

Chimie 2006 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Cette épreuve a la structure classique des problèmes de l'agrégation interne ; elle comporte deux parties, l'une de chimie générale et l'autre de chimie organique. Ces deux parties sont elles-mêmes divisées en plusieurs parties indépendantes.

- Le problème de chimie générale est articulé autour de l'eau ; il comporte quatre parties indépendantes subdivisées en sous-parties souvent indépendantes.

La première partie étudie la molécule d'eau ; elle débute par des questions d'atomistique et sur la théorie de Lewis. Puis on étudie les propriétés de l'eau solvant et on termine par une étude cristallographique de la glace.

La deuxième partie est l'étude du dosage des ions calcium et magnésium par complexation avec l'EDTA. On opère dans un tampon ammoniacal que l'on prépare dans une première partie. Puis les dosages du magnésium et du calcium sont détaillés séparément. Ce dosage est classique pour la détermination de la dureté de l'eau. Dans cette partie, les sous-parties ne sont pas indépendantes.

La troisième partie aborde l'eau en tant que ligand ; on étudie la cinétique d'une réaction d'échange de ligand dans un complexe de cobalt par l'intermédiaire de l'absorbance de la solution. On utilise les techniques classiques de cinétique pour déterminer les ordres partiels et la constante de vitesse de la réaction.

La quatrième et dernière partie du problème est orientée vers la thermodynamique d'une réaction d'estérification. On établit la condition d'évolution d'un système hors équilibre puis on étudie la position d'un équilibre d'estérification que l'on souhaite déplacer pour améliorer le rendement. Pour cela, on s'intéresse au diagramme binaire eau-cyclohexane, donné dans l'énoncé et on l'utilise pour éliminer l'eau par hydrodistillation de l'hétéroazéotrope.

- Le problème de chimie organique est plus court que celui de chimie générale. Il est divisé en trois parties de longueurs inégales.

Dans la première partie, on doit établir les réactifs nécessaires pour réaliser des interconversions de fonctions chimiques dont les bilans sont donnés dans l'énoncé et qui forment toutes un alcool primaire.

La deuxième partie porte sur deux exemples d'utilisation des énamines en synthèse organique. Le premier est la protection d'un groupe carbonyle et le second est une alkylation régiosélective. Les réactions utilisées sont classiques, de nombreux mécanismes sont demandés.

Dans une troisième partie, on étudie la synthèse d'un agent anticonvulsivant, la phénantoïne, à partir du benzaldéhyde. L'étude est basée sur les réactions du groupe carbonyle ; les mécanismes sont expliqués dans l'énoncé et doivent être détaillés. On utilise également la réaction de Cannizzaro pour expliquer la transposition benzilique qui intervient en fin de synthèse.

Dans l'ensemble, cette épreuve ne comporte pas de questions très difficiles mais elle est très longue et ne peut pas être traitée dans son intégralité le jour de l'épreuve. On utilise souvent les définitions et les notions de base de la chimie étudiée en classes préparatoires aux grandes écoles. Elle constitue un très bon entraînement car les domaines couverts sont, comme souvent, très variés.

INDICATIONS

Partie A

- 1.1.3.2 Attention les électrons de valence ne sont pas uniquement ceux impliqués dans les liaisons covalentes.
- 1.1.5 Il y a trois isotopes naturels pour l'élément hydrogène.
- 1.2.1.2 Le moment dipolaire total est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons. Calculer le moment dipolaire théorique si la liaison était purement ionique pour connaître le pourcentage d'ionicité.
- 1.2.2 Les moments dipolaires peuvent être permanents ou induits.
- 1.2.3 Il faut considérer l'évolution de la polarisabilité et les éventuelles liaisons H.
- 1.2.4.2 Le saccharose permet de nombreuses liaisons hydrogène.
- 1.2.5.3 Écrire la force d'interaction électrostatique. Quelle caractéristique du solvant intervient ?
- 1.2.5.5 Penser à la dualité cinétique/thermodynamique.
- 1.3.1.1 Placer les hydrogènes sur les quatre segments O—O entre un atome d'oxygène dans un site tétraédrique et ses quatre plus proches voisins.
- 1.3.1.3 Calculer la distance entre deux oxygènes plus proches voisins puis retrancher la valeur 100 pm donnée dans l'énoncé.
- 1.3.1.5 Calculer le nombre de liaisons hydrogène par molécule d'eau. La sublimation correspond à la rupture de ces liaisons.
- 2.1.3 Il faut considérer l'activité des protons.
- 2.2.3 Combien de liaison peut faire ce ligand ?
- 2.2.5 C'est la disparition du complexe avec l'indicateur qui permet de repérer l'équivalence. Il faut faire intervenir le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
- 2.2.9 Il faut faire attention aux chiffres significatifs, à la précision du résultat et aux unités.
- 2.2.10 Comparer la stabilité des complexes de nickel avec le NET et l'EDTA.
- 2.2.11 Attention, le tampon est dilué.
- 2.3.1 Comparer les stabilités des complexes de magnésium et de calcium avec le NET et l'EDTA.
- 3.4 Pour vérifier l'ordre 1, il faut trouver une relation linéaire et effectuer une régression linéaire sur les valeurs. Penser à utiliser l'expression de l'absorbance de la question précédente.
- 3.6 Utiliser l'expression de k_{app} pour trouver une relation linéaire liée à l'ordre partiel cherché.
- 4.1.2 Exprimer dG au moyen de deux méthodes : à l'aide des dérivés partielles de G et en utilisant les premier et deuxième principes de la thermodynamique.
- 4.2.2 Attention l'activité de l'eau n'est pas égale à 1 ici.
- 4.2.3 Que vaut l'enthalpie standard de réaction pour l'estérification en phase gaz ? La relier au $\Delta_r H^\circ$ cherché à l'aide des données sur les changements d'état.
- 4.2.6 Calculer l'affinité chimique du système et raisonner sur son signe.
- 4.3.5.4 Partir de l'égalité des potentiels chimiques pour les deux phases et utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz.
- 4.3.5.5 Appliquer le résultat de la question précédente en un point proche de B.
- 4.4.1 On réalise en fait le montage d'une hydrodistillation.

PARTIE A : AUTOUR DE L'EAU

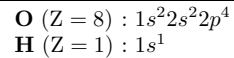
1. LA MOLÉCULE D'EAU

1.1 Architecture moléculaire

1.1.1 Le numéro atomique d'un élément est le **nombre de protons** contenus dans le noyau.

Pour un élément donné, le nombre de protons dans le noyau est toujours égal au numéro atomique ; les différents isotopes diffèrent les uns des autres par leur nombre de neutrons.

1.1.2 Les configurations électroniques des atomes sont obtenues à l'aide de la règle de Klechkowski et du principe d'exclusion de Pauli. Pour l'oxygène et l'hydrogène, dans l'état fondamental, on obtient :



1.1.3.1 La règle de Klechkowski concerne l'ordre de remplissage des électrons dans les orbitales atomiques : on remplit les orbitales par ordre croissant d'énergie. De façon empirique, cela revient à remplir par ordre croissant de la somme $n + \ell$ des nombres quantiques principal et secondaire ; en cas d'égalité pour la somme, on remplit d'abord l'orbitale de nombre quantique principal n le plus petit.

1.1.3.2 Les électrons de valence sont les électrons de la couche de n le plus grand ainsi que les électrons de la sous-couche en cours de remplissage.

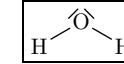
1.1.3.3 Dans le schéma de Lewis d'un atome, on représente les électrons de valence (pour O ce sont les électrons $2s^2 2p^4$) en utilisant la convention d'un tiret pour les électrons appariés et d'un point pour les électrons célibataires. D'après la règle de Hund, les électrons occupent le maximum d'orbitales atomiques de façon à ce que leurs spins soient parallèles, la sous-couche $2p$ de l'oxygène a donc ses trois orbitales atomiques remplies, deux orbitales contiennent chacune un électron à spin parallèle et la troisième un doublet d'électrons. Les schémas de Lewis pour O et H sont donc :



1.1.4 Un radical est une espèce qui possède au moins un électron célibataire. L'hydrogène en possède un et l'oxygène deux, ce sont tous les deux des radicaux.

1.1.5 Il y a trois isotopes naturels pour l'hydrogène : ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ et ${}^3_1\text{H}$. Le premier ne possède pas de neutron, le deutérium en a un pour un total de deux nucléons dans le noyau et le tritium en a deux pour un total de trois nucléons.

1.1.6 Le schéma de Lewis de l'eau est :



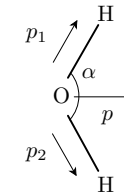
1.1.7 Le modèle de Gillespie est une théorie électrostatique basée sur la répulsion qu'exercent entre elles les paires électroniques des sous-couches de valence. Les directions électroniques ont tendance à se repousser et donc à se placer le plus loin possible les unes des autres.

Dans le cas de l'eau, l'oxygène possède deux doublets non liants et deux liaisons. La nomenclature VSEPR est donc de type AX_2E_2 , ce qui est équivalent à quatre directions électroniques, la molécule est **coudée**, équivalente à AX_4E_0 , tétraédrique. L'angle HOH est voisin de $109^\circ 28'$ mais légèrement inférieur. En effet, la géométrie n'est pas parfaitement tétraédrique car les doublets non liants sont plus localisés sur l'atome que les liaisons et exerce donc une répulsion plus élevée.

1.2 L'eau solvant

1.2.1.1 Pour mettre en évidence le moment dipolaire de l'eau, on peut utiliser une règle en plastique (PVC) que l'on frotte avec un tissu pour l'électriser (positivement ou négativement). En approchant cette règle d'un mince filet d'eau, celui-ci va être dévié, preuve que l'eau possède un moment dipolaire.

1.2.1.2 L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Il y a donc apparition de charges partielles négatives sur O et positives sur H. Les moments dipolaires pour les deux liaisons sont orientés de O vers H. Le moment dipolaire total pour la molécule est la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons.



$$p = 2 p_i \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

soit

$$p_i = \frac{p}{2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

Application numérique :

$$p_i = 1,51 \text{ D}$$

Si la liaison était purement ionique, on aurait une charge $+e$ sur H et $-e$ sur O (on ne prend en compte qu'une seule liaison isolée). Le moment dipolaire théorique serait alors

$$p_{\text{th}} = e d_{\text{OH}} = 4,61 \text{ D}$$

Le pourcentage d'ionicité est défini comme le rapport entre le moment dipolaire réel de la liaison et le moment dipolaire théorique si la liaison était purement ionique. On a alors

$$I_{\text{OH}} = \frac{p_i}{p_{\text{th}}} = 32,8 \%$$