

1332

48622

repère à reporter sur la copie

SESSION DE 2002

**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

section : physique et chimie

composition de chimie avec applications

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est interdit.

Les candidats doivent indiquer sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

Pour les calculs numériques demandés, on se limitera aux trois premiers chiffres significatifs. L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.

Les deux parties de ce problème sont indépendantes.

Tournez la page S.V.P.

Le problème, constitué de 6 parties indépendantes, traite de l'**OXYDOREDUCTION**.

Données numériques :

Constantes de formation de complexes :

entre 1 Fe^{3+} et 1 SO_4^{2-} $\log\beta_1=4,15$; 1 Fe^{3+} et 2 SO_4^{2-} $\log\beta_2=5,45$; 1 Fe^{2+} et 1 SO_4^{2-} $\log\beta_3=2,3$.

H_2SO_4 première acidité forte; seconde acidité $\text{pK}_a = 1,94$.

Potentiels standard à 25°C :

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,15 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

Electrode au calomel saturé : $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$.

Numéros atomiques : Fe : 26 ; Co : 27 ; Cr : 24 ; Zn : 30 ; Al : 13 ; B : 5.

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Constante de Faraday $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.

On pourra prendre $(RT/\mathcal{F}) \text{Ln}10 = 0,06 \text{ V}$.

données à 298K	O_2	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$	$\text{CuO}_{(\text{s})}$	H^+	OH^-	Cl^-	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$
Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-168,6	-157,3	0	-230	-167,2	0	-285,2	0
Entropie molaire standard : $S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	205	33,2	93,1	42,6	0	-10,8	56,5	223	69,9	130,6

masse molaire	H	O	Cl	Na
atomique				
g.mol^{-1}	1,0	16,0	35,5	23,0

nombre d'onde d'absorption IR pour quelques liaisons :

liaison	O-H lié	C=O	C-H
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	3300-3000	1720-1650	3050-2950

PARTIE A : Généralités

A.I. QUELQUES DEFINITIONS

A.I.1. Donner la définition d'un élément.

A.I.2. De quand date approximativement la classification périodique de Mendéléiev ? Sur quel(s) principe(s) repose-t-elle ?

A.I.3. Qu'appelle-t-on réaction d'oxydation ?

A.I.4. Comment définit-on l'état d'oxydation d'un élément en chimie inorganique ?

A.I.5. Qu'appelle-t-on réaction de dismutation ? Donner un exemple concret.

A.II. COUPLE REDOX EN PHASE AQUEUSE

A.II.1. Quelle est la grandeur standard usuellement associée à un couple rédox ?

A.II.2. Comment définit-on la variation d'enthalpie libre standard associée à une demi-réaction rédox ?

A.II.3. Quelle est la relation avec la grandeur vue à la question A.II.1 ?

A.II.4. Comment prévoir une réaction d'oxydoréduction entre les espèces chimiques de 2 couples (1) et (2) dans les conditions standard ? Dans d'autres conditions ?

A.II.5. Dans quel cas peut-on prédire l'évolution quantitative d'un système régi par une réaction rédox ? (donner des justifications courtes mais précises)

PARTIE B : Les réactions d'oxydation en phase sèche par le dioxygène gazeux

B.I. PRINCIPE DES DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

B.I.1. Donner brièvement le principe de la construction d'un diagramme d'Ellingham. Quelles sont les approximations faites ?

B.I.2. Pourquoi impose-t-on une stœchiométrie donnée pour le dioxygène ?

B.II. APPLICATION

[les équations-bilans seront écrites avec 1 mole de O_2]

B.II.1. En se plaçant dans le cadre de ces approximations et en sachant qu'entre 250 K et 1350 K le cuivre et ses oxydes Cu_2O et CuO sont des solides non miscibles, tracer les deux courbes représentant les équilibres Cu_2O/Cu (courbe 1) et CuO/Cu_2O (courbe 2) dans ce domaine de température. (on prendra $100 \text{ kJ.mol}^{-1} = 5 \text{ cm}$ et $100 \text{ K} = 1 \text{ cm}$)

B.II.2. Quels sont les domaines d'existence des différentes espèces chimiques sur le diagramme ?

B.II.3. La pression du dioxygène dans l'air vaut environ 0,2 bar. Déterminer graphiquement les températures éventuelles qui limitent l'existence du cuivre et de ses oxydes en présence d'air. Indiquer quelle(s) espèce(s) existe(nt) dans les domaines de température ainsi définis.

B.II.4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dismutation de l'oxyde de cuivre(I). Dans quel sens peut-on prévoir l'évolution d'un système, à 1000 K, contenant un mélange de Cu , Cu_2O , CuO ?

B.II.5. Peut-on définir et calculer une constante d'équilibre ?

PARTIE C : La thermodynamique des réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse

C.I. DOSAGES D'OXYDOREDUCTION

C.I.1. Dosage d'une solution de fer(II)

On effectue le dosage d'une solution d'ion fer(II), acidifiée par de l'acide sulfurique, par du permanganate de potassium.

C.I.1.1. Ecrire l'équation-bilan du dosage.

C.I.1.2. Pourquoi ne peut-on conserver une solution titrée de permanganate acidifiée ?

C.I.1.3. Comment repérera-t-on l'équivalence ?

C.I.1.4. Pourquoi faut-il mettre le permanganate dans la burette et la solution de fer(II) dans le becher, et non l'inverse ?

C.I.2. Dosage potentiométrique d'un mélange d'ions fer(II)-cobalt(II).

On cherche à contrôler la concentration en Fe^{2+} et en Co^{2+} d'une solution aqueuse réalisée dans l'acide sulfurique à $5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On place dans le becher 20 mL de la solution à doser et 30 mL d'acide sulfurique à $5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le réactif titrant est une solution dans l'acide sulfurique de même concentration d'ions $Ce(IV)$ de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On effectue un suivi potentiométrique à intensité nulle.

C.I.2.1. Faire un schéma du montage expérimental en précisant la nature des électrodes utilisées.

C.I.2.2. Décrire sommairement le principe électrochimique d'une électrode de référence couramment utilisée.

C.I.2.3. Avec quels instruments mesure-t-on les volumes de solution à doser et d'acide sulfurique ?

C.I.2.4. Pour quelle raison travaille-t-on en milieu fortement acide ?

C.I.2.5. La courbe expérimentale obtenue est donnée en annexe 1. La valeur expérimentale obtenue avant d'ajouter la solution d'ions $Ce(IV)$ est finie et stable. Ce résultat était-il prévisible d'après la formule de Nernst ? Que peut-on en conclure ?

C.I.2.6. Pour cette première exploitation on ne tiendra pas compte d'une éventuelle complexation des ions en solution.

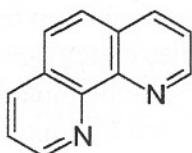
Tournez la page S.V.P.

Ecrire la (ou les) réaction(s) qui se produi(sen)t. Que peut-on en déduire quant à la composition de la solution à doser ? A-t-on atteint le but proposé ?

C.I.2.7. En réalité, les ions SO_4^{2-} forment avec les ions du fer des complexes. A l'aide d'un diagramme de prédominance, dire quelles sont les espèces du fer prédominantes dans les conditions de l'expérience au cours du dosage. Commenter la valeur obtenue pour le potentiel à la demi-équivalence.

C.I.2.8. Pour quel volume pourrait-on s'attendre à trouver le potentiel standard du couple Ce(IV)/Ce(III) ?

C.I.3. Dosage potentiométrique d'un mélange d'ions fer(II)-cobalt(II) en présence d'orthophénanthroline. On place dans le becher 20 mL de la solution à doser, 30 mL d'eau et 0,20 g d'orthophénanthroline solide. La solution devient rouge. Le dosage est effectué selon le même protocole. On précise que l'orthophénanthroline donne différents complexes avec les ions du cobalt et du fer ; on supposera qu'elle n'en donne pas avec les ions du cérium. On donne la formule de l'orthophénanthroline, que l'on notera ophen:



La courbe expérimentale obtenue est donnée en annexe 2.

C.I.3.1. Ecrire les réactions qui se produisent.

En exploitant les courbes expérimentales, préciser dans quel ordre ces réactions se produisent. Que peut-on en déduire quant à la composition de la solution à doser ? A-t-on atteint le but proposé ?

C.I.3.2. On suppose que le seul complexe formé est dans chaque cas le complexe maximum, comprenant 3 ligands par ion.

En exploitant les courbes expérimentales, déterminer les potentiels standard des nouveaux couples redox mis en jeu.

Quelle est, pour chaque élément, la forme la plus stabilisée par complexation ?

C.I.3.3. Calculer le rapport des constantes de stabilité des complexes de l'orthophénanthroline avec le fer(II) et le fer(III). Faire le même calcul pour le cobalt.

C.I.4. Aspects structuraux.

C.I.4.1. Le fer et ses ions.

C.I.4.1.1. Quelle est la configuration électronique de l'atome de fer, de l'ion Fe^{2+} , de l'ion Fe^{3+} ?

C.I.4.1.2. Placer l'élément fer dans la classification périodique. Pourquoi dit-on qu'il s'agit d'un élément de transition ? Est-ce également le cas du chrome, de l'aluminium, du zinc ?

C.I.4.2. Le cobalt et ses ions.

C.I.4.2.1. Le cobalt(III) forme avec l'orthophénanthroline un complexe octaédrique à bas spin alors que le cobalt(II) forme un complexe octaédrique à haut spin. Donner la structure électronique des orbitales d pour chacun de ces complexes.

C.I.4.2.2. Ces complexes sont-ils paramagnétiques ou diamagnétiques ?

C.I.4.2.3. Par quel(s) atome(s) l'orthophénanthroline intervient-elle dans ces réactions de complexation ?

C.I.4.2.4. Les complexes $\text{Co}(\text{ophen})_3^{n+}$ sont-ils chiraux ? Justifier la réponse par un schéma simple.

C.II. DIAGRAMME DE FROST

Soit une demi-réaction rédox : $\text{ox} + n_1 e^- = \text{red}$, réaction à laquelle est associée la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$. Dans le couple ox/red, l'élément qui change d'état d'oxydation a le nombre d'oxydation n_1 dans ox et n_2 dans red.

C.II.1. En supposant que $G^{\circ}_{red} = 0$, quelle est la valeur de (G°_{ox}/F) en fonction, entre autre, de $(n_1 - n_2)$? Le diagramme de Frost est relatif à un élément donné ; cet élément est susceptible d'exister à divers degrés d'oxydation, négatifs, nul ou positifs. On note n_i le nombre d'oxydation de l'élément dans l'état d'oxydation i , et G°_i l'enthalpie libre du composé dans lequel se trouve une mole d'élément dans cet état d'oxydation i . On prend usuellement $G^{\circ} = 0$ pour l'élément à son degré d'oxydation minimal. On calcule ensuite les valeurs de G°_i/F , et l'on place les points de coordonnées $(G^{\circ}_i/F, n_i)$. Puis on relie par des segments les points à n_i croissant.

C.II.2. Montrer que quelle que soit l'origine n_j pour le calcul de G°_i , la valeur obtenue sera la même.

C.II.3. Que représente la pente du segment reliant deux points quelconques du diagramme ?

C.II.4. Démontrer la règle de dismutation suivante : Pour qu'un élément présent dans une espèce chimique au degré d'oxydation n_i se dismute en deux autres espèces dans lequel il sera aux degrés d'oxydation $n_j < n_i$ et $n_k > n_i$ il suffit que le point représentatif pour n_i soit situé au-dessus du segment qui relie les points représentatifs pour n_j et n_k .

C.II.5. Tracer le diagramme de Frost pour le fer, en faisant apparaître Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} . L'ion Fe^{2+} se dismute-t-il ?

C.II.6. Tracer le diagramme de Frost pour le cuivre, en faisant apparaître Cu, Cu^+ , Cu^{2+} . L'ion Cu^+ se dismute-t-il ?

C.II.7. Où placer sur le diagramme les ions complexes $Cu[(NH_3)_2]^+$ et $Cu[(NH_3)_4]^{2+}$? $Cu[(NH_3)_2]^+$ se dismute-t-il ?

On donne $Cu^+ + 2 NH_3 = Cu[(NH_3)_2]^+ \beta_1 = 10^{10,8}$ et $Cu^{2+} + 4 NH_3 = Cu[(NH_3)_4]^{2+} \beta_2 = 10^{11,8}$

C.II.8. Comment pourrait-on résoudre la question C.I.3.3. en utilisant un diagramme de Frost ?

PARTIE D : Etude cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

D.I. Soit la réaction $S_2O_8^{2-} + 2 I^- = 2 SO_4^{2-} + I_2(aq)$ (R)

D.I.1. D'après les valeurs des potentiels standard, quelle évolution peut-on prévoir lors d'un mélange de peroxydisulfate de potassium et d'iodure de potassium ?

D.I.2. Cette évolution est lente. Pouvez-vous proposer une explication simple ?

D.I.3. L'évolution est plus rapide en présence d'ions Fe^{2+} . Proposer une explication plausible pour justifier le rôle catalytique des ions Fe^{2+} .

D.I.4. En admettant que la réaction (R) admet un ordre a par rapport à $S_2O_8^{2-}$ et b par rapport à I^- , écrire, après avoir défini la vitesse de réaction v , son expression.

D.II. On réalise à 303 K l'expérience suivante: On place dans un becher 20,0 mL d'iodure de potassium de concentration $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans une burette au-dessus du becher on met un mélange de thiosulfate de sodium de concentration $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'iodure de potassium de concentration $3,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1,00 mL de ce mélange est versé dans le becher; on y ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon.

On verse rapidement dans le becher, tout en déclenchant un chronomètre, 10,0 mL de peroxydisulfate de potassium de concentration $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une coloration bleue apparaît au temps t_1 ; on ajoute alors rapidement 1,00 mL du mélange contenu dans la burette; la coloration bleue réapparaît au temps t_2 , on rajoute 1,00 mL du mélange et ainsi de suite...

On obtient les résultats suivants :

n (mL) versés de la burette	1	2	3	4	5
t_n (s)	314	645	1016	1384	1785

D.II.1. Pourquoi met-on de l'iodure de potassium dans le becher et dans la burette ?

D.II.2. A quoi est due la coloration bleue observée ?

D.II.3. Ecrire les équations des différentes réactions chimiques qui se produisent dans le becher.

D.II.4. Montrer que la concentration en iodure reste constante dans le becher.

D.II.5. Calculer en fonction de n la concentration en peroxydisulfate à l'instant t_n .

D.H.6. Montrer par une représentation graphique que ces résultats sont compatibles avec un ordre partiel $a = 1$.

D.H.7. Déterminer, après les avoir définis, la constante de vitesse apparente k_1 et le temps de demi-réaction. Préciser l'unité de k_1 (les concentrations sont en mol.L^{-1} et le temps en s).

D.H.8. Une seconde série de mesures est réalisée à la même température en multipliant par 2 les concentrations en ions iodure, les autres concentrations étant inchangées. On détermine une constante de vitesse apparente k_2 .

Sachant que $k_2 = 4,98 \times 10^{-4}$ (dans la même unité que k_1), calculer l'ordre partiel b . En déduire la constante de vitesse k . Préciser son unité.

D.H.9. Une troisième série de mesures, avec les mêmes concentrations que pour la première série, à une température de 310 K, permet de calculer $k' = 1,21 \times 10^{-2}$ (dans la même unité que k).

Calculer l'énergie d'activation de la réaction (R).

PARTIE E : Electrolyse industrielle de la solution aqueuse de chlorure de sodium

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. La tension appliquée aux électrodes est de 3,0 V, l'intensité de 140 000 A. On considère dans cette modélisation simple d'une cellule industrielle, que le système est d'assez grande dimension pour que les concentrations restent inchangées, qu'il est contraint d'évoluer de façon isotherme (25°C) et isobare et que tous les constituants sont dans l'état standard. On obtient, entre autres, du dichlore gazeux et du dihydrogène gazeux.

E.I. ETUDE DE LA REACTION ELECTROCHIMIQUE

E.I.1. Aspect électrochimique.

E.I.1.1. Définir l'anode et la cathode.

E.I.1.2. Etablir les réactions électrochimiques ayant lieu à chaque électrode.

E.I.1.3. Commenter, en utilisant des courbes de polarisation (densité de courant - potentiel), l'obtention du dichlore gazeux et non du dioxygène.

E.I.1.4. Décrire un dispositif permettant de construire ces courbes de polarisation. Quelle est leur utilité ?

E.I.1.5. Qu'appelle-t-on palier de diffusion ? Sera-t-il observable pour le dégagement de dichlore ? Pour celui de dioxygène ?

E.I.1.6. Tracer qualitativement l'allure des courbes de polarisation et proposer un point de fonctionnement judicieux en anode et en cathode. Quel autre phénomène physique faudra-t-il considérer pour choisir la d.d.p. de la cellule industrielle ?

E.I.1.7. Quelle est l'équation-bilan globale de la réaction effectuée, équilibrée pour une mole de dichlore ? Quel autre produit commercialisable obtient-on en dehors du dihydrogène et du dichlore ?

E.I.2. Thermodynamique de la réaction.

E.I.2.1. Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dichlore gazeux est-elle nulle ? Commenter les valeurs thermodynamiques fournies pour l'ion H^+ .

E.I.2.2. Calculer les enthalpies et entropies standard de réaction. Commenter leur signe.

E.I.2.3. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K° associée.

E.I.2.4. Calculer le produit-quotient Q de la réaction. Que peut-on en déduire ?

E.I.2.5. Pendant combien de temps doit-on effectuer l'électrolyse pour obtenir 1,00 kg de chlore gazeux. A quelle variation de l'avancement de la réaction cette transformation correspond-elle ?

E.I.2.6. Calculer les variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie subies par le système pendant cette transformation.

E.I.2.7. Quelles seraient les quantités de travail électrique et d'énergie thermique échangées pendant cette transformation si elle s'effectuait de façon réversible ?

E.I.2.8. Quels sont les échanges de travail électrique et d'énergie thermique effectivement opérés ? Que peut-on en déduire ?

E.II. LA CELLULE D'ELECTROLYSE

E.II.1. Les cellules de conception récente utilisent une membrane poreuse aux cations et étanche aux anions pour séparer le compartiment cathodique et le compartiment anodique. Proposer un schéma simple illustrant le fonctionnement de la cellule. Les produits gazeux obtenus sont-ils séparés ou en mélange ?

E.II.2. Expliquer brièvement le fonctionnement de la membrane.

E.II.3. Pourquoi l'ancienne technique des cellules dites « à cathode de mercure » est-elle en voie d'abandon ?

E.III. ASPECTS INDUSTRIELS

E.III.1. Citer deux utilisations industrielles du chlore dans le domaine de la chimie organique, une dans le domaine de la chimie inorganique.

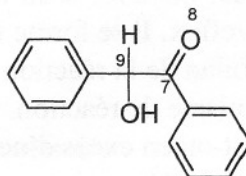
E.III.2. Citer une autre production industrielle de l'hydrogène.

E.III.3. Citer une utilisation industrielle de l'hydrogène.

PARTIE F : Oxydoréduction en chimie organique

F.I. AUTOUR DE LA FONCTION CARBONYLE

F.I.1. La benzoïne.



F.I.1.1. Donner le nom de la benzoïne en nomenclature systématique.

F.I.1.2. Quels groupements caractéristiques (ou quelles fonctions chimiques) reconnaît-on sur cette structure ?

F.I.1.3. Quelle est la géométrie des atomes de carbone C₇ et C₉ ?

F.I.1.4. Combien y a-t-il de stéréo-isomères de configuration ? Donner une représentation de Cram (le groupement phényle sera symbolisé Ph) de l'un d'eux en précisant la configuration choisie.

F.I.2. Le tétrahydroborate (ou borohydrure) de sodium : NaBH₄

F.I.2.1. Le tétrahydroborate de sodium est un réducteur usuel en chimie organique. Proposer une structure de Lewis pour l'ion tétrahydroborate.

F.I.2.2. Quelle est la polarité de la liaison B-H ?

F.I.2.3. Quelle est la géométrie de cet ion ?

F.I.3. Réduction de la benzoïne : obtention du produit A

F.I.3.1. Quelle est l'action du tétrahydroborate de sodium sur la benzoïne racémique en solution dans l'éthanol ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

F.I.3.2. Pour quelles raisons utilise-t-on en général un excès de réducteur ?

F.I.3.3. Combien de stéréoisomères du produit de réduction obtient-on ?

F.I.3.4. On trouve dans la littérature les températures de fusion des corps purs : 136°C pour le *méso*, 119°C pour le *dl*. Que signifient ces indications ?

F.I.4. Une autre préparation du produit A.

F.I.4.1. Première étape

F.I.4.1.1. On mélange 2×10^{-2} mol de benzoïne, 4×10^{-2} mol d'acétate de cuivre vert, 35 mL d'acide acétique (ou éthanoïque) et 12 mL d'eau. On porte à reflux 20 minutes. Proposer un schéma du montage à reflux.

F.I.4.1.2. Une filtration à chaud permet de séparer un solide rouge brique : l'oxyde de cuivre Cu_2O . Citer un test qualitatif classique au cours duquel on forme ce même oxyde.

F.I.4.1.3. Le refroidissement du filtrat permet de faire précipiter un solide jaune noté B dont le spectre I.R. est fourni en annexe 3 (spectre 1). Quelles informations le spectre donne-t-il sur la structure de B ? Comment ce spectre permet-il de contrôler l'absence de produit de départ ?

F.I.4.1.4. Ecrire l'équation-bilan de réaction de la benzoïne sur les ions Cu(II) . Commenter les quantités de matières utilisées.

F.I.4.1.5. Y a-t-il plusieurs stéréoisomères de configuration de B ?

F.I.4.2. Seconde étape

F.I.4.2.1. B est soumis à l'action du tétrahydruroborate de sodium en milieu aqueux. On obtient A, solide gris clair de température de fusion très voisine de 136°C dont le spectre IR est fourni en annexe 4 (spectre 2). Commenter l'allure du spectre dans les zones $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ et $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$.

F.I.4.2.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

F.I.4.2.3. Quel est l'intérêt de cette méthode en deux étapes ?

F.I.4.2.4. Proposer une interprétation du déroulement stéréochimique de la réaction.

F.I.5. Formation d'un dérivé cyclique.

F.I.5.1. Formation du dérivé

Le produit obtenu au **F.I.4.2.** est mélangé à un excès d'acétone (propanone) en présence de chlorure de fer(III). Le système est porté à reflux. Il se forme un dérivé cyclique.

F.I.5.1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Quel est le rôle du chlorure de fer(III) ?

F.I.5.1.2. Proposer un mécanisme de réaction.

F.I.5.1.3. Pourquoi travaille-t-on en excès d'acétone ?

F.I.5.2. Analyse du spectre de R.M.N.

F.I.5.2.1. Le spectre présente deux singulets à 1,5 et 1,7 ppm, représentant 3 protons chacun, un singulet à 5,45 ppm représentant deux protons et un massif complexe à 6,8-7,1 ppm représentant 10 protons. Attribuer ces différents signaux.

F.I.5.2.2. Pourquoi obtient-on deux singulets à 1,5 et 1,7 ppm, alors que l'on n'en obtient qu'un à 5,45 ppm ?

F.II. DIMERISATION ET DISMUTATION DE LA FONCTION ALDEHYDE

F.II.1. Ethanal en milieu basique

F.II.1.1. Justifier la mobilité de l'hydrogène en α d'un aldéhyde.

F.II.1.2. Proposer un mécanisme pour la dimérisation de l'éthanal en milieu basique.

F.II.1.3. Nommer le produit obtenu.

F.II.2. Méthanal en milieu basique

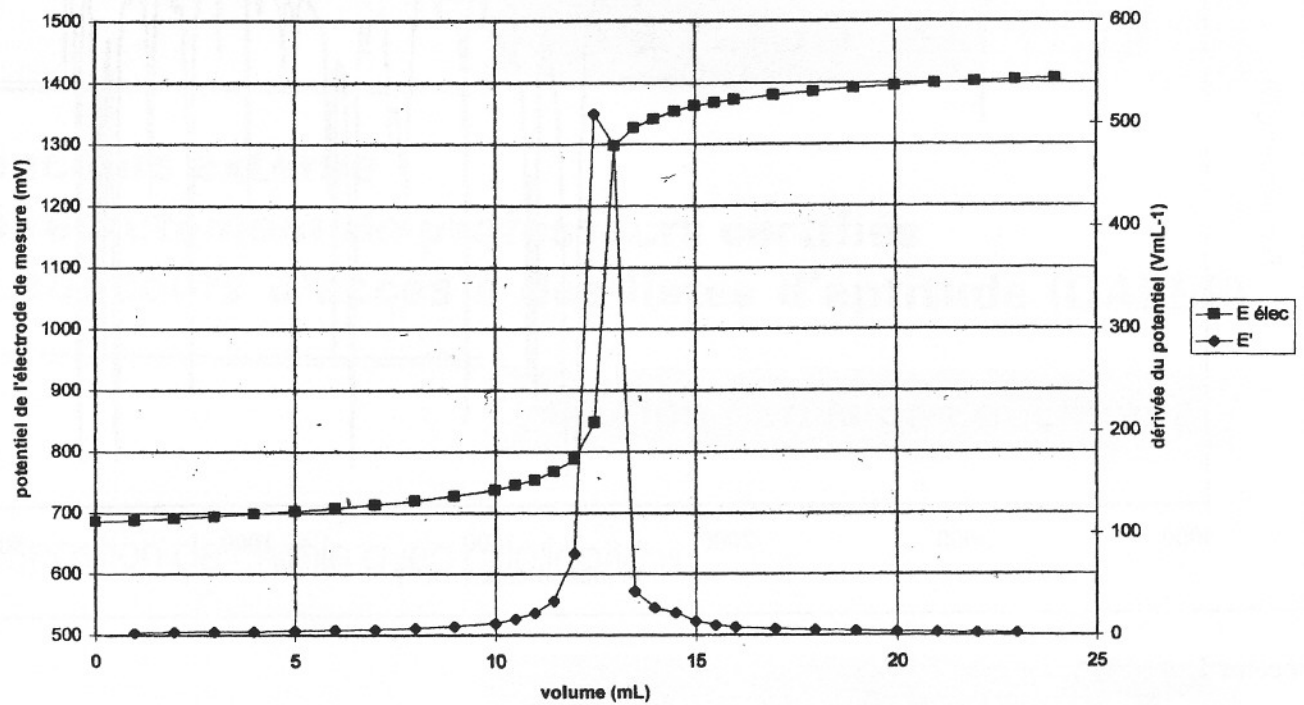
Le méthanal ne peut donner la même réaction. Pourquoi ? Qu'observera-t-on alors ?

F.II.3. Mélange d'éthanal avec un large excès de méthanal

On mélange en milieu basique de l'éthanal avec une grande quantité de méthanal. Montrer que l'on peut obtenir entre autres le produit $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ en expliquant la suite de réactions. Donner le nom du produit final.

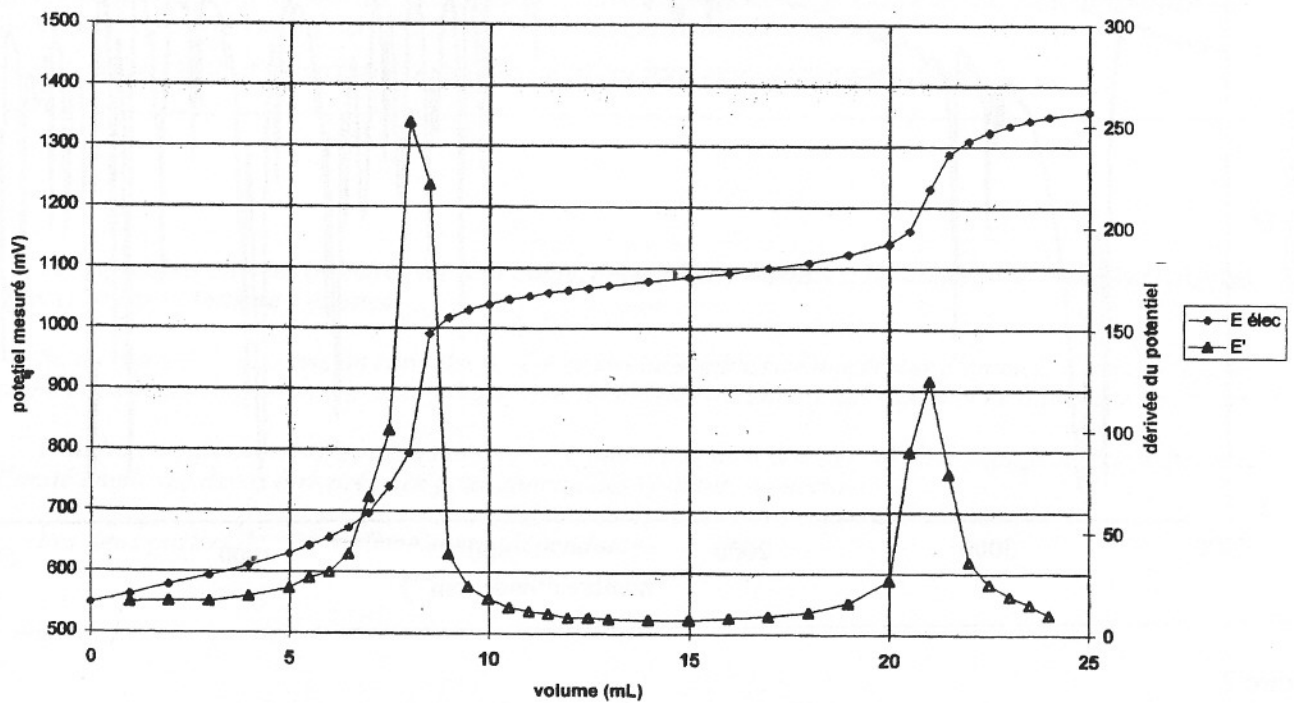
Annexe 1 :

premier dosage

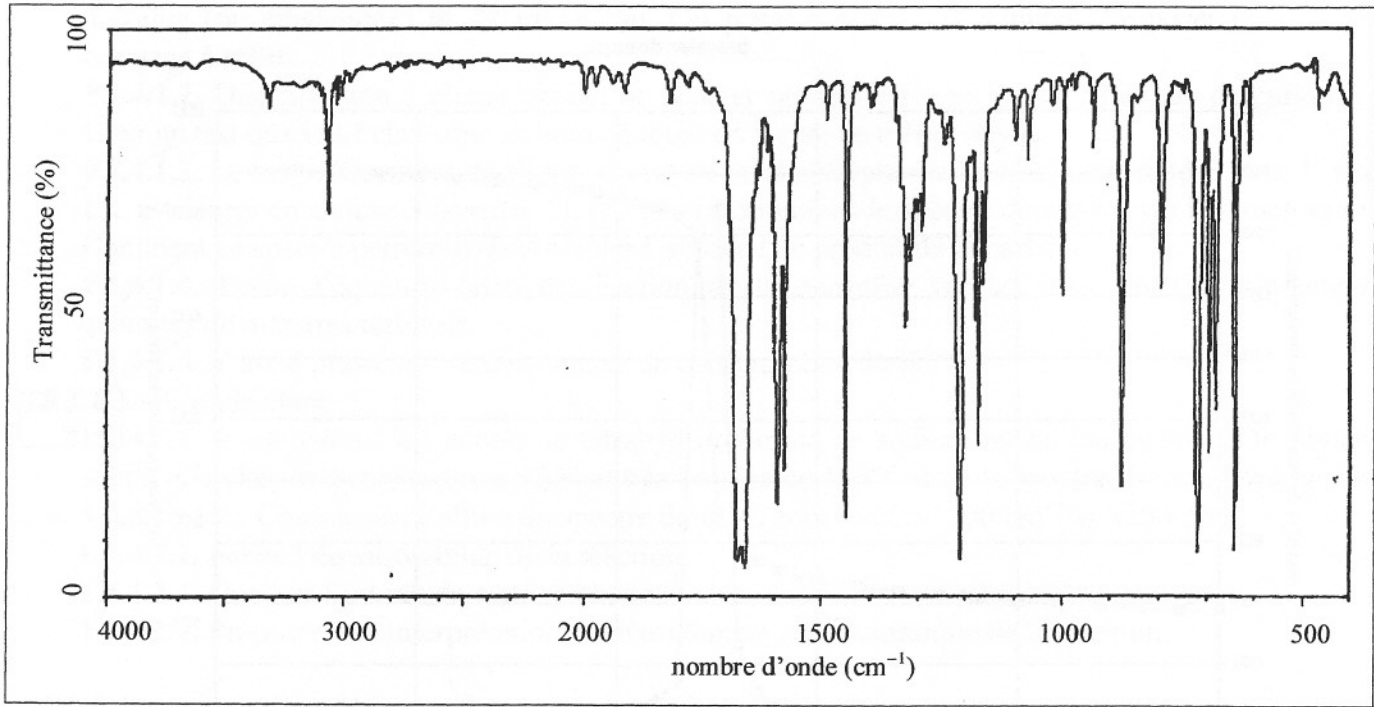


Annexe 2 :

second dosage

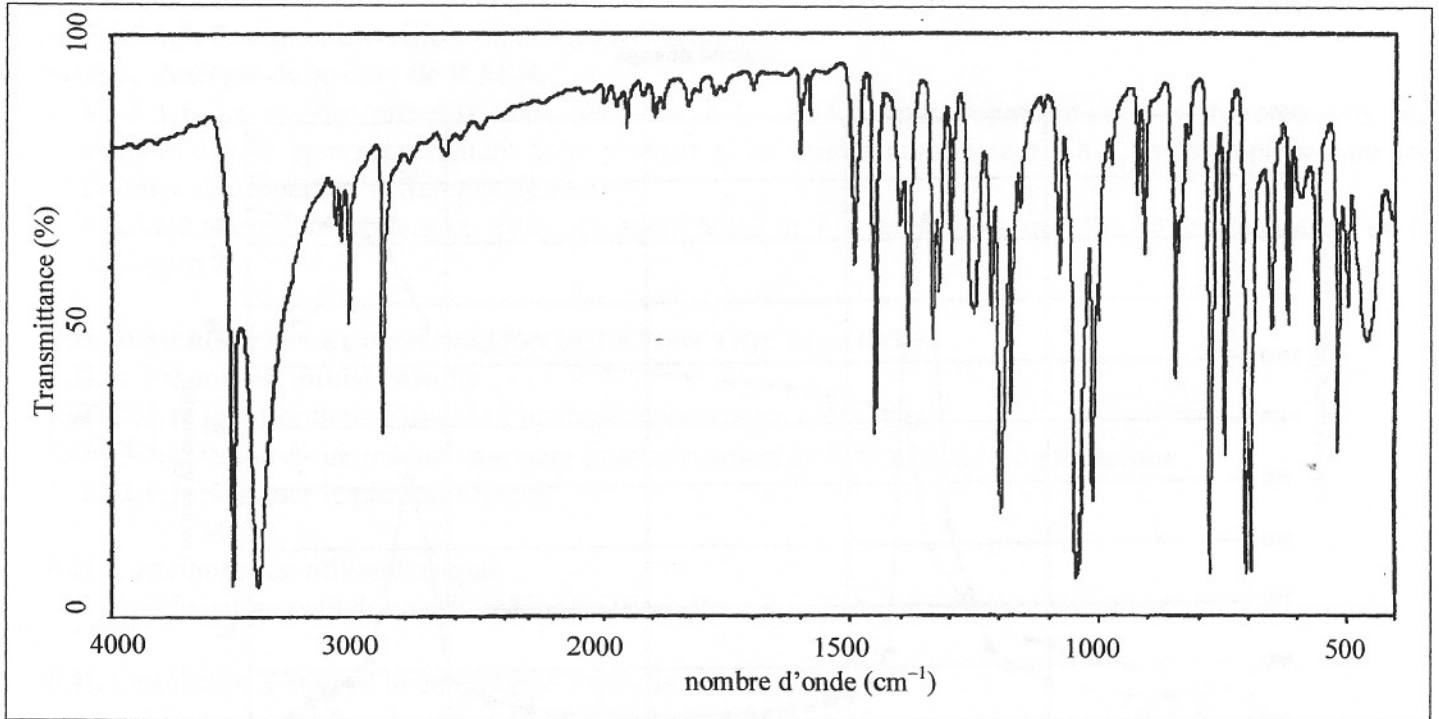


Annexe 3 :



spectre 1

Annexe 4 :



spectre 2