

CHIMIE

Durée : 3 heures

**Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées.
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 traitée.

Il est conseillé d'accorder la plus grande attention à la clarté de la rédaction, à la présentation et aux schémas.

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions et des applications numériques sont données en annexe à la page

De très nombreuses questions sont indépendantes. Il est conseillé aux candidats de prendre connaissance rapidement de la totalité du texte du sujet. Ce dernier comporte deux parties indépendantes :

- **Partie A : Chimie du cobalt (chimie générale)**
- **Partie B : Dépendance et sevrage tabagique (chimie organique)**

A. CHIMIE DU COBALT

1. Autour de l'élément cobalt

Le cobalt est un élément en faible abondance dans la croûte terrestre. A l'état naturel, il est associé sous forme oxydée à d'autres éléments comme le cuivre, le nickel ou l'arsenic. Il a été isolé par Georg Brandt en 1735. Le cobalt est un métal gris-bleu, brillant, dur et ductile.

Les principaux secteurs d'utilisation du cobalt sont les alliages durs, les aimants, la céramique et la chimie (sous forme de complexes, catalyseurs de nombreuses réactions chimiques).

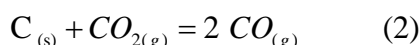
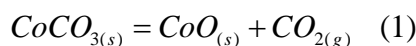
Les chinois utilisaient déjà des composés du cobalt pour la teinture de leur porcelaine (dynastie Tang et dynastie Ming).

- 1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt dans l'état fondamental.
- 1.2. Préciser à quel bloc de la classification périodique appartient le cobalt. Comment appelle-t-on les éléments de ce bloc ?
- 1.3. Donner la configuration électronique de l'ion cobalt II, Co^{2+} , et de l'ion cobalt III, Co^{3+} dans l'état fondamental.
- 1.4. Le cobalt est présent dans une molécule importante intervenant dans le métabolisme de certains acides aminés et acides gras. Quelle est cette molécule ?

2. Dissociation du carbonate de cobalt

Le carbonate de cobalt trouve son application dans les pigments pour peintures, mais surtout dans la fabrication de piles et de batteries pour les appareils photographiques, les caméras vidéo et les téléphones portables.

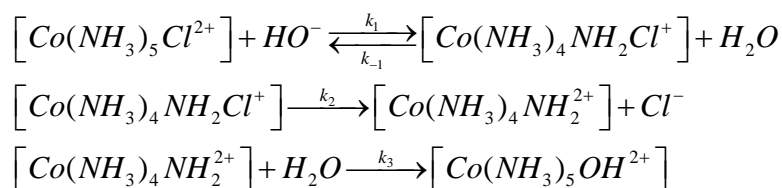
On considère un système physico-chimique au sein duquel interviennent les deux réactions dont les équations sont les suivantes :



- 2.1. Déterminer la variance du système physico-chimique et commenter la valeur trouvée.
- 2.2. Etablir, pour chacune de ces deux réactions, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T.
- 2.3. Dans ce système en équilibre, on mesure une pression partielle en dioxyde de carbone $p(\text{CO}_2) = 5,0$ bar.
Déterminer :
 - la température T à laquelle se trouve le système ;
 - la pression partielle en monoxyde de carbone, $p(\text{CO})$.
- 2.4. On se place désormais à une température de 700 K.
Calculer :
 - les valeurs des constantes d'équilibre K°_1 et K°_2 pour les deux réactions (1) et (2) à la température T = 700 K ;
 - les pressions partielles des gaz à l'équilibre.
- 2.5. Dans un récipient initialement vide, de volume $V = 10,0$ L, maintenu à 700 K, on introduit les quantités n_1 de carbonate de cobalt et n_2 de carbone.
Déterminer les valeurs minimales de n_1 et n_2 pour que le système puisse atteindre l'équilibre pour les deux réactions (1) et (2).
- 2.6. Préciser, en argumentant votre réponse, si le système subit un déplacement d'équilibre et si oui dans quel sens pour les réactions (1) et (2), dans les deux cas suivants :
 - ajout de carbone à température T et volume V constants ;
 - ajout de dioxyde de carbone à température T et volume V constants.

3. Cinétique de la formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III)

On étudie, dans un solvant non aqueux, la cinétique de la formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III) dont le mécanisme de réaction est décrit ci-dessous :



- 3.1. Donner la géométrie de l'ion pentaamminechlorocobalt (III), $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Cet ion est-il chiral ?
- 3.2. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III), $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$.
- 3.3. Exprimer la vitesse de formation du complexe pentaamminehydroxocobalt (III) (noté D), en fonction des concentrations des réactifs et des constantes de vitesse k_i .
On appliquera l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) aux intermédiaires réactionnels apparaissant dans le mécanisme : $[Co(NH_3)_5NH_2Cl]^+$ (noté B) et $[Co(NH_3)_4NH_2]^{2+}$ (noté C).
- 3.4. Montrer, en faisant une hypothèse que l'on précisera, que la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$v = \frac{k_1 k_2 [Co(NH_3)_5Cl^{2+}] [HO^-]}{k_{-1} [H_2O]}$$

4. Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II)

La réalisation de piles et de mesures de force électromotrice permettent de déterminer certaines constantes d'équilibre. L'étude qui va suivre se propose d'utiliser une pile pour déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).

Dans un bécher (noté 1), on verse 100 cm³ d'une solution de nitrate d'argent (Ag⁺, NO₃⁻) de concentration molaire $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode d'argent.

Dans un second bécher (noté 2), on verse 100 cm³ d'une solution de chlorure de cobalt (Co²⁺, 2Cl⁻) de concentration molaire $c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode de cobalt.

On relie les deux béchers par un pont salin contenant du nitrate d'ammonium (NH₄⁺, NO₃⁻). On mesure alors une force électromotrice, notée E, aux bornes de la pile ainsi constituée. L'expérience donne : E = 1,05 V à une température de 25 °C.

4.1. Constitution de la pile.

4.1.1. Effectuer un schéma de la pile.

4.1.2. Indiquer le rôle du pont salin.

4.1.3. Expliquer pourquoi on ne peut-on pas utiliser un pont contenant du bromure de potassium.

- 4.2. Détermination du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Co}_{(\text{s})}$
- 4.2.1. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu dans la pile quand celle-ci débite, sachant que l'électrode d'argent constitue le pôle positif de la pile.
 - 4.2.2. En négligeant le potentiel de jonction et à l'aide des relations de Nernst, donner l'expression littérale de la force électromotrice de la pile.
 - 4.2.3. Déterminer, dans les conditions de l'expérience, la valeur du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Co}_{(\text{s})}$.
 - 4.2.4. Donner la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile.
 - 4.2.5. Déterminer la composition de la pile lorsque celle-ci est usée, c'est-à-dire lorsqu'elle ne débite plus.

4.3. Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II), $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

On ajoute dans le bécher 2, contenant les ions Co^{2+} en solution aqueuse, une pastille d'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{(\text{s})}$. L'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ précipite. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée et on obtient une valeur $E' = 1,18 \text{ V}$.

- 4.3.1. Déterminer la valeur de la concentration molaire des ions Co^{2+} dans le bécher 2.
- 4.3.2. En déduire la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).

5. Analyse de la composition d'un complexe du cobalt

On désire analyser la constitution d'un complexe du cobalt donnant, en présence d'ions chlorure, un solide de formule, $[\text{CoCl}_n(\text{NH}_3)_{6-n}]\text{Cl}_p$.

On décompose une masse $m = 500 \text{ mg}$ du complexe en les plaçant dans un ballon de volume $V = 250 \text{ cm}^3$ contenant environ 100 cm^3 de soude à 10 %. On équipe le ballon d'un tube à dégagement relié à un flacon de garde, puis à un second flacon laveur rempli de 200 cm^3 d'acide chlorhydrique. On chauffe modérément le mélange dans le ballon avec un bec Bunsen pendant quelques minutes, puis on laisse refroidir la solution.

- 5.1. Le complexe se décompose, en présence d'ions hydroxyde, en oxyde de cobalt (III) solide Co_2O_3 , en ammoniac et en ions chlorure. Donner l'équation de la réaction de décomposition en prenant pour valeurs de n et de p : $n = 1$ et $p = 2$.
- 5.2. Quelle est l'utilité du flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique ?

On verse ensuite le contenu du ballon dans un erlenmeyer de 300 cm^3 . On ajoute deux spatules d'iodure de potassium KI. Sous agitation magnétique, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète du solide. On dose alors la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, en utilisant de l'empois d'amidon.

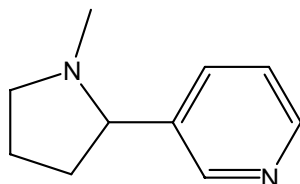
- 5.3. Donner l'équation de la réaction de réduction l'oxyde de cobalt (III) en cobalt (II) par les ions iodure, puis de l'équation de la réaction, support du titrage, des ions triiodure I_3^- formés (on rappelle que le diiode formé réagit avec les ions iodure présents en excès pour conduire aux ions triiodure)
- 5.4. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? Comment doit-il être utilisé dans le titrage ?
- 5.5. La recoloration en rose du mélange contenu dans le bécher (coloration due à la présence des ions Co^{2+}) apparaît pour un volume versé de solution de thiosulfate de sodium égal à $V_e = 20,1 \text{ cm}^3$.
 - 5.5.1. En déduire la masse molaire du complexe.
 - 5.5.2. Ce résultat est-il compatible avec l'hypothèse effectuée sur la composition de l'ion complexe ($n = 1$ et $p = 2$) ?

B. DEPENDANCE ET SEVRAGE TABAGIQUE

1. Synthèse de la nicotine

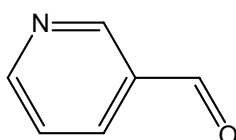
La nicotine est un alcaloïde présent dans les feuilles de tabac (son pourcentage massique peut aller jusqu'à 14 %). Elle peut être extraite de ces feuilles ; elle est alors obtenue énantiomériquement pure sous la forme (-)-(S)-nicotine.

La formule topologique de la nicotine est donnée ci-dessous :

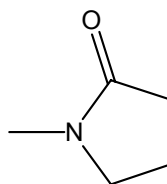


- 1.1. Identifier le carbone asymétrique de la nicotine et représenter l'énantiomère de configuration S en perspective de Cram, en justifiant votre schéma.
- 1.2. Que signifie le symbole (-) apposé devant le nom de l'énantiomère naturel de la nicotine ?
- 1.3. Les valeurs des deux pKa de la nicotine sont 3,1 et 8,0. En déduire le diagramme de prédominance des espèces acide-base de la nicotine (en sachant que les amines aliphatiques sont plus basiques que les pyridines).
- 1.4. La nicotine peut facilement passer la membrane cellulaire des poumons quand elle est sous sa forme basique. Calculer le pourcentage de forme basique de la nicotine dans le plasma sanguin dont le pH est égal à 7,4. Que peut-on en conclure ?
- 1.5. Certains fabricants ajoutent dans les cigarettes des dérivés ammoniacaux qui, pendant la combustion de la cigarette, libèrent de l'ammoniac. Quelle conséquence cet ajout peut-il avoir ?

La synthèse de la nicotine peut être réalisée à partir de la 3-formylpyridine **A** et de la N-méthylpyrrolidone **B**.



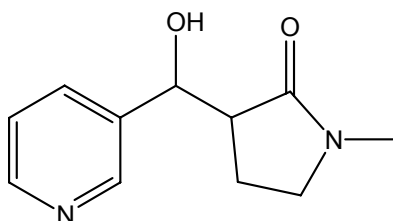
3-formylpyridine **A**



N-méthylpyrrolidone **B**

- 1.6. La N-méthylpyrrolidone **B** présente un caractère légèrement acide. Justifier cette acidité.
- 1.7. La molécule de 3-formylpyridine **A** présente-t-elle la propriété d'aromaticité ? Justifier votre réponse.

En présence d'éthanolate de sodium, ces deux composés réagissent mole à mole pour donner, après hydrolyse acide, le composé **C** suivant :



- 1.8. Donner la formule de l'éthanolate de sodium. Quel est son rôle ?
 1.9. Quel nom attribue-t-on à ce type de réaction ?
 1.10. Proposer un mécanisme pour cette suite réactionnelle.
 1.11. Expérimentalement, on peut mélanger **A** avec l'éthanolate de sodium, puis ajouter goutte à goutte le composé **B** ou mélanger le composé **B** avec l'éthanolate de sodium, puis ajouter goutte à goutte le composé **A**. Quelle méthode est à privilégier pour obtenir le meilleur rendement ?

Le composé **C** réagit ensuite avec le dioxyde de manganèse MnO_2 . On obtient le composé **D** de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. La réaction est aisément suivie en spectroscopie infra-rouge.

- 1.12. Comment peut-on qualifier cette réaction ?
 1.13. Représenter la formule semi-développée du produit **D** obtenu.
 1.14. Quelle modification observe-t-on sur le spectre infra-rouge quand on passe du composé **C** au composé **D** ?

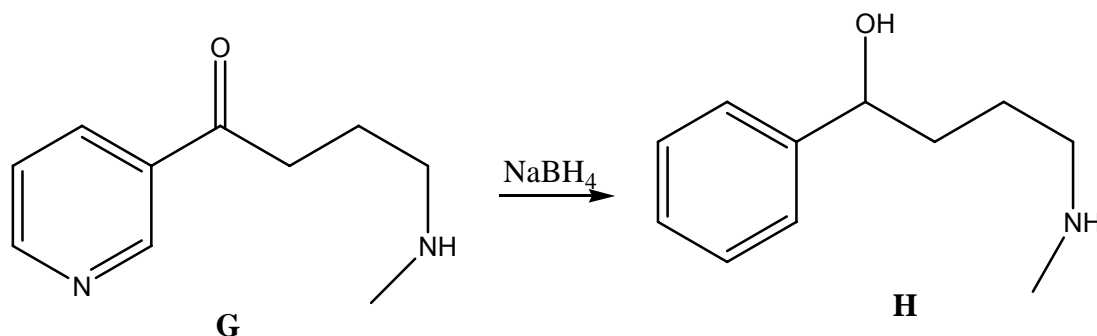
On réalise l'hydrolyse acide du composé **D** en présence d'acide chlorhydrique concentré et on obtient, après recristallisation, un composé **E** de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ (qui est en fait un solide ionique de formule $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3^{2+}, 2\text{Cl}^-$).

- 1.15. Représenter la formule semi-développée du produit **E** obtenu, sachant que l'on réalise l'hydrolyse acide de l'amide cyclique (appelée aussi lactame).
 1.16. Proposer un mécanisme pour cette réaction d'hydrolyse.

La décarboxylation du composé **E** conduit à la formation du composé **F** de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OCl}_2$.

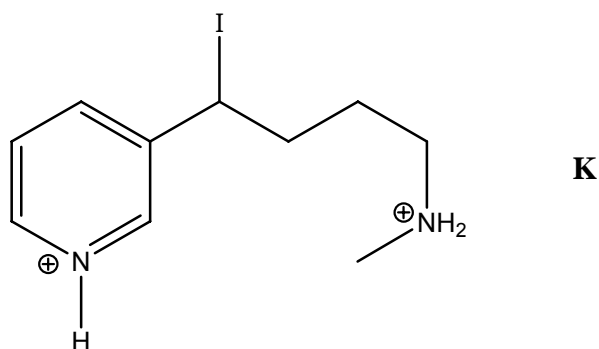
- 1.17. Représenter la formule semi-développée du produit **F** obtenu.

On met le composé **F** en milieu basique et on obtient le composé **G** qui est ensuite transformé en composé **H** selon le schéma réactionnel suivant :



- 1.18. Comment peut-on qualifier la réaction permettant de passer de **G** à **H** ?
 1.19. Donner le mécanisme de cette réaction.

Le chauffage du composé **H** pendant quelques heures en présence d'acide iodhydrique (H_3O^+ , I^-) donne le composé **K** de formule semi-développée :



1.20. Proposer un mécanisme pour cette réaction et justifier le choix de ce mécanisme.

Le chauffage du composé **K** en présence de carbonate de sodium conduit finalement à la nicotine de formule brute $C_{10}H_{14}N_2$.

1.21. Combien d'insaturations possède la molécule de nicotine ?

1.22. Proposer un mécanisme pour la réaction qui permet de passer du composé **K** à la nicotine. Justifier le choix de ce mécanisme.

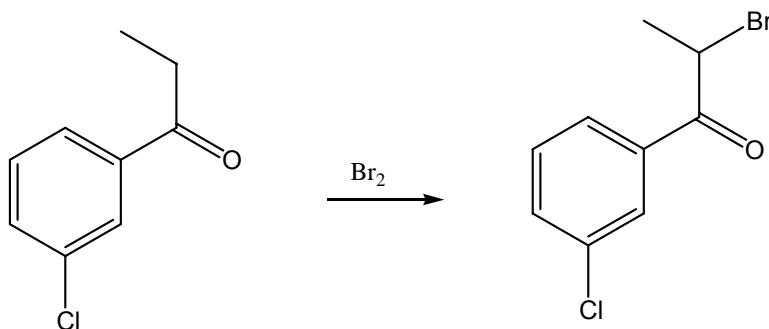
1.23. Que peut-on dire de la stéréochimie du (des) produit(s) obtenu(s) par cette synthèse ? Justifier.

2. Synthèse du Bupropion (Zyban®), utilisé dans le sevrage tabagique

Le Bupropion® a été mis en vente en 1985 par la société Glaxo-Wellcome comme antidépresseur sous le nom de Welbutrin®. Son efficacité dans le sevrage tabagique a été ensuite mise en évidence ; il est commercialisé depuis 1997 pour ce traitement sous le nom de Zyban.

On se propose d'étudier une synthèse mise au point par Daniel Perrine (J. Chem. Ed., Nov. 2000)

On réalise dans une première étape la bromation de la m-chloropiophénone dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 :



2.1. Pour préparer la m-chloropiophénone, on réalise d'abord une acylation du benzène avec du chlorure de propanoyle.

2.1.1. Quel produit **L** obtient-on ?

2.1.2. Donner le mécanisme de cette réaction.

2.1.3. En quelle quantité le catalyseur doit-il être utilisé ? Justifier.

2.1.4. On réalise ensuite la chloration du composé **L** pour obtenir la m-chloropiophénone. Justifier soigneusement la régiosélectivité de la réaction.

2.2. La m-chloropiophénone présente un équilibre de tautomérie céto-énolique entre sa forme cétone et sa forme énol.

2.2.1. Représenter l'équation de la réaction traduisant cette tautomérie.

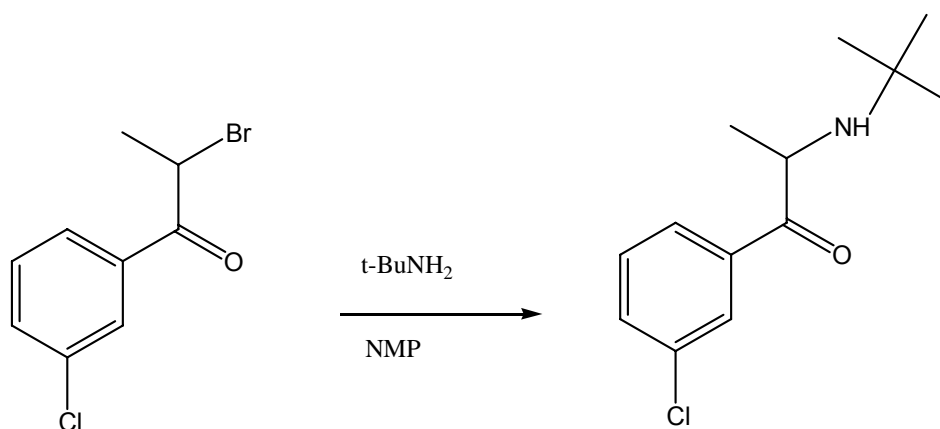
2.2.2. L'énolisation peut être catalysée par un acide ou par une base. Donner le mécanisme de cette énolisation dans le cas d'une catalyse acide.

2.3. On s'intéresse désormais à la réaction de bromation de la m-chloropiophénone.

2.3.1. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

2.3.2. Quand on verse le dibrome dans le milieu réactionnel, on observe la formation de petites bulles. Quelle est la nature chimique de ces bulles ? En déduire pourquoi la bromation est lente au début, puis s'accélère ensuite.

Dans la seconde étape de la synthèse, après avoir évaporé le solvant sous vide, on ajoute de la tertio-butylamine $t\text{-BuNH}_2$ en excès dans le solvant NMP (N-méthylpyrrolidone). On observe la réaction suivante :



2.4. Etude de la réaction et du protocole mis en œuvre dans cette seconde étape.

2.4.1. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

2.4.2. Pourquoi la tertio-butylamine est-elle introduite en excès ?

2.4.3. La tertio-butylamine et le solvant sont solubles à la fois dans l'eau et dans l'éther éthylique, alors que le produit obtenu n'est soluble que dans l'éther. Proposer une méthode permettant d'isoler le produit formé.

2.5. Etude de la dernière étape de la synthèse.

On ajoute enfin une solution d'acide chlorhydrique afin d'obtenir un pH inférieur à 3. On observe alors la précipitation de cristaux blancs.

2.5.1. Donner la formule développée du produit final ainsi obtenu.

2.5.2. Justifier la précipitation des cristaux à un pH inférieur à 3.

DONNEES

Données à 298 K :

- Numéro atomique du cobalt : $Z = 27$
- Masses molaires atomiques M (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

Atome	H	N	Cl	Co
M (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1	14	35,5	58,9

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Potentiels standard d'oxydoréduction : $E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 0,08 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{I}_3^-_{(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,54 \text{ V}$

$$\frac{R \times T \times \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$$

- Grandeurs molaires standard :

	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{CoO}_{(\text{s})}$	$\text{CoCO}_{3(\text{s})}$
S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	5,7	197	213	53	132
$\Delta_r H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	-110	-393	-238	-710

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Spectroscopie infra-rouge : nombres d'onde (en cm^{-1}) de bandes d'absorption de quelques groupements : C=O cétone : 1705-1725
 OH lié alcool : 3300-3550