

# Session de 1992

Durée: 4 heures

## ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

Coef.: 6

Toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques, dont la surface de base ne dépasse pas 21 cm de long et 15 cm de large, sont autorisées, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes. La page 6/12 est à rendre avec la copie.

### I - CHIMIE GENERALE ET MINERALE

#### I - Le fer en solution aqueuse

N.B. Pour les exercices I - 1 et I - 2 on admettra qu'il ne se forme pas d'hydroxydes et qu'à la température considérée

$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$  où R est la constante des gaz parfaits, T est la température exprimée en Kelvin. F représente 1 Faraday soit 96500 C

#### I - 1 Influence de la complexation sur le caractère oxydo - réducteur du système Fer (III)/Fer(II)

I - 1 - 1 Les ions Fer (III) et Fer (II) forment avec les ions éthylène diamine tétracétate  $Y^{4-}$  des complexes très stables notés respectivement  $FeY^-$  et  $FeY^{2-}$ ; on donne :

$Fe^{3+}/Fe^{2+}$   $E_1^0 = 0,77V$  potentiel normal d'oxydoréduction par rapport à l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.)



On pose:  $pY = -\log[Y^{4-}]$ ,  $[Y^{4-}]$  étant la concentration de l'éthylène diamine tétracétate libre en solution.

I - 1 - 1 - 1 Calculer le pY d'une solution renfermant simultanément des ions  $Fe^{3+}$  et  $FeY^-$  chacun à la concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans quel domaine de pY,  $Fe^{3+}$  prédomine-t-il ?

Même question pour  $FeY^-$  ?

I - 1 - 1 - 2 Calculer le pY d'une solution renfermant simultanément des ions  $Fe^{2+}$  et  $FeY^{2-}$  chacun à la concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans quel domaine de pY,  $Fe^{2+}$  prédomine-t-il ?

Même question pour  $FeY^{2-}$  ?

### I - 1 - 2 Diagramme potentiel - pY

On considérera que les espèces en solution, autres que  $Y^{4-}$  sont à la concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

I - 1 - 2 - 1 Écrire les demi - équations de réaction des couples rédox ci-dessous.

Exprimer le potentiel  $E_1, E_2, E_3$  de chaque couple rédox en fonction de pY.

On précisera le domaine de pY, pour lequel le couple considéré est prépondérant :

- couple (1)  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

- couple (2)  $FeY^-/Fe^{2+}$

- couple (3)  $FeY^-/FeY^{2-}$

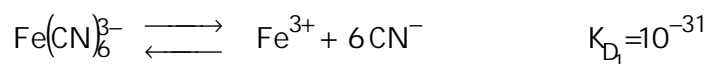
I - 1 - 2 - 2 Tracer le diagramme potentiel - pY correspondant, en utilisant la feuille de papier millimétré. (cf. annexe page 6/12) On indiquera sur le diagramme les domaines de prédominance des différentes espèces.

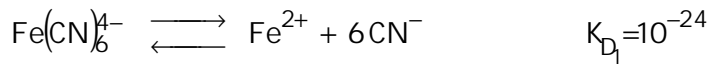
I - 1 - 2 - 3 Comment le caractère oxydo-réducteur du système  $Fe(III)/Fe(II)$  évolue-t-il en fonction de  $[Y^{4-}]$ ? Était-ce prévisible? Justifier.

## I - 2 Étude d'une pile de concentration

En présence d'ions cyanure, les ions Fer (III) et Fer (II) forment des complexes de formules respectives  $Fe(CN)_6^{3-}$  et  $Fe(CN)_6^{4-}$ .

On donne :





$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad E_1^0 = 0,77\text{V}$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \quad E_2^0 = 0,35\text{V}$$

potentiels normaux d'oxydo - réduction par rapport à l'E.N.H.

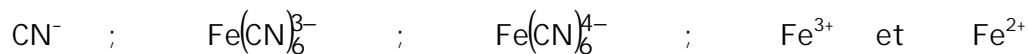
I - 2 - 1 Préciser le nom de chaque complexe selon les règles de l'I.U.P.A.C.

I - 2 - 2 On considère une solution  $S_1$  où coexistent des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , et des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à la concentration  $C_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

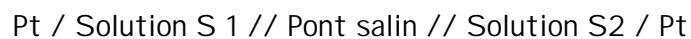
On ajoute progressivement  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution  $S_0$  d'ions cyanure à la concentration  $C_0 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $100 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$ .

On obtient une solution  $S_2$ .

Écrire, dans l'ordre où elles interviennent, les réactions qui se produisent. Sont-elles quantitatives ? Justifier qualitativement vos réponses. Calculer les concentrations dans la solution  $S_2$  des ions :



I - 2 - 3 On réalise la pile à 298 K, schématisée par la chaîne suivante :



Calculer les potentiels d'électrodes.

En déduire l'équation globale de fonctionnement ainsi que le signe des pôles de la pile.

Calculer la force électromotrice de la pile, ainsi que la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  correspondant à l'équation de fonctionnement.

## II - L'oxyde de fer (II) - (oxyde ferreux) - : FeO

### II - 1 Étude structurale

II - 1 - 1 Dans le cristal d'oxyde de fer (II) supposé parfait, les ions  $\text{O}^{2-}$  déterminent un réseau cubique à faces centrées, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupent le centre des cavités octaédriques déterminées par les ions  $\text{O}^{2-}$  (type NaCl).

II - 1 - 1 - 1 Faire un schéma en perspective de la maille cristalline de l'oxyde.

II - 1 - 1 - 2 Vérifier que cette structure est compatible avec la formule FeO.

II - 1 - 1 - 3 Définir et donner la valeur de l'indice de coordination de chaque type d'ion.

II - 1 - 2 En réalité, l'oxyde de fer (II) est un composé non stœchiométrique : le cristal présente un défaut de fer et peut être représenté par la formule  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ .

II - 1 - 2 - 1 Proposer une explication compatible avec le défaut de fer et la neutralité électrique dans le cristal réel.

II - 1 - 2 - 2 L'analyse gravimétrique a montré que dans l'oxyde de fer (II), le pourcentage massique en fer est de 76,27%. En déduire la valeur de x.

Par la suite on supposera que le cristal d'oxyde de fer (II) est parfait.

## II - 2 Propriétés chimiques

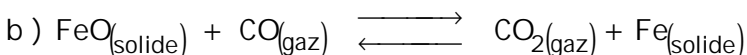
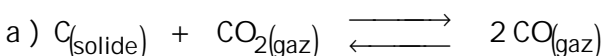
On met l'oxyde de fer(II) au contact d'une solution d'acide chlorhydrique.

Écrire et justifier la réaction se produisant.

## II - 3 Étude thermodynamique de la réduction de l'oxyde de fer (II)

Dans une enceinte de volume V, où l'on a fait initialement le vide, on introduit de l'oxyde de fer (II) en excès et du monoxyde de carbone.

À  $T = 1000 \text{ K}$  peuvent exister, simultanément les équilibres



II - 3 - 1 Établir l'expression littérale qui lie la variation d'enthalpie libre standard et la température, pour chacun des équilibres a) et b).

II - 3 - 2 Donner l'expression littérale des constantes d'équilibre pour a) et b), utilisant les pressions partielles. On les notera:  $K_p(\text{a})$  et  $K_p(\text{b})$ . Les calculer pour la température considérée. En déduire les pressions partielles à l'équilibre.

On donne :

|  | Variation d'enthalpie libre standard ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|--|---|
| (1) $\text{Fe}_{(\text{solide})} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons \text{FeO}_{(\text{solide})}$ | $\Delta G_{(1)} = - 266\,400 + 72,3 \cdot T$                              |
| (2) $\text{CO}(\text{gaz}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{gaz})$            | $\Delta G_{(2)} = - 283\,000 + 86,4 \cdot T$                              |
| (3) $\text{C}_{(\text{solide})} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{gaz})$         | $\Delta G_{(3)} = - 110\,500 - 89,4 \cdot T$                              |
| <u>La pression de référence vaut 1 bar</u>   | $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$            |

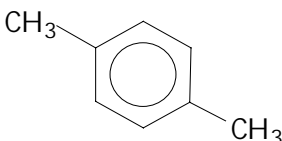
## II - CHIMIE ORGANIQUE

### I - Oxydations et réductions en chimie organique

1) Quel est le produit obtenu par oxydation de

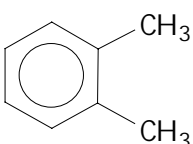
a)  $C_6H_5-CH_3$  (toluène)

par  $KMnO_4$  en milieu acide ?

b)  (paraxylène)

par  $KMnO_4$  en milieu acide ?

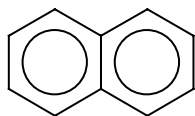
fage ?

c)  (orthoxylyène)

par  $KMnO_4$  en milieu acide, puis chauff-

présence

de



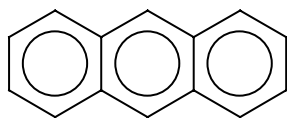
d)  $V_2O_5$  ?

(naphtalène)

par  $O_2$  en

en

milieu



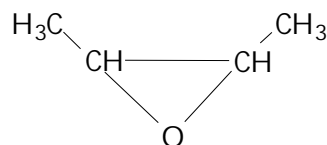
acétique ?

(anthracène)

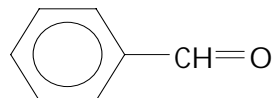
par  $CrO_3$

2) Quel est le produit obtenu par réduction de

a) (Z) 3,4-diméthylhex-3-ène par  $H_2$  sur catalyseur (Pt) ?

b)  par  $LiAlH_4$  ?

3) Quel est le produit obtenu par action des ions  $OH^-$  sur

a) 

b)  $CH_3-CH=O + 4 H-CH=O \longrightarrow A \xrightarrow{H_3O^+} B$

## II - problème

On traite du benzène, en présence de chlorure d'aluminium, par du chlorure d'éthanoyle ( $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{Cl}$ ).

Après cessation du dégagement gazeux, on verse le mélange dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On peut alors isoler un composé organique (A).

Le spectre RMN de (A) comporte seulement un singulet à  $\delta = 2,38$  ppm et un massif complexe aux environs de 7 ppm.

(A) dissous dans du benzène est chauffé à reflux en présence de magnésium fortement amalgamé au mercure. Le composé (B) obtenu est hydrolysé par  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ) et donne (C).

Le spectre IR de (C) possède une bande large à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  qui ne se modifie pas quand on dilue fortement (C) dans un solvant non polaire. Après chauffage à reflux de (C) dans une solution d'acide sulfurique à 20%, une hydrodistillation permet d'obtenir (D).

(D) en présence de 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) donne un précipité orange, d'autre part quand on traite (D) par une solution d'iode en milieu basique il apparaît un solide jaune.

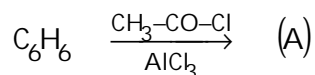
En utilisant un extracteur de Soxhlet dans lequel on a placé de la baryte ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) on soumet (D) à l'action des ions  $\text{OH}^-$  ce qui entraîne sa transformation en (E).

Le chauffage de (E) dans une solution d'acide sulfurique dilué conduit à (F).

(F) subit une réaction d'addition avec l'hydrazine ( $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ ) puis par chauffage le composé d'addition (G) obtenu se transforme en une hydrazone cyclique (H).

## QUESTIONS

II - 1 En précisant le rôle de  $\text{AlCl}_3$ , écrire le mécanisme de la réaction :



Quel est le nom usuel de (A) ? Quelle est cette réaction ?

II - 2 Quelles différences aurait-on observé sur le spectre RMN de (A) si l'on avait utilisé du toluène à la place de benzène ?

II - 3 Écrire le mécanisme de la réaction d'oxydo - réduction de (A) par le magnésium fortement amalgamé au mercure qui permet d'obtenir (B)

II - 4 En utilisant la représentation de votre choix, représenter les stéréoisomères de (C) en précisant la configuration absolue de chaque carbone asymétrique. Préciser les

relations d'énantiomérisie ou de diastéréoisomérisie qui existent entre ces stéréoisomères.

II - 5 Écrire le mécanisme détaillé qui explique la transformation, en milieu acide, de (C) en (D).

II - 6 Quel est le produit obtenu par action de la 2,4 dinitrophénylhydrazine sur (D)? Écrire sa formule.

II - 7 Écrire la réaction résultant de l'action de l'eau iodée en milieu alcalin ( $\text{OH}^-$ ) sur (D). Quel est le solide jaune obtenu ? Quel est le nom de cette réaction ? Quel est son intérêt ?

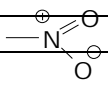
II - 8 Écrire le mécanisme de la réaction  $(\text{D}) \xrightarrow[\text{HO}^-]{} (\text{E})$ . Comment s'appelle cette réaction ? Pourquoi ne met-on pas la baryte directement en contact avec (D) et (E) ?

II - 9 Comment s'appelle la réaction de déshydratation de (E) en milieu acide ? Représenter le produit (F) majoritaire.

II -10 Écrire la suite des réactions :  $(\text{F}) \xrightarrow[\text{addition}]{\text{NH}_2\text{-NH}_2} (\text{G}) \xrightarrow[\text{cyclisation}]{\Delta} (\text{H})$

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE : FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE ET DES VIBRATIONS DE DÉFORMATION

| Liaison + environnement  | Nature                   | Nbre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Intensité (1) |
|--|--------------------------|---------------------------------|---------------|
| C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -H   | Valence                  | 2810 - 3000                     | F             |
| C <sub>sp<sup>3</sup></sub> -H (CH <sub>3</sub> )  | Déformation              | 1365 - 1385                     | F             |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H   | Valence                  | 3000 - 3100                     | m             |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H   | Déformation              | 790 - 990                       | F             |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique)  | Valence                  | 3030 - 3080                     | m             |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique) monosubstitué  | Déformation hors du plan | 690 - 770<br>730 - 770          | F<br>F        |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique) o-disubstitué  | Déformation hors du plan | 735 - 770                       | F             |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique) m-disubstitué  | Déformation hors du plan | 680 - 725<br>750- 810           | m<br>F        |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique) p-disubstitué  | Déformation hors du plan | 800 - 860                       | F             |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique) 1,2,3-trisubstitué   | Déformation hors du plan | 685 - 720<br>770- 800           | m<br>F        |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique) 1,2,4-trisubstitué   | Déformation hors du plan | 800 - 860<br>860 - 900          | F<br>m        |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aromatique) 1,3,5-trisubstitué   | Déformation hors du plan | 675 - 730<br>810 - 865          | F<br>F        |
| C <sub>sp<sup>2</sup></sub> -H (aldéhyde)  | Valence                  | 2700 - 2900                     | m             |
| C <sub>sp</sub> -H   | Valence                  | 3300 - 3310                     | m             |
| O - H libres   | Valence                  | 3580 - 3670                     | F             |
| O - H (alcool avec liaison H)  | Valence                  | 3200 - 3400                     | F             |
| O - H (acide carboxylique)   | Valence                  | 2500 - 3200                     | F             |
| N - H (amines + imines)  | Valence                  | 3100 - 3500                     | m             |
| N - H (amides)   | Valence                  | 3100 - 3500                     | F             |
| C - C  | Valence                  | 1000 - 1250                     | F             |
| C = C  | Valence                  | 1625 - 1680                     | m             |
| C ≡ C  | Valence                  | 2100 - 2250                     | F             |
| C = C (aromatique)   | Valence                  | 1600 - 1450 (3 à 4 bandes)      | m             |
| Si le cycle est conjugué ces deux bandes subissent un effet bathochrome (- 20 à - 40 cm <sup>-1</sup> ) et elles deviennent F. |                          |                                 |               |
| C - O  | Valence                  | 1050 -1450                      | F             |
| C = O Aldéhydes + cétones  | Valence                  | 1650 -1730                      | F             |
| C = O acides   | Valence                  | 1680 -1710                      | F             |
| C = O esters   | Valence                  | 1700 -1740                      | F             |
| C = O anhydrides   | Valence (2 bandes)       | 1780 - 1840                     | F             |
| C = O amides   | Valence                  | 1650- 1700                      | F             |
| C - N  | Valence                  | 1000 - 1400                     | v             |

|   |         |                           |          |
|---|---------|---------------------------|----------|
| C = N   | Valence | 1600 - 1680               | F        |
| C $\equiv$ N  | Valence | 2120 - 2260               | f à m    |
| C - F   | Valence | 1000 - 1400               | F        |
| C - Cl  | Valence | 700- 800                  | F        |
| C - Br  | Valence | 600 - 750                 | F        |
| C - I   | Valence | 500 - 600                 | F        |
|  | Valence | 1510- 1580<br>1325 - 1365 | TF<br>TF |

