

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.

Chimie Générale et Inorganique

Quatre parties indépendantes à traiter obligatoirement.

Les données nécessaires sont indiquées en page 417.

I - Obtention du nickel de Sabatier



I - 1 Dissociation thermique du carbonate de nickel.

- Calculer la variation d'enthalpie de réaction à 298 K.
- Quelle est l'influence d'une augmentation de la température ?
- Quelle est l'influence d'une augmentation de pression ?
- Calculer la variation d'enthalpie libre standard de réaction à 298 K.
- Indiquer le sens d'évolution spontanée de la réaction à 298 K.
- Calculer la température d'inversion.

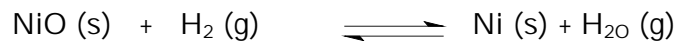
I - 2 Construction simplifiée du diagramme d'Ellingham.

- Soit $\Delta_r G_1^0(T)$ la variation d'enthalpie standard de formation de l'oxyde de nickel pour la réaction de référence faisant intervenir une mole de dioxygène.
- Soit $\Delta_r G_2^0(T)$ la variation d'enthalpie standard de formation de la vapeur d'eau pour la réaction de référence faisant intervenir une mole de

dioxygène. On appliquera l'hypothèse d'Ellingham ($\Delta_r H^0(T)$) et $\Delta_r S^0$ varient peu en fonction de T).

- Donner les expressions de $\Delta_r G_1^0(T)$ sur l'intervalle [250 K, 1900 K].
- Donner les expressions de $\Delta_r G_2^0(T)$.
- Tracer le graphe correspondant en utilisant comme échelles :
en abscisses 1 cm \rightarrow 125 K
en ordonnées 1 cm \rightarrow 50 kJ.mol⁻¹
- Que peut-on conclure ?

I - 3 Réduction de l'oxyde par l'hydrogène.



A 573 K, la constante d'équilibre vaut $K_p = 529$. Déterminer la valeur des pressions partielles en dihydrogène et en vapeur d'eau à l'équilibre à 573 K, la pression totale étant 1,5 bar.

II - Récupération du nickel présent dans un déchet par précipitation sélective du sulfure de nickel

Toutes les solutions sont prises à 25 °C.

II - 1 Le sulfure d'hydrogène est un diacide.

- Tracer le diagramme de prédominance des espèces, sur un axe de pH.
- Calculer le pH d'une solution de sulfure d'hydrogène de concentration $5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- Établir la relation liant la concentration en ions sulfure à la concentration en ions H₃O⁺ et à la concentration en H₂S dans une solution aqueuse.

II - 2 Un échantillon de 3 g de déchets métalliques contenant 5 % de nickel et 15 % de fer (% en masse) est mis à réagir avec un acide fort qui fait passer ces éléments en solution à l'état d'ions Ni²⁺ et Fe²⁺. Le volume de la solution est ajusté à 250 mL avec de l'eau déminéralisée. Soit S la solution obtenue :

- Calculer la concentration en Ni²⁺ et Fe²⁺ de la solution S.
- Quel sulfure doit précipiter le premier ?
- On fait barboter du sulfure de dihydrogène dans cette solution (sans changement de volume) de telle sorte que la concentration de la solution en H₂S soit $5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Quel doit être le pH de la solution lorsque FeS commence à précipiter ?
- Pour quelle valeur du pH peut-on observer la précipitation de 99,9 % de l'élément nickel ?
- Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour éviter de précipiter l'élément fer tout en précipitant 99,9 % de l'élément nickel ?

III - Diagramme potentiel - pH du nickel

On limite le diagramme aux espèces suivantes

DONNÉES

kJ.mol^{-1}	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ.mol^{-1})	S_{298}^0 ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	ΔH_{fus}^0	ΔH_{vap}^0
NiO (s)	- 239,7	38,0	17,6	44
CO ₂ (g)	- 393,5	213,6		
NiCO ₃ (s)	-680,0	118,0		
Ni (s)		29,9		
H ₂ (g)		130,6		
H ₂ O (l)	- 285,2	69,9		
O ₂ (g)		205,0		

Température de fusion :

Ni 1453 K

NiO 1990 K

Potentiels standards d'oxydoréduction :

Ni²⁺/Ni - 0,25 V

NiO₂/Ni²⁺ + 1,59 V

Constantes d'acidité pKa :

H₂S/HS⁻ 7,00

HS⁻/S²⁻ 12,90

Constantes de solubilité pKs :

NiS 25,0

FeS 18,4

Ni(OH)₂ 16,0

Masses molaires en g. mol⁻¹ :

Fe 56,0

Ni 58,7

Constante des gaz parfaits :

R = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

$$\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \ln x \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

CHIMIE ORGANIQUE

I - Le méthanol et les carburants

1. Le méthanol a été envisagé comme carburant de substitution de l'essence. Cependant, l'enthalpie de vaporisation du méthanol est élevée, ce qui nécessiterait un préchauffage du carburant. Comment justifier, sur le plan structural, cette importante enthalpie de vaporisation du méthanol ?

2. Le méthanol permet également de fabriquer un additif intéressant des carburants, le méthoxytertiobutane $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ qui a aussi été appelé méthyltertiobutyléther (MTBE) par les anglo-saxons.

On se propose de préparer au laboratoire le MTBE à partir d'une synthèse de Williamson (action d'un alcoolate alcalin sur un halogénure d'alkyle). Les produits de départ sont le méthanol et le 2-méthylpropan-2-ol.

2.1. Comment préparer un alcoolate ?

2.2. Proposer le meilleur réactif permettant d'obtenir le 2-chloro-2-méthylpropane et le monochlorométhane à partir des deux alcools précédents.

2.3. Pour préparer le MTBE nous envisageons deux possibilités en faisant réagir:

- soit le méthanolate de sodium sur le 2-chloro-2-méthylpropane
- soit le 2-méthylpropanolate de sodium sur le monochlorométhane

Quel(les) est(sont) la(les) réaction(s) possible(s) dans chaque cas ? Donner le mécanisme de ces réactions. En déduire le choix des réactifs qui permet de fabriquer le MTBE avec le meilleur rendement.

II - Le butane-1,4-diol est un produit industriel intéressant

1. Traité vers 110°C par de l'acide sulfurique, le butane-1,4-diol donne le THF (tétrahydrofurane). Une déshydratation plus poussée conduit à un composé (A) de formule brute C_4H_6 .

1.1. Tétrahydrofurane.

1.1.1. Donner la formule développée du THF.

1.1.2. Quel est le mécanisme de la formation du THF à partir du butane-1,4-diol ?

1.1.3. Expliquer pourquoi le THF est très utilisé dans la synthèse des organomagnésiens.

1.2 Composé (A) de formule brute C_4H_6 .

1.2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction donnant A.

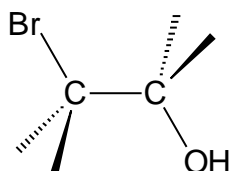
1.2.2. (A) peut se polymériser facilement en présence de peroxyde de benzoyle. De quel type de mécanisme s'agit-il ?

III - Problème

1. On considère le 3-bromobutan-2-ol.

1.1. Combien ce composé présente-t-il de carbones asymétriques ? Quel est le nombre de stéréoisomères possibles ? Classer ces stéréoisomères selon leur relation d'isomérisation.

1.2 En ajoutant les atomes manquants dessiner en représentation perspective simple, selon le schéma imposé ci-dessous, le diastéréoisomère où les deux carbones ont la configuration R



Ce schéma sera obligatoirement utilisé dans la suite du problème pour toute représentation de la stéréochimie des molécules.

1.3. Cette bromhydrine peut être obtenue à partir d'un alcène. Lequel ? Préciser sa configuration.

2. Le (2R, 3R) 3-bromobutan-2-ol traité par HBr donne le mélange équimoléculaire de (2R, 3R) 2,3-dibromobutane et de (2S, 3S) 2,3-dibromobutane.

2.1. Comment appelle-t-on un tel mélange ? Est-il optiquement actif ?

2.2. Expliquer ce résultat et proposer un mécanisme.

3. Afin de protéger la fonction alcool du (2R, 3R) 3-bromobutan-2-ol, on le traite par le chlorure de tosyloxy $CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$ (noté TsCl), qui se comporte, vis-à-vis des alcools, de façon analogue à un chlorure d'acyle.

3.1. Écrire l'équation de la réaction en précisant la formule développée du produit organique obtenu qu'on désignera par A.

3.2. On opère en présence d'une amine tertiaire. Pourquoi ?

4. On fait réagir A sur du benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Le produit de la réaction se révèle être constitué de deux diastéréoisomères en quantités égales.

4.1. Écrire l'équation-bilan décrivant la réaction effectuée.

4.2. De quel type de réaction s'agit-il ? Préciser son mécanisme.

4.3. Représenter les deux diastéréoisomères obtenus et indiquer leurs configurations.

4.4. Pourquoi la protection de la fonction alcool s'est-elle avérée nécessaire ?