

AGREGATION INTERNE DE SCIENCES PHYSIQUES – SESSION 2009
COMPOSITION DE CHIMIE
Solution proposée par Mme Anne SZYMCZAK

PREMIERE PARTIE : accumulation des polluants dans les milieux naturels

I. Cas du mercure

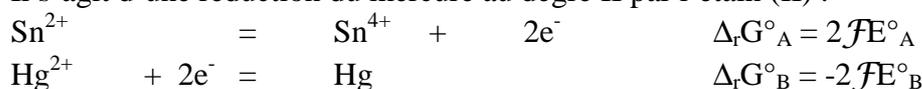
I.1. La masse volumique de l'eau de mer dépend essentiellement de la température, la pression et la salinité.

I.2. FBC = teneur (mg/kg) dans le poisson / teneur (mg/kg) dans l'eau
 donc teneur dans le poisson = $10^4 \times (0,03 \cdot 10^{-3} / 1,03) = 0,29$ mg/kg

I.3.1. Dernière colonne des métaux de transition : $s^2 d^{10}$
 Sixième période : $n=6$ donc $6s^2 5d^{10}$

I.3.2. La forte pression de vapeur saturante du mercure est ici mise en jeu.

I.3.3. Il s'agit d'une réduction du mercure au degré II par l'étain (II) :



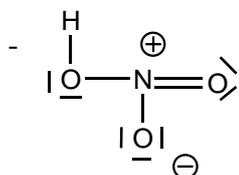
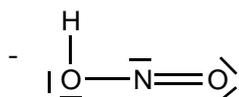
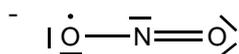
AN : $K^\circ = 2,15 \times 10^{23}$ c'est une réaction quantitative bien adaptée à un dosage



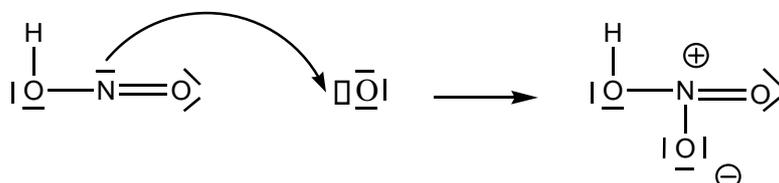
I.3.4.1.b. Questions à poser à l'étudiant :

- Déduire de cette formule de Lewis de NO une formule de Lewis de NO₂
- Proposer alors une formule de Lewis pour HNO₂.
- En déduire un schéma de Lewis pour HNO₃.

Réponses attendues :



I.3.4.1.c. On peut à cette occasion montrer qu'une liaison covalente ne se forme pas toujours par apport d'un électron par chaque partenaire (définition vue en secondaire et construction de NO, NO₂ et HNO₂) mais parfois par effet donneur-accepteur entre un atome possédant un doublet non liant et un atome possédant une orbitale vacante : cas du passage HNO₂ à HNO₃, avec illustration possible par un déplacement d'électrons :



I.3.4.2.a. Il est difficile d'adopter la même démarche pour construire pas à pas le schéma de Lewis de la molécule d'acide sulfurique : on doit partir de SO_2 car SO n'a pas de réalité, et faire apparaître l'hypervalence du soufre pour fixer dans une même étape les deux groupes OH. C'est donc une démarche moins « initiatique ».

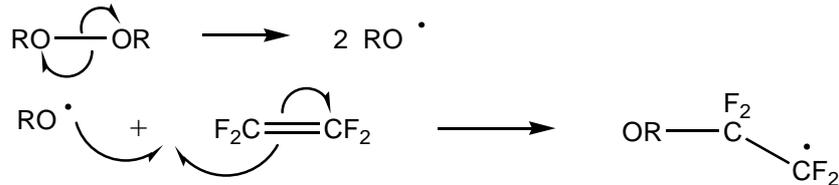
I.3.4.2.b. Il faut identifier le préfixe « thio- » pour montrer que le « thiosulfate » est un « sulfate soufré ». Faire écrire la structure de Lewis de l'ion sulfate pour la modifier en remplaçant un atome d'oxygène par un atome de soufre est une bonne démarche.

I.3.5.1. La polymérisation radicalaire d'une oléfine se fait par action d'un rayonnement UV adapté en présence d'une petite quantité d'initiateur de radicaux (peroxyde, AIBN...)

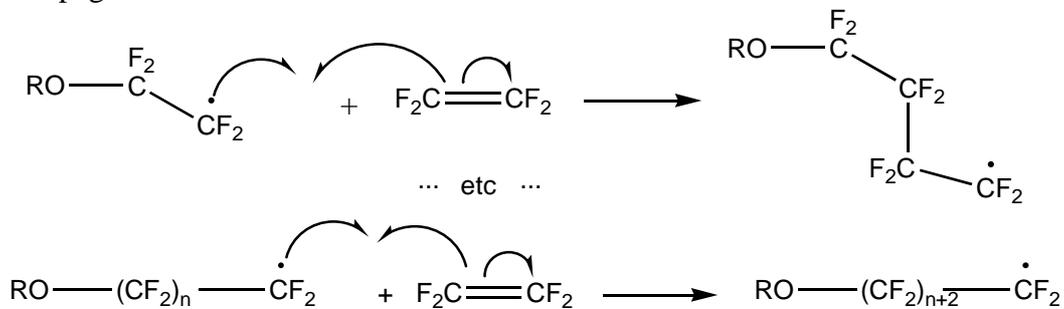
Le bilan peut s'écrire : $n \text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 = \text{---}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n\text{---}$

Le mécanisme se décompose en trois phases :

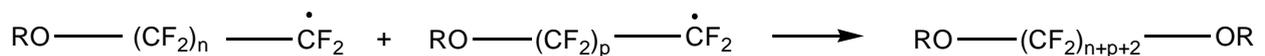
- Initiation :



- Propagation :



- Terminaison :

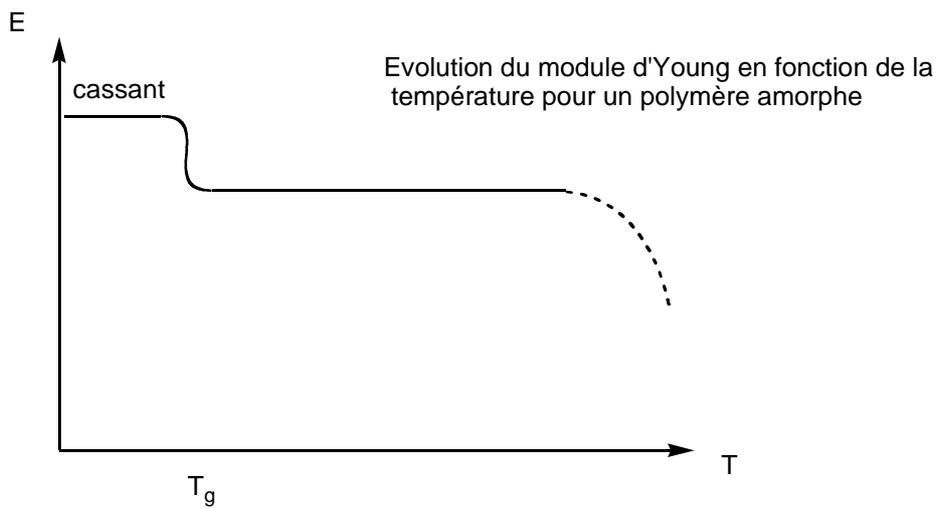
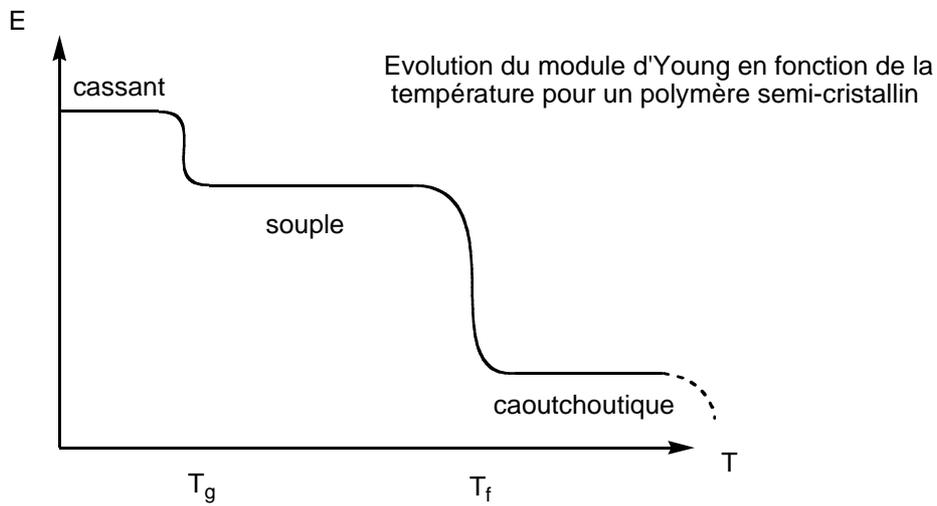


I.3.5.2.a. Une réaction de transfert peut être schématisée de la manière suivante (T est appelé agent de transfert) : $\text{PM}_n^* + \text{T} = \text{PM}_n + \text{T}^*$. Il s'agit de l'arrêt de la croissance de la chaîne par génération d'un nouveau centre actif permettant une autre croissance de chaîne.

I.3.5.2.b. Si des réactions de transferts se produisent, on obtient des chaînes plus courtes et (plus) ramifiées.

I.3.5.2.c. Si la chaîne est linéaire, c'est que l'on n'observe pas de réaction de transfert ; la liaison CF est trop forte pour être rompue.

I.3.5.2.d. Vraisemblablement, le PTFE est très cristallin puisque les chaînes sont parfaitement régulières. Qualitativement, on peut donner les courbes suivantes :



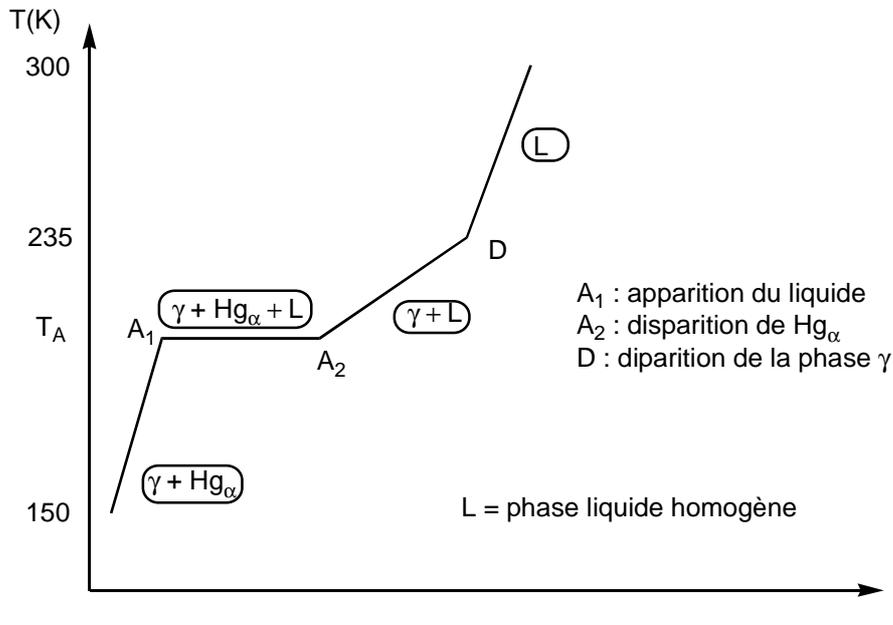
I.3.5.2.e. Lorsque T atteint et dépasse T_g , on observe une mobilité accrue des zones amorphes. Les chaînes sont en mouvement les unes par rapport aux autres car l'énergie thermique est suffisante pour rompre quelques liaisons de van der Waals.

Lorsqu'on dépasse T_f , on observe la fusion des zones cristallines : les chaînes sont alors en moindre interaction sur toute leur longueur et davantage de mouvements relatifs sont possibles par affaiblissement du taux de liaisons intermoléculaires.

1.4.1. Le point représentatif du mélange considéré, de coordonnées (15 ; 150) se trouve dans un domaine représentatif d'un état diphasé : mercure solide α et phase γ (solution solide à 20 % en masse de thallium). Par application du théorème des moments chimiques, on obtient :

$m(\text{Hg}_\alpha)/m_{\text{totale}} = (20-15)/20 = 0,25$ ce qui donne une masse de mercure $m(\text{Hg}_\alpha) = 2,5$ g et une masse de phase γ $m_\gamma = 7,5$ g

1.4.2. Courbe d'échauffement :

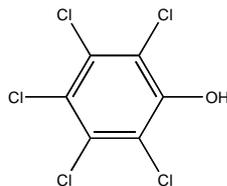


1.4.3. Les mélanges de composition égale à l'abscisse du point A sont des mélanges eutectiques : leur particularité est de fondre à température et composition constantes.

II. Cas des substances organiques

II.1. Plus le coefficient de partage est élevé, plus le composé est soluble dans l'alcool à chaîne longue ; c'est donc un composé à tendance hydrophobe, donc soluble dans les graisses, donc donnant un FBC élevé.

II.2.1. pentachlorophénol :



II.2.2. ArO^- est fortement stabilisé par les effets inductifs attracteurs des atomes de chlore, c'est donc une base plus forte que PhO^- .

II.2.3. $M(PCP) = 6 \times 12 + 5 \times 35,5 + 16 + 1 = 266,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre de moles initial en PCP : $n_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} / M(PCP) = 7,5 \times 10^{-8} \text{ mol}$

On écrit la conservation de la matière en PCP et le coefficient de partage :

$$n_0 = [PCP]_{\text{eau}} \times V_{\text{eau}} + [PCP]_{\text{ol}} \times V_{\text{ol}} \quad \text{et} \quad [PCP]_{\text{ol}} / [PCP]_{\text{eau}} = P_{OW}$$

On en déduit : $[PCP]_{\text{eau}} = n_0 / (V_{\text{eau}} + P_{OW} \times V_{\text{ol}})$

AN : $[PCP]_{\text{eau}} = 6,7 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

$[PCP]_{\text{ol}} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Le volume d'eau est très largement supérieur au volume d'octanol pour compenser la valeur élevée du coefficient de partage et avoir suffisamment de PCP dans l'eau pour la détection.

II.2.4.a. Décroissance du coefficient de partage autour de $pH = pK_a$ car la forme basique devient prédominante ; elle est plus soluble dans l'eau grâce à sa plus grande polarité et à son caractère ionique.

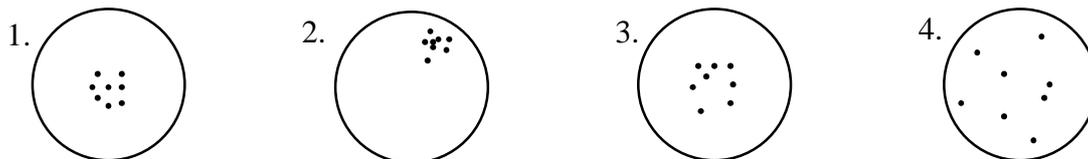
II.2.4.b. On peut penser à une nouvelle augmentation de la solubilité par un effet de complexation de la base conjuguée par les ions Na^+ dont la concentration augmente nettement dans cette zone de pH élevé.

II.2.5.a. On peut expliquer à cet élève les différentes phases :

- repos : pour une bonne décantation ;
- soude et anhydride acétique : réaliser la transformation du PCP en un ester analysable ;
- toluène : pour réaliser une extraction de l'ester, plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse ;

- CPV : méthode d'analyse dont on pourra montrer l'analogie avec la CCM déjà pratiquée, en indiquant que les résultats peuvent être quantitatifs alors que la CCM en lycée est toujours utilisée qualitativement.
- II.2.5.b. - Question 1 : quelles sont les réactions qui se produisent sous l'effet de la soude et de l'anhydride acétique ?
- Question 2 : Quel est le rôle du toluène ?
- Question 3 : Que faut-il connaître concernant ces opérations pour déterminer la concentration en PCP présente dans la phase aqueuse après centrifugation ?
- Question 4 : Pourquoi ne pas analyser directement la phase aqueuse ?
- II.2.5.c. - Réponse 1 : formation du phénolate, bon nucléophile, pour une addition-élimination sur l'anhydride.
- Réponse 2 : extraction de l'ester formé
- Réponse 3 : il faut connaître le rendement de l'estérification et l'efficacité de l'extraction de l'ester par le toluène.
- Réponse 4 : le PCP peut être présent sous plusieurs formes selon le pH et l'eau peut éventuellement être gênante (liaisons H notamment).
- II.2.6.a. Une méthode expérimentale est *précise (juste)* lorsque les mesures qu'elle permet de réaliser sont reproductibles et donnent toujours un résultat suffisamment proche de la moyenne obtenue. On évalue cette précision par l'écart-type calculé sur un ensemble de mesures.
- II.2.6.b. Une mesure est *exacte* si elle conduit à une valeur proche de la valeur attendue. On évalue cette exactitude en calculant l'écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur attendue.

II.2.6.c



DEUXIEME PARTIE : recyclage des piles usagées

I. Généralités

- I.1.a. Volta, au 19^{ème} siècle, a conçu la pile qui porte son nom : il s'agit d'un empilement de disques de zinc et cuivre et de disques de carton ou tissu mouillés.
- I.1.b. On peut donc concevoir la présence d'ions Zn^{2+} et de O_2 dissous ainsi que Zn et Cu. Il s'agit donc d'un fonctionnement par réduction de O_2 (le plus oxydant) sur le cuivre (qui joue un rôle d'électrode inerte) et oxydation de Zn (le plus réducteur). En terminale S, on se contente des systèmes basés sur les couples M^{n+}/M , donc l'analogie avec la pile Daniell peut être faite pour l'anode en Zn mais pas pour la cathode en cuivre.
- I.2.a. La pile Leclanché contient un électrolyte acide : chlorure d'ammonium NH_4Cl , et la cathode est constituée d'une lame de zinc alors que la pile alcaline contient un électrolyte basique et que le zinc y est sous forme de poudre dans l'enveloppe en acier.
- I.2.b. On minimise en milieu basique les risques d'autodécharge par oxydation de la carcasse en zinc par $H^+(aq)$ mais le zinc peut tout de même s'oxyder au contact de l'électrolyte aqueux et faire gonfler l'enveloppe de la pile par formation de solides à base de Zn(II), d'où le risque de fuite.

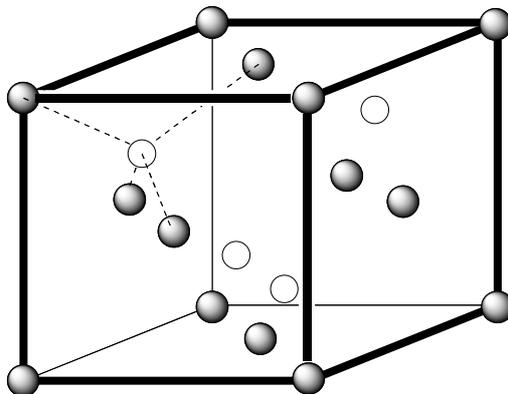
II. Quelques aspects d'un procédé de valorisation des piles usagées

- II.1.1.a. A B C D
 $Zn^{2+}(aq)$ $Zn(OH)_2(s)$ $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ $Zn(s)$
- II.1.1.b. Frontière (1) : couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ de potentiel standard E°_1 tel que $-0,85 = E^\circ_1 + 0,03 \cdot \log c/c^\circ$
AN : $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$
Frontière (3) : $Zn(OH)_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- = Zn(s) + 4 H_2O(l)$
La pente est donc de $-0,06 \cdot 4/2 = -0,12 \text{ V/unité pH}$
- II.1.2.a. En milieu très basique, l'ion tétrahydroxozincate (II) se forme et donc le zinc au degré (II) passe en solution. Il faut maintenir le pH à une valeur supérieure au pH d'apparition de l'hydroxyde de zinc (II) et inférieure au pH de disparition de ce solide.
- II.1.2.b. - en milieu acide, on dissout le précipité $Zn(OH)_2$ (passage du domaine B au domaine A) selon :
 $Zn(OH)_2(s) + 2H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$
- le pouvoir oxydant de l'eau augmente par diminution du pH : $E = -0,06 \cdot \text{pH}$ est une droite située hors du domaine D ; $Zn(s)$ et $H_2O(l)$ ont donc deux domaines disjoints sur le diagramme E-pH, ce qui montre qu'ils réagissent selon : $Zn(s) + 2 H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$ (passage de D vers A).
- II.2.1. La cémentation est l'action d'un réducteur provoquant la formation d'un dépôt solide (le ciment) contenant les espèces à éliminer à l'état métallique.
- II.2.2. On élimine Ni(II), Cu(II), Pb(II) et Cd(II) et conservant Zn(II) et Mn(II). On choisira donc Zn(s), qui est suffisamment réducteur et n'introduit pas de nouvelle espèce ; Mn(s) réduirait aussi Zn(II). On choisira le solide pulvérulent pour une plus grande vitesse de réaction (plus grande surface active).
- II.2.3. Le ciment est le dépôt résiduel ; il contient ici Ni, Cu, Pb et Cd solides.
- II.2.4. Toute mise en oeuvre d'une réaction de type $nM_1 + p M_2^{n+} \rightarrow pM_2 + n M_1^{p+}$ comme par exemple la décoloration d'une solution de cuivre (II) par addition de poudre de zinc ou la formation d'un arbre de Saturne en réduisant les ions plomb(II) par du zinc.

TROISIEME PARTIE : le carbure de silicium

I. Structure du carbure de silicium

- I.1. Les atomes de silicium occupent les positions d'un réseau CFC et les atomes de carbone occupent la moitié des positions des sites tétraédriques, ce qui donne :



- I.2. Chaque atome de cette structure est lié à quatre voisins de nature différente de la sienne : le carbone, dans un site tétraédrique est entouré de quatre atomes de silicium ; le silicium est entouré de huit sites tétraédriques, dont la moitié seulement sont occupés.
- I.3. La cohésion d'une telle structure est assurée par les liaisons covalentes qui lient les atomes.
- I.4. $a(\sqrt{3}/4) = r_{Si} + r_C$ puisqu'il y a contact sur un quart de diagonale de cube.
- I.5. La compacité C est le rapport du volume occupé par les atomes (V_{occ}) sur le volume de la maille (V_{maille}).
- $$V_{occ} = 4 \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r_{Si}^3 + 4 \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r_C^3$$
- $$V_{maille} = a^3 = [(4/\sqrt{3}) \cdot (r_{Si} + r_C)]^3$$
- Enfinement, après calcul, $C = 0,38$; c'est une structure non compacte.
- I.6. Masse volumique : $\rho = 4 \cdot M_{SiC} / \mathcal{N} a^3$ AN : $\rho = 3,05 \text{ g.cm}^{-3}$

II. Préparation du carbure de silicium

- II.1. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température.
- II.2. D'après la loi de Van't Hoff, puisque $\Delta_r H^\circ = 616 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$, K° est une fonction croissante de la température.
- II.3. $\Delta_r S^\circ = 349 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 616 \cdot 10^3 - 349 \cdot T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
- II.4.a. La température d'inversion T_i est la valeur de T pour laquelle $\Delta_r G^\circ$ s'annule.
- II.4.b. T_i est la limite entre la zone de température où la réaction est thermodynamiquement favorisée ($\Delta_r G^\circ < 0$) et la zone où elle est thermodynamiquement défavorisée ($\Delta_r G^\circ > 0$).
- II.4.c. Ici, $T_i = 1765 \text{ K}$; puisque $\Delta_r G^\circ$ est une fonction décroissante de T , la réaction est thermodynamiquement favorisée à des températures supérieures à T_i , zone où se trouve la valeur de température choisie dans le procédé indiqué.
- II.5. Par la règle de Gibbs, on obtient $v = 4 + 2 - 4 - 1 = 1$.
En maintenant T constante, une diminution de pression conduit donc à une rupture de l'équilibre dans le sens de production de gaz, c'est-à-dire dans le sens direct. A terme, on a donc consommation totale du réactif limitant (SiO_2) ; la transformation est alors totale.
- II.6. La surface spécifique est le rapport de la surface active sur la masse de catalyseur. Les réactions en catalyse hétérogène se déroulant à la surface du catalyseur, celle-ci doit être la plus grande possible pour présenter un grand nombre de sites actifs et permettre une augmentation notable de la vitesse de réaction.

Utilisations

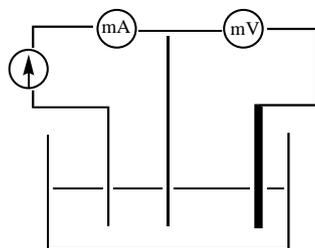
On peut penser à partir de ce schéma, à une activité mélangée de révision des notions connues et de recherche (encyclopédies, ouvrages de chimie industrielle, Internet) sur des réactions non connues. Il est important dans ce type d'activité de montrer que les connaissances acquises en première et terminale permettent de discuter de réactions utilisées dans l'industrie chimique et trouvant des applications dans la vie courante (monomères, carburants, dépollution, élaboration de composés organiques fonctionnalisés utilisés en chimie fine...)

- Rappeler les définitions des termes suivants :
 - o Hydrocarbure, hydrocarbure léger, alcane
 - o Isomérisation, oxydation
- Identifier après recherche les réactions suivantes (définition et/ou principe et bilan) :
 - o Hydrogénation et déshydrogénation
 - o Hydrodésulfuration et désulfuration ultime
- A partir des groupes fonctionnels oxydés connus (que l'on nommera), proposer des équations de réaction pour les réactions d'oxydation des hydrocarbures.
- Proposer un exemple d'isomérisation d'alcane (équation de réaction) et expliquer l'intérêt de ce type de transformation (penser à des utilisations courantes de produits directement issus de la chimie du pétrole).
- En s'appuyant sur le fonctionnement d'un pot catalytique automobile, expliquer le principe, les difficultés et la nécessité d'une telle catalyse.

QUATRIEME PARTIE : destruction de polluants organiques dissous dans l'eau par un procédé d'oxydation avancée (POA)

I. Production des radicaux HO• par le procédé électro-Fenton

I.1.1. Montage à trois électrodes :



aux. mesure réf

Le voltmètre permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail (par rapport à la référence) et l'ampèremètre permet de mesurer l'intensité du courant qui circule dans l'électrode de travail.

I.1.2. La contre-électrode autorise la circulation d'un courant, ce qu'on ne peut pas faire par l'électrode de référence, qui verrait sa composition évoluer par production d'une demi-équation redox en son sein.

I.1.3. On peut citer l'électrode au calomel saturée, l'électrode argent/chlorure d'argent, l'électrode au sulfate mercurieux.

Ex : $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{K}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}), \text{KCl(s)}$ $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \cdot \log(\text{K}_{\text{S}(\text{AgCl})}/\sqrt{\text{K}_{\text{S}(\text{KCl})}})$: le potentiel est constant car la concentration en ions Cl^- est fixée par la saturation en KCl , à T donnée.

I.2.1. $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log([\text{FeSO}_4^+]\beta_1/\beta_2[\text{FeSO}_4]) = E^\circ(\text{FeSO}_4^+/\text{FeSO}_4) + 0,06 \cdot \log([\text{FeSO}_4^+]/[\text{FeSO}_4])$ donc $E^\circ(\text{FeSO}_4^+/\text{FeSO}_4) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log(\beta_1/\beta_2)$

I.2.2. AN : $E^\circ = 0,68 \text{ V}$

I.2.3. La portion AB correspond à l'oxydation de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O(l)} = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$

I.2.4. La portion CE correspond à la réduction de FeSO_4^+ : $\text{FeSO}_4^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{FeSO}_4(\text{aq})$

I.2.5. Sur la portion EG, la réduction de FeSO_4^+ continue, avec celle du dioxygène dissous : on observe donc $\text{FeSO}_4^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{FeSO}_4(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

- I.3.1. Dans la portion FG, donc par exemple à 0,25 V, on observe donc les deux réactions données ci-dessous :
- génération du fer au degré +II selon : $\text{FeSO}_4^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{FeSO}_4(\text{aq})$
 - production de peroxyde d'hydrogène selon : $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
- I.3.2. La présence concomitante du peroxyde d'hydrogène et du fer (II) permet la réaction de Fenton ; en la combinant avec les deux réductions données ci-dessus, on obtient au final la réduction de O_2 en H_2O et $\text{HO}\bullet$: $\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HO}\bullet$
- I.3.3. Bilan global d'électrolyse :
- | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Anode : | $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ |
| Cathode : | $\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HO}\bullet$ |
| | $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = 4\text{HO}\bullet$ |
- I.3.4. La génération du réactif $\text{HO}\bullet$ se fait simplement avec l'eau et le dioxygène, sous l'effet d'un apport d'énergie électrique. C'est un procédé non polluant.

II. Etude de la dégradation d'un colorant par le procédé électro-Fenton

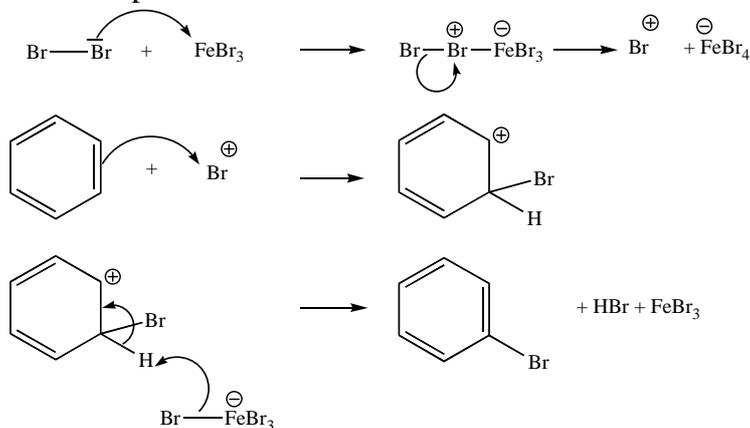
- II.1.1. On travaille à λ_{max} parce que la sensibilité de la mesure à une faible modification de concentration est alors la plus grande (coefficient d'extinction molaire maximal) et pour minimiser les écarts de détermination d'absorbance, car à cet endroit, $dA/d\lambda = 0$.
- II.1.2. On mesure l'absorbance A de la solution : $A = \log(I_0/I) = \sum_i (\epsilon_i \cdot l \cdot c_i)$ avec I (respectivement I_0) intensité en sortie (respectivement en entrée) de cuve, l la longueur traversée par le faisceau, ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante i et c_i sa concentration dans la solution étudiée. Ici, seul le NET absorbe à cette longueur d'onde donc $A = \epsilon \cdot l \cdot [\text{NET}]$
- II.1.3.a. - Etablissement d'une droite étalon $A = f(c)$ par mesure de A pour des solutions contenant seulement l'espèce absorbante à différentes concentrations.
 - Mesure de A pour la solution S_0 et report sur la droite afin de déterminer c_0 .
- II.1.3.b. c_0 est choisie de telle sorte que l'absorbance de cette solution soit inférieure à 2.
- II.1.3.c. c_0 doit être idéalement placée sur la droite étalon, donc *incluse* dans le domaine des concentrations choisies pour les solutions ayant servi à tracer la droite étalon.
- II.1.3.d. - solutions de NET de concentrations c_1 à c_5 connues (25 mL de chacune par binôme)
 - solution de NET de concentration c_0 inconnue pour les élèves (25 mL par binôme)
 - spectrophotomètre et cuves
 - pipettes Pasteur
 - 6 béchers de 25 mL
 - eau distillée
 - si on veut faire faire une dilution pour obtenir une des solutions de la gamme étalon ou si la solution d'étude est à diluer pour correspondre à la gamme étalon, on demandera en plus une ou des fioles jaugées de 20 ou 25 mL avec bouchon, une ou des pipettes jaugées de contenance adaptée, un bécher de 25 mL.
- II.2.1. L'apport de radicaux hydroxyde se fait continûment et régulièrement si le courant est constant grâce à l'électrolyse.
- II.2.2. $v = k_{\text{app}}[\text{NET}]^\alpha = -d[\text{NET}]/dt$
 Si $\alpha = 1$, alors $\ln[\text{NET}] - \ln[\text{NET}]_0 = -k_{\text{app}}t$. Le tracé de $\ln[\text{NET}]$ en fonction de t confirme cette hypothèse et on détermine $k_{\text{app}} = 0,86 \text{ min}^{-1}$.

CINQUIEME PARTIE : synthèse de composés d'intérêt pharmacologique

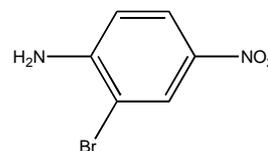
I. L'étape 1 : bromation d'un cycle aromatique

I.1. Les critères permettant d'attribuer le caractère aromatique à un composé sont le critère de Hückel (délocalisation totale sur un cycle plan de $4n + 2$ électrons) ou le déplacement chimique des protons du cycle (δ entre 7 et 8,5 ppm pour des H à l'extérieur du cycle et/ou négatif pour des H à l'intérieur du cycle).

I.2. L'action de dibrome en présence de FeBr_3 ou en présence de fer permet la bromation d'un cycle. Cette substitution électrophile suit le mécanisme ci-dessous :

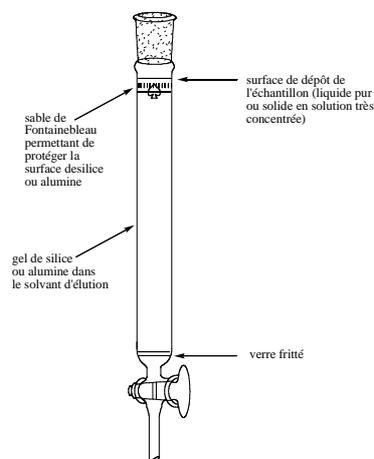


I.3. Le composé **1** présente un groupement nitro (inductif et mésomère attracteur) qui oriente donc une substitution électrophile aromatique en méta (position 2 ou 6 ici) et un groupe amino (inductif attracteur mais mésomère donneur) qui oriente donc la SE_{Ar} en ortho (position 2 ou 6 ici) ou para (position 4, déjà occupée), d'après les règles empiriques de Holleman. En conséquence, on observera une substitution majoritairement en position 2 ou 6, pour obtenir le composé **2a** de formule : L'orientation de la bromation sur la molécule de 5-bromoaniline serait moins sélective car les deux groupes en place ne favoriseraient pas la même position. Le rendement en composé **2b** serait donc bien moindre.



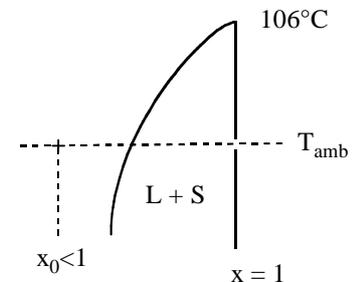
I.4. Il est nécessaire de sécher la phase organique car la solubilité de l'eau dans le THF n'est pas nulle ; les traitements du brut réactionnel laissent donc des traces d'eau. On utilise un solide hygroscopique de type (CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 anhydres) qui fixe l'eau et se dépose. Il suffit ensuite de filtrer pour récupérer une phase organique séchée.

I.5.a. Chromatographie sur colonne :
Après dépôt du mélange, on procède à l'élution, par gravité ou sous pression pour une chromatographie flash. On récupère en sortie différentes fractions selon la vitesse d'élution des constituants : plus la polarité est grande, plus la vitesse d'élution est faible (forte rétention sur le support solide).



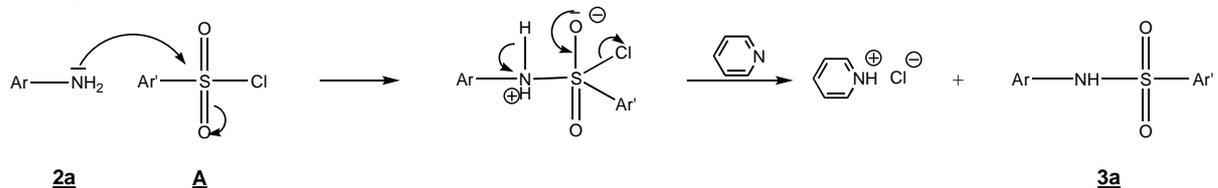
- I.5.b. On peut proposer un TP consistant à préparer d'une part un mélange des deux produits disponibles et d'autre part des éluants différents (x % de cyclohexane et 100-x % d'acétate d'éthyle, avec x variant de 0 à 100 par pas de 10 ou 20) puis à réaliser des CCM avec dépôt de P₁, P₂ et du mélange par élution dans les différents solvants préparés.
Scénario : les préparations des mélanges sont réparties sur les différents groupes de TP, ainsi que les CCM correspondantes, et l'exploitation se fait en travail collectif (commentaire des plaques obtenues et conclusion quant au meilleur éluant).
- I.6. Il s'agit d'un effet d'abaissement cryoscopique : un mélange impur présente souvent une température de fusion plus faible, comme l'indique la portion de diagramme binaire liquide-solide ci-dessous :

x_0 est la fraction molaire en composé 2b :
c'est un mélange liquide à température ambiante.
Après purification $x = 1$, il s'agit alors du solide à température ambiante.



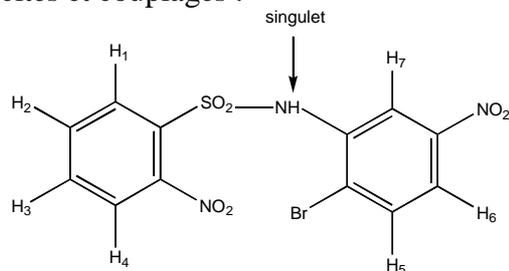
II. L'étape 2

- II.1. Il s'agit d'une addition-élimination :



- II.2. La pyridine permet de capturer l'acide formé afin d'éviter une diminution du pouvoir nucléophile de l'amine par protonation.
- II.3. Une recristallisation est une méthode de purification d'un produit solide. Elle est fondée sur la différence de solubilité du produit et des impuretés dans le solvant choisi. Par exemple, on choisira un solvant dans lequel les impuretés sont solubles à chaud comme à froid, alors que le produit n'y est soluble qu'à chaud. Ainsi, on dissout l'ensemble produit + impuretés à chaud et en laissant refroidir l'ensemble, on obtient la cristallisation du produit purifié, les impuretés restant en solution.
- II.4. $n_{3a} = 0,91 \times 15 = 13,65$ mmol
 $M_{3a} = 402$ g.mol⁻¹
Donc $m_{3a} = 5,49$ g

II.5. Prévision des multiplicités et couplages :



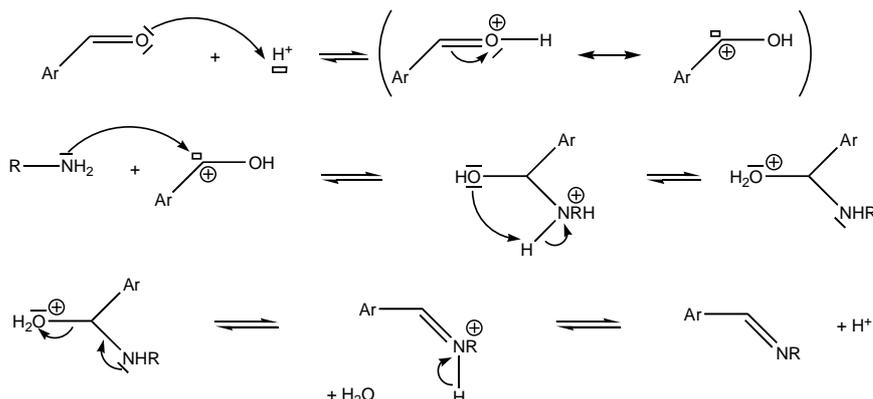
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
³ J(H ₂)		³ J(H ₁)=	³ J(H ₂)=	³ J(H ₃)	³ J(H ₆)	³ J(H ₅)	⁴ J(H ₆)
⁴ J(H ₃)		³ J(H ₃)	³ J(H ₄)	⁴ J(H ₂)		⁴ J(H ₇)	
		⁴ J(H ₄)	⁴ J(H ₁)				
dd		td	td	dd	d	dd	d

Affectation des signaux :

- H₇ : 8,64 ppm (doublet avec couplage en ⁴J)
 - H₅ : 7,70 ppm (doublet avec couplage en ³J)
 - H₆ : 7,91 ppm (on retrouve les couplages avec H₅ et H₇)
 - H₁ et H₄ : 7,98 et 8,08 ppm (les deux dd restants)
 - H₂ et H₃ : 7,75 et 7,82 ppm (les deux td restants)
- | si l'on considère l'effet -M de NO₂ le plus fort,
| alors H₂ et H₄ sont les plus déblindés

III. L'étape 6

III.1. Mécanisme d'action d'une amine primaire sur un dérivé carbonyle en milieu acide : formation d'une imine

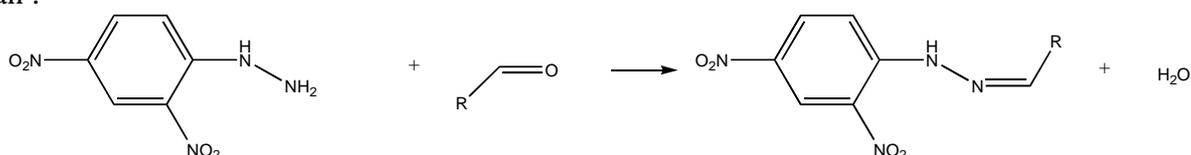


III.2. - Effet thermodynamique : il s'agit de déplacer l'équilibre thermodynamique dans le sens direct par un excès de réactif ; en TS, on peut proposer un exercice de comparaison de quotients et constante.

- Effet cinétique : on accroît la vitesse de réaction par excès de réactif (concentration plus grande)

III.3. Il s'agit du test à la 2,4-DNPH, de présence d'un groupe carbonyle, effectué par exemple lors de l'expérience de la lampe sans flamme.

Bilan :



III.4. Tétrahydruroborate (III) de sodium : NaBH₄

III.5. En présence de l'imine, il subsiste l'excès d'aldéhyde, qui peut réagir avec l'hydrure. De plus, la formation de l'imine se fait en milieu acide, incompatible avec l'hydrure.

III.6. Mécanisme simplifié : action nucléophile de l'ion hydrure issu de l'anion trihydrurocyanoborate (III), suivie d'une hydrolyse :

