

PARTIE I : LE MAGNESIUM ET LE CALCIUM

A) structure électronique et structure cristallographique à l'état métallique.

1. Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique.
2. Justifier la stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments.
3. Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

~~Le calcium métallique cristallise sous deux types de structure. L'une est de type cubique à faces centrées, notée Ca_α et l'autre de type cubique centrée, notée Ca_β .~~

- ~~4. Représenter la maille conventionnelle de ces deux types de structure. Préciser la coordinence et le nombre d'atomes par maille dans chaque cas.~~
- ~~5. En expliquant le raisonnement, exprimer en fonction des données le rayon de l'atome de calcium dans la structure Ca_α .~~

B) Le carbure de calcium et l'acétylène (éthyne).

Le carbure de calcium CaC_2 est un solide à partir duquel on peut produire aisément de l'éthyne gazeux C_2H_2 .

6. Proposer un réactif simple, courant et facile à utiliser, et écrire la réaction correspondante.
7. Expliquer l'intérêt de cette réaction pour les lampes à « acétylène » (=éthyne) qui ont été utilisées par exemple en spéléologie.
8. Décrire la nature de la liaison chimique entre les atomes de carbone de l'éthyne. Préciser la géométrie de la molécule.
9. Ecrire la réaction de combustion complète de l'éthyne en posant le coefficient stœchiométrique de l'éthyne égal à 1 (tous les réactifs sont à l'état gazeux).
10. Calculer la variance de cet équilibre. Puis déterminer le nombre de degré de liberté lorsque l'on part des réactifs seuls en proportion stœchiométrique.

On étudie à présent la combustion d'un mélange stœchiométrique air-éthyne. Les gaz entrent à la température $T=298\text{ K}$ et à la pression $P=1,0\text{ bar}$ dans la flamme, on considérera que le système évolue de manière adiabatique. On supposera que l'air est constitué à 20% de dioxygène et 80% de diazote (proportions molaires).

11. Exprimer en fonction des données l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthyne à 298 K, $\Delta_r H^\circ_{comb}$.
12. A l'aide d'un chemin thermodynamique qu'on explicitera, calculer la température T_{flamme} des gaz après combustion complète sous pression constante de 1 bar (température de flamme).

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numero atomique : Ca : $Z=20$; P : $Z=15$

Masse molaire : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Paramètre de maille de la structure Ca_α : $a=560\text{ pm}$

Données thermodynamiques :

Enthalpies standard de formation à 298 K et capacités calorifiques molaires (supposées indépendantes de la température) à pression constante :

	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_2H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-390	-240			
$C_p \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	40	40	40	30	30

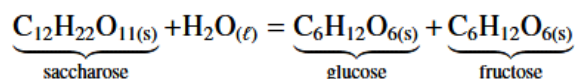
liaison	C-H	$C \equiv C$	H-H
Energie de liaison (E_ℓ) (kJ.mol ⁻¹)	410	837	436

Chaleur latente molaire de sublimation du graphite à 298 K: $L_c = 718 \text{ kJ.mol}^{-1}$

EX II : MESURE DE LA PROPORTION DE SACCHAROSE DANS LE SIROP D'ÉRABLE

Document - La composition du sirop d'érable

Le principal sucre qui compose le sirop d'érable est le saccharose. Dans l'eau avec ou sans l'intervention d'enzyme, l'inversion du saccharose donne lieu à la formation d'un mélange de glucose et de fructose, le sucre inverti :



Le sucre inverti étant plus soluble que le saccharose, la teneur en inverti d'un sirop influence ses propriétés de cristallisation. Plus un sirop est inverti, moins il aura tendance à cristalliser. Ainsi pour préparer des produits dérivés tels que la tire d'érable ou le caramel à l'érable qui doivent demeurer exempts de cristallisation, on utilise un sirop inverti. Par contre, pour fabriquer des produits à cristallisation fine, comme le beurre d'érable ou le sucre mou, on utilise des sirops non invertis.

Source : *Technique pour le dosage du sucre inverti dans le sirop d'érable*, J. Dumont (1998)

13. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction d'inversion du saccharose à 298 K. Commenter les signes de ces 2 grandeurs.

Pour déterminer la proportion de saccharose dans le sirop d'érable, il est possible d'estimer la masse molaire moyenne des sucres présents, définie comme le rapport de la masse totale de sucre sur la quantité de matière totale de sucre, en mesurant l'abaissement cryoscopique d'une solution diluée de sirop d'érable. On considère une solution aqueuse formée d'une masse m_{eau} d'eau liquide de masse molaire M_{eau} et d'une masse $m_{\text{suc}} de sirop d'érable supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne M_{suc} . On suppose que :$

- la quantité de matière des sucres est négligeable devant celle de l'eau en phase liquide ;
- la phase liquide est idéale ;
- la phase solide est constituée d'eau pure.

On note respectivement $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T)$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T)$ les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, à une température T donnée.

14. Écrire, en la justifiant brièvement, une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}})$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})$.

En présence de sucre, la température de fusion du liquide est modifiée et devient T'_{fus}

15. Exprimer la fraction molaire x_{eau} de l'eau dans la phase liquide, en fonction de m_{eau} , m_{suc} , M_{eau} et M_{suc} . Écrire ensuite une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}})$, $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})$, R , T'_{fus} et x_{eau} .

La relation de Gibbs-Duhem donne la variation élémentaire du potentiel chimique de l'eau pure sous l'effet d'une variation de température dT , à pression fixée :

$$d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} dT \quad \text{et} \quad d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} dT \quad (18)$$

Où $S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}$ et $S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}$ désignent respectivement les entropies molaires de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, supposées indépendantes de la température.

16. Dédire de ces relations différentielles et des questions précédentes l'équation :

$$(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})\Delta_{\text{fus}}H = RT_{\text{fus}}T'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}} \quad (19)$$

où $\Delta_{\text{fus}}H$ désigne l'enthalpie molaire de fusion de l'eau pure.

17. On note $x_{\text{suc}} = 1 - x_{\text{eau}}$ la fraction molaire des sucres dans la phase liquide. En supposant la température T'_{fus} peu éloignée de T_{fus} , ainsi que $x_{\text{suc}} \ll 1$, démontrer que :

$$(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) = Kx_{\text{suc}} \quad (20)$$

avec K la constante cryoscopique, à exprimer en fonction de R , T_{fus} et de $\Delta_{\text{fus}}H$.

On prépare une solution à 15 % en masse de sirop d'érable. La température de solidification de l'eau s'abaisse de 1,5 °C.

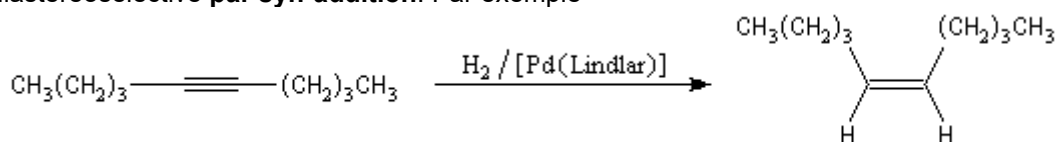
18. En déduire la valeur numérique de x_{suc} , puis celle de M_{suc} .

19. Le sirop d'érable est composé d'un mélange de saccharose, glucose et fructose obtenu à partir de saccharose pur. Calculer la proportion molaire en saccharose du sirop d'érable.

21. Quel organomagnésien permettrait-il d'obtenir **[B]** ? Cette réaction **[A]** → **[B]** conduit-elle à un milieu optiquement actif ? (Les conditions de réaction sont telles que l'organomagnésien ne déprotone pas la fonction alcyne)
22. Représenter **[C]**.
23. Justifier que, dans un solvant polaire aprotique, l'ion iodure est un meilleur nucléofuge que l'ion chlorure. (dans les conditions de la réaction, il sera aussi considéré meilleur nucléophile). En déduire la structure de **[D]** puis donner le mécanisme de passage de **[C]**.
24. Représenter **[E]**.
25. Représenter **[F]** et indiquer son mécanisme d'obtention. Justifier le choix de l'ion éthanolate ; pourquoi n'est-il pas conseillé d'utiliser de l'hydroxyde de sodium ?
26. Déterminer le nombre d'insaturations de **[G]** à partir de sa formule brute.
27. Représenter les différents produits obtenus après l'hydrogénation ; préciser leur configuration. Le mélange obtenu possède-t-il une activité optique ?

Document : hydrogénation catalytique partielle des alcynes :

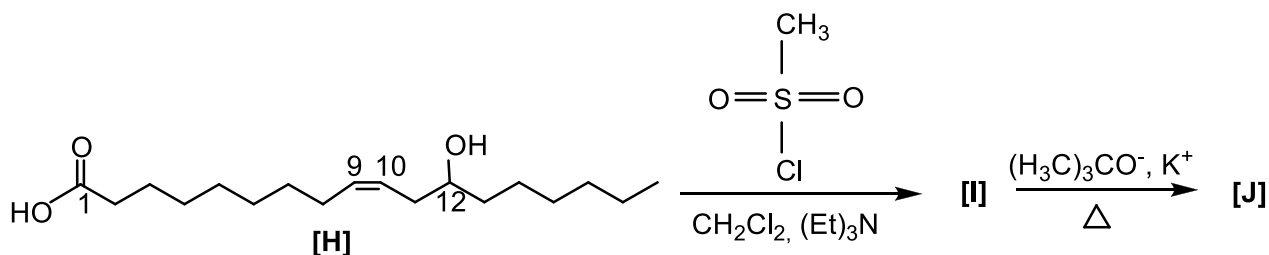
Pour arrêter la réaction d'hydrogénation au stade l'alcène : hydrogénation partielle, on utilise un catalyseur moins actif : le catalyseur de Lindlar. Ce catalyseur est constitué de palladium précipité sur un support de BaSO₄ puis empoisonné par de la quinoléine. Il permet l'hydrogénation des alcynes en alcènes mais n'est pas suffisamment actif pour hydrogéner ces derniers en alcanes. Cette réaction est diastéréosélective **par syn-addition**. Par exemple



Synthèse de l'acide ruménique

La déshydratation de l'acide ricinoléique est l'une des approches industrielles permettant la préparation de quantités substantielles d'acide ruménique.

2,5 g d'acide ricinoléique **[H]** ($M = 298 \text{ g.mol}^{-1}$) sont dissous dans un mélange contenant 15 mL de dichlorométhane et 5 mL de triéthylamine ($d = 0,728$; $M = 101 \text{ g.mol}^{-1}$) ; 3,0 g de chlorure de mésyle, $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$ ($M = 114,5 \text{ g.mol}^{-1}$) sont ajoutés sous agitation à 4 °C. Une extraction liquide-liquide est faite en plusieurs temps : 75 mL d'acide chlorhydrique (3 mol.L^{-1}) sont d'abord ajoutés. La phase organique est extraite avec trois fois 60 mL d'éthoxyéthane, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre et filtrée ; le solvant est enfin évaporé à l'évaporateur rotatif. Au final, 2,95 g de produit **[I]** ($M = 376 \text{ g.mol}^{-1}$) sont récupérés.



28. Proposer, par analogie avec une réaction connue, un réactif minéral permettant de transformer l'acide méthanesulfonique en chlorure de mésyle.
 29. Donner l'équation-bilan de la réaction permettant de passer de **[H]** à **[I]**. préciser la structure de **[I]**.
- Quelle est l'utilité de cette étape ?
30. Quel est le rôle de la triéthylamine ?
 31. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide chlorhydrique ?
 32. Que signifie « extraire la phase organique » ? Décrire l'opération en précisant la verrerie utilisée. Pourquoi opère-t-on trois extractions avec 60 mL de solvant plutôt qu'une seule avec 180 mL ?
 33. Quel est l'intérêt d'utiliser un évaporateur rotatif par rapport à une distillation sous pression atmosphérique ?

34. Calculer le rendement de cette première réaction.
35. Par chauffage à 80 °C en présence de tertibutanolate de potassium puis extraction, est obtenu un mélange de composés, dont l'acide ruménique [J]. Quel est le nom de la réaction ? Quel est le produit majoritaire obtenu ?
36. A partir de [H], quelles autres conditions réactionnelles aurait-on pu utiliser pour former la double liaison C=C ?

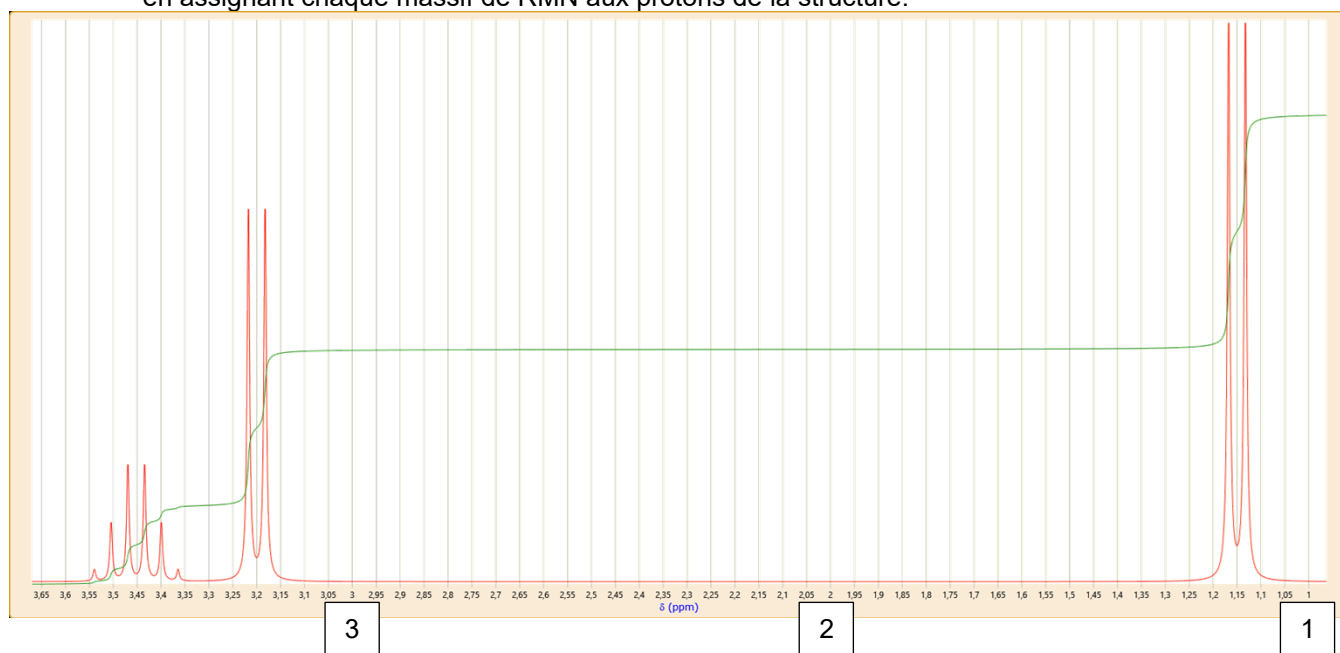
Données :

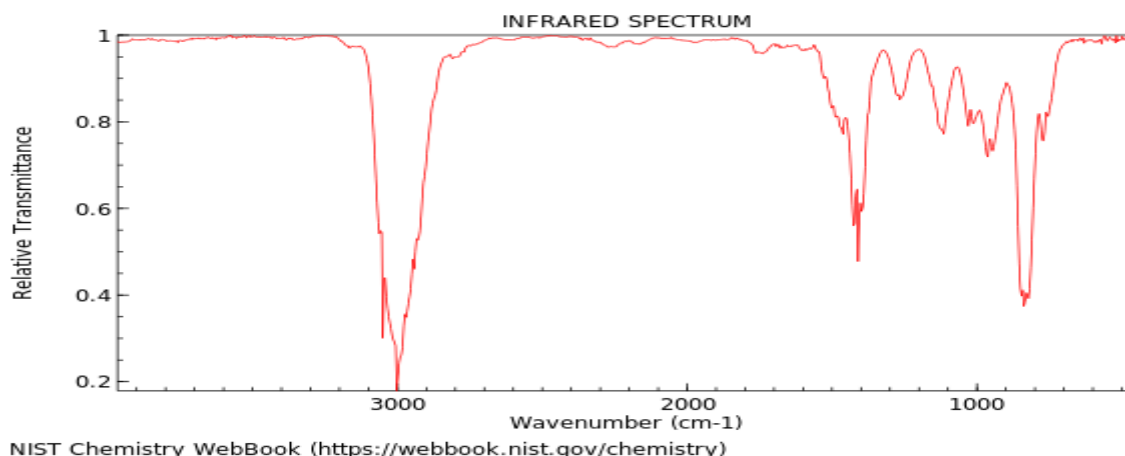
- pK_A à 298 K de couples acide / base

Acide	Base	pK_A
TolSO ₃ H (APTS)	TolSO ₃ ⁻	-2,8
ROH ₂ ⁺	ROH	-2
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0
RCOOH	RCOO ⁻	4-5
HNEt ₃ ⁺	NEt ₃	10,75
CH ₂ (COOEt) ₂	⁻ CH(COOEt) ₂	13
H ₂ O	HO ⁻	14
ROH	RO ⁻	16-17
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ ⁻	19-20
CH ₃ COOEt	⁻ CH ₂ COOEt	26
RCH ₃	RCH ₂ ⁻	40-50

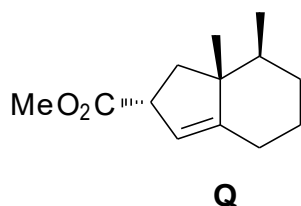
EXERCICE 4 : RMN

37. Déterminer la structure de la molécule de formule brute C₃H₆O, dont les spectres RMN à 200MHz et IR sont fournis ci-dessous. Vous présenterez vos résultats sous forme d'un tableau en assignant chaque massif de RMN aux protons de la structure.





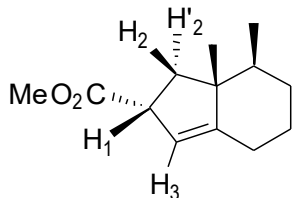
EXERCICE 5 : RMN FACULTATIF (TYPE MINES PONTS)



On enregistre le spectre RMN du proton ¹H du composé **Q** dans CDCl₃ (fréquence de l'appareil 300 MHz). On relève, entre autres, les signaux suivants :

δ / ppm	multiplicité	intégration	Constantes de couplage / Hz
0,85	doublet	3H	³ J = 6,6
0,91	singulet	3H	-
1,87	doublet de doublet	1H	² J = 12,8 et ³ J = 9,0
2,04	doublet de doublet	1H	² J = 12,8 et ³ J = 8,1
3,69	singulet	3H	-

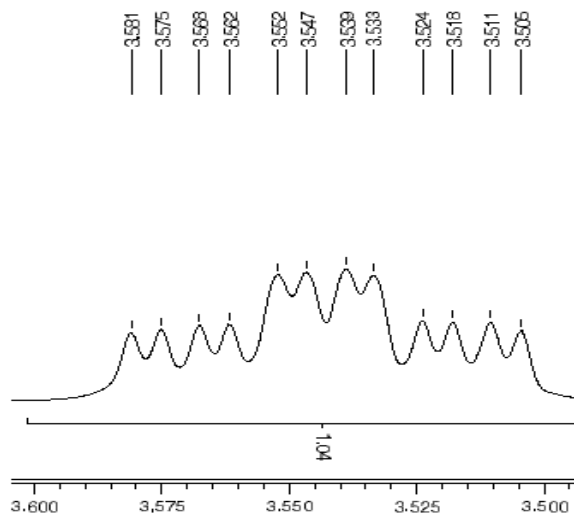
38. Attribuer les signaux aux atomes d'hydrogène correspondants, en justifiant la multiplicité (voir données de RMN en fin de sujet).



On considère le proton H_1 (figure ci-dessous). On suppose que $^3J(H_1 - H_2) = ^3J(H_1 - H'_2) > ^3J(H_1 - H_3)$

39. Quelle est l'allure du signal attendu pour ce proton ?

En fait le signal correspondant au proton H_1 a l'allure suivante:



40. Montrer que l'allure du signal correspond à un léger dédoublement du signal attendu. Proposer une explication à ce phénomène en considérant l'environnement chimique du proton H_1 .

41. Déterminer la valeur de J_{13} .