. Que signifie le symbole (-) ?

6.2.5. Que donnerait cette réaction si l'on utilisait le (+) DET?

6.2.6. Le diéthyltartrate utilisé peut-il être la forme méso ?