

---

# CAPES externe de physique chimie – Session 2008

## Correction de la composition de chimie

---



Ce document est une proposition de correction pour la composition de chimie du CAPES externe de physique-chimie 2008. Il ne doit pas être considéré comme un modèle de copie à rendre mais plutôt comme une aide à la correction. Il est fort possible que quelques erreurs se soient glissées dans cette première version en particulier dans la dernière partie. Si vous pensez en avoir trouvé une merci de me contacter via le formulaire situé sur la page du site internet [www.phy-chim.fr](http://www.phy-chim.fr).

Pour rappel la composition de chimie du CAPES externe de physique-chimie 2008 était composée de trois parties qui abordaient :

- la thermodynamique et la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée
- diverses méthodes d'extractions et techniques expérimentales
- la stéréochimie et la synthèse organique



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons :  
Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International.

Fondée sur une œuvre hébergée sur : [www.phy-chim.fr](http://www.phy-chim.fr)

# Table des matières

<b>A Autours de l'eau oxygénée</b>	<b>1</b>
I La molécule de peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée)	1
II Solution de peroxyde d'hydrogène et oxydoréduction	1
III Solution de peroxyde d'hydrogène et cinétique	5
<b>B Quelques opérations de laboratoire et leurs approches théoriques</b>	<b>7</b>
I Extractions	7
Exemple d'extraction liquide - liquide	7
Exemple d'extraction liquide-liquide combinée à des variations de pH de la phase aqueuse	9
II Opérations mettant en jeu un passage liquide-vapeur	10
Distillation dans le cas d'un mélange binaire idéal	10
Distillation dans le cas d'un mélange binaire non idéal	11
Hydrodistillation, entraînement à la vapeur	12
<b>C Stéréochimie et synthèse asymétrique</b>	<b>14</b>
I Chiralité et énantiomérisation	14
Molécules à un atome de carbone asymétrique	14
Les allènes	15
Molécules à plusieurs atomes de carbone asymétriques	15
II Chiralité et énantiomérisation	16
Travaux de l'équipe de Sharpless et prix Nobel de chimie 2001	17

## Partie A

# Autours de l'eau oxygénée

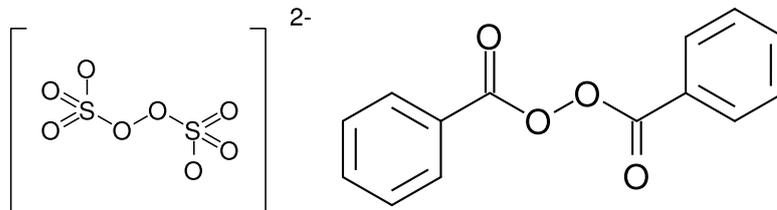
### I La molécule de peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée)

A.I.1 L'hydrogène possède 1 électron  $\rightarrow \text{H} : 1s^1$

L'oxygène possède 8 électrons  $\rightarrow \text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

A.I.2 La formule de Lewis du peroxyde d'hydrogène est :  $\text{H}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}-\text{H}$

A.I.3 Exemple de molécules comportant un groupement peroxyde : le peroxodisulfate et le peroxyde de benzoyle. Ces deux molécules sont présentées figures ci-dessous.



Le peroxodisulfate peut être utilisé comme oxydant lors des dosages d'oxydoréduction. En effet c'est l'oxydant du couple  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ . Le peroxyde de benzoyle peut être utilisé comme initiateur radicalaire dans certaines réactions.

### II Solution de peroxyde d'hydrogène et oxydoréduction

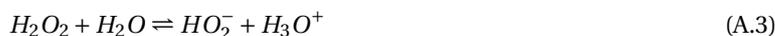
A.II.1  $\text{H}_2\text{O}_2$  est l'oxydant dans le couple  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , la demi équation d'oxydo-réduction correspondante est :



$\text{H}_2\text{O}_2$  est le réducteur dans le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , la demi équation d'oxydo-réduction correspondante est :



Enfin  $\text{H}_2\text{O}_2$  est l'acide du couple acide base  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ , l'équation de la réaction de cet acide sur l'eau est :



A.II.2 **Frontière entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$**

L'équilibre est donné par l'équation A.1. On obtient :

$$\begin{aligned} E_1 &= E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \cdot \log([\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2) \\ &= 1,77 + 0,03 \cdot \log(0,1) - 0,06 \cdot pH \\ &= 1,74 - 0,06 \cdot pH \end{aligned}$$

**Frontière entre  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$**

L'équilibre est donné par l'équation A.2. On obtient :

$$\begin{aligned} E_2 &= E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{p(\text{O}_2) \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right) \\ &= 0,69 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{0,2}{0,1}\right) - 0,06 \cdot pH \\ &= 0,70 - 0,06 \cdot pH \end{aligned}$$

**Frontière entre  $H_2O_2$  et  $HO_2^-$** 

L'équilibre est donné par l'équation A.3. On obtient :

$$\begin{aligned} pH &= pKa + \log\left(\frac{[HO_2^-]}{[H_2O_2]}\right) \\ &= pKa = 11,6 \quad (\text{car sur la frontière } [HO_2^-] = [H_2O_2]) \end{aligned}$$

**Frontière entre  $HO_2^-$  et  $H_2O$** 

L'équilibre est donné par l'équation suivante :



On obtient :

$$E_3 = E^0(HO_2^-/H_2O) + \frac{0,06}{2} \cdot \log([H^+]^3 [HO_2^-])$$

Pour trouver la valeur de  $E^0(HO_2^-/H_2O)$  il faut utiliser le fait que (A.4) = (A.1) - (A.3). On obtient alors :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_4^0 &= -2.F.E^0(HO_2^-/H_2O) \\ &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_3^0 \\ &= -2.F.E^0(H_2O_2/H_2O) - (-R.T.\ln(Ka)) \end{aligned}$$

Ce qui permet de calculer  $E^0(HO_2^-/H_2O) = 2,12V$

Et pour finir :

$$\begin{aligned} E_3 &= 2,12 + 0,03 \cdot \log(0,1) - 0,09 \cdot pH \\ &= 2,09 - 0,09 \cdot pH \end{aligned}$$

**Frontière entre  $HO_2^-$  et  $O_2$** 

L'équilibre est donné par l'équation suivante :



On obtient :

$$E_4 = E^0(O_2/HO_2^-) + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{[HO_2^-]}{[H^+].p(O_2)}\right)$$

Pour trouver la valeur de  $E^0(O_2/HO_2^-)$  il faut utiliser le fait que (A.5) = (A.2) + (A.3). On obtient alors :

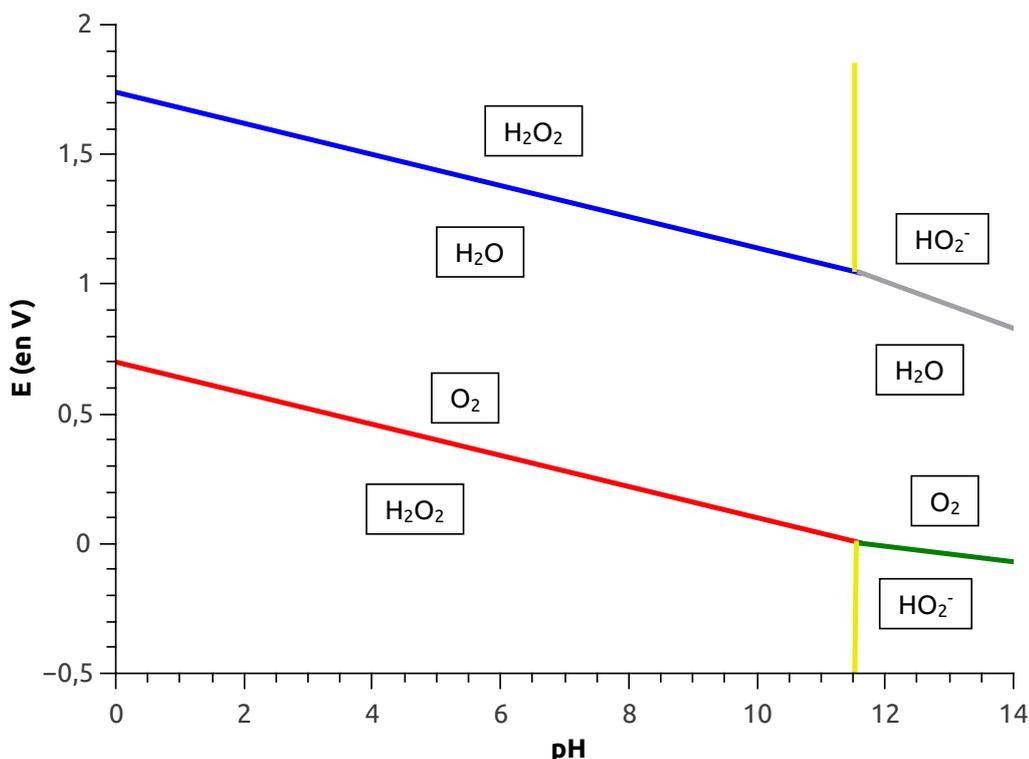
$$\begin{aligned} \Delta_r G_5^0 &= -2.F.E^0(O_2/HO_2^-) \\ &= \Delta_r G_2^0 + \Delta_r G_3^0 \\ &= -2.F.E^0(O_2/H_2O_2) + (-R.T.\ln(Ka)) \end{aligned}$$

Ce qui permet de calculer  $E^0(O_2/HO_2^-) = 0,34V$

Et pour finir :

$$\begin{aligned} E_4 &= 0,34 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{p(O_2)}{[HO_2^-]}\right) - 0,03 \cdot pH \\ &= 0,35 - 0,03 \cdot pH \end{aligned}$$

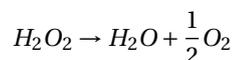
A l'aide des expressions de  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$  on peut tracer le diagramme potentiel-pH du peroxyde d'hydrogène. Il est donnée sur la figure suivante.



Les deux zones de prédominance de  $H_2O_2$  ne se recoupent pas. Quel que soit le pH le peroxyde d'hydrogène est instable et se dismute en réagissant sur lui même.

A.II.3.1 L'indication "10 volumes" signifie que la dismutation totale de 1L de cette eau oxygénée libérera 10L de dioxygène dans les conditions normales de pression et de température.

A.II.3.2 La réaction de dismutation de l'eau oxygénée est la suivante :



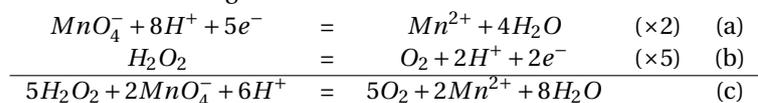
Si un litre d'eau oxygénée libère 10L de dioxygène, en utilisant la loi des gaz parfaits on obtient :

$$n_f(O_2) = \frac{1}{2} n_i(H_2O_2) \rightarrow \frac{P.V_{10L}}{R.T} = \frac{1013.10^2.10.10^{-3}}{8,31.273} = \frac{1}{2}.V_{1L}.[H_2O_2]$$

Soit  $[H_2O_2] = 0,89 \text{ mol/L}$

A.II.3.3 La cinétique de décomposition de l'eau oxygénée est lente ce qui explique que l'on puisse trouver une telle solution en parapharmacie.

A.II.4.1 La réaction de dosage est la suivante :



$$\begin{aligned} \Delta_r G_c^0 &= -R.T.\ln(K) \\ &= 2\Delta_r G_a^0 - 5\Delta_r G_b^0 \\ &= -10.F.(E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^0(O_2/H_2O_2)) \end{aligned}$$

On obtient :

$$K = 10^{10/0,06.(1,51-0,69)} = 10^{137} \gg 1$$

La réaction peut être considérée comme totale.

A.II.4.2 Avant l'équivalence le permanganate est en défaut, il est totalement consommé, la solution est incolore. Après l'équivalence le permanganate est versé en excès et la couleur est celle des ions permanganate en solution aqueuse ie violette.

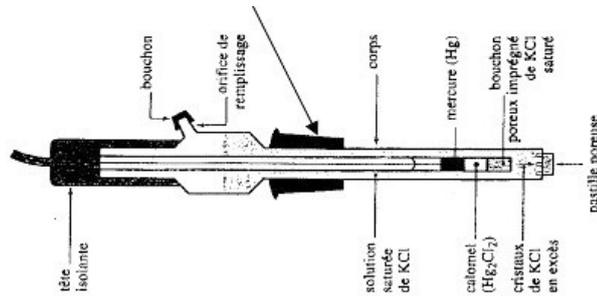
A.II.4.3 A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométrique soit :  $2.n_i(H_2O_2) = 5n_p(MnO_4^-)$ .

$$[H_2O_2]_i = \frac{5 \times [MnO_4^-] \times V_e}{2 \times V_i} = \frac{5 \times 0,020 \times 17.10^{-3}}{2 \times 10.10^{-3}} = 0,085 \text{ mol/L}$$

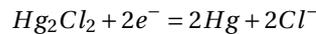
Pour la solution mère, 10 fois plus concentrée, on obtient donc  $[H_2O_2]_0 = 0,85 \text{ mol/L}$ . La solution est donc récente et de bonne qualité. A peine 5% de l'eau oxygénée initialement présente s'est dismutée.

A.II.4.4 On peut suivre ce dosage par potentiométrie. Pour cela on peut utiliser une électrode au calomel saturée (ECS) en guise d'électrode de référence et une électrode de platine en guise d'électrode de mesure.

L'électrode au calomel saturée est composée d'un fil de platine Pt en contact avec du mercure Hg liquide lui même en contact avec un de ses sels peu soluble : le calomel  $Hg_2Cl_2$ . Ce dernier est en contact *via* un verre frité avec une solution de chlorure de potassium KCl saturée. Le contact avec la solution s'effectue grâce à un autre verre frité. Pour plus de détails voir la figure suivante.



La demi-équation d'oxydo-réduction du couple en jeu dans l'ECS est :



Et le potentiel est donné par :  $E_{ECS} = E^0(Hg_2Cl_2) + 0,06/2 \cdot \log([Cl^-]^2)$ . Comme  $[Cl^-]$  est fixé grâce à la saturation de la solution de chlorure de potassium, le potentiel de cette électrode ne dépend que de la température.

A.II.4.5 Pour déterminer les quantités de matière avant et après l'équivalence, on détermine l'état final du système dans chacun des cas.

	$5H_2O_2$	$+ 2MnO_4^-$	$+ 6H^+$	$= 5O_2$	$+ 2Mn^{2+}$	$+ 8H_2O$
$V = 0$	$n_0$	0	$\infty$	0	0	$\infty$
$V < V_e$	$n_0 - 5n$	0	$\infty$	$5n$	$2n$	$\infty$
$V = V_e$	0	0	$\infty$	$5n_0$	$2n_0$	$\infty$
$V > V_e$	0	$n - 2n_0$	$\infty$	$5n_0$	$2n_0$	$\infty$

**Avant l'équivalence** : le potentiel est fixé par le couple  $O_2/H_2O_2$  :

$$E = 0,69 + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{[H^+]^2 \cdot [O_2]}{[H_2O_2]}\right)$$

$[H^+] = 1 \text{ mol/L}$  car  $pH=0$ . On obtient :

$$E = 0,69 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{5 \cdot n}{n_0 - 5 \cdot n}\right)$$

**A l'équivalence** : la solution ne contient que les ions  $Mn^{2+}$  et  $O_2$ . Le potentiel est donné par la relation :

$$E = E(MnO_4^- / Mn^{2+}) = E(O_2 / H_2O_2)$$

Ce qui aboutit après avoir exprimé chacun des deux potentiels à :

$$E = \frac{5 \times E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) + 2 \times E^0(O_2 / H_2O_2)}{7} = \frac{5 \times 1,51 + 2 \times 0,69}{7} = 1,28 \text{ V}$$

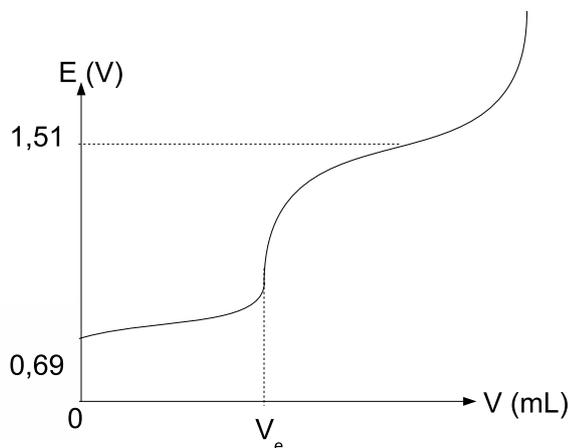
**Après l'équivalence** : le potentiel est fixé par le couple  $MnO_4^- / Mn^{2+}$

$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \cdot \log\left(\frac{[H^+]^8 \cdot [O_2]}{[Mn^{2+}][H_2O_2]}\right)$$

$[H^+] = 1 \text{ mol/L}$  car  $\text{pH}=0$ . On obtient :

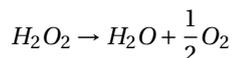
$$E = 1,51 + 0,012 \log \frac{V - V_e}{2 \cdot V_e}$$

A.II.4.6 L'allure de la courbe de dosage est donnée figure ci dessous :

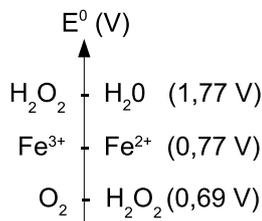


### III Solution de peroxyde d'hydrogène et cinétique

A.III.1 Le catalyseur n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction :



La réaction de dismutation relativement lente est décomposée en deux réactions plus rapides.



A.III.2

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k \cdot [H_2O_2]^\alpha \quad \text{avec } \alpha = 1$$

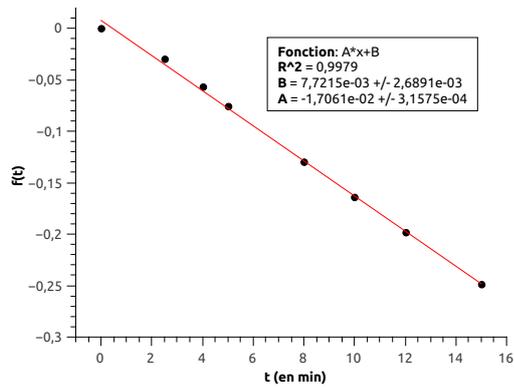
D'où :

$$\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right) = -k \cdot t$$

A.III.3 D'après la stoechiométrie de la réaction :  $n_{forme}(O_2) = \frac{1}{2} n_{reagi}(H_2O_2) = \frac{1}{2} (n_0(H_2O_2) - n(t)(H_2O_2))$ . De plus  $n_{forme}(O_2) = \frac{\Delta P \cdot V_{gaz}}{R \cdot T}$ . La relation obtenue à la question précédente peut se réécrire :

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta P \cdot V_{gaz}}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{V_0 \cdot [H_2O_2]_0}\right) = -k \cdot t$$

On représente le premier membre en fonction de t, on doit obtenir une droite de coefficient directeur  $-k$ . On obtient la courbe présentée sur la figure ci dessous. La régression linéaire donne :  $k = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

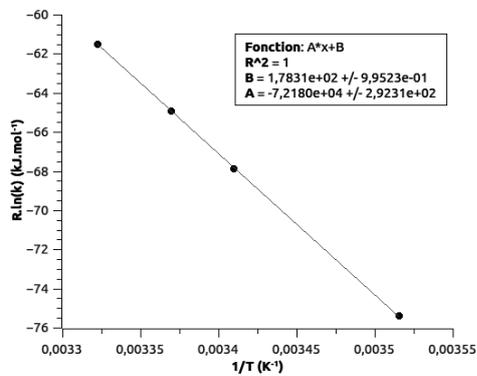


**Remarque.** Attention, il faut mettre  $T$  en Kelvin et  $V$  en  $m^3$

A.III.4.1 La variation de la constante de vitesse en fonction de la température est donnée par la loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

A.III.4.2 La relation précédente se réécrit :  $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T}$ . Si on représente  $\ln(k)$  en fonction de  $-1/RT$ , on devrait obtenir une pente de coefficient directeur  $E_a$ . La courbe obtenue est présentée ci dessous :



Finalement on obtient une énergie d'activation de  $E_a = 72 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour cette réaction.

## Partie B

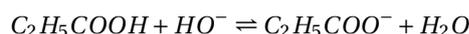
# Quelques opérations de laboratoire et leurs approches théoriques

## I Extractions

### Exemple d'extraction liquide - liquide

B.I.1 Il faut utiliser un solvant dans lequel l'acide propanoïque  $C_2H_5COOH$  a une solubilité très grande par rapport à sa solubilité dans l'eau. Il faut de plus que ce solvant ne soit pas miscible avec l'eau.

B.I.2.1 La réaction de dosage est :



Sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH].[HO^-]} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,1} \gg 1 \text{ la réaction est totale}$$

A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. On a donc :

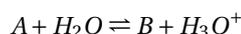
$$n_v(OH^-) = n_i(C_2H_5COOH)$$

Soit :

$$V_e = \frac{n_i(C_2H_5COOH)}{C} \times \frac{V_{preleve}}{V_{initial}} = \frac{m(C_2H_5COOH)}{M(C_2H_5COOH).C} \times \frac{V_{preleve}}{V_{initial}} = \frac{11,1}{74 \times 0,20} \times \frac{5}{150} = 25 \text{ mL}$$

B.I.2.2 Dans toute la suite on notera  $C_2H_5COOH \rightarrow A$  et  $C_2H_5COO^- \rightarrow B$

$V=0$  : La réaction qui fixe l'équilibre est celle de l'acide sur l'eau :



On néglige l'autoprotolyse de l'eau.

	A	+	H <sub>2</sub> O	=	B	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
EI	$n_0 = 0,005 \text{ mol}$		$\infty$		0		0
EF	$n_0 - \xi$		$\infty$		$\xi$		$\xi$

On obtient :

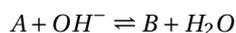
$$K_a = \frac{\xi^2}{n_0 - \xi} \rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(c_0)) \text{ en négligeant } \xi \text{ devant } n_0$$

Soit :

$$pH = \frac{1}{2} \left( 4,9 - \log \left( \frac{5 \cdot 10^{-3}}{(100 + 5) \cdot 10^{-3}} \right) \right) = 3,1$$

On pouvait effectivement négliger l'autoprotolyse de l'eau car  $pH \notin [6,5 - 7,5]$ .

$V=V_e/2$  : La réaction qui fixe l'équilibre est celle des ions hydroxyde sur l'acide :



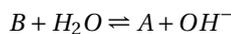
Cette réaction est totale. On néglige l'autoprotolyse de l'eau.

	A	+	HO <sup>-</sup>	=	B	+	H <sub>2</sub> O
EI	n <sub>0</sub>		C.V <sub>e</sub> /2		0		∞
EF	n <sub>0</sub> - C.V <sub>e</sub> /2		0		C.V <sub>e</sub> /2		∞

D'où :

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = pKa = 4,9 \text{ car } [B] = [A]$$

V=V<sub>e</sub> : La réaction des ions hydroxyde sur l'acide est totale on obtient donc n<sub>0</sub> = C.V<sub>e</sub> = 0,005 mol de B. La réaction qui fixe l'équilibre est celle de la base sur l'eau :



La constante d'équilibre de cette réaction est K = 10<sup>-9,1</sup> << 1. On néglige l'autoprotolyse de l'eau.

	B	+	H <sub>2</sub> O	=	A	+	OH <sup>-</sup>
EI	n <sub>0</sub>		∞		0		0
EF	n <sub>0</sub> - ξ		∞		ξ		ξ

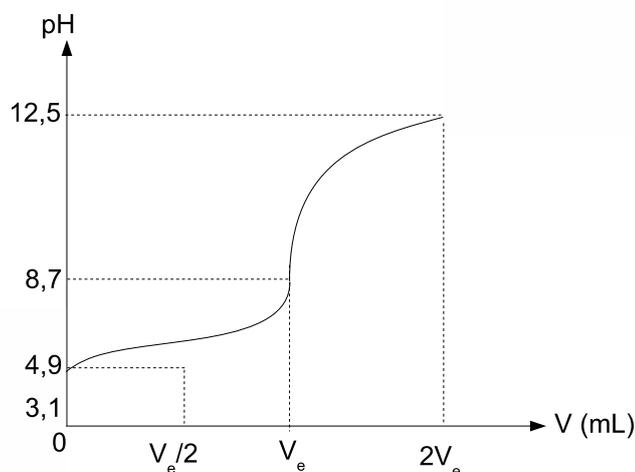
On considère la réaction peu avancée ce qui permet de négliger ξ devant n<sub>0</sub>. On obtient :

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{\xi^2}{n_0} \rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa + pKe + \log(c_0)) = \frac{1}{2}\left(14 + 4,9 + \log\left(\frac{0,005}{(100 + 5 + 25) \cdot 10^{-3}}\right)\right) = 8,7$$

V=2V<sub>e</sub> : On a formé n<sub>0</sub> mol de B et on ajoute n<sub>0</sub> mol d'ions hydroxyde. On néglige l'autoprotolyse de l'eau. Le pH est donné via les relations :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] \text{ et } pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{10^{-14}}{0,005/(100 + 5 + 25 * 2) \cdot 10^{-3}}\right) = 12,5$$

L'allure de la courbe de dosage attendue est donnée sur la figure suivante :



B.I.2.3 L'indicateur coloré doit être choisi de manière à ce que le pH à l'équivalence soit contenu dans la zone de virage. Le bleu de bromothymol est adapté pour ce dosage, en effet 7,2 ∈ [6,0 - 7,6].

B.I.2.4 On a vu qu'un volume équivalent de 25mL correspondait à 11,1 g d'acide propanoïque dans les 150mL de la solution de départ. On en déduit :

$$m_{35mL} = 11,1 \times \frac{35}{105} = 2,59 \text{ g}$$

B.I.3.1 L'agitation du mélange libère du gaz. En effet l'éther est très volatil. Pour éviter d'avoir une surpression à l'intérieur de l'ampoule à décanter, il faut dégazer.

B.I.3.2 La constante de partage K est la constante d'équilibre associée à la réaction suivante :



C'est une constante thermodynamique, elle ne dépend que de la température.

B.I.3.3 La quantité d'acide contenue dans la phase aqueuse est :

$$n_{eau} = C \times V_e \times \frac{V_t}{V_p} = 0,2 \times 7,6 \cdot 10^{-3} \times \frac{35}{10} = 5,32 \text{ mmol}$$

Ce qui correspond à une masse  $m_{eau} = 74 \times 5,32 \cdot 10^{-3} = 0,39 \text{ g}$ .

La masse restante dans la phase organique vaut donc :  $m_{ether} = 2,59 - 0,39 = 2,20 \text{ g}$

On en déduit la valeur du coefficient de partage :

$$K = \frac{[C_2H_5COOH]_{ether}}{[C_2H_5COOH]_{eau}} = \frac{Cm_{ether}}{Cm_{eau}} = \frac{2,20}{75} \times \frac{35}{0,39} = 2,6$$

B.I.4 Les calculs sont les mêmes qu'à la question précédente. On trouve :  $m'_{eau} = 0,12 \text{ g}$  et  $m'_{ether} = 2,47 \text{ g}$ .

Conclusion : Il vaut mieux effectuer  $n$  extractions successives avec un volume  $V$  de solvant plutôt qu'une seule avec un volume  $n \times V$  de solvant.

B.I.5.1 La constante de partage s'écrit :  $K = \frac{[C_2H_5COOH]_{ether}}{[C_2H_5COOH]_{eau}} = \frac{m_0 - m}{V_s} \times \frac{V_0}{m}$ . On en déduit :

$$m = m_0 \times \frac{1}{K \cdot V_s / V_0 + 1} = m_0 \times \eta$$

B.I.5.2 Via un raisonnement récursif, on obtient :

$$m_n = m_0 \times \left( \frac{1}{K \cdot V_s / (n \cdot V_0) + 1} \right)^n = m_0 \times \eta_n^n$$

$m_n$  est plus petit que  $m$  quel que soit  $n$ . Plus  $n$  est grand et plus le facteur multiplicatif  $\eta_n$  est petit.

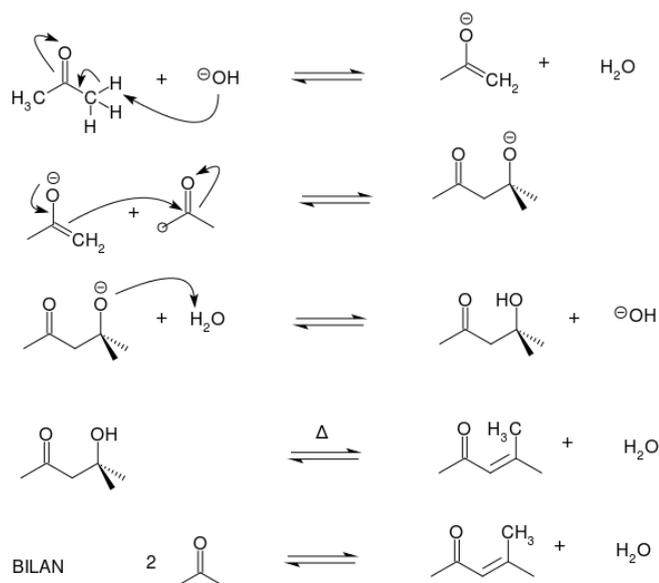
B.I.5.3

$$m_3 = m_0 \times \left( \frac{1}{K \cdot V_s / (3 \cdot V_0) + 1} \right)^3 = 2,59 \times \left( \frac{1}{2,6 \times 75 / (3 \times 35) + 1} \right)^3 = 0,11 \text{ g}$$

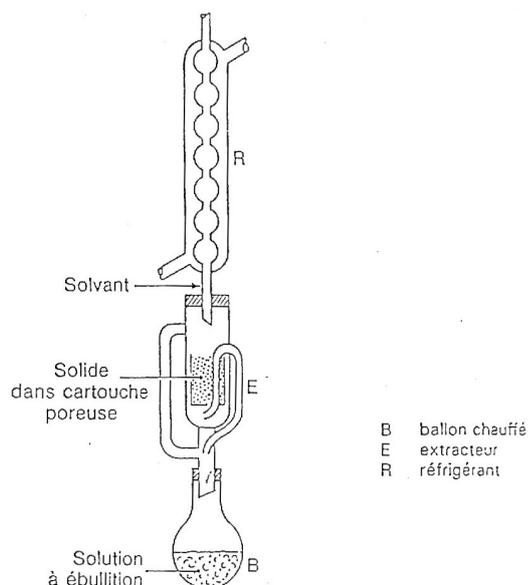
Cette valeur est en accord avec la question B.I.4.

### Exemple d'extraction liquide-liquide combinée à des variations de pH de la phase aqueuse

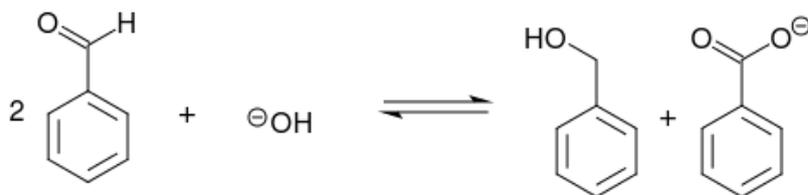
B.I.6.1 Le mécanisme d'énolisation de la propanone en milieu basique est :



B.I.6.2 On utilise un ballon surmonté d'un **soxhlet** et d'un réfrigérant (voir figure). La propanone dont la température d'ébullition est faible ( $56^\circ\text{C}$ ) convient bien à ce montage. Cette dernière est chauffée jusqu'à ébullition. La condensat tombe dans la cartouche du soxhlet qui contient le réactif basique. La réaction se déroule alors en large excès de baryte ce qui permet de favoriser la réaction dans le sens direct (production de l'énol). Une fois la cartouche pleine, celle-ci se vide dans le ballon initial. Ce ballon ne contient pas d'eau, la réaction dans le sens indirect est impossible.



B.I.7 Le benzaldéhyde ne possède pas d'hydrogène en  $\alpha$  du groupement cétone, contrairement à la propanone, il n'est pas énolisable. Par contre il peut réagir sur lui même et se dismuter :



Le benzaldéhyde est à la fois oxydé en ion carboxylate et réduit en alcool. Il y a bien dismutation.

B.I.8 Au départ dans la phase aqueuse il y a de l'alcool benzylique, des ions benzoate et éventuellement du benzaldéhyde qui n'aurait pas réagi.

L'alcool benzylique est très soluble dans le toluène, on le retrouvera dans la phase organique. Il en est de même pour le benzaldéhyde. L'ion benzoate, étant une espèce chargée, est insoluble en phase organique. On le retrouvera en phase aqueuse.

On a effectué une extraction par solvant.

B.I.9 A  $\text{pH}=1$  c'est la forme acide du couple acide benzoïque/benzoate qui prédomine. Ce dernier est constitué d'un noyau benzénique et est faiblement polaire. Il est insoluble en phase aqueuse donc il précipite.

## II Opérations mettant en jeu un passage liquide-vapeur

### Distillation dans le cas d'un mélange binaire idéal

B.II.1 Un mélange de deux composés A et B est dit idéal si les interactions de type A-A, B-B et A-B sont similaires.

B.II.2 La règle de Gibbs donne :

$$\nu = (N - R) + 2^* - \phi$$

Avec :

$N$  = nombre de constituants

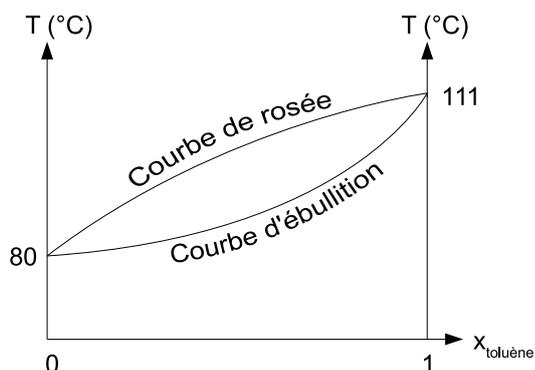
$R$  = nombre de relations entre les constituants

$2^*$  = paramètres d'équilibre (T,P)

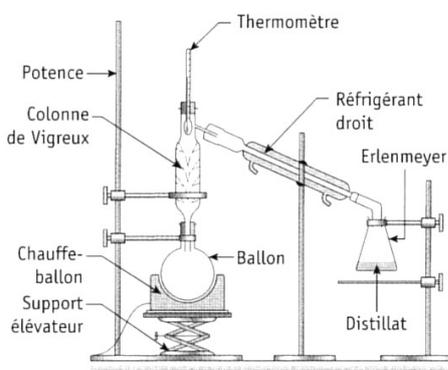
$\phi$  = nombre de phases

Dans notre cas on obtient :  $\nu = 2+2-2 = 2$  et si P est fixée (étude isobare), elle n'est plus un paramètre d'équilibre et on obtient :  $\nu' = \nu - 1 = 1$ .

B.II.3 Le diagramme liquide-vapeur isobare du mélange benzène-toluène est présenté ci-dessous :



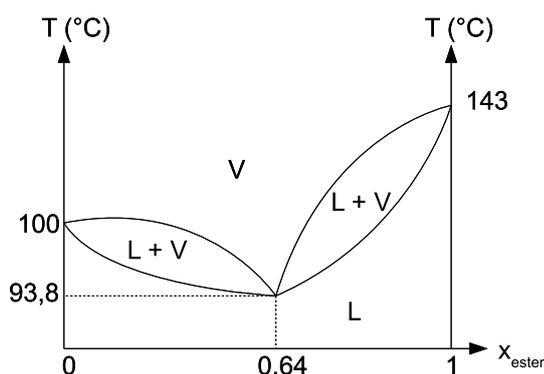
B.II.4 Pour effectuer une distillation fractionnée d'un mélange homogène, il faut chauffer un ballon contenant ce mélange jusqu'à ébullition. Les vapeurs passent par les paliers de température d'une colonne vigreux. Plus les vapeurs montent et plus la température de ces paliers diminue. A chaque palier un équilibre liquide vapeur s'établit ce qui permet de liquéfier une partie du composé le moins volatil. Ainsi on enrichit la vapeur en composé le plus volatil. En tête de colonne on récupère un vapeur constituée uniquement du composé le plus volatil à sa température d'ébullition. Cette vapeur est liquéfiée à l'aide d'un réfrigérant et récupérée dans un erlenmeyer.



Ce montage se prête bien à la séparation de composés dont les températures d'ébullition sont relativement éloignées ce qui est le cas ici ( $\Delta T_{eb} > 20$  °C).

### Distillation dans le cas d'un mélange binaire non idéal

B.II.5.1 Le diagramme liquide-vapeur isobare du mélange éthanoate de 3-méthylbutyl-eau est présenté ci-dessous :



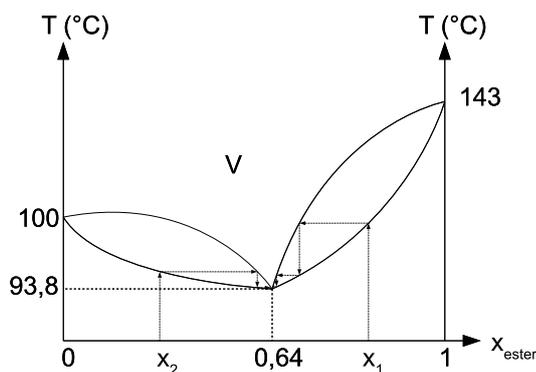
L'indice 1 est relatif à l'eau et l'indice 2 à l'ester.

B.II.5.2 Au niveau de l'azéotrope :  $v = 2 + 1 - 2 = 1$ .

B.II.5.3 Lors de l'ébullition de l'azéotrope, la température reste constante comme si on était en présence d'un corps pur.

B.II.5.4 La composition de l'azéotrope dépend de la pression. En modifiant la pression, l'azéotrope devrait cesser de se comporter comme un corps pur.

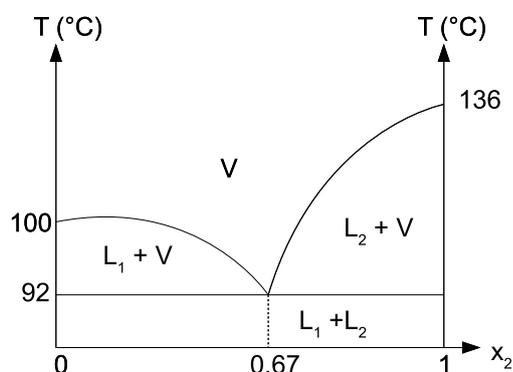
B.II.6 Si  $x > 65\%$  on obtient l'azéotrope. Si  $x > 60\%$  de même, on obtient l'azéotrope. Ce type de mélange ne peut pas être séparé par distillation fractionnée. Pour s'en convaincre on peut représenter les différents paliers de distillation sur le diagramme binaire.



B.II.7 ? Aucune idée. Si vous avez la réponse vous pouvez me la transmettre via le formulaire situé sur la page du site internet [www.phy-chim.blogspot.fr](http://www.phy-chim.blogspot.fr).

### Hydrodistillation, entraînement à la vapeur

B.II.8 Le diagramme binaire à P=1 bar du mélange éthylbenzène-eau est donné ci dessous :



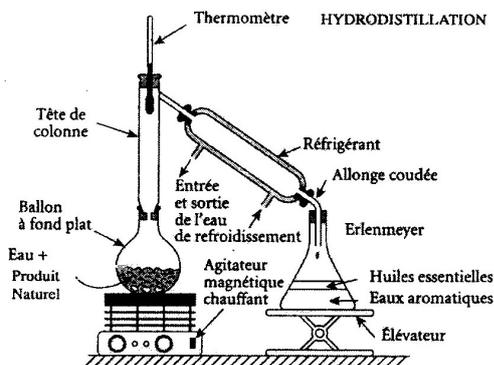
B.II.9.1 Dans toute la suite l'indice ① sera relatif à l'eau et l'indice ② à l'éthylbenzène.

- Le mélange composé des deux liquides non miscibles est chauffé jusqu'à 92°C.
- ② et ① sont vaporisés jusqu'à épuisement total de ② liquide. Le tout se fait à une température constante de 92°C. La composition de la vapeur est donnée par l'hétéroazéotrope.
- La température augmente jusqu'à 100°C.
- Le restant de ① liquide est vaporisé à une température constante de 100°C.
- La température augmente.

B.II.9.2 Cette fois ci la fraction massique d'éthylbenzène est supérieure 67%.

- Le mélange composé des deux liquides non miscibles est chauffé jusqu'à 92°C.
- ② et ① sont vaporisés jusqu'à épuisement total de ① liquide. Le tout se fait à une température constante de 92°C. La composition de la vapeur est donnée par l'hétéroazéotrope.
- La température augmente jusqu'à 136°C.
- Le restant de ② liquide est vaporisé à une température constante de 136°C.
- La température augmente.

B.II.10.1 Montage d'hydrodistillation type :



B.II.10.2 D'après la question B.II.9, pour extraire la totalité de ② il faut une fraction de ② inférieure à 67% ie une fraction massique en ① supérieure à 33%.

B.II.10.3 L'hydrodistillation consiste à évaporer un mélange hétérogène en formant une vapeur à la composition hétéroazéotrope. L'entraînement à la vapeur consiste à entraîner, à l'aide de vapeur d'eau injectée dans le ballon, les vapeurs d'un autre liquide que l'on chauffe.

---

## Partie C

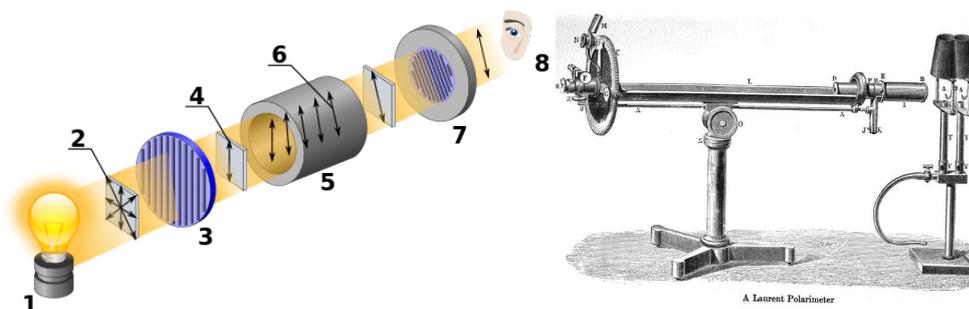
# Stéréochimie et synthèse asymétrique

## I Chiralité et énantiométrie

C.I.1 Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image par un miroir. Exemples d'objets chiraux : les mains, un tire-bouchon, molécule comportant un carbone asymétrique

C.I.2.1 Une substance est optiquement active si elle induit une rotation de la polarisation de la lumière qui la traverse.

C.I.2.2 Le principe du polarimètre est le suivant : l'analyseur et le polariseur sont en positions croisées (extinction). La substance optiquement active est insérée entre les deux. L'analyseur est tourné d'un angle  $\Delta\theta$  jusqu'à obtenir de nouveau l'extinction. Le principe est schématisé ci-dessous sur l'image de gauche. Sur l'image de droite, dessin d'un des premiers polarimètres de Laurent.



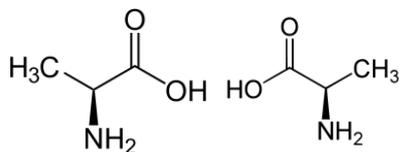
- 1 Source lumineuse (lampe à vapeur de sodium)
- 2 Lumière non polarisée
- 3 Polariseur
- 4 Lumière polarisée rectiligne
- 5 Substance optiquement active (concentration massique  $c$  en  $g.cm^{-3}$ , longueur  $l$  en  $dm$ )
- 6 Rotation de l'axe de polarisation de la lumière (angle  $\Delta\theta$  en  $^\circ$ )
- 7 Analyseur

Le polarimètre permet de mesurer le pouvoir rotatoire  $\theta_\lambda^T = \Delta\theta / (l * c)$ . Il dépend de la température  $T$ , de la longueur d'onde de la source lumineuse  $\lambda$  et du solvant. Il est généralement exprimé en  $^\circ.dm^{-1}.g^{-1}.cm^3$

### Molécules à un atome de carbone asymétrique

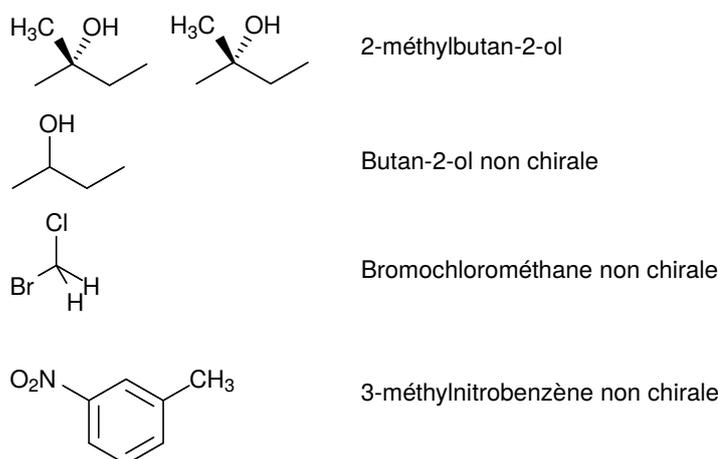
C.I.3.1 Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image par un miroir. Dans le cas contraire, elle est achirale.

C.I.3.2 Exemple de molécule chirale : l'alanine (c'est un acide aminé)



C.I.3.3 Un mélange équimolaire de deux énantiomères est dit racémique.

C.I.3.4 Seul de 2-méthylbutan-2-ol est chiral.



C.I.4 Les substituants liés aux carbones asymétriques sont numérotés suivant un ordre de priorité. Cet ordre est donnée par 3 règles :

- 1 Le substituant qui possède l'atome lié au centre asymétrique avec le numéro atomique le plus élevé est prioritaire.
- 2 Lorsque plusieurs substituants ont le même atome lié au centre asymétrique alors on compare les atomes liés à ces derniers à l'aide de la règle 1.
- 3 Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples.

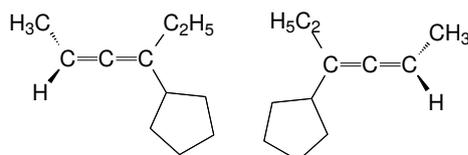
Le substituant de priorité la plus basse est placé en arrière. Si on parcourt les substituants par ordre de priorités décroissantes dans le sens trigonométrique alors le carbone est de configuration (S). Sinon il est (R).

Exemple : à la question C.I.3.2 la molécule de gauche est la (S)-alanine tandis que celle de droite est la (R)-alanine.

C.I.5	Temp. de fusion identique	Temp. d'ébullition identique	Masse molaire identique	Solubilité identique	Pouvoir rotatoire différent	Spectre IR identique
-------	------------------------------	---------------------------------	----------------------------	-------------------------	--------------------------------	-------------------------

## Les allènes

C.I.6 Les allènes ne comportent pas forcément de carbone asymétrique. Cependant, les doubles liaisons C=C empêchent la rotation de la molécule suivant leur axe. Les 4 substituants sont alors dans deux plans orthogonaux fixes ce qui explique l'activité optique de ces molécules (chiralité axiale). Un couple d'énantiomères possibles est :



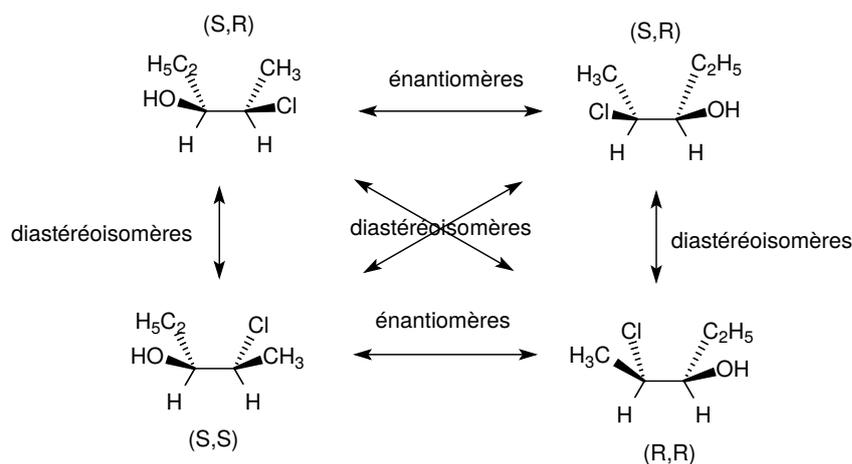
## Molécules à plusieurs atomes de carbone asymétriques

C.I.7.1 Exemple : pour une molécule comportant deux atomes de carbones asymétriques et sans plan de symétrie on compte 4 stéréoisomères (RR, RS, SR, SS) et deux couples d'énantiomères (RR = SS et RS = SR).

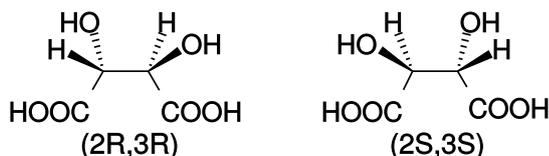
Généralisation : pour n atomes de carbone asymétriques on comptera  $2^n$  stéréoisomères et  $2^{n-1}$  couples d'énantiomères au maximum.

C.I.7.2 La molécule proposée ne peut pas comporter de plan de symétrie. Elle aura donc deux couples d'énantiomères et quatre stéréoisomères.

C.I.7.3 Deux molécules stéréoisomères entre elles mais non énantiomères sont qualifiées de "diastéréoisomères".



C.I.8.1 En appliquant les règles énoncées C.I.4 on obtient :



C.I.8.2 Le (+) signifie que l'espèce qui suit est dextrogyre c'est à dire qu'elle fait tourner une polarisation rectiligne vers la droite (du point de vue de l'observateur qui reçoit la lumière). Le (-) est réservé aux espèces levogyres.

C.I.8.3 L'acide (2R,3S) tartarique est un composé méso, il possède un plan de symétrie il est donc achiral et ne possède pas d'activité optique.

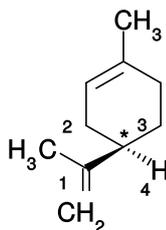
C.I.9	Temp. de fusion	Temp. d'ébullition	Masse molaire	Solubilité	Pouvoir rotatoire	Spectre IR
	différente	différente	identique	différente	différent	identique

## II Chiralité et énantiométrie

C.II.1 Pasteur a publié ses travaux sur l'acide tartarique et l'énantiométrie en 1848.

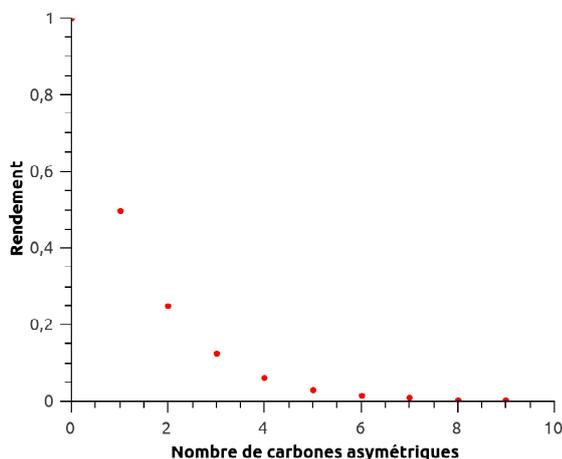
C.II.2.1 Les récepteurs olfactifs sont chiraux.

C.II.2.2 En appliquant les règles énoncées C.I.4 on établit l'ordre suivant :



C'est donc le (R) limonène.

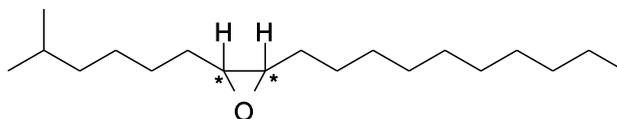
C.II.3 Il est possible d'obtenir au maximum  $2^n$  stéréoisomères. Si seul un des stéréoisomères est actif alors le rendement vaut  $r = 1/2^n$  et décroît très vite avec n (voir graphique).



## Travaux de l'équipe de Sharpless et prix Nobel de chimie 2001

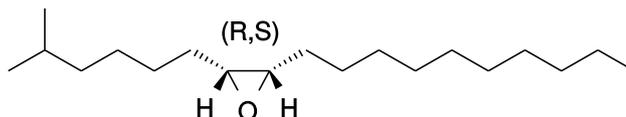
⚠ La chimie organique n'étant pas mon domaine de prédilection, il est possible que la proposition de correction pour la partie qui suit comporte quelques erreurs. Si vous pensez en avoir repéré une, n'hésitez pas à me le signaler via le formulaire de contact du site [www.phy-chim.blogspot.fr](http://www.phy-chim.blogspot.fr) pour que je puisse la corriger.

C.II.4.1 Les atomes de carbones asymétriques sont marqués d'une \*.

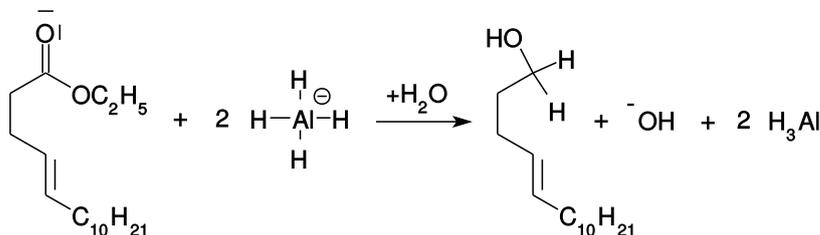


Cette molécule comporte 2 atomes de carbone asymétriques et aucun plan de symétrie donc elle possède  $2^2 = 4$  stéréoisomères.

C.II.4.2 La représentation de Cram du (+)-(7R,8S)-disparlure est :

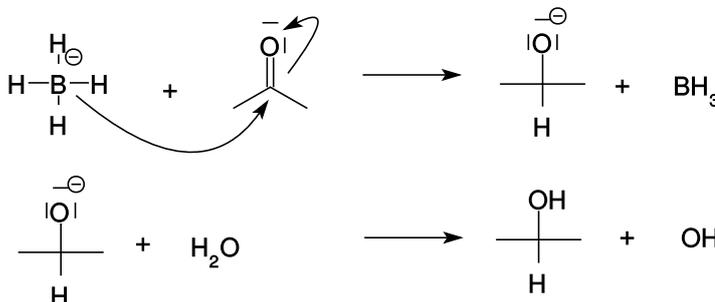


C.II.5.1.1 La réaction bilan est :

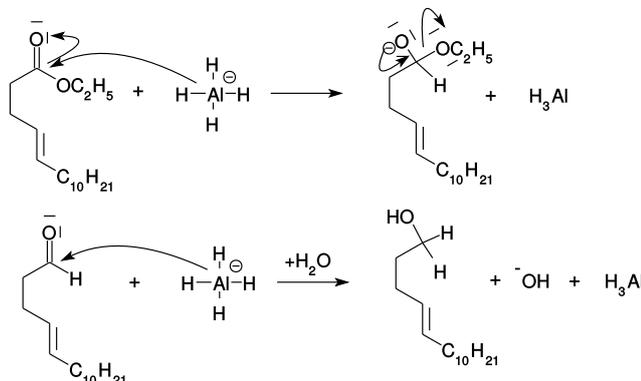


C.II.5.1.2 C'est l'étape de réaction entre l'ion alcoolate et l'eau donnée en C.II.5.1.4.

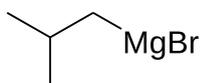
C.II.5.1.3 La cétone est réduite en alcoolate qui s'hydrolyse en alcool.



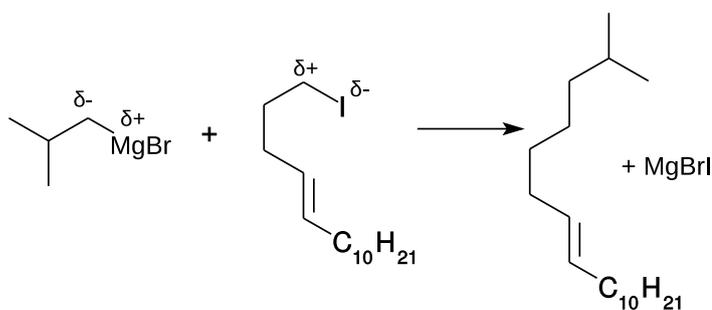
C.II.5.1.4 Le mécanisme est :



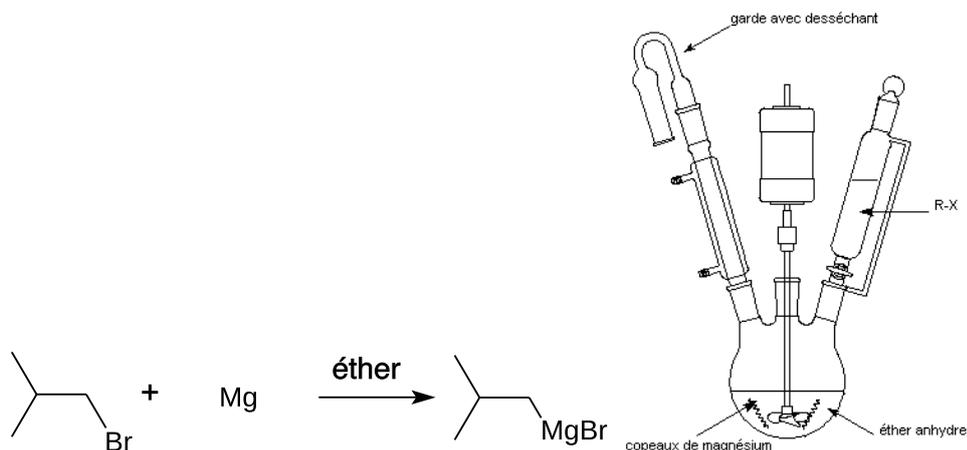
C.II.5.2.1 L'organomagnésien utilisé ici est le bromure d'isobutylmagnésium de formule :



C.II.5.2.2 La réaction est la suivante :



C.II.5.2.3 La réaction de formation de l'organomagnésien et le montage utilisé sont donnés ci-dessous :

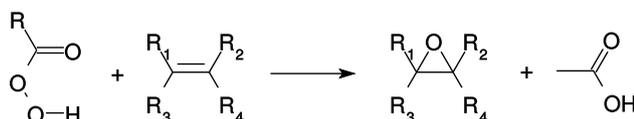


Il faut à tous prix éviter la présence d'eau dans le milieu réactionnel car elle détruirait l'organomagnésien. Pour cela on ajoute une garde contenant du desséchant et le solvant (éther) est préalablement séché. L'halogénure d'alcane est ajouté avec une ampoule de coulée pour éviter un emballement de la réaction. Enfin, il faut avoir un bac de glace à proximité pour refroidir le milieu réactionnel si la réaction s'emball.

C.II.5.2.4 L'utilisation d'iodure d'isobutyle est la plus adaptée.

C.II.5.3.1 Le permanganate de potassium permettrait aussi d'obtenir un  $\alpha$ -diol. La réaction produirait l'isomère *cis*.

C.II.5.3.2 L'époxydation peut être réalisée à l'aide d'un peracide. La réaction sur une alcène est la suivante :

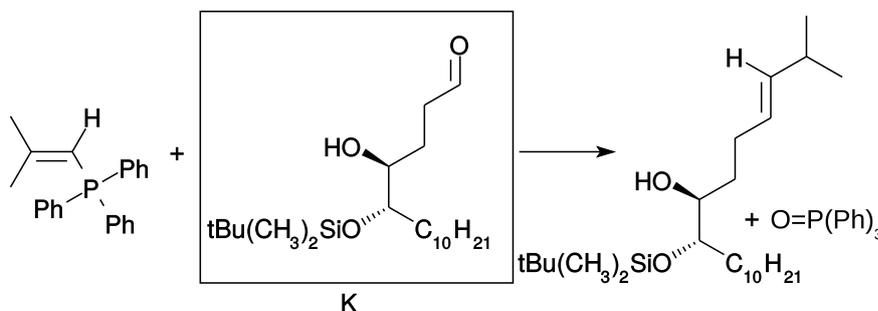


C.II.5.3.3 La synthèse de composés chiraux n'est pas toujours aisée. Utiliser cette propriété sur le catalyseur et pas sur le produit est avantageux car le catalyseur est utilisé en petite quantité et il peut être réutilisé par la suite.

C.II.5.3.4 Le produit **G** est de configuration (7S,8S), c'est un diastéréoisomère de la disparlure naturelle (7R,8S).

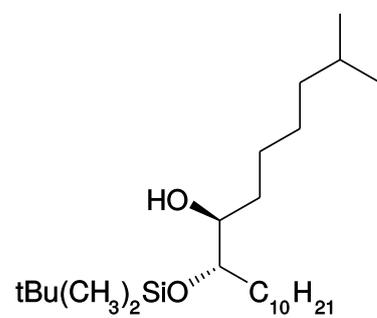
C.II.6.1 Oui, les deux groupements comportant les oxygènes sont bien en configuration *cis*. La lactone **I** a pu se former via une réaction de substitution nucléophile du groupement  $OC_2H_5$  par le groupement alcoolate.

C.II.6.2 La réaction de Wittig est la suivante (l'espèce **K** est encadrée) :



C.II.6.3 Le passage de **J** à **K** est une substitution nucléophile.

C.II.6.4 Le passage de **L** à **M** est une addition nucléophile (catalysée). **M** a pour formule :



---

**FIN**

---