

BTS CHIMISTE

SESSION 2000

ÉPREUVE DE CHIMIE (CODE CHCHISN)

*Note à lire aux candidats en
début d'épreuve
et à afficher sur le tableau*

Page 7/10 3^{ème} partie

Lire :

« On considère un composé organique X de formule brute $C_9H_{10}O$ dont on veut déterminer la structure grâce à quelques spectres (cf. page 8/10) : spectre I R, spectre de RMN du proton et spectre de RMN du ^{13}C ("proton decoupled "). »

Au lieu de :

« On considère un composé organique X de formule brute $C_9H_{10}O$ dont on veut déterminer la structure grâce à quelques spectres (cf. page 8/10) : spectre I R, spectre de RMN du proton et spectres de RMN du ^{13}C ("proton decoupled " et " off-resonance decoupled "). »

Ce qui revient à :

Supprimer « et off-resonance decoupled » de la parenthèse et le « s » de spectre RMN du ^{13}C .

BTS CHIMISTE

CHIMIE

Durée : 4 h

Coefficient : 7

Les candidats peuvent commencer par la chimie générale et inorganique ou la chimie organique. Il leur est conseillé de répartir équitablement leur temps de travail entre ces deux parties.

L'annexe page 4/10 est indépendante du sujet. Le candidat doit s'assurer que ce document est bien en sa possession.

Calculatrice autorisée.

CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

AUTOUR DU FER(III)

DONNÉES

Constantes :

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K.}$$

Données thermodynamiques :

	Fe ₂ O ₃ (s)	Fe ₃ O ₄ (s)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-823	-1121	-111	-394
S° en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	90	146	198	214

Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies standard S° sont supposées indépendantes de la température.

Oxydo-réduction :

Couple	Potentiel standard à 25°C en V
Fe ³⁺ (aq)/Fe ²⁺ (aq)	0,77
I ₂ (aq)/I ⁻ (aq)	0,62

Constantes de formation globale des complexes :

Pour un équilibre de complexation $M(\text{aq}) + nL(\text{aq}) \rightleftharpoons ML_n(\text{aq})$, on note β_n la constante de formation globale.

Complexe	Constante de formation globale
FeSCN ²⁺ (aq)	$\log \beta'_1 = 2,3$
FeF ²⁺ (aq)	$\log \beta_1 = 5,2$
FeF ₂ ⁺ (aq)	$\log \beta_2 = 9,2$
FeF ₃ (aq)	$\log \beta_3 = 11,9$

Produit de solubilité à 25 °C :

Fe(OH)₃ : pK_s = 38,0

Fe(OH)₂ : pK_s = 15,0

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) :

C	N	S	K
12,0	14,0	32,0	39,1

1. Le fer (III) dans les oxydes de fer

Le fer au degré d'oxydation trois existe, entre autres, dans les oxydes de fer suivants :

- Fe_2O_3 (hématite)
- Fe_3O_4 (magnétite)

1.1. Déterminer le pourcentage de fer (III) (par rapport à l'ensemble du fer présent) dans chacun de ces deux oxydes.

1.2. Le monoxyde de carbone peut réduire Fe_2O_3 en Fe_3O_4 .

1.2.a Écrire l'équation bilan correspondante

1.2.b Préciser l'influence de la pression sur cet équilibre (justifier).

1.2.c À l'aide des données (page 1/10), établir l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de la température T .

1.2.d Donner la valeur numérique de $\Delta_r G^\circ(T)$ à 250 °C. Conclure.

2. Complexations de l'ion Fe^{3+} en solution aqueuse

2.1. L'ion Fe^{3+} peut former trois complexes avec l'ion fluorure F^- : FeF^{2+} , FeF_2^+ et FeF_3 .

Représenter le diagramme de prédominance de ces différentes espèces en fonction de pF. On précise que $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$ (le pH du milieu est tel que l'ion F^- est largement prédominant par rapport à son acide conjugué HF).

2.2. Dans un becher contenant 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) à la concentration initiale $c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 0,97 g de thiocyanate de potassium solide.

Indiquer, à l'équilibre, la concentration finale en ions Fe^{3+} , en ions SCN^- , et en ions complexes FeSCN^{2+} .

3. Réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion I^-

3.1 Aspect thermodynamique

On donne en page 4/10 le diagramme potentiel-pH de l'iode (concentrations en espèces dissoutes iodées prises égales à 1 mol.L^{-1}) sur lequel on a superposé une partie du diagramme potentiel-pH du fer (même convention pour les espèces dissoutes du fer). L'objectif est de compléter le diagramme potentiel-pH du fer afin de discuter de la possibilité de réduction du fer(III) par les ions iodure.

3.1.a Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer(III)

3.1.b Compléter le diagramme potentiel-pH du fer (**à rendre avec la copie**) en construisant les portions de droites représentant les frontières entre les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes :

- Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

- Fe^{3+} et Fe^{2+} ;

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe^{2+} .

On donnera obligatoirement les équations des droites frontières.

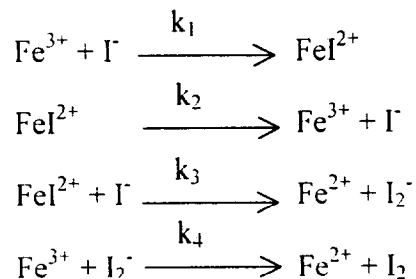
3.1.c Préciser le domaine de pH dans lequel la réaction de réduction du fer(III) par les ions iodure est thermodynamiquement possible. Écrire le bilan de la réaction attendue à $\text{pH} = 1$; calculer sa constante d'équilibre.

3.1.d À $\text{pH} = 5$, indiquer la réaction attendue entre les couples Fe(III)/Fe(II) et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$, les espèces solubles étant toutes initialement à la concentration de 1 mol.L^{-1} .

3.2 Aspect cinétique

Dans le domaine de pH où la réaction $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ est totale, on se propose maintenant de décrire sa cinétique.

Des résultats expérimentaux ont permis de proposer la décomposition en actes élémentaires (toutes les espèces sont en solution)



FeI^{2+} et I_2^{-} sont des intermédiaires très instables et très réactifs pour lesquels on pourra faire l'approximation de l'état quasi stationnaire.

3.2.a À partir de ce mécanisme, établir les expressions de $d[\text{FeI}^{2+}]/dt$ et de $d[\text{I}_2^{-}]/dt$.

3.2.b Établir l'expression de la vitesse globale de réaction. En supposant que l'on peut négliger k_2 devant $k_3[\text{I}^{-}]$, simplifier l'expression obtenue précédemment. Conclure.

L'annexe page 4/10 est indépendante du sujet.

Examen ou concours :

Série* :

Spécialité/option :

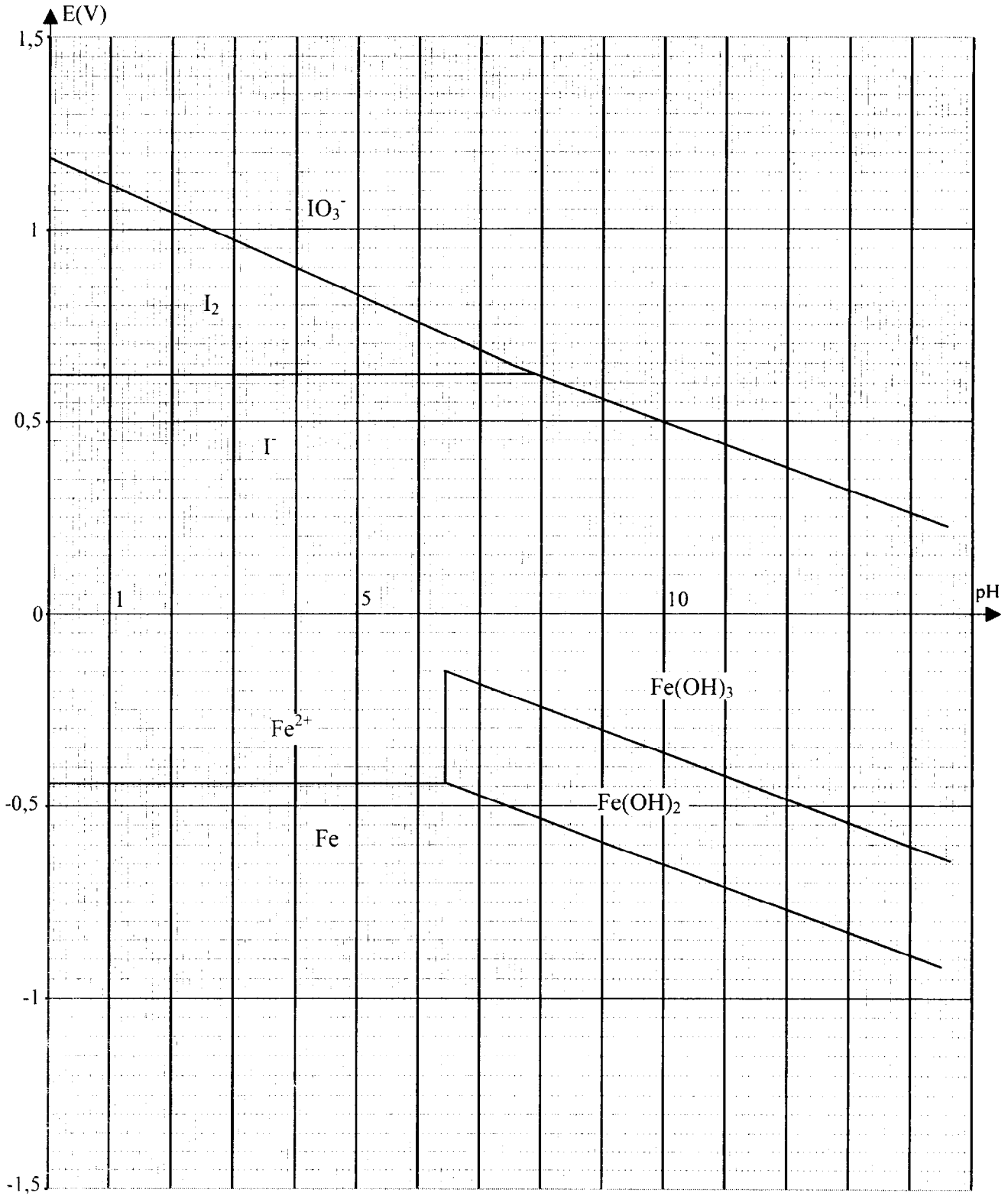
Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

**DIAGRAMMES POTENTIEL-PH
(À RENDRE AVEC LA COPIE)**



N°
.../...

CHIMIE ORGANIQUE

Première partie : étude stéréochimique de cycles à six sommets

I Le cyclohexane

1. On considère deux conformations particulières du cyclohexane : les conformations chaise et bateau.
- 1.1. Représenter ces deux conformations en projection de Newman, en regardant la molécule dans la direction indiquée (observation dans l'axe des liaisons C₂-C₃ et C₆-C₅).



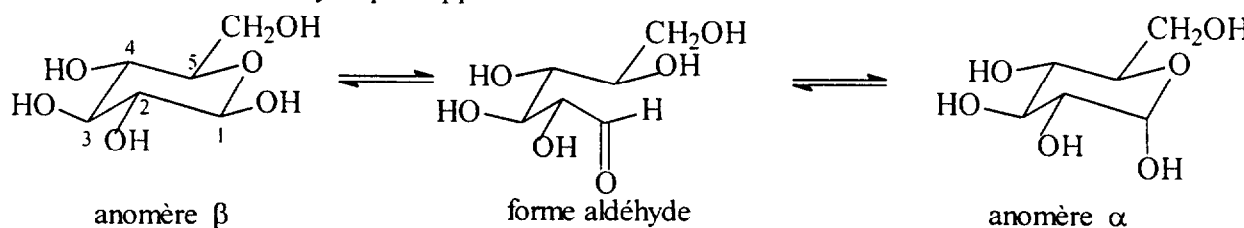
- 1.2. Indiquer la conformation la plus stable. Justifier la réponse.
2. Il existe en fait deux conformations chaises. Comment se comportent les liaisons C-H lors de l'interconversion chaise-chaise ?
Que se passe-t-il lorsque l'on baisse suffisamment la température ?

II Les cyclohexanes substitués

1. Lorsque l'on étudie l'équilibre entre les deux formes chaises du méthylcyclohexane, on constate qu'il est très en faveur de la conformation où le groupe CH₃ est en position équatoriale. Justifier ce phénomène.
2. On considère maintenant la molécule de *cis*-cyclohexane-1,3-diol.
- 2.1. Préciser si cette molécule est chirale. Justifier.
- 2.2. Dessiner les conformations chaises envisageables.
Le spectre IR de ce produit présente une bande large et intense vers 3450 cm⁻¹, dont la position et l'intensité ne sont pas affectées par la dilution dans le tétrachlorométhane.
En déduire la conformation la plus stable.

III Le glucose

1. Le glucose (2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal) est un aldohexose. Il appartient à la série D : donner la signification de cette notation. Suffit-elle à caractériser la stéréochimie de l'ensemble de la molécule ?
2. En réalité, le D-glucose existe en solution aqueuse sous forme d'un mélange en équilibre où prédominent des formes cycliques appelées anomères.

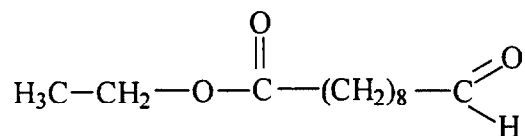


- 2.1. Indiquer les deux groupes caractéristiques qui ont réagi lors du passage de la forme ouverte aux formes cycliques. Donner le nom de la nouvelle fonction créée.
- 2.2. Donner la configuration absolue de l'atome de carbone n°1 de l'anomère β.
- 2.3. Préciser si les deux formes cycliques sont énantiomères ou diastéréoisomères ; justifier.

Deuxième partie : synthèse d'une phéromone

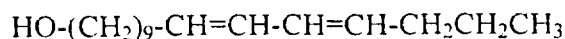
On considère quelques étapes de la synthèse du bombykol, phéromone sexuelle du bombyx (ver à soie).

1. On traite de l'acétylène par une base très forte, la réaction se faisant mole à mole. Indiquer la formule du composé **A** obtenu. Citer une base permettant cette réaction. La réaction peut-elle se faire en milieu aqueux ? Justifier.
2. **A** est mis en présence de 1-bromopropane ; il y a formation de **B** dont on donnera la formule. Donner le nom du mécanisme de cette réaction.
3. On fait ensuite réagir **B** avec le bromure d'éthylmagnésium.
 - 3.1. Synthèse d'un organomagnésien
 - 3.1.a La préparation d'un organomagnésien se fait par réaction du magnésium sur un dérivé halogéné. Classer par ordre de réactivité décroissante les dérivés chlorés, bromés et iodés. Justifier.
 - 3.1.b On peut utiliser un étheroxyde comme solvant lors des synthèses magnésiennes. Justifier ce choix en considérant les formules de Lewis de l'étheroxyde et de l'organomagnésien.
 - 3.2. La réaction de **B** avec le bromure d'éthylmagnésium donne de l'éthane et le composé **C**. **C** est alors traité par du méthanal, réaction suivie d'une hydrolyse qui donne **D** de formule brute $C_6H_{10}O$. Écrire les équations de ces trois réactions.
4. À partir de **D**, on veut synthétiser le dérivé bromé correspondant **E**. Citer un réactif permettant de passer d'un alcool au dérivé bromé correspondant ; écrire l'équation bilan associée.
5. L'étape suivante consiste à faire réagir le dérivé bromé **E** sur la triphénylphosphine de formule PPh_3 (Ph représente le groupe phényle). Sachant que, dans cette réaction, la triphénylphosphine se comporte comme une amine, donner la formule du composé formé **F**. Préciser le type de réaction mise en jeu.
6. Le composé **F**, traité par de l'éthanolate de sodium, subit une déprotonation. On obtient un ylure **G**. Écrire sa formule semi-développée plane et justifier sa relative stabilité.
7. **G** réagit avec un produit carbonylé, le 10-oxodécanoate d'éthyle :



- 7.1. On obtient l'oxyde de triphénylphosphine $Ph_3P=O$ et le composé **H** dont on donnera la formule.
- 7.2. On isole l'isomère de configuration *E* du composé **H**, que l'on traite par du dihydrogène en présence du catalyseur de Lindlar ($Pd-CaCO_3$ / acétate de plomb-quinoléine). Cette réaction est-elle stéréosélective ? Écrire la formule du composé **I** obtenu. Préciser la configuration des doubles liaisons.
- 7.3. Aurait-on pu utiliser un catalyseur à base de nickel ?

8. Le bombykol a pour formule semi-développée plane :



Indiquer une réaction permettant de passer de I au bombykol. Citer un réactif possible.

Troisième partie : détermination spectroscopique de la formule développée d'une molécule

On considère un composé organique **X** de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ dont on veut déterminer la structure grâce à quelques spectres (cf. page 8/10) : spectre IR, spectre de RMN du proton et spectres de RMN du ^{13}C ("proton decoupled" et "off-resonance decoupled").

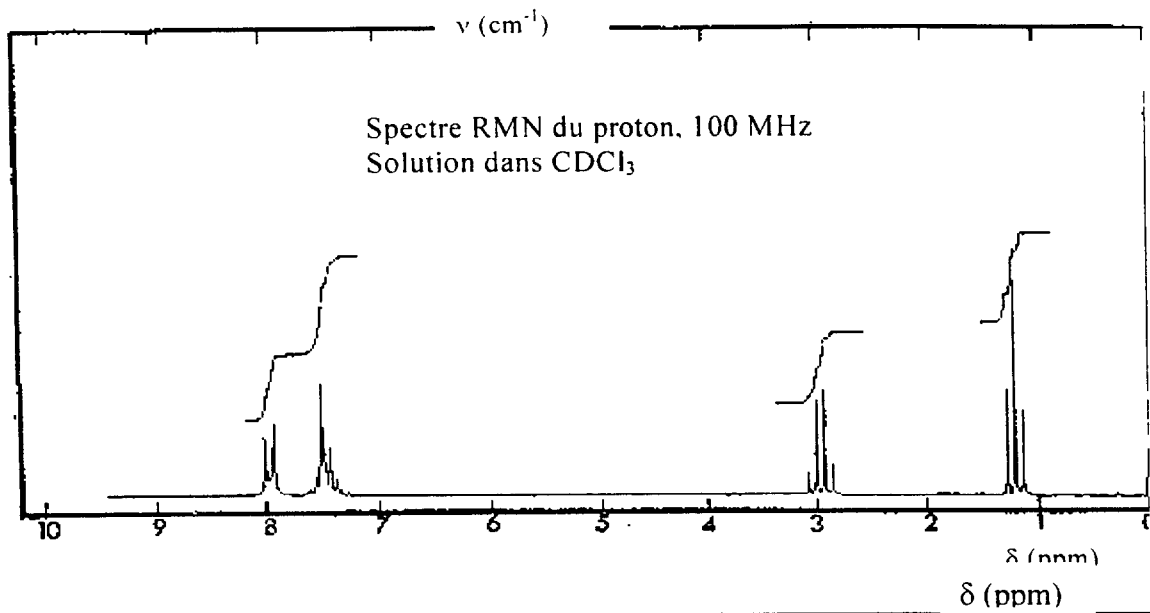
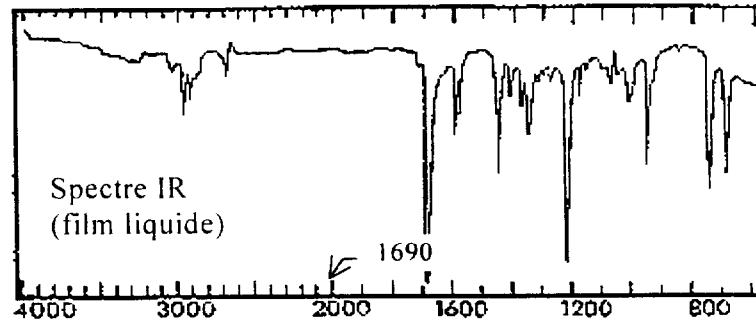
Les données spectroscopiques sont en page 9/10 (RMN) et 10/10 (IR).

1. Quel renseignement important peut-on tirer de l'examen du spectre IR ?
2. Interpréter soigneusement le spectre de RMN du proton de **X**. Le résultat sera présenté sous forme d'un tableau de ce type à reproduire sur la copie :

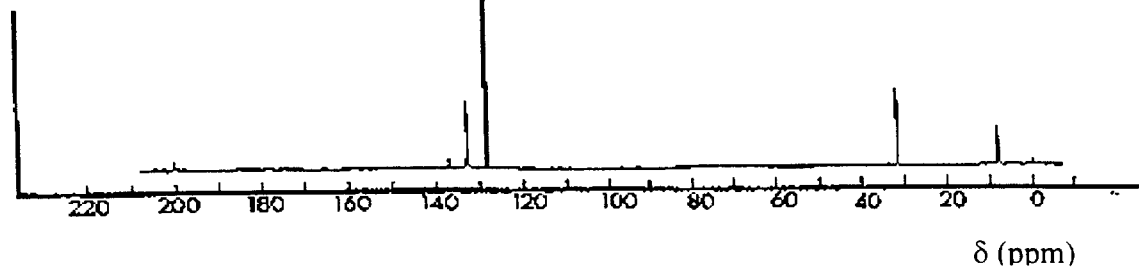
δ (ppm)	hauteur de la courbe d'intégration	nombre de pics dans le signal	nombre de H	nombre de H vicinaux	conséquences

3. Dédurre des résultats précédents la formule développée de **X**.
4. Étude des spectres de RMN du ^{13}C .
Indiquer à quoi correspondent sur le spectre "proton decoupled" les pics ou groupes de pics situés à $\delta = 8$ ppm, 30 ppm, entre 128 et 138 ppm, 200 ppm.

SPECTRES DU COMPOSE X



Spectre RMN du ¹³C, « proton decoupled », 20 MHz
Solution dans CDCl₃



SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

SPECTROSCOPIE DE RMN DU ¹³C

Domaines de déplacements chimiques de quelques atomes de carbone.

type de carbone	δ en ppm	type de carbone	δ en ppm
RCH ₃	5-35	RCH ₂ NH ₂	20-70
R ₂ CH ₂	15-50	RCH ₂ OH et RCH ₂ OR'	50-90
R ₃ CH	30-60	RNO ₂	60-80
R ₄ C	25-40	RC≡N	110-130
R ₂ C=CR ₂	100-150	RCONH ₂	150-170
RC≡CR'	50-95	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
aromatique	110-175	RCO ₂ R'	150-180
RCH ₂ I	10-40	RCO ₂ H	160-190
RCH ₂ Br	20-40	RCHO et RCOR'	190-220
RCH ₂ Cl	25-90		

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 libre	Valence	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3100-3500	m
imine			
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{sp} -H	Valence	3300-3310	m ou f
C _{sp2} -H	Valence	3000-3100	m
C _{sp2} -H aromatique	Valence	3030-3080	m
C _{sp1} -H	Valence	2800-3000	F
C _{sp2} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
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
		abaissement de 20à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
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 ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{sp3} -H	Déformation	1415-1470	F
C _{sp3} -H (CH ₃)	Déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
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 _{sp2} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	950-1000	F
(Z)	Déformation	650-770	m
C _{sp2} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C _{sp2} -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 _{sp2} -H aromatique trisubstitué 1,2,3	Déformation	770-800 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4	Déformation	860-900 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5	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