

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont autorisées pour cette épreuve.

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

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

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

De très nombreuses questions sont indépendantes. Il est conseillé aux candidats de prendre connaissance rapidement de la totalité du texte du sujet.

- Partie A : chimie du nickel (chimie générale)
- Partie B : synthèse de molécules à goût sucré (chimie organique)

L'annexe 1 est à rendre avec la copie

A. CHIMIE DU NICKEL

Données :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies standard molaires S°_m à 298 K :

	Ni(s)	NiO(s)	NiCO ₃ (s)	Ni(CO) ₄ (l)	CO(g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-240	-680	-632	-111	-393	-242	0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	30	38	118	320	198	214	189	130

On supposera les entropies et les enthalpies standard de réaction constantes dans les domaines de température considérés.

Température d'ébullition de Ni(CO)₄(l) à la pression de 1 bar : $T_{\text{éb}} = 43^\circ\text{C}$

Enthalpie standard de vaporisation de Ni(CO)₄(l) : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

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

Numéros atomiques des éléments suivants :

$Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{Cr}) = 24$; $Z(\text{Fe}) = 26$; $Z(\text{Ni}) = 28$

On assimilera activités et concentrations pour toutes les espèces dissoutes en solution.

Potentils standard redox à 298 K :

	Co ³⁺ /Co ²⁺	Cl ₂ (g)/Cl ⁻	O ₂ (g)/H ₂ O	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
E(V)	1,80	1,39	1,23	0,77

	Cu ²⁺ /Cu	Ni ²⁺ /Ni	Co ²⁺ /Co	Fe ²⁺ /Fe
E(V)	0,34	-0,25	-0,28	-0,44

pKs des hydroxydes (pKs = $-\log_{10} K_s$) à 298 K

	Ni(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Co(OH) ₂	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Co(OH) ₃
pKs	14,7	18,5	14,8	15,1	37,4	43,8

Produit ionique de l'eau : $\text{pK}_e = -\log_{10} K_e = 14$ à 298 K

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

1. Obtention du nickel de Sabatier

Sabatier, en collaboration avec Senderens, a mis au point un important procédé d'hydrogénation catalytique, utilisant des températures relativement basses, et évitant les réactions d'isomérisation et de polymérisation. Le nickel de Sabatier est surtout utile quand on veut effectuer des hydrogénations sélectives.

Ce nickel de Sabatier est préparé en deux étapes :

- dissociation thermique du carbonate de nickel : $\text{NiCO}_{3(s)} = \text{NiO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ (1)
- réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène : $\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (2)

1.1. Première étape : dissociation du carbonate de nickel

1.1.1. Calculer la variance v_1 d'un système constitué par les deux oxydes de nickel et le dioxyde de carbone à l'équilibre chimique. Commenter la valeur obtenue.

1.1.2. Que devient cette variance si l'on a uniquement du carbonate de nickel à l'état initial ? Justifier la réponse.

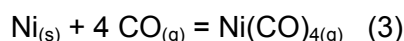
- 1.1.3. Quelle est l'influence d'une augmentation de la température (tous les autres paramètres restant constants) sur la dissociation de NiCO_3 (s) ?
- 1.1.4. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression (tous les autres paramètres restant constants) sur cette dissociation ?
- 1.1.5. Calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de dissociation de NiCO_3 (s) à 298 K et commenter cette valeur.
- 1.1.6. Exprimer la constante d'équilibre K°_1 , puis calculer sa valeur à 298 K.
- 1.1.7. Dans une enceinte vide, de volume $V = 3$ L, maintenue à 298 K, on introduit 0,02 mol de carbonate de nickel solide.
 - a. Calculer, à l'équilibre, la pression à l'intérieur de l'enceinte ainsi que la quantité de matière de chacun des deux solides présents.
 - b. La température de l'enceinte étant maintenue à 298 K, quel devrait être le volume de l'enceinte pour que tout le carbonate de nickel disparaisse ?

1.2. Deuxième étape : réduction de l'oxyde de nickel

- 1.2.1. Calculer, pour un état initial quelconque, la variance v_2 du système réactionnel à l'équilibre.
- 1.2.2. On réalise cette réaction (2) à la température $T = 700$ K et sous une pression $P = P^\circ = 1$ bar. Déterminer, à l'équilibre, la composition, exprimée en fraction molaire, du gaz au contact avec l'oxyde de nickel et le nickel.
- 1.2.3. Quelle serait l'influence, sur l'équilibre précédent (on justifiera brièvement les réponses) :
 - a. d'une élévation de température à pression constante ?
 - b. de l'introduction d'oxyde de nickel solide à température et pression constantes ?

2. Raffinage du nickel par carbonylation

Du nickel de très haute pureté peut être obtenu par l'intermédiaire du complexe nickel carbonyle (ou nickel tétracarbonyle) $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ce complexe se forme à température modérée et à pression ordinaire, par simple passage de monoxyde de carbone gazeux sur des pastilles de nickel, selon la réaction :



Aucun autre métal présent initialement dans les pastilles de nickel n'est susceptible de réagir dans les mêmes conditions.

Après séparation, le nickel carbonyle est décomposé selon la réaction inverse pour donner du métal d'une pureté proche de 99,9 %. Ce procédé a été mis au point par le chimiste allemand Ludwig Mond.

2.1. Structure des complexes métaux carbonyles

- 2.1.1. Quel est le nombre d'oxydation du nickel dans le complexe $\text{Ni}(\text{CO})_4$?
- 2.1.2. Donner le schéma de Lewis de la molécule CO. Est-il en accord avec les électronégativités relatives du carbone et de l'oxygène ? De quelle autre molécule CO est-il isoélectronique ?
- 2.1.3. Justifier le caractère de ligand du monoxyde de carbone. Citer un exemple de complexe biologique formé avec CO.
- 2.1.4. Justifier, par un décompte électronique, la stabilité du complexe nickel carbonyle. Proposer des formules pour les complexes fer carbonyle et chrome carbonyle. Donner, en les justifiant, les structures spatiales de ces complexes.

2.2. Etude thermodynamique de la formation du complexe

- 2.2.1. A l'aide des données thermodynamiques fournies, établir l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_3$ en fonction de la température absolue T dans les domaines de température 0-43 °C et 43-200 °C.
Pouvait-on prévoir le signe du coefficient de T dans l'expression de $\Delta_r G^\circ$?
- 2.2.2. Tracer le graphe représentant l'évolution de $\Delta_r G^\circ_3$ en fonction de la température T . Quelle est la température d'inversion de l'équilibre ?
- 2.2.3. Pour une pression totale $P = 1$ bar, à quelle température sera-t-il judicieux de se placer pour former le nickel carbonyle et le séparer facilement des impuretés peu volatiles contenues dans le métal ?
- 2.2.4. Comment pourrait-on séparer le nickel carbonyle et le monoxyde de carbone ?
- 2.2.5. Quelle température (élevée ou basse) favoriserait la décomposition du nickel carbonyle sous une pression totale de 1 bar ?
- 2.2.6. Si on se place à une pression supérieure à 1 bar, il est possible de réaliser la synthèse du nickel carbonyle à plus haute température. Quel peut être l'intérêt de cette opération ?
- 2.2.7. Déterminer la température de vaporisation du nickel carbonyle sous une pression de 20 bar. Quel sera l'état physique du nickel carbonyle à 160 °C et 20 bar ?
- 2.2.8. Etablir la relation donnant la fraction molaire x en nickel carbonyle du mélange gazeux en équilibre avec du nickel en excès, sous une pression de 20 bar et à 160 °C. Calculer la valeur de la fraction molaire x à l'équilibre.

3. Extraction des impuretés d'un bain électrolytique

Le nickel peut également être raffiné par électrolyse. Dans une étape de ce procédé on récupère un bain électrolytique avec du nickel (à la concentration molaire de 1 mol.L^{-1}) mais aussi des impuretés passées en solution sous forme d'ions (cuivre, fer, cobalt). Le compartiment contenant les électrodes de nickel impur contient des ions : Cu^{2+} à la concentration molaire $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Fe^{2+} à la concentration molaire $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et Co^{2+} à la concentration molaire $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces impuretés doivent être extraites avant que la solution ne soit introduite dans un autre compartiment.

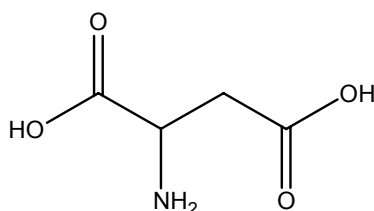
- 3.1. a. Calculer les pH de précipitation des quatre hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_2$ (s). L'extraction pourrait-elle être faite par précipitation sélective de ces hydroxydes ?
b. Dans le cas du cuivre, quel pH permettrait, après précipitation, d'obtenir une concentration molaire à $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$? Conclure.
- 3.2. La séparation de l'une des impuretés est réalisée en rajoutant de la poudre de nickel à la solution. De quelle impureté s'agit-il ? Justifier votre réponse et écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 3.3. Les deux métaux restants, sous forme d'ions M^{2+} , sont extraits séparément, mais selon un procédé différent : oxydation en ions M^{3+} , puis précipitation des hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_3$. Exprimer, pour chaque métal, le potentiel redox du couple $\text{M}(\text{OH})_3/\text{M}^{2+}$ en fonction du pH et de la concentration en ions M^{2+} .
- 3.4. Les diagrammes potentiel-pH de ces deux métaux sont représentés (Annexe 1 à rendre avec la copie) pour un pH compris entre 0 et 7 et une concentration molaire des ions égale à $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
a. La solution est d'abord fortement agitée pour permettre l'oxydation par le dioxygène de l'air (on admettra une pression partielle en dioxygène égale à 1 bar). Compléter le diagramme précédent et montrer graphiquement qu'il existe un domaine de pH dans lequel une seule des deux impuretés peut réagir avec le dioxygène. Ecrire l'équation de la réaction.
b. La solution est saturée avec du dichlore gazeux (on admettra une pression partielle en dichlore de 1 bar et $[\text{Cl}^-] = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la solution). Compléter le diagramme et montrer que la réaction avec la dernière impureté est thermodynamiquement possible pour un certain domaine de pH.

B. SYNTHÈSE DE MOLECULES A GOUT SUCRE

L'aspartame est l'ester méthylique de l'acide α -L-Aspartyl-L-Phénylalanine (dipeptide résultant de l'enchaînement de deux acides aminés). C'est un édulcorant hypocalorique, découvert en 1969 par J. Schlatter de la société Searle & Co., dont la valeur sucrante est cent soixante fois plus grande que celle du saccharose. Les acides aminés constitutifs de l'aspartame sont l'acide L-Aspartique (ou L-Asp) et la L-Phénylalanine (ou L-Phe).

1. Acide aspartique

La formule topologique de l'acide aspartique est la suivante :



- 1.1. Qu'est-ce qu'un acide α -aminé ? Donner un exemple d'acide α -aminé autre que ceux constitutifs de l'aspartame.
- 1.2. L'acide L-Aspartique possède-t-il un carbone asymétrique ?
- 1.3. L'acide L-Aspartique est-il chiral ? Pourquoi ? Quelle conséquence peut-on en déduire pour une solution aqueuse de cet acide ? Que signifie la donnée $[\alpha]_{25}^D = +5,0^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ figurant sur l'étiquette d'un flacon d'acide L-Aspartique ?
- 1.4. Représenter l'acide L-Aspartique en convention de Fischer.
- 1.5. Représenter l'acide L-Aspartique en perspective de Cram, puis donner sa configuration absolue.

L'acide aspartique est un triacide dont les pKa sont : $\text{pKa}_1 = 1,9$; $\text{pKa}_2 = 3,7$; $\text{pKa}_3 = 9,6$.

- 1.6. Attribuer un couple acide-base de l'acide aspartique à chaque valeur de pKa.
- 1.7. Quelle est la forme prédominante de l'acide aspartique à $\text{pH} = 7$?
- 1.8. Lors du dosage de 10 mL d'une solution de concentration molaire c_0 en acide aspartique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la courbe représentant $\text{pH} = f(v)$ est tracée (Annexe 2).
 - a. Déterminer la concentration molaire c_0 de la solution d'acide aspartique.
 - b. Retrouver la valeur du pH initial.

Le spectre RMN de l'acide aspartique présente les signaux suivants :

- singulet large à 11 ppm, intégration 2
- triplet à 3,8 ppm, intégration 1
- doublet à 2,7 ppm, intégration 2
- singulet large à 2 ppm, intégration 2

Les déplacements chimiques caractéristiques de quelques protons (en gras) sont donnés :

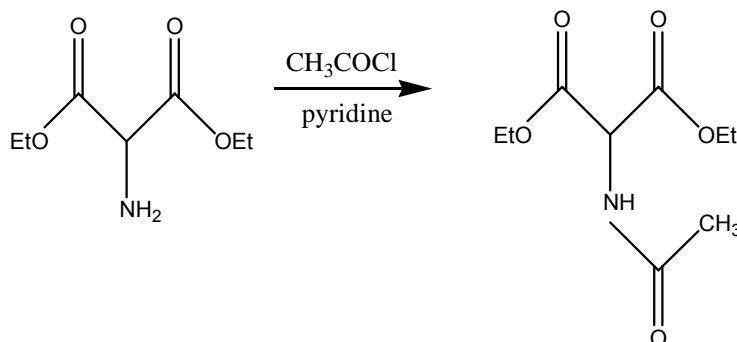
Type de proton	δ (ppm)
Carbonyle RCH₂COR'	2,0-3,0
Acide RCOOH	9,5-13
Amine RNH₂	1,0-5,0

- 1.9. a. Attribuer les signaux observés aux protons de l'acide aspartique.
 b. Interpréter les déplacements chimiques et la multiplicité des pics.
- 1.10. Pourquoi les deux singulets sont-ils élargis ?

2. Synthèse de l'acide L-Aspartique

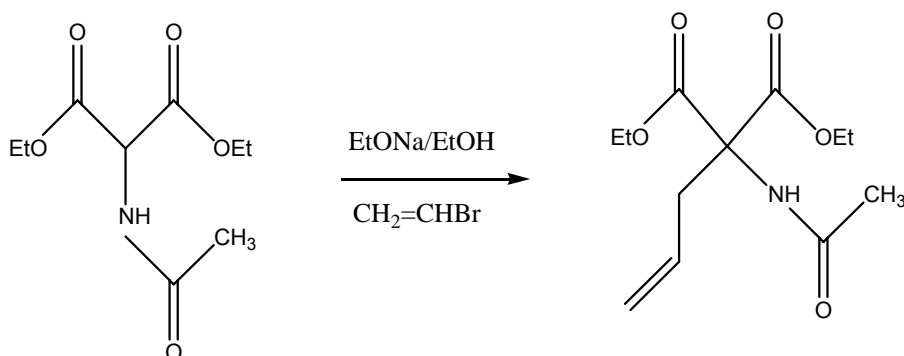
Lors de la synthèse de l'acide aspartique à partir de l'acide chloroéthanoïque, on est amené à assurer les transformations suivantes :

Etape 1 :



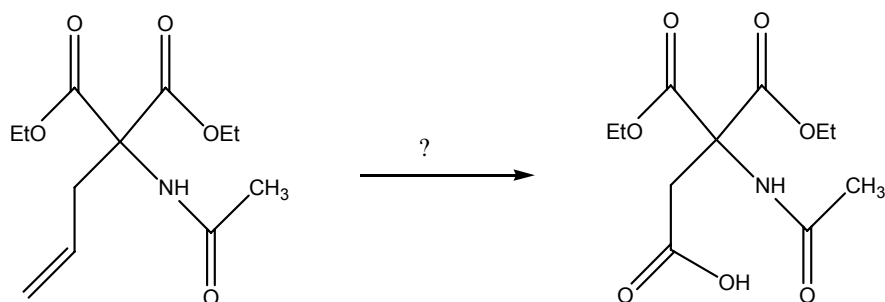
- 2.1. Donner le nom de cette réaction. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.
- 2.2. Quel est le rôle joué par la pyridine ? On donne le pKa du couple ion pyridinium/pyridine : pKa = 5,3.

Etape 2 :



- 2.3. Quelle est la nature de cette réaction ?
- 2.4. Justifier la mobilité de l'hydrogène porté par le carbone en α des deux groupes esters.
- 2.5. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.
- 2.6. Pourquoi utilise-t-on l'ion éthanolate comme base ?
- 2.7. Justifier le rôle de l'étape précédente (étape 1).

Etape 3 :



2.8. Proposer un réactif pour effectuer cette transformation. Dans quelles conditions expérimentales faut-il se placer ?

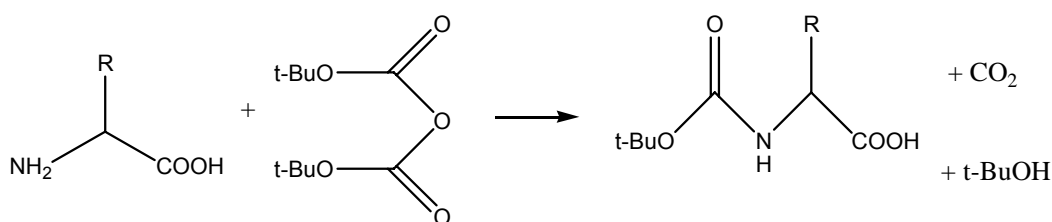
3. Synthèse de l'aspartame

La synthèse peptidique constitue un défi que les chimistes organiciens s'efforcent de relever depuis le début du siècle. Il est notamment nécessaire d'utiliser des groupements protecteurs si l'on veut obtenir un seul produit.

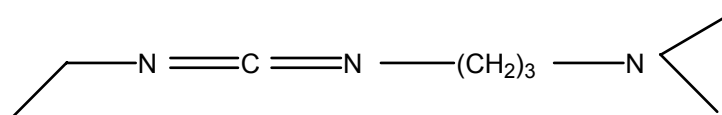
- 3.1. Le produit formé par réaction d'une fonction amine sur une fonction acide carboxylique doit être chauffé vigoureusement (150-200 °C) pour qu'il y ait formation d'une fonction amide. Ecrire l'équation de la réaction. Qu'aurait-on obtenu en l'absence de chauffage ?
- 3.2. Dans le cas des deux acides aminés différents ($\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}^1-\text{COOH}$ et $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}^2-\text{COOH}$), donner les formules des différents produits qui peuvent être formés (on se limitera à la formation d'un dipeptide non cyclique) ?

Avant de pouvoir synthétiser un peptide, le chimiste organicien doit donc disposer d'une stratégie d'activation de la fonction $-\text{COOH}$ d'un acide aminé et de groupements protecteurs de la fonction $-\text{NH}_2$ pour l'autre acide aminé.

- 3.3. Lors de la synthèse d'un peptide de 15 acides aminés, quel sera le rendement final si le rendement est de 90 % à chaque couplage ?
- 3.4. Quelles propriétés doit avoir un bon groupement protecteur ? Donner un exemple de protection de la fonction cétone sur l'exemple de votre choix. Comment régénérer ensuite la fonction carbonyle ?
- 3.5. La stratégie la plus ancienne pour protéger la fonction amine d'un acide aminé est la stratégie Boc (tertio-butoxycarbonyle).



- a. Préciser le comportement électrophile ou nucléophile de chacun des réactifs.
 - b. Proposer un mécanisme pour cette réaction en milieu basique.
- 3.6. L'activation classique d'un acide aminé consiste à remplacer l'hydrogène H du COOH par un bon groupement partant. Une solution courante est l'utilisation de l'EDC de formule :

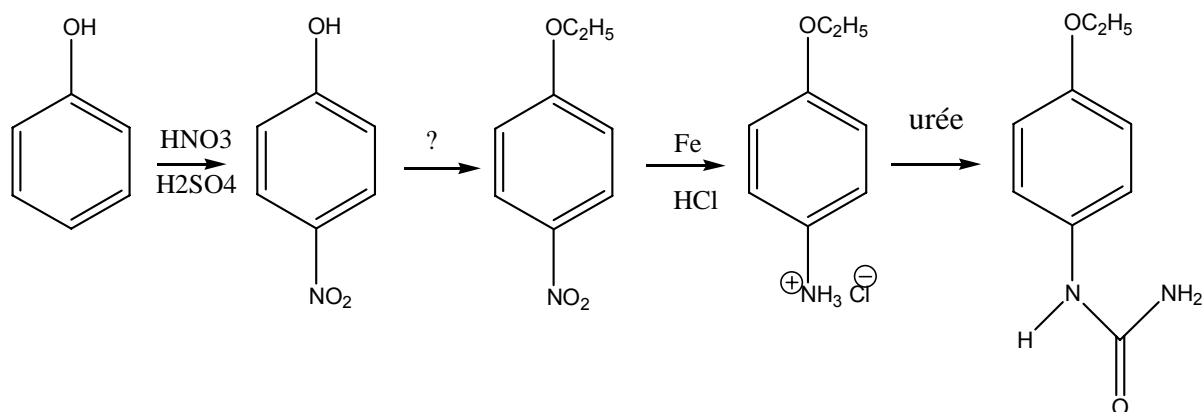


Proposer un mécanisme pour l'action d'un acide carboxylique R^1COOH sur ce composé. Pourquoi le produit obtenu est-il plus réactif vis-à-vis d'une fonction amine ? Que donne l'action d'une amine R^2NH_2 sur le produit obtenu ?

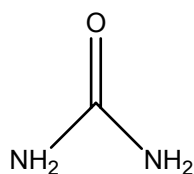
4. Synthèse de la dulcine

La dulcine (pouvoir sucrant de 250) est un édulcorant de structure chimique simple (sa première synthèse date de 1883). Malheureusement, cette molécule facile à synthétiser est cancérigène et est donc interdite à la vente.

On propose ci-dessous une séquence réactionnelle qui permet de préparer la dulcine à partir du phénol.



L'urée a pour formule :

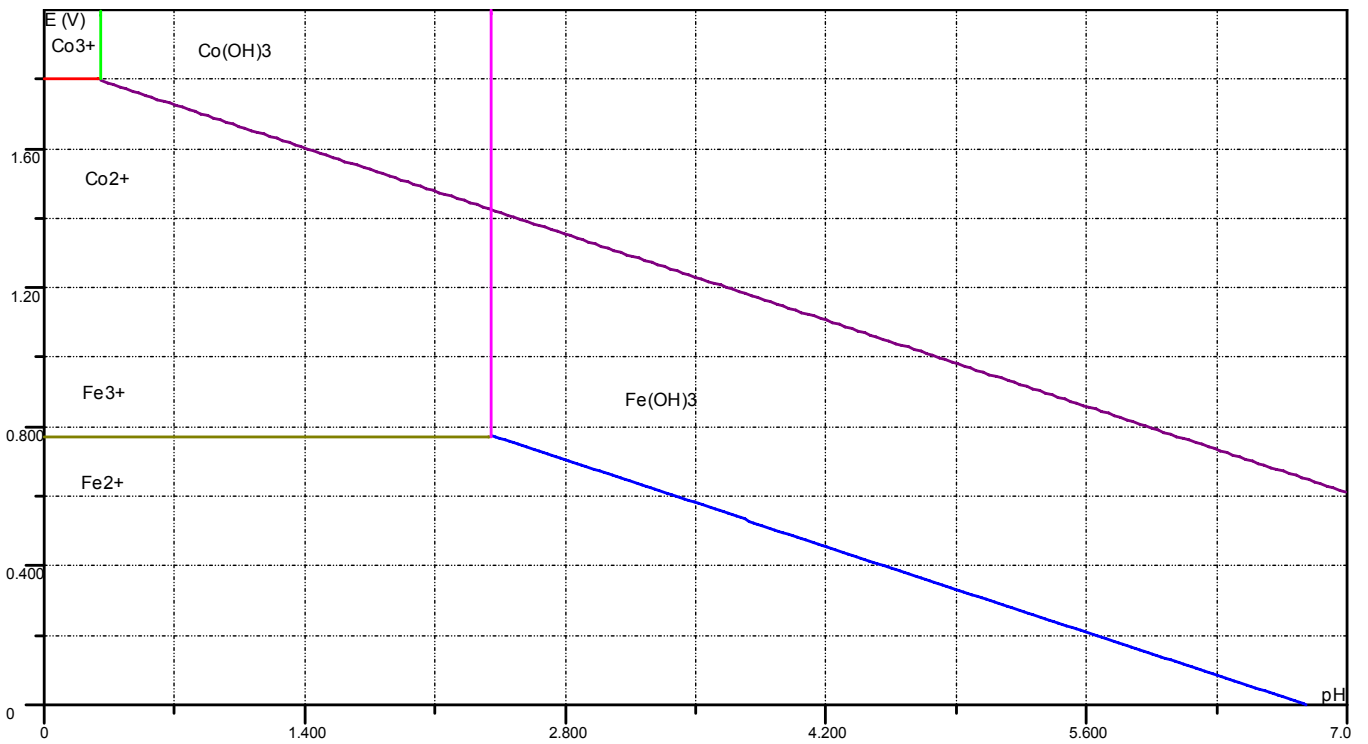


- 4.1. Détailler le mécanisme de la première étape. Justifier soigneusement la régiosélectivité observée.
- 4.2. Pour séparer l'o-nitrophénol et le p-nitrophénol on réalise un entraînement à la vapeur d'eau. Expliquer la différence des températures d'ébullition des deux régioisomères ortho et para.
- 4.3. Indiquer les réactifs impliqués dans la seconde étape et proposer un mécanisme réactionnel.
- 4.4. La dernière étape s'effectue en milieu acide.
 - a. Donner le mécanisme de cette étape (on raisonnera sur l'aniline non protonée).
 - b. Justifier le fait que la protonation de l'urée se fasse sur l'atome d'oxygène.
 - c. Expliquer pourquoi il faut opérer avec un excès d'urée ?
 - d. En fin de réaction, on obtient la dulcine avec un bon rendement (85 %) mais le produit brut contient 3 % d'un composé de masse molaire $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Donner la formule développée de ce composé et justifier sa formation.
 - e. Comment diminuer la concentration de ce produit indésirable ?

N° Etiquette de table (lettres et chiffres) :

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

Concentration molaire des ions : $c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



ANNEXE 2

Dosage de l'acide aspartique par la soude

