

BTS CHIMISTE

CHIMIE

Durée : 4 h

Coefficient : 7

Calculatrice autorisée

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.

CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE
À PROPOS DU CHROME
DONNÉES
Constantes :

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

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

Températures de fusion et d'ébullition de quelques corps purs sous une pression de 1,0 bar :

Corps pur	Température de fusion en K	Température d'ébullition en K
Aluminium Al	933	2740
Alumine Al_2O_3	2290	3250
Chrome Cr	2130	2940
Oxyde de chrome (III) Cr_2O_3	2710	4270

Données thermodynamiques :

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Al(s)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	Cr(s)	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}			- 242		- 1676		- 1140
S° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	131	205	189	28	51	24	81
$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ en kJ.mol^{-1}				11	109	15	
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ en kJ.mol^{-1}				284		347	

Les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies standard S° sont supposées indépendantes de la température. $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ et $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ désignent respectivement les enthalpies standard de fusion et de vaporisation du corps considéré.

Oxydo-réduction :

Couple	Potentiel standard à 25°C en V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	1,33
$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	0,62
$\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$	1,10

Produit de solubilité à 25 °C :

$\text{Cr}(\text{OH})_3 : pK_S = 30,2$

Les parties 1., 2. et 3. sont totalement indépendantes.

1. Élaboration du métal chrome

- 1.1. Le principal minerai de chrome est la chromite FeCr_2O_4 .
L'élément fer y est au nombre d'oxydation (II), en déduire le nombre d'oxydation de l'élément chrome.
- 1.2. La chromite est oxydée, en milieu alcalin, en chromate de potassium et oxyde ferrique. Le chromate de potassium est séparé par dissolution dans l'eau puis précipité sous forme de dichromate de potassium qui est réduit par le carbone en oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 qu'il s'agit de réduire en chrome métallique.

1.2.1 Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome(III) fut le dihydrogène.

- Écrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de Cr_2O_3 par H_2 à 1300 K.
- Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K.
- Préciser l'influence de la température sur cet équilibre.
- Exprimer et calculer la constante associée à cet équilibre à 1300 K. Conclure.

1.2.2 Le réducteur actuellement utilisé est l'aluminium.

Le diagramme d'Ellingham des systèmes $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ est fourni **en annexe**, page 4/6, à **rendre avec la copie**.

Ce diagramme représente l'enthalpie libre standard de formation des oxydes **pour une mole de dioxygène** en fonction de la température.

- Écrire les équations donnant la réaction de formation de chaque oxyde avec la convention ci-dessus, sans indiquer les états physiques des espèces intervenant.
- Compléter ce diagramme en indiquant pour chaque graphe le couple correspondant, sachant que l'aluminium est meilleur réducteur que le chrome.
- Aux points **A**, **B** et **C**, on observe un faible changement de pente. Préciser les transformations physiques qui expliquent ces changements de pente.
Calculer à partir des données la valeur de la pente du segment **DB** puis celle du segment **BC**.
- On précise qu'à l'état solide ou liquide, les espèces Al , Al_2O_3 , Cr et Cr_2O_3 sont totalement non miscibles.
Écrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de Cr_2O_3 par Al à 1300 K.
Préciser s'il s'agit d'un équilibre chimique ou d'une réaction totale.

2. Les ions du chrome en solution aqueuse

2.1. On se propose d'étudier le pouvoir oxydant du chrome (VI) en fonction du pH.

On considérera uniquement les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$, $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.

- Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome(III) à partir d'une solution d'ions Cr^{3+} à 1 mol.L^{-1} .
- Tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ pour $\text{pH} \leq 7,0$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le système $\text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)}$. La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à 1 mol.L^{-1} .

2.2. Application à la séparation de deux halogénures par oxydation sélective.

- Dans les mêmes conditions que précédemment, tracer $E_1 = f(\text{pH})$ pour le couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ et $E_2 = f(\text{pH})$ pour le couple $\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$: on se limitera dans les deux cas à $\text{pH} \leq 7$.
- Montrer qu'il est possible d'oxyder les ions iodure sans oxyder les ions bromure en utilisant l'oxydant $\text{Cr}(\text{VI})$.

3. Étude cinétique de la formation du complexe Cr III – EDTA par spectrophotométrie

Toutes les études sont faites à un pH, à un volume et à une température que l'on peut considérer comme constants.

Dans un souci de simplification, on écrira l'équation de la réaction :



où EDTA désigne toutes les formes acido-basiques de l'EDTA non complexé et CrIII-EDTA désigne le complexe que l'on notera par la suite X.

La réaction est totale, elle est d'ordre partiel 1 par rapport aux ions Cr^{3+} et d'ordre partiel 1 par rapport à l'EDTA.

On suit le déroulement de la réaction par la mesure de l'absorbance A d'un échantillon de la solution prélevé à différentes dates t, à la longueur d'onde $\lambda = 540 \text{ nm}$.

A cette longueur d'onde, seuls Cr^{3+} et le complexe X absorbent. On notera ε_1 le coefficient d'absorbance molaire de Cr^{3+} et ε_2 le coefficient d'absorbance molaire de X.

On mélange 76,0 mL de solution d'EDTA à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ amenée préalablement à $\text{pH} = 5,1$ avec 4,0 mL d'une solution d'ions Cr^{3+} à $0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats sont :

t (min)	0	15	20	25	30	35	40	∞
A	0,033	0,100	0,120	0,140	0,160	0,175	0,190	0,620

- Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction d'une constante k et des concentrations molaires : $[\text{EDTA}]$ et $[\text{Cr}^{3+}]$.
- Calculer les concentrations molaires initiales $[\text{EDTA}]_0$ et $[\text{Cr}^{3+}]_0$; les comparer et en déduire une approximation qui simplifie la loi de vitesse.
- En déduire la loi cinétique intégrée, c'est à dire une relation entre $[\text{Cr}^{3+}]_0$, $[\text{Cr}^{3+}]$, k_{obs} et t, en posant $k_{\text{obs}} = k [\text{EDTA}]_0$
- Exprimer A_0 , A_t et A_∞ (respectivement absorbance à $t = 0$, absorbance à la date t et absorbance au bout d'un temps infini) en utilisant la loi de Beer-Lambert : on notera l la longueur de la cuve utilisée pour les mesures d'absorbance.
- Exprimer $A_\infty - A_0$, puis $A_\infty - A_t$ et montrer que $\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} = k_{\text{obs}} t$.
- Vérifier que les résultats expérimentaux confirment l'ordre 1 par rapport à Cr^{3+} . Déterminer la valeur de k_{obs} .

Examen ou concours :

Série* :

Spécialité/option :

Repère de l'épreuve :

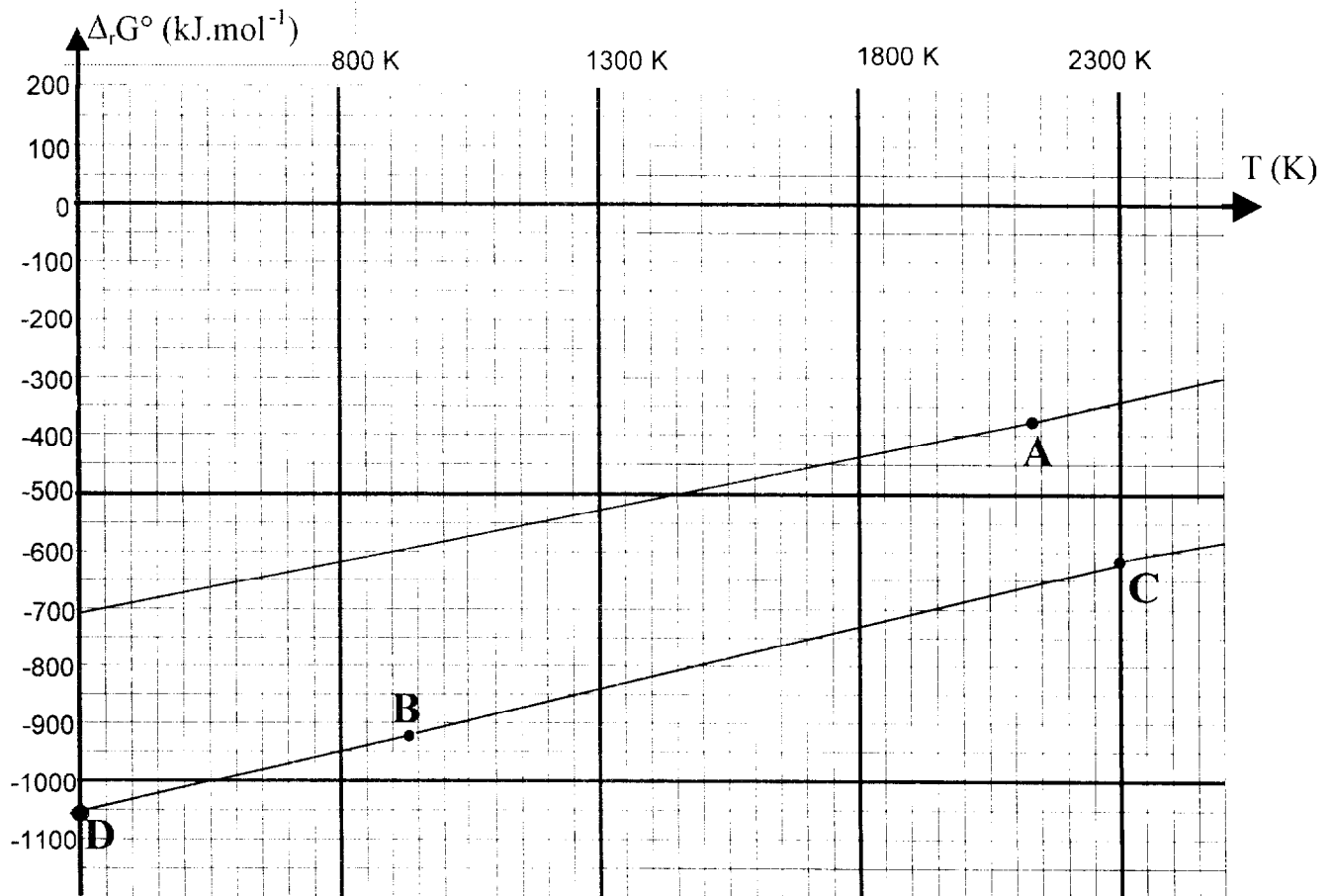
Épreuve/sous-épreuve :

(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.

ANNEXE

Diagramme d'Ellingham (à rendre avec la copie)



CHIMIE ORGANIQUE

AUTOUR D'UNE PASTILLE À L'EUCALYPTUS

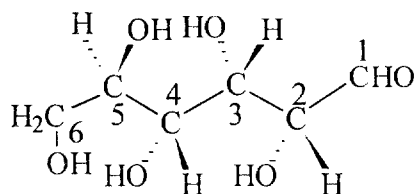
Ce type de pastille est composé de : glucose, essence d'eucalyptus, gélatine, colorants. Nous nous proposons d'étudier deux de ces ingrédients.

Chaque partie est indépendante.

1. Le glucose

1.1. Stéréochimie de la structure linéaire

Le D-glucose est représenté ci-dessous en perspective décalée



1.1.1. Indiquer les atomes de carbone asymétriques (les désigner par le numéro inscrit sur la molécule).

1.1.2 Donner le nombre de stéréoisomères du D-glucose.

1.1.3 En représentation de Fischer, représenter :

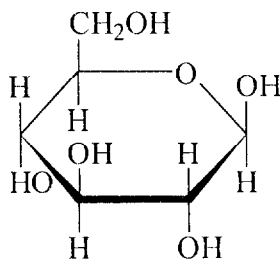
a) le D-glucose

b) l'énantiomère du D-glucose, préciser à quelle série il appartient (D ou L)

1.2. Hémiacétalisation intramoléculaire

1.2.1 Donner le mécanisme de l'hémiacétalisation entre le méthanol et l'éthanal.

1.2.2 L'hémiacétalisation du D-glucose conduit, entre autres, à deux formes cycliques anomères, comportant six sommets. L'une d'elle est le β -D-glucopyrannose dont la représentation de Haworth est donnée ci-dessous :



a) Indiquer, sur cette représentation, les numéros des atomes de carbone présents dans la forme linéaire.

b) Donner la représentation de Haworth et le nom de l'autre forme cyclique anomère.

1.2.3 La mutarotation du glucose correspond à l'équilibre entre ces trois formes.

a) Écrire les équilibres correspondants. Les formes cycliques seront représentées selon la convention de Haworth, la forme ouverte selon la représentation de Fischer.

b) Représenter les deux formes anomères dans leurs conformations chaise.

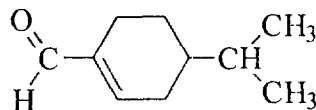
c) Justifier le fait que l'anomère β est le plus stable.

2. Synthèse du phellandral

Le phellandral est un aldéhyde extrait de l'huile d'eucalyptus.

La formule du phellandral est donnée ci-contre.

La synthèse se fait par la suite de réactions suivantes :



- Le benzène réagit mole à mole avec le 2-chloropropane en présence de trichlorure d'aluminium en milieu anhydre pour donner le composé **A**.
- A** subit une sulfonation qui conduit à un composé majoritaire **B**.
- B** chauffé à haute température en présence d'hydroxyde de potassium concentré donne un phénol noté **C** de formule brute $C_9H_{12}O$ après passage en milieu acide.
- Une mole de **C** réagit, en présence de nickel, avec trois moles de dihydrogène à $100\text{ }^\circ\text{C}$ sous une pression de 100 bar, pour former **D**.
- D** réagit avec le dichromate de potassium en milieu acide sulfurique : on obtient **E**.
- F** ($C_{10}H_{17}NO$) est obtenu par action du cyanure de potassium sur **E** (après acidification prudente).
- L'anhydride éthanoïque réagit avec **F** pour former **G**.
- G** est chauffé à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures, on observe l'élimination d'acide éthanoïque et la formation de **H** de formule brute $C_{10}H_{15}N$.
- H** est hydrolysé en présence d'acide sulfurique pour donner **I**.
- I** réagit avec le chlorure de thionyle $SOCl_2$ pour former **J** de formule brute $C_{10}H_{15}OCl$.

- Donner la formule semi-développée de tous les composés notés **A**, ..., **J**.
- Étude de la réaction a).
 - Écrire son mécanisme.
 - Justifier la nécessité d'un milieu anhydre.
- Expliquer l'obtention majoritaire de **B**.
- Caractériser la réaction d) en retenant des termes parmi les suivants : addition, substitution, élimination, électrophile, nucléophile, radicalaire, catalytique, réduction, oxydation, acido-basique.
- Donner l'équation bilan de la réaction e).
- Caractériser la réaction f) en choisissant parmi les termes proposés à la question 2.4.
- Étude de la réaction g).
 - Écrire son mécanisme.
 - Expliquer pourquoi on utilise l'anhydride éthanoïque de préférence à l'acide éthanoïque.
- Indiquer comment on peut obtenir le phellandral à partir de **J**.
- Une autre synthèse du phellandral fait intervenir une réaction d'aldolisation intramoléculaire suivie d'une crotonisation sur une molécule acyclique de dialdéhyde.
 - Donner la formule semi-développée de cette molécule linéaire.
 - Indiquer la formule semi-développée des deux anions (intermédiaires réactionnels) qui se forment.
 - Donner la formule de l'autre composé cyclique qui se forme alors, en même temps que le phellandral.