



Mercredi 22 avril 2008

DS n°7

Concours Blanc

Durée : 4 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 8 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la **qualité de la rédaction, de l'orthographe et des justifications.**
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Partie 1 [32% des points] :

Synthèse de l'oxéladine

D'après l'énoncé du concours 2003 des ENV

L'oxéladine est un antitussif. On en propose ici une préparation

Synthèse du produit K.

Le 1-chloro-1-phénylpropane est mis à réagir avec du magnésium dans de l'éthoxyéthane anhydre pour donner A. Par action de A sur l'éthanenitrile, on obtient B qui est hydrolysé en milieu acide pour fournir C. C donne un précipité orange avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine ce qui signifie qu'il comporte une fonction carbonyle. L'action du tétrahydruoborate de sodium (NaBH_4) sur C en milieu éthanol-eau permet d'obtenir D. Par action de l'acide sulfurique chaud sur D, on obtient majoritairement E. Mis en présence d'eau en milieu acide, E fournit majoritairement F. Le chlorure de thionyle (SOCl_2), par action sur F, permet d'obtenir G qui, mis à réagir avec le magnésium en milieu éthoxyéthane anhydre, donne H. H, mis en présence de dioxyde de carbone solide en excès, fournit I. I, par hydrolyse acide, donne J. J, mis à réagir avec le pentachlorure de phosphore (PCl_5), donne K. (On précise que PCl_5 a exactement la même réactivité vis-à-vis du groupe $-\text{OH}$ d'un acide carboxylique et vis-à-vis du groupe $-\text{OH}$ d'un alcool.)

- 1- Trouver les formules topologiques de tous les composés représentés par des lettres.
- 2- Pourquoi, lors de la préparation de A ou de H est-il nécessaire d'être en milieu rigoureusement anhydre ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui pourrait se produire si le milieu n'était pas rigoureusement anhydre.
- 3- Donner le mécanisme de formation de B.
- 4- Quel type de réaction se produit-il de C à D ?
- 5- Donner la formule topologique du régioisomère minoritaire qui peut se former en même temps que E. Justifier simplement le fait que E soit majoritaire.



- 6- Donner le mécanisme de formation de F. Justifier le fait qu'il soit le composé majoritaire.
- 7- Donner l'équation-bilan de formation de G.
- 8- Ecrire le mécanisme de formation de I.
- 9- Quel est le nom de la fonction de K ?

Synthèse du produit P et de l'oxéladine.

L'éthène, par action de l'acide hypochloreux (ClOH), donne L. (Le mécanisme d'action de ClOH est identique à celui de l'addition d'un dihalogène sur un alcène : formation d'un pont halonium puis ouverture du pont en anti par le « partenaire ».) Mis en présence d'un excès de diéthylamine, L donne M de formule brute $C_6H_{15}NO$. M est mis à réagir en milieu aprotique sur du sodium pour fournir N et un dégagement de dihydrogène. Par action de N sur l'époxyéthane (ou oxirane), on obtient O puis P après hydrolyse acide. P comporte en I.R. une bande forte et large vers 3200 cm^{-1} .

La réaction entre P et K en présence de pyridine fournit l'oxéladine R. R comporte en I.R. une bande forte vers 1730 cm^{-1} .

- 10- Donner les formules semi-développées (ou topologiques) des composés représentés par des lettres.
- 11- Qui est le nucléophile « partenaire » ouvrant le pont bromonium lors de la formation de L ?
- 12- Donner l'équation-bilan de formation de N.
- 13- Identifier le site nucléophile et le site électrophile dans la réaction de N sur l'époxyéthane et en déduire le mécanisme de cette réaction.
- 14- La réaction entre P et K est une version totale et non équilibrée de la réaction que l'on pourrait faire entre P et J. Equilibrer le bilan de la réaction entre P et K. Quel est le rôle de la pyridine lors de la formation de R ?
- 15- Interpréter les données I.R. (Une table vous est fournie.)

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool ou phénol libre	Valence	3580-3670	F
O-H alcool ou phénol lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine primaire: 2 bandes	Valence	3100-3500	m
secondaire: 1 bande			
imine			
N-H amide -NH ₂ 2 bandes	Valence	3100-3500	F
-NHR 1 bande			
C-H digonal (sp)	Valence	3300-3310	m ou f
C-H trigonal (sp ²)	Valence	3000-3100	m
C-H aromatique	Valence	3030-3080	m
C-H tétragonal (sp ³)	Valence	2800-3000	F
C-H aldéhyde	Valence	2750-2900	m; 2 bandes
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O Chlorure d'acide	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable; 2, 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580	F ; 2 bandes
		1325-1365	
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C-H tétragonal (sp ³)	Déformation	1415-1470	F
C-H tétragonal (CH ₃)	Déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
S=O sulfones	Valence	1300-1350	F; 2 bandes
		1120-1160	
P=O	Valence	1250-1310	F
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C-H de -HC=CH- (E)	Déformation	950-1000	F
(Z)	Déformation	650-770	m
C-H trigonal (sp ²)	Déformation	790-960	F
C-H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C-H aromatique			
o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C-H aromatique trisubstitué			
1,2,3	Déformation	770-800	F et m ; 2 bandes
1,2,4		685-720	
1,3,5	Déformation	860-900	F et m ; 2 bandes
		800-860	
	Déformation	810-865 et 675-730	F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F

F:fort; m:moyen; f: faible

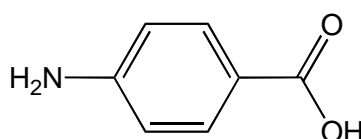
Tous les nombres d'onde sont abaissés de 20 à 30 cm⁻¹ par conjugaison.

Partie 2 [11% des points] :

Titration acidobasique d'une solution de PABA

D'après l'énoncé du concours ENSTIM 2007 – épreuve spécifique PC

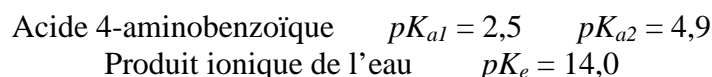
L'acide 4-aminobenzoïque est un acide aminé ; il contient un groupe aux propriétés acides et un groupe aux propriétés basiques.



On réalise le titrage de $V_A = 100$ mL d'une solution d'acide 4-aminobenzoïque de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Le dosage est suivi par pH-métrie. On observe un saut de pH à $V_{BE} = 10,3$ mL. Une réflexion sur les phénomènes est demandée en évitant toute dérive calculatoire.

1. Indiquer les électrodes nécessaires à la réalisation un titrage pH-métrique, en précisant le rôle de chacune.
2. Donner la formule de l'entité obtenue par la réaction acido-basique intramoléculaire entre les deux groupes à propriétés acido-basiques lors de la mise en solution.
3. Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH ; préciser les formules semi développées de chaque espèce dans son domaine de prédominance.
4. Écrire l'équation de la réaction associée à la réaction de la solution d'acide 4-aminobenzoïque avec la solution d'hydroxyde de sodium. Calculer la valeur de la constante d'équilibre correspondante.
5. Quelle est la concentration de la solution d'acide 4-aminobenzoïque ?
6. Quelle est la valeur approchée du pH de la solution à la demi-équivalence ? Justifier.

Données à 298K :



Partie 3 [11% des points] :

**Etude de la cinétique
 de la réaction d'hydrolyse du saccharose**

D'après l'énoncé du concours ENSTIM 2008 – épreuve spécifique PC

Le saccharose est constitué d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose reliées entre elles. Dans l'eau et en présence d'acide, la liaison se rompt. L'équation de la réaction est schématisée ci-après :



Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont notés $[\alpha]_G$, $[\alpha]_F$ et $[\alpha]_S$, respectivement pour le glucose, le fructose et le saccharose, d'unités $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$.

Le volume de la solution est constant.

1. Rappeler la loi de Biot. Les concentrations C_i sont données en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, la longueur de la cuve en dm et l'angle α en degré.
2. Établir l'expression du pouvoir rotatoire total de la solution de saccharose noté α en fonction des pouvoirs rotatoires spécifiques des espèces mises en jeu dans cette réaction, de leurs concentrations et de la longueur de la cuve notée ℓ .
3. On suppose que la réaction admet un ordre 1 par rapport au saccharose. On appelle x l'avancement volumique de la réaction exprimé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c_o la concentration initiale en saccharose exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et k la constante de vitesse. Établir une équation différentielle en x .
4. On appelle M_S la masse molaire du saccharose et M_{FG} la masse molaire du fructose ou du glucose (elles sont égales). Donner les relations entre les concentrations c_i exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et les C_i en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
5. On appelle : α_o le pouvoir rotatoire initial de la solution, α_t , sa valeur à l'instant t et α_∞ , au bout d'un temps infini en considérant la réaction comme totale.

Monter que la résolution de l'équation différentielle précédente permet d'obtenir la

relation suivante :
$$\ln \frac{\alpha_\infty - \alpha_o}{\alpha_\infty - \alpha} = kt$$

Partie 4 [46% des points] :**Titrages d'ions métalliques par l'EDTA**

L'EDTA, acide « éthylène diamine tétraacétique » et noté H_4Y , a pour formule : $(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$.

C'est un tétraacide pour lequel $pK_{A1} = 2$, $pK_{A2} = 2,7$, $pK_{A3} = 6,2$ et $pK_{A4} = 10,3$.

Sa forme la plus basique, Y^{4-} , est un ligand hexadentate, formant avec les ions de nombreux éléments métalliques des complexes très stables. On se propose d'étudier différents titrages d'ions métalliques par complexation en recherchant notamment des conditions expérimentales satisfaisantes pour la réalisation de ces titrages. La solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique, Na_2H_2Y (l'espèce titrante est donc H_2Y^{2-}).

1. Titrage des ions Ni^{2+} par spectrophotométrie

On donne pour le complexe $[NiY]^{2-}$: $\log(\beta) = 18,6$ où β est la constante de formation du complexe.

On réalise les onze mélanges suivants à partir d'une solution d'EDTA disodique Na_2H_2Y , de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1}$ M, d'une solution de nitrate de nickel à titrer et d'eau permutée :

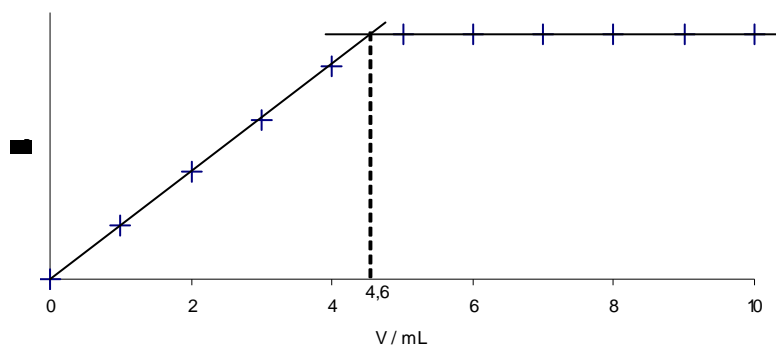
N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de Ni^{2+} (mL)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume de Na_2H_2Y (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume d'eau (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

On mesure ensuite l'absorbance A de chacune de ces solutions ; la cuve employée a pour longueur $\ell = 1,0$ cm et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570$ nm.

Lors de la manipulation, on constate que :

- tous les mélanges sont acides, le premier l'étant nettement moins que les suivants ;
- un précipité peut se former pour les mélanges 9 à 11 ;
- la première solution est verte et les dernières sont bleues.

Sur le schéma suivant, on a tracé l'allure de la courbe A en fonction de V , où V est le volume de solution de Na_2H_2Y pour une des manipulations réalisées :



1.1. Expliquer le caractère hexadentate du ligand Y^{4-} et proposer un schéma pour $[NiY]^{2-}$.



- 1.2.** À la longueur d'onde de travail, seuls Ni^{2+} et $[NiY]^{2-}$ sont susceptibles d'absorber le rayonnement. Quelle est l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde de travail ? Justifier. On désigne par ε le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de cette espèce.
- 1.3.** Écrire l'équation de la réaction entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} . Semble-t-elle quantitative compte tenu de l'allure de la courbe tracée au **1.1.** ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
- 1.4.** Soit V_e la valeur de V pour laquelle le mélange Ni^{2+} / H_2Y^{2-} est équimolaire. Déterminer les expressions de l'absorbance A , pour $V < V_e$ et pour $V > V_e$. On exprimera A notamment en fonction de V , V_e , ε , C (concentration de la solution de Na_2H_2Y) et de ℓ .
- 1.5.** En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.
- 1.6.** Déterminer la valeur et l'unité de ε sachant que pour $V = 8$ mL, l'absorbance A vaut 0,21.
- 1.7.** Expliquer l'acidité du premier mélange.
- 1.8.** On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges N° 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ? Quel est le précipité blanc susceptible d'apparaître dans les derniers mélanges ? On justifiera la réponse.

2. TITRAGE DES IONS Mg^{2+}

On donne pour $[MgY]^{2-}$: $\log(\beta) = 8,6$. NH_4^+ / NH_3 est un couple acido-basique de pK_A égal à 9,3. On s'intéresse dans toute cette partie **2.** au titrage d'un volume $V_0 = 50$ mL de solution d'ions Mg^{2+} de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ par une solution d'EDTA disodique Na_2H_2Y de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

- 2.1.** Une simulation de ce titrage montre qu'à l'équivalence, l'espèce $[MgY]^{2-}$ représente moins de 10% du magnésium (II) total. Expliquer pourquoi ce dosage est un échec et comparer au titrage du nickel (II). Conclusion ?
- 2.2.** Aux 50 mL de solution de magnésium de concentration $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ à titrer, on ajoute 50 mL d'une solution contenant du chlorure d'ammonium (concentration a) et de l'ammoniac (concentration b), puis on verse progressivement la solution d'EDTA disodique. Écrire l'équation de la réaction de titrage dans ces conditions (impliquant les espèces majoritaires) et déterminer la valeur numérique de sa constante d'équilibre ; conclure.
- 2.3.** Déterminer les valeurs que doivent prendre a et b pour satisfaire simultanément aux deux conditions suivantes :
- Le pH initial vaut 9,6.
 - Le pH à l'équivalence vaut 9,4.
- 2.4.** Indiquer, sans aucun calcul supplémentaire, les relations que doivent vérifier a et b pour qu'à partir d'une même valeur initiale du pH (9,6), la diminution du pH soit inférieure à 0,2 entre le début du titrage et l'équivalence.
- 2.5.** Quel rôle joue le mélange ammoniac-chlorure d'ammonium ? Comment appelle-t-on un tel mélange ?

On s'intéresse par la suite à la détection de l'équivalence lors de ce titrage. Dans ce but, on ajoute à la solution à titrer une très faible quantité (par rapport à Mg^{2+}) d'un indicateur, le Noir ériochrome *T* (*N.E.T.*). Le *N.E.T.* est un triacide que l'on schématise par H_3In . La première acidité est forte et les suivantes ont des pK_A de 6,3 et 11,5.

H_2In^- est rose, HIn^{2-} est bleu et In^{3-} est orange.

In^{3-} forme avec Mg^{2+} le complexe $[MgIn]^-$ pour lequel $\log(\beta) = 7,0$.

Le complexe $[MgIn]^-$ est rose alors que $[MgY]^{2-}$ est incolore.

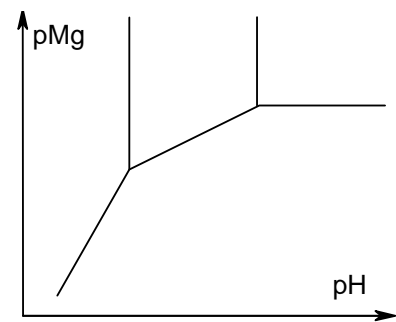
Le diagramme à deux dimensions ci-après indique les domaines de prédominance des différentes formes de l'indicateur (formes non complexées et forme complexée) en fonction du pH. La frontière entre deux espèces correspond à l'égalité de leurs concentrations. En abscisse est porté le pH et en ordonnée pMg , qui est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en Mg^{2+} , soit $-\log([Mg^{2+}])$.

2.6. Reproduire l'allure du diagramme ci-contre et attribuer les domaines aux différentes espèces $[MgIn]^-$, H_2In^- , HIn^{2-} , In^{3-} en justifiant la réponse. Puis interpréter le diagramme obtenu.

2.7. Donner les équations numériques des deux frontières verticales et de la frontière horizontale.

2.8. Écrire l'équilibre entre les espèces $[MgIn]^-$ et HIn^{2-} ; déterminer la valeur de sa constante d'équilibre; en déduire l'équation numérique de la frontière entre ces deux espèces.

2.9. L'équation du dernier segment frontière est $pMg = 2.pH - 10,8$. Tracer précisément le diagramme sur la copie. On adoptera les échelles suivantes: abscisse 1 cm par unité de pH ; ordonnée 1 cm par unité de pMg .



Le titrage est effectué à une valeur de pH supposée constante et égale à 9,5; aux 50 mL de la solution d'ions Mg^{2+} de concentration $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on a ajouté une solution tampon et on considérera, pour simplifier, que le volume de solution en cours de titrage est constant et égal à 100 mL.

2.10. Déterminer la composition quantitative du système (c'est-à-dire la concentration des espèces majoritaires et de Mg^{2+}) 1% avant l'équivalence et placer sur le diagramme le point P_1 représentant ce système. Quelle est la couleur de la solution si on admet qu'elle est imposée par l'espèce colorée majoritaire?

2.11. Déterminer la composition du système 1% après l'équivalence (toujours à $pH = 9,5$); placer sur le diagramme le point P_2 correspondant. Quelle est la couleur de la solution? Qu'observe-t-on au très proche voisinage de l'équivalence?

2.12. Pourquoi l'indicateur doit-il être utilisé en faible quantité par rapport à Mg^{2+} ?