

# Agrégation interne 2004

## Corrigé du sujet de chimie

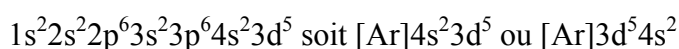
### Première partie : l'élément oxygène

#### Partie A Méthodes de dosage du dioxygène

##### I – Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

##### I.1 Etude du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse

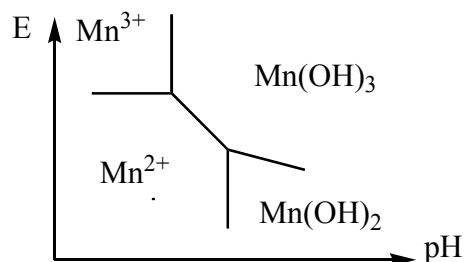
I.1.1 Le manganèse de numéro atomique  $Z = 25$  a pour configuration électronique :



Le manganèse présente donc un degré maximal d'oxydation égal à VII, que l'on retrouve dans l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .

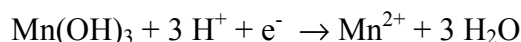
I.1.2 On attribue les différents domaines en classant les espèces selon leur degré d'oxydation et selon le pH, d'où :

+III	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$
+II	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$



Les domaines des solides sont des domaines d'existence alors que ceux des ions en solution sont des domaines de prédominance.

I.1.3 La frontière (2) sépare les domaines de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  et de  $\text{Mn}^{2+}$ . La demi-équation redox s'écrit :



et la loi de Nernst conduit à :

$$E = E^0 + 0,060 \log \frac{[\text{H}^+_{\text{aq}}]^3}{[\text{Mn}^{2+}]} = \text{cste} - 0,18 \text{pH}$$

La pente vaut donc **-0,18 V** par unité pH.

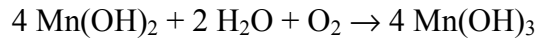
I.1.4 Le pH de précipitation est de 2,3 pour une concentration  $[\text{Mn}^{3+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit :  $K_s = [\text{Mn}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 8.10^{-37}$  donc **pK<sub>s</sub> = 36,1**.

I.1.5 Si l'on change la concentration totale, seule la frontière (2) et les frontières verticales, correspondant à des frontières entre espèce soluble et espèce insoluble, sont modifiées puisque les expressions correspondantes de la loi de Nernst font intervenir  $C_0$ .

I.2.1 Le diagramme E-pH montre que O<sub>2</sub> ne peut oxyder le manganèse du degré II au degré III qu'en milieu basique puisque la frontière correspondant au couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ne se trouve nettement au dessus de la frontière (3) qu'au delà de pH ≈ 8. Le précipité brun formé est donc Mn(OH)<sub>3</sub>

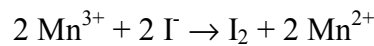
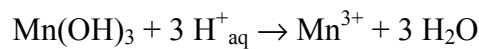


D'où :

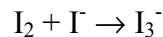


Cette réaction est lente d'où la nécessité d'attendre 30 minutes.

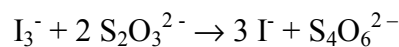
I.2.3 En milieu acide, on observe la dissolution de Mn(OH)<sub>3</sub> (et de Mn(OH)<sub>2</sub> en excès), puis l'oxydation des ions I<sup>-</sup> par les ions Mn<sup>3+</sup> formés :



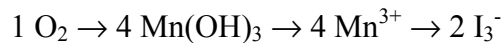
I.2.4 On rajoute I<sup>-</sup> en gros excès pour permettre la solubilisation du diiode sous forme d'ions triiodure I<sub>3</sub><sup>-</sup> :



I.2.5 On dose I<sub>3</sub><sup>-</sup> (ce qui revient à doser I<sub>2</sub>), par la réaction :



Si l'on reconstitue la chaîne des réactions :

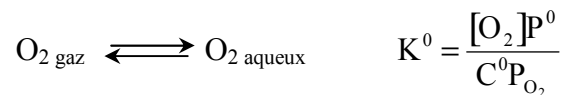


d'où :

$$(n_{\text{O}_2})_0 = \frac{1}{2} (n_{\text{I}_3^-})_{\text{formés}} = \frac{1}{4} (n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versés}}$$

Application numérique :  $(n_{\text{O}_2})_0 = 2,6 \cdot 10^{-5}$  mol soit  $[\text{O}_2] = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ou **8,2 mg.L<sup>-1</sup>**

I.2.6 La concentration à saturation est donnée par la loi de Henry, correspondant à l'équilibre :



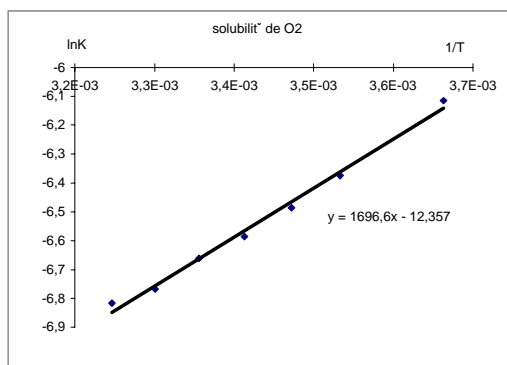
La constante d'équilibre K<sup>0</sup> est reliée au Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup> par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

qui s'intègre en

$$\ln K^0(T) = \ln K^0(T_0) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

si l'on suppose Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup> constant sur l'intervalle de température [T<sub>0</sub>, T].

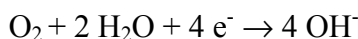


On peut donc accéder au  $\Delta_r H^0$  en traçant  $\ln K^0$  en fonction de  $1/T$ , On en déduit par régression linéaire :

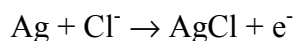
$$\Delta_r H^0 = -14,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

## II – L'électrode de Clark

II.1 À la cathode se produit la réduction de  $O_2$  :



À l'anode se produit l'oxydation de l'argent, en présence d'ions chlorure :



La réduction de  $O_2$  produit des ions  $OH^-$ . Le milieu devient donc basique au voisinage de la cathode.

II.2 La surtension est l'écart entre le potentiel de l'électrode pour un courant d'intensité  $i$  et le potentiel de repos pour un courant nul. L'allure des courbes intensité-potential montre que le système  $O_2/H_2O$  sur platine est lent (surtensions importantes) alors que le système  $AgCl/Ag$  est rapide.

II.3.a Le potentiel de l'anode est donné par la courbe  $i = f(E)$  du système  $AgCl/Ag$  et se situe donc au voisinage de 0,2 V. Pour la réduction, il faut se situer sur le palier de la courbe  $i = f(E)$  du système  $O_2/H_2O$  donc le potentiel de cathode doit se trouver vers - 0,5 V. On a donc une différence des potentiels d'électrodes de l'ordre de 700 mV entre anode et cathode donc une tension d'électrolyse  $U = E + Ri$  du même ordre, le terme ohmique restant très faible.

II.3.b Le potentiel d'anode ne peut guère varier puisque la courbe  $i = f(E)$  du système  $AgCl/Ag$  est quasi-verticale (système rapide). Augmenter la tension d'électrolyse décale donc le potentiel de réduction vers des valeurs plus négatives. On risque alors d'atteindre le potentiel de réduction de l'eau et de réduire le solvant en dihydrogène.

II.4 La réaction se déroulant en surface, on peut définir  $v$  par :

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

On a  $\frac{d\xi}{dt} = \frac{i}{nF}$  donc  $i = nFSv$  si  $v$  est la vitesse par unité de surface. On peut également introduire la densité de courant  $j = \frac{i}{S} = nFv$ .

II.5 L'intensité du courant tend vers une limite car la vitesse de la réaction électrochimique est limitée par le transport de matière vers l'électrode. Ce phénomène n'intervient que pour la réduction de  $O_2$ . Pour ce qui concerne l'oxydation, l'anode est en argent : il n'y a donc pas transport de Ag. De plus,  $Cl^-$  est en large excès donc ne peut limiter en pratique la réaction d'oxydation. Pour les autres branches :

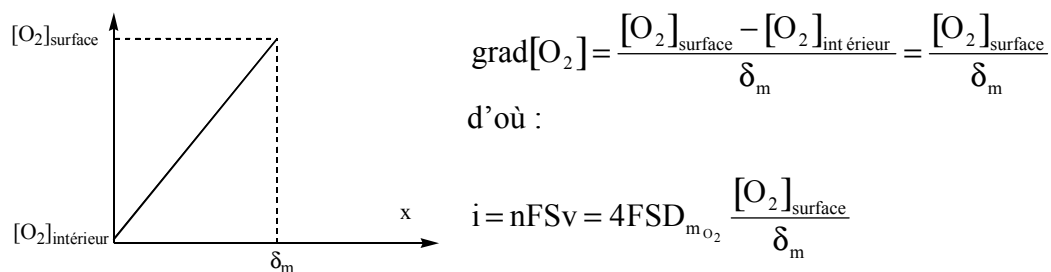
- oxydation de  $H_2O$  : l'eau est solvant donc ne peut limiter ;
- réduction de  $AgCl$  : pas de transport car  $AgCl$  est sur l'électrode.

II.6 L'intensité du courant ne dépend que des paramètres de la membrane, le phénomène limitant cette intensité est donc la diffusion de  $O_2$  à travers cette membrane. On en déduit alors que  $O_2$  ne peut s'accumuler à l'intérieur de la cellule, le transport à l'intérieur de la cellule et la réduction étant des phénomènes rapides devant la diffusion à l'intérieur de la membrane. En régime stationnaire, la concentration de  $O_2$  à l'intérieur de la cellule est donc extrêmement faible.

II.7 Une démonstration simple peut être proposée dans l'hypothèse d'une diffusion à une dimension, qui suppose implicitement que membrane et électrode aient même surface et que les effets de bord soient négligeables (ce qui est loin d'être le cas pour les microélectrodes).

$\frac{SD_m K_m [O_2]}{\delta}$  représente la quantité de matière apportée à l'électrode par unité de

temps.  $S$  est la surface à travers laquelle s'effectue la diffusion et  $J = \frac{D_m K_m [O_2]}{\delta}$ , le flux de dioxygène. Ce flux se retrouve à partir de la loi de Fick en modélisant l'évolution de la concentration dans la membrane par un profil linéaire :

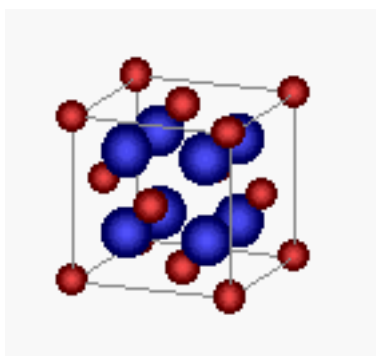


L'équilibre de dissolution de  $O_2$  dans la membrane est rapide donc la concentration de  $O_2$  à la surface est reliée à la concentration extérieure par  $[O_2]_{\text{surface}} = K_m [O_2]$  où  $K_m$  est la constante de solubilité de  $O_2$  dans la membrane. On en déduit :  $i = 4FSD_{m_{O_2}} \frac{K_m [O_2]}{\delta_m}$

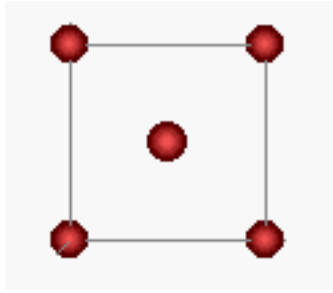
Expérimentalement, les courants mesurés sont de quelques  $\mu A$ .

### III – La sonde zircon

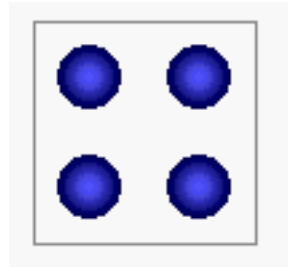
#### III.1.1.a



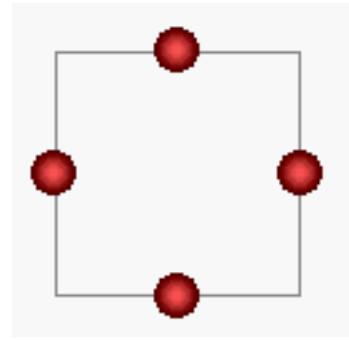
On trouve les ions  $Zr^{4+}$  aux sommets et aux centres des faces. Les ions  $O^{2-}$  occupent les centres des cubes d'arête  $a/2$



Plans de cotes  $z = 0$  et  $z = 1$



Plans de cotes  $z = 1/4$  et  $3/4$



Plan de cote  $z = 1/2$

III.1.1.b Chaque anion est placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des cations. La coordinence anion/cation vaut donc 4,  $O^{2-} / Zr^{4+} = [4]$ .

Chaque cation est au centre d'un cube dont les huit sommets sont occupés par des anions, d'où  $Zr^{4+} / O^{2-} = [8]$ .

III.1.1.c On observe que dans cette structure, les sites octaédriques, centres des arêtes et centre du cube, ne sont pas occupés.

III.1.2 La maille contient quatre motifs  $ZrO_2$ , d'où :  $\rho = \frac{4M_{ZrO_2}}{Na^3} = 6,2110^3 \text{ kg.m}^{-3}$

III.1.3 Dans le modèle du cristal ionique parfait, on considère que les ions sont des sphères dures, les ions les plus petits étant insérés dans les sites du réseau hôte formé par les plus gros. Cations et anions sont donc en contact mais deux ions de même signe ne le sont pas.

Si on applique ces deux conditions à la structure de  $ZrO_2$ , on peut écrire :

$$r_{Zr^{4+}} + r_{O^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$2 r_{O^{2-}} \leq \frac{a}{2}$$

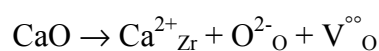
On en déduit :

$$\frac{r_{Zr^{4+}}}{r_{O^{2-}}} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

Ici, on a :  $\frac{r_{Zr^{4+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{84}{138} = 0,609$ . La condition de non contact des anions n'est donc pas remplie

puisque  $2 r_{O^{2-}} = 276 \text{ pm} \geq \frac{a}{2} = 254,5 \text{ pm}$ . Le cristal  $ZrO_2$  ne peut donc se décrire dans le modèle du cristal ionique parfait.

III.1.4 Le remplacement d'un  $Zr^{4+}$ , associé à deux  $O^{2-}$ , par un  $Ca^{2+}$ , associé à un seul  $O^{2-}$ , entraîne nécessairement la création d'une lacune en  $O^{2-}$ . On peut représenter l'incorporation de CaO au cristal par l'équation :



III.1.5 La conduction s'interprète par la migration des ions  $O^{2-}$  dans le cristal, facilitée par l'existence de très nombreuses lacunes. Le nombre de lacunes extrinsèques est en effet égal au nombre de  $Ca^{2+}$ , ce qui est considérable.

### III.2 Étude de la sonde

III.2.1 Les échanges électroniques correspondent aux échanges entre le dioxygène et l'électrolyte solide, en l'occurrence l'ion  $O^{2-}$ .

A l'anode, l'oxydation s'écrit :  $O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2 + 2 e^-$

A la cathode, la réduction s'écrit :  $1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$

III.2.2 On peut appliquer la loi de Nernst à ces échanges électroniques et exprimer ainsi le potentiel de chaque électrode :

$$E = E_{O_2/O^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{(P^0)^{\frac{1}{2}} a_{O^{2-}}}$$

L'activité des ions  $O^{2-}$  vaut 1 puisque le potentiel chimique de l'ion  $O^{2-}$  est constant. On en déduit alors :

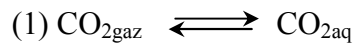
$$E - E_{ref} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(P_{O_2})}{(P_{O_2})_{ref}}$$

Si l'une des deux pressions est connue  $(P_{O_2})_{ref}$ , la mesure de la différence de potentiel  $E - E_{ref}$  donne donc accès à la pression inconnue.

## Partie B Carbonates et silicates

### IV Solubilité du carbonate de calcium

IV.1 La concentration de  $CO_2$  est imposée par l'équilibre de dissolution :



À l'équilibre :

$$K^0 = \frac{[CO_{2(aq)}] P^0}{C^0 P_{CO_2}}$$

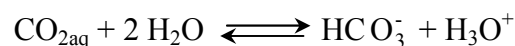
D'où :

$$[CO_{2(aq)}] = C^0 K^0 \frac{P_{CO_2}}{P^0}$$

L'application numérique conduit à :

$$[CO_{2(aq)}] = 1,10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (pour une pression de 1 bar)}$$

Le pH de la solution est imposé par l'équilibre acido-basique :



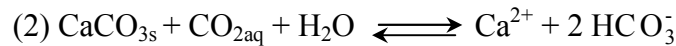
	$CO_{2(aq)}$	$HCO_3^-$	$H_3O^+$
Etat final	$[CO_{2(aq)}] = 1,19 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	x	x

$$K_{A_1} = \frac{x^2}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]C^0} \quad \text{d'où } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A_1} - \log[\text{CO}_{2\text{aq}}])$$

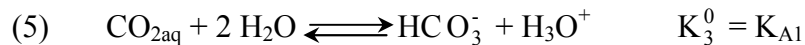
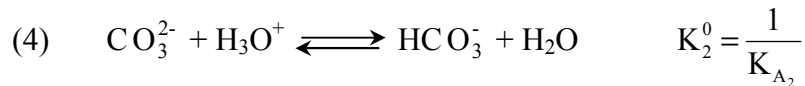
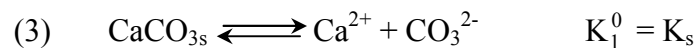
L'application numérique conduit à **pH = 5,6**

On vérifie, bien entendu, que ce pH se trouve dans la zone de prédominance de  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ . Il n'est donc pas nécessaire de considérer le deuxième équilibre acido-basique, conduisant à  $\text{CO}_3^{2-}$ .

IV.2 Dans une eau contenant  $\text{CO}_2$ , l'équation de dissolution de la calcite s'écrit :



Cette réaction se décompose en :



d'où la constante globale :  $K_2^0 = K_3^0 K_4^0 K_5^0$ .

L'application numérique conduit à  **$K_2^0 = 5 \times 10^{-5}$**

IV.3 Le bilan de matière de la réaction prépondérante s'écrit :  $[\text{HCO}_3^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}]$ , d'où :

$$4[\text{Ca}^{2+}]^3 = K_2^0 [\text{CO}_{2\text{aq}}]$$

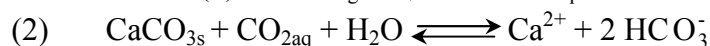
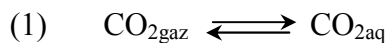
Application numérique :  **$[\text{Ca}^{2+}] = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$**  d'où  **$s = 52 \text{ mg.L}^{-1}$**

On en déduit, avec  **$[\text{HCO}_3^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}] = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$**

$$\text{pH} = \text{p}K_{A_1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} = 8,2$$

L'espèce négligée dans le calcul est  $\text{CO}_3^{2-}$ , on vérifie que sa concentration de  $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  est bien négligeable devant celle de  $\text{HCO}_3^-$ .

IV.4 On raisonne sur les deux réactions :



Initialement, la très forte pression maintient en solution une quantité de  $\text{CO}_2$  supérieure à la valeur nécessaire pour rompre l'équilibre (2) de dissolution de la calcite. On a donc  $Q_2 < K_2^0$  et  $\text{CaCO}_{3\text{s}}$  ne peut apparaître. Lorsque l'eau remonte dans le tube de forage, la pression totale diminue. Dès que la pression imposée atteint la valeur  $(P_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}$  correspondant à la quantité de

CO<sub>2</sub> initialement dissous, l'équilibre (1) peut être réalisé et l'eau minérale commence à dégazer. Ce dégazage qui diminue la quantité de CO<sub>2(aq)</sub> provoque une augmentation du pH et une augmentation du quotient de réaction  $Q_2 = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[CO_{2(aq)}]}$ . Ce quotient finit par atteindre la valeur d'équilibre  $K_2^0 = 5 \cdot 10^{-5}$  pour une pression totale de 3,5 bars. Il y a alors précipitation de CaCO<sub>3</sub> ce qui peut provoquer l'obturation du forage.

IV.5 La quantité de CO<sub>2(aq)</sub> est donnée par la pression de dégazage. Pour P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 5,5 bars, on a donc  $[CO_2] = K^0 C^0 \frac{P_{CO_2}}{P^0}$  soit  $[CO_2] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette concentration est celle correspondant au début du dégazage, donc celle existant initialement dans la nappe. La seconde pression correspondant à la précipitation permet d'atteindre les autres concentrations.

Pour P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 3,5 bars, on a  $[CO_2] = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ . Puisque l'équilibre de précipitation est juste atteint, on peut écrire  $\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[CO_2]} = K^0 = 5 \times 10^{-5}$  avec  $[HCO_3^-] = 2 [Ca^{2+}]$ .

On en déduit :

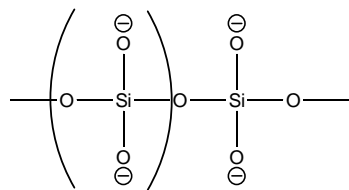
$$[Ca^{2+}] = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [HCO_3^-] = 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On peut vérifier que  $[CO_3^{2-}] = 2,9 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  est bien négligeable.

## V – Silicates et aluminosilicates

V.1 Dans le composé tridimensionnel, chaque oxygène est commun à deux tétraèdres. La formule brute est donc SiO<sub>2</sub>. Il s'agit de la silice qu'on peut trouver, par exemple, sous forme de quartz.

V.2 La chaîne de tétraèdres correspond à la formule développée suivante :



On identifie dans cette chaîne le motif SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, qui est donc associé à un ion Mg<sup>2+</sup>. On peut aussi dire que sur les quatre O, deux sont communs donc comptent pour 1/2 et ne portent pas de charge.

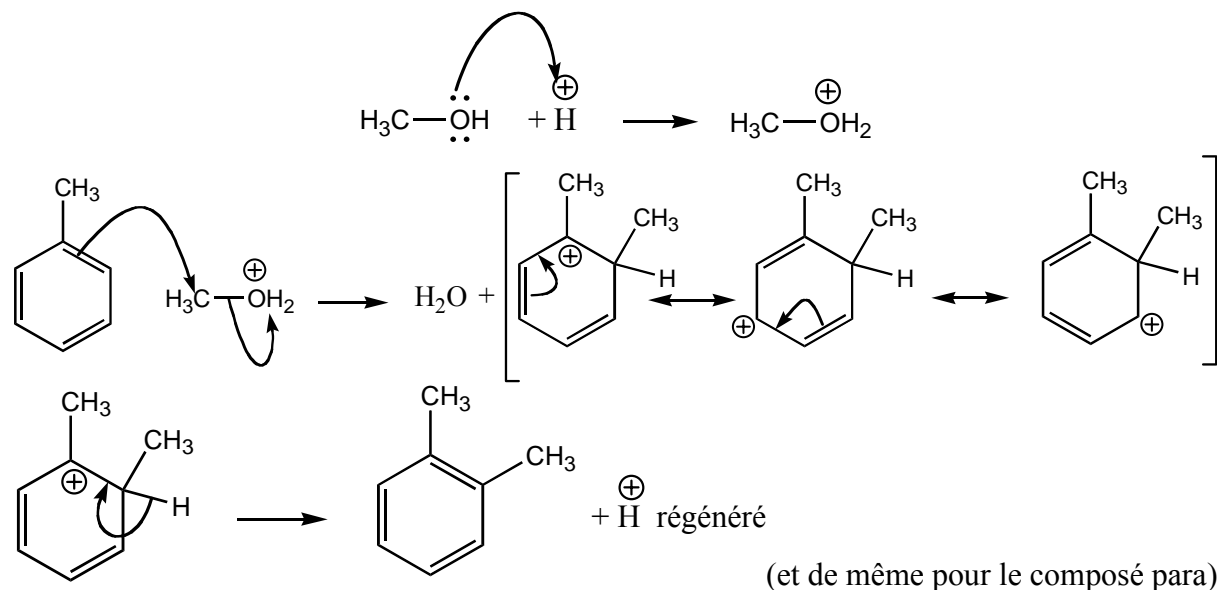
V.3 Le remplacement d'un silicium (Z=14) par un aluminium (Z=13) introduit nécessairement une charge négative puisque l'aluminium n'a que trois électrons sur sa couche externe. L'introduction d'un atome d'aluminium entraîne donc celle d'une charge positive donc de cations.

V.4 La structure poreuse de la zéolithe lui permet d'absorber de l'eau qui solvate les cations de la structure.

V.5 La présence d'aluminium, donc de cations supplémentaires, rend la zéolithe hydrophile. Dans l'industrie pétrolière, on recherche des zéolithes peu hydrophiles donc pauvres en aluminium.

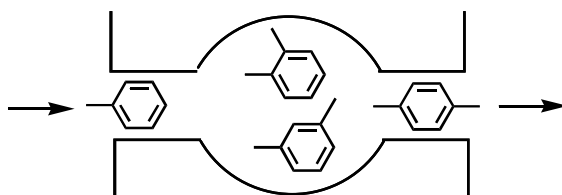


V.6 Le groupe méthyle étant donneur, il oriente en ortho/para avec activation, d'après les règles de Hollemann. L'application de ces règles conduit donc à prévoir l'obtention majoritaire du paraxylène et de l'orthoxylyène :



V.7 Les règles de Hollemann s'appliquent à une compétition sous contrôle cinétique où les produits majoritaires sont ceux qui se forment le plus vite. Ici, la compétition est sous contrôle thermodynamique puisque l'on atteint un état final où les différents xylènes sont en équilibre thermodynamique. Le produit formé majoritairement est donc le plus stable.

V.8 La réaction se déroule à l'intérieur des cavités acides de la zéolithe et forme un mélange des trois xylènes qui doivent diffuser à travers les pores pour sortir. La taille des canaux est choisie de telle sorte que seul le paraxylène puisse sortir de la zéolithe.



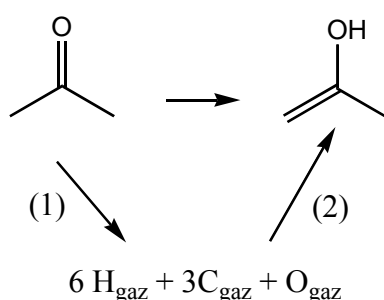
## Deuxième partie -Synthèse d'une phéromone d'insecte

### I – L'équilibre céto-énolique

I.1 Ce type d'équilibre est nommé équilibre de tautomérisation.

I.2  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$  donc  $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = 8 \cdot 10^{-8}$ . On en déduit, puisque  $K^0 = \frac{[\text{énol}]}{[\text{cétone}]}$  que la proportion d'énol est de  $8 \cdot 10^{-6} \%$ .

I.3 L'énergie de liaison est, par définition, l'énergie interne de dissociation à 0 K. Toutefois, on peut l'assimiler à l'enthalpie de dissociation à la température T, réactifs et produits étant considérés à l'état gazeux. Pour la calculer, on peut décomposer la réaction :



D'où :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H^0_{(1)} + \Delta_r H^0_{(2)} = 6 D^0_{\text{C-H}} + 2 D^0_{\text{C-C}} + D^0_{\text{C=O}} - 5 D^0_{\text{C-H}} - D^0_{\text{C-O}} - D^0_{\text{O-H}} - D^0_{\text{C=C}} - D^0_{\text{C-C}}$$

$$\Delta_r H^0 = D^0_{\text{C-H}} + D^0_{\text{C-C}} + D^0_{\text{C=O}} - D^0_{\text{C-O}} - D^0_{\text{O-H}} - D^0_{\text{C=C}}$$

Application numérique :  $\Delta_r H^0 = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### II – Etude cinétique de l'iodation de la propanone

II.1 L'absorbance est définie par  $A = \log \frac{I_0}{I}$  où I est l'intensité transmise par l'échantillon et  $I_0$ , l'intensité transmise par la référence. La loi de Beer-Lambert s'écrit  $A = \sum \epsilon_i l C_i$  soit ici :  $A = \epsilon l [I_2]$  puisque  $I_2$  est la seule espèce absorbante.

II.2 Lorsque A passe de 1 à 2,  $\frac{I_0}{I}$  passe de 10 à 100. Il y a donc plus que 1% de lumière transmise et l'imprécision des mesures devient très grande. Il faut bien sûr également vérifier que l'on se trouve toujours dans le domaine de linéarité de la loi, valide pour des solutions suffisamment diluées.

II.3 On remarque que les concentrations en acétone et acide sont très supérieures à celle du diiode. On peut donc les considérer comme constantes et supposer qu'il y a dégénérescence de l'ordre pour ces constituants, d'où  $v = k_{\text{app}} [I_2]^\alpha$ .

II.4 A, donc  $[I_2]$ , varie linéairement avec t donc la vitesse de disparition de  $I_2$  est constante, ce qui prouve que l'ordre partiel  $\alpha$  par rapport à  $I_2$  est nul.

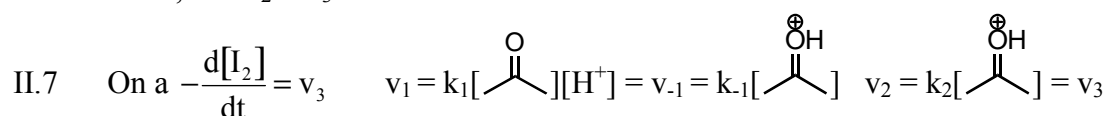
II.5 On calcule la vitesse par :  $v = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$ , avec  $\Delta[I_2] = \frac{20}{50} \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Expérience	1	2	3	4
$\Delta t$ (seconde)	150	280	280	580
$v$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$2,7 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$6,9 \times 10^{-8}$

Sachant que  $k_{\text{app}} = k([\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0)^\beta ([\text{H}^+]_0)^\gamma$ , on déduit  $\beta = \gamma = 1$ , puisque la vitesse double à chaque fois qu'une des deux concentrations initiales est multipliée par 2. On en déduit :

$$k = \frac{v}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} . \text{L} . \text{s}^{-1}$$

II.6 On peut appliquer à l'équilibre (1), l'hypothèse du pré-équilibre rapide et donc considérer que  $v_1 = v_{-1}$ . L'énol étant consommé dans une étape rapide devant l'étape de formation, il ne s'accumule pas et on peut lui appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires, soit  $v_2 = v_3$ .



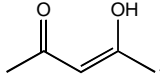
On en déduit :  $-\frac{d[I_2]}{dt} = v_3 = v_2 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$

Le mécanisme proposé est donc en accord avec un ordre 0 pour  $I_2$ , 1 pour l'acétone et un pour  $\text{H}^+$ .

### III – Composés $\beta$ -dicarbonylés

III.1.a L'abscisse  $\delta$  du spectre s'appelle le déplacement chimique. Il est défini par :  $\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} 10^6$ . La valeur  $\delta = 0$  correspond au TMS, tétraméthylsilane, composé choisi usuellement comme origine des déplacements chimiques, compte tenu du blindage très fort de ses protons.

III.1.b La surface d'un pic est proportionnelle au nombre de protons résonnant. Elle permet donc de dénombrer les protons équivalents d'une molécule résonnant pour un même  $\delta$ .

III.2 La forme énol de l'acétylacétone a pour formule : . On peut alors attribuer les différents pics du spectre :

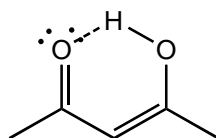
$\delta = 2$      Le groupe de pics mal résolu correspond aux deux  $\text{CH}_3$  équivalents de l'acétylacétone et aux deux  $\text{CH}_3$ , très peu différents de la forme énol. Tous ces protons ont, d'après la table, des déplacements chimiques semblables

$\delta = 3,5$      Le pic singulet correspond aux deux H du  $\text{CH}_2$  de l'acétylacétone.

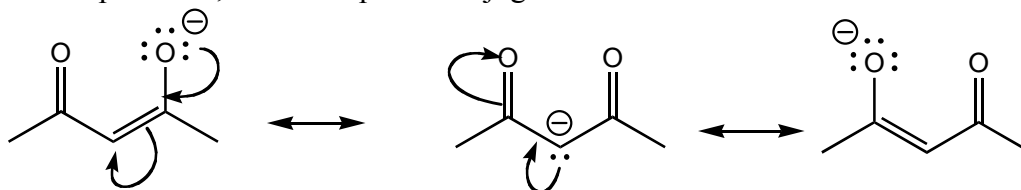
$\delta = 5,5$      Ce pic a un déplacement chimique caractéristique d'un proton fixé sur une double liaison. Il s'agit donc du H de la forme énol porté par la double liaison.

$\delta = 15$      Cette valeur exceptionnellement forte du déplacement est caractéristique du proton du groupe hydroxyle de l'énol.

III.3 Les deux pics à  $\delta = 15$  et  $\delta = 5,5$  correspondent tous deux à un proton de la forme énol. La surface moyenne de chaque pic est donc  $\frac{1+0,79}{2} = 0,895$ . Le pic à  $\delta = 3,5$  correspond à deux H de l'acétylacétone. Si  $N_1$  et  $N_2$  sont les pourcentages des deux formes, on peut donc écrire :  $\frac{N_1}{2N_2} = \frac{0,895}{0,14}$  soit  $N_1 = 93\%$  pour la forme énol et  $N_2 = 7\%$  pour la forme cétone. On retrouve à peu près les mêmes pourcentages en ne considérant pour la forme énol que le pic à  $\delta = 3,5$  (le pic situé à  $\delta = 15$  est en effet très affecté par le phénomène d'échange). On observe donc que la forme énol est très nettement majoritaire dans le mélange en équilibre. Elle est donc plus stable ce qui s'explique par la conjugaison entre les deux doubles liaisons, d'une part, et par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans la forme énol.



III.4 L'acidité relativement forte de l'acétylacétone s'explique par la stabilité de la forme basique correspondante, stabilisée par la conjugaison :



III.5 La base conjuguée possède deux sites de coordination qui sont les deux atomes d'oxygène. Ces deux atomes portent l'essentiel de la charge négative et peuvent se lier simultanément à un même cation métallique (ligand bidentate).

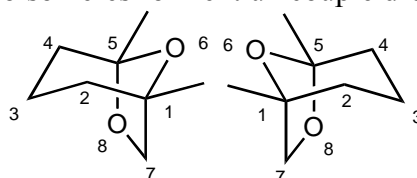
#### IV – Synthèse de la frontaline

IV.1 Il existe deux atomes de carbone asymétriques,  $C_1$  et  $C_5$ . Leurs configurations absolues sont données par les règles de Cahn-Ingold-Prelog.

Pour  $C_5$  :  $O_6 > O_8 > C_4 > CH_3$  donc ce carbone est de configuration R

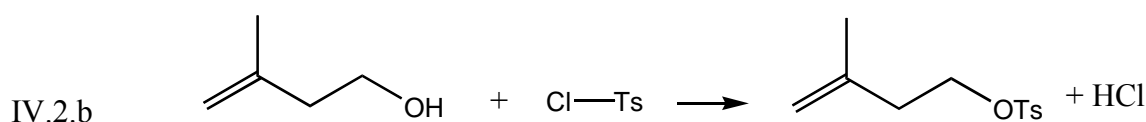
Pour  $C_1$  :  $O_6 > C_7 > C_2 > CH_3$  donc ce carbone est de configuration S

Les deux atomes de carbone asymétriques étant liés par un oxygène et insérés dans une structure bicyclique, cela impose aux deux configurations absolues d'être liées. Il n'y a donc que deux stéréoisomères (1S, 5R) et (1R, 5S) puisque les deux  $C^*$  doivent s'inverser simultanément. Ces deux stéréoisomères forment un couple d'énantiomères :



Le symbole (-) signifie lévogyre et fait référence à l'activité optique de la frontaline qui fait tourner vers la gauche le plan de polarisation d'une lumière polarisée.

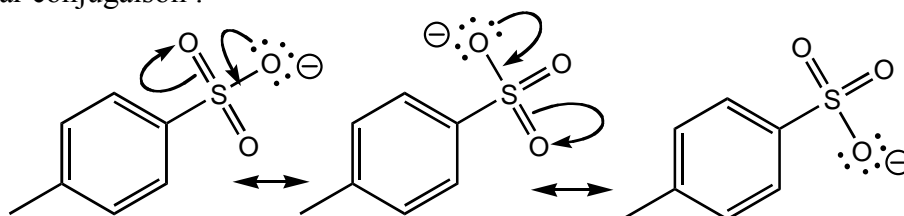
IV.2.a L'alcool A est le 3-méthylbut-3-én-1-ol



Cette réaction s'apparente à une estérification d'un alcool par un chlorure d'acyle.

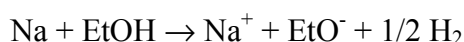
IV.2.c La pyridine est un solvant basique dont le rôle est ici de capter les protons libérés par la réaction (il s'agit du H porté initialement par OH et libéré après l'attaque sur l'électrophile).

IV.2.d L'ion paratoluènesulfonate est un bon nucléofuge car c'est une base très faible stabilisée par conjugaison :

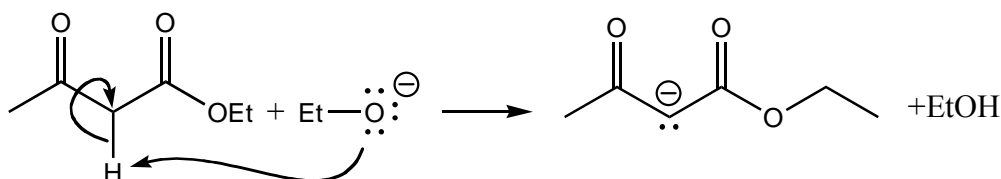


On aurait également pu remplacer le groupe hydroxyle OH par un atome d'halogène comme Br ou I, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup> étant d'excellents nucléofuges.

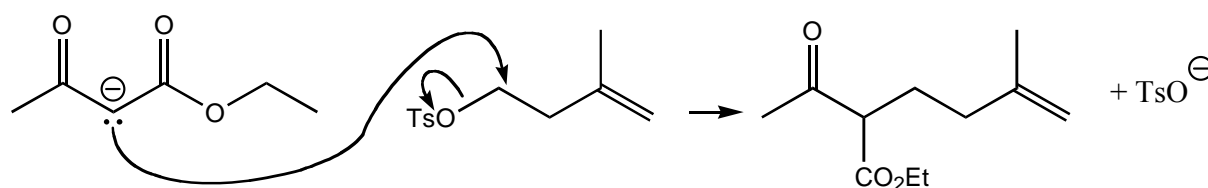
IV.3.a L'éthanolate de sodium se prépare simplement par réaction d'oxydo-réduction entre le sodium et l'éthanol :



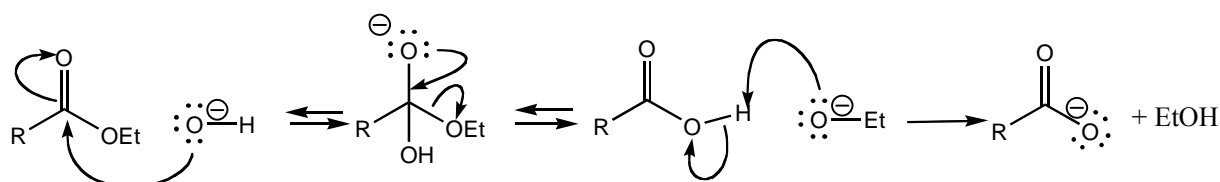
IV.3.b L'intérêt de l'éthanolate est d'être une base suffisamment forte pour former l'anion énolate, d'une part, sans attaquer le groupe ester comme l'aurait fait l'ion OH<sup>-</sup>, d'autre part :



IV.3.c Une fois formé, l'énolate attaque le substrat électrophile. Le carbone portant OTs étant primaire, la substitution est bimoléculaire de type SN2 :

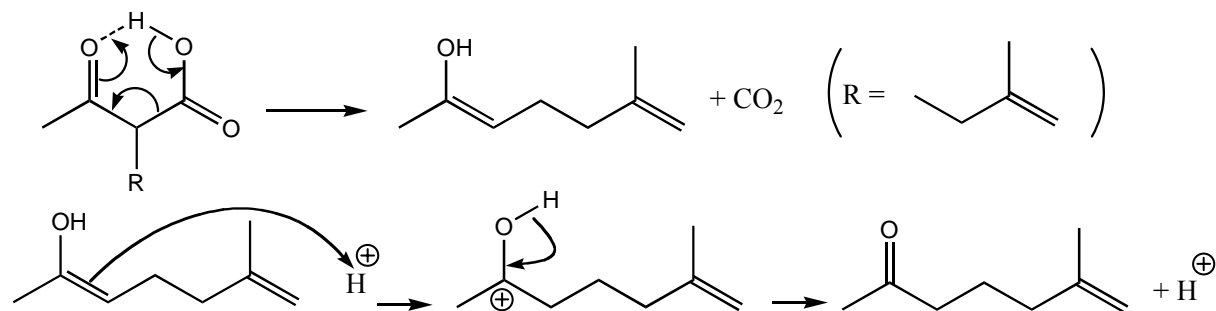


IV.4.a Il s'agit de la réaction de saponification des esters :



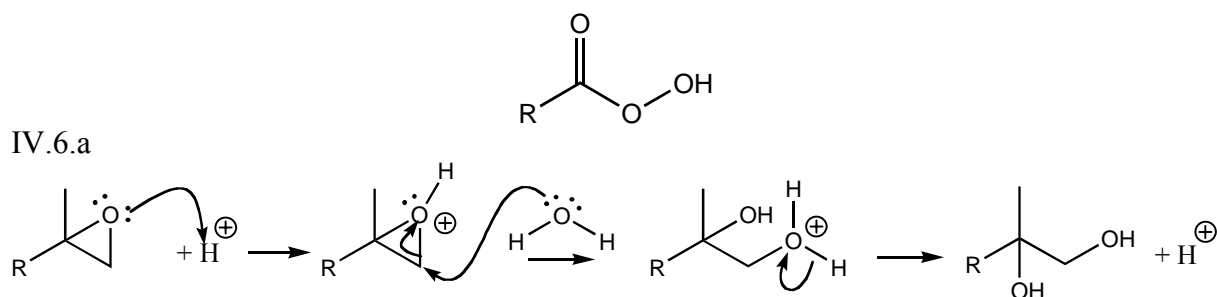
L'intérêt de la saponification, par rapport à l'hydrolyse acide, est d'être rendue quantitative par la dernière réaction acido-basique entre une base très forte, EtO<sup>-</sup> et un acide faible RCOOH.

IV.b Le dégagement de CO<sub>2</sub> est dû à la décarboxylation du diacide, assistée par une liaison hydrogène intramoléculaire. Ce mécanisme à six centres est concerté, il est suivi par une étape de tautomérisation reformant le groupe carbonyle :

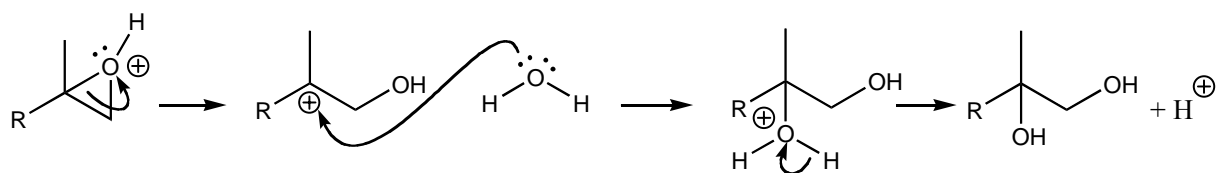


IV.5.a Le groupe fonctionnel créé est un groupe époxyde ou oxiranne.

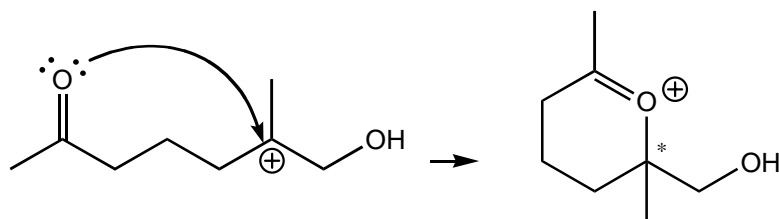
IV.5.b Le réactif utilisé traditionnellement pour réaliser une époxydation est un peroxyacide



Lorsque le carbocation formé est suffisamment stable, on peut envisager l'ouverture de l'époxyde avant l'attaque du nucléophile, donc un mécanisme de type SN<sub>1</sub> plutôt que SN<sub>2</sub>. On peut envisager ce cas ici, puisque le carbocation formé est tertiaire :



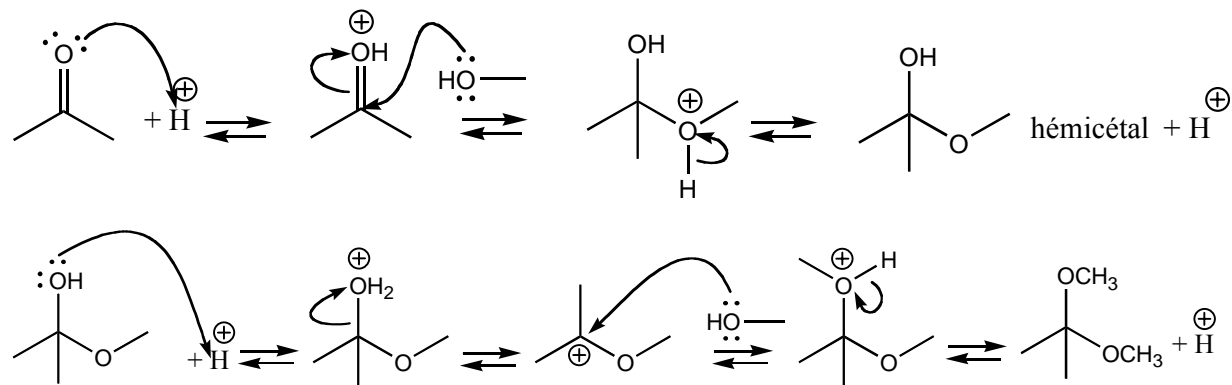
IV.6.b Le seul nucléophile disponible est le groupe carbonyle. La régiosélectivité de l'attaque peut s'interpréter par l'ouverture préalable de l'époxyde :



Le nucléophile ne peut attaquer que le carbone portant une lacune électronique si le mécanisme est de type SN<sub>1</sub>. L'attaque se ferait également sur ce carbone dans le cadre d'un mécanisme SN<sub>2</sub> puisque l'atome de carbone tertiaire est le plus électrophile et que, de surcroît, le cycle formé, à 6 atomes est plus favorable, thermodynamiquement ou cinétiquement, que le cycle à 7. On peut noter que la stéréochimie du carbone (\*) n'est pas

fixée, puisque même en cas de mécanisme concerté  $S_N2$ , l'attaque se fait sur un époxyde formé sous forme racémique dans la réaction IV.5.b.

IV.6.c On a d'abord addition d'une molécule de  $CH_3OH$  sur la propanone pour former un hémicétal puis substitution du groupe OH par  $OCH_3$  :



IV.6.d L'attaque du carbonyle sur l'époxyde crée un carbocation qui peut être attaqué de façon intramoléculaire par le groupe hydroxyle. On forme alors un cétal sous forme d'un couple d'énantiomères puisque le carbone portant  $CH_2OH$  est formé sous forme racémique :

