

SESSION 2026

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500A	102	0386

LES HOMOPHONES \vɛʁ\

Les homophones sont des mots homonymes de même prononciation, mais n'ayant pas le même sens. Ce sujet s'intéresse à la propriété d'homophonie de mots se prononçant \vɛʁ\ en écriture phonétique. Quelques illustrations chimiques de cette homophonie sont abordées à travers quatre parties indépendantes, construites autour des différents homophones vert, vers et verre.

I. Vert minéral : à propos de l'élément chlore

1. Des propriétés radiochimiques de l'élément chlore
2. L'eau de Javel, une eau aux propriétés multiples
 - a. Propriétés chimiques de l'eau de Javel
 - b. Contrôle-qualité de l'eau de Javel par titrage direct calorimétrique
 - c. Contrôle-qualité de l'eau de Javel par titrage indirect colorimétrique

II. Le vert de bromocrésol, un indicateur coloré organique acido-basique

1. Structure chimique du vert de bromocrésol
2. Détermination du pK_a du vert de bromocrésol à 25 °C en solution aqueuse
3. Détermination du titre alcalimétrique complet, TAC, d'une eau du robinet

III. Vers de la chimie plus verte

1. Structures tridimensionnelles de la 2-phénylpyridine et de la 2,2'-bipyridine
2. Détermination de la stœchiométrie d'un complexe de métal de transition, dépolluant les eaux
3. Synthèse et propriétés d'un complexe chiral à base de 2-phénylpyridine
 - a. Synthèse du complexe
 - b. Catalyse pour la chimie verte
4. Vert végétal : une note florale de jasmin
 - a. Étude de la jasmone naturelle
 - b. Synthèses d'aldéhydes cinnamiques à l'odeur de jasmin
 - c. Extraction au dioxyde de carbone supercritique des fleurs de jasmin

IV. Verres organiques

1. Synthèse du diméthylcarbonate, DMC, et purification
2. Procédé industriel

ANNEXES

A. Données générales¹

- **Numéros atomiques, masses molaires atomiques et électronégativités**

Élément chimique	H	C	N	O	S	Cl
Numéro atomique	1	6	7	8	16	17
Masse molaire atomique (g · mol⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	32,0	35,5
Électronégativité (échelle de Pauling)	2,20	2,55	3,04	3,44	2,60	3,16

- **Constantes fondamentales**

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Dans ce sujet, à 298 K, la valeur numérique du terme $\left\{ \frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln(10) \right\}$ sera prise égale à 0,06 V.

B. Données thermodynamiques

- **Grandeurs thermodynamiques à 298 K**

- **Données pour l'eau liquide**

Masse volumique $\rho_{\text{eau}}^{\text{liquide}}$ (kg · L⁻¹)	1,00
Capacité thermique massique standard à pression constante $C_{p, \text{eau}}^{\circ, \text{liquide}}$ (J · K⁻¹ · g⁻¹)	4,18

- **Enthalpie standard de formation, $\Delta_f H^\circ$, de quelques espèces chimiques**

Ions	Cl ⁻ (aq)	ClO ⁻ (aq)	I ⁻ (aq)	IO ₃ ⁻ (aq)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	- 167,2	- 107,1	- 55,2	- 221,3

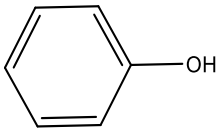
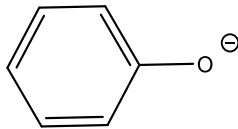
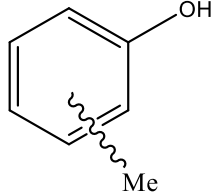
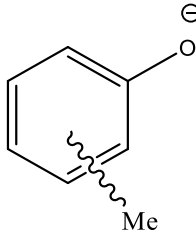
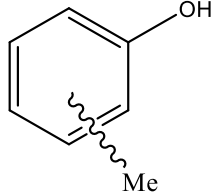
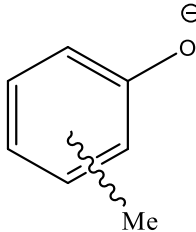
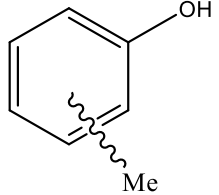
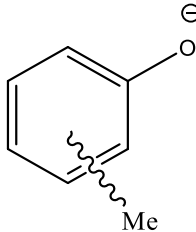
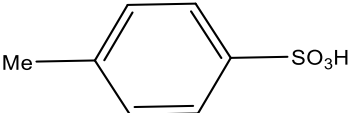
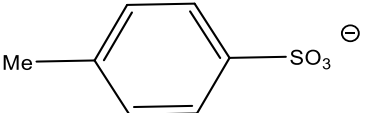
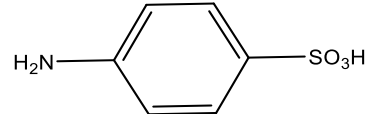
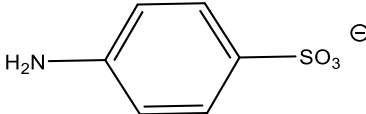
- **Potentiels standard d'oxydoréduction, E° (V), de quelques couples d'oxydoréduction, à pH = 0, par rapport à l'électrode standard à hydrogène**

Couples	HClO(aq)/Cl ₂ (g)	Cl ₂ (g)/Cl ⁻ (aq)	ClO ⁻ (aq)/Cl ⁻ (aq)
E° (V)	1,63	1,36	1,72
Couples	I ₂ (aq)/I ⁻ (aq)	IO ₃ ⁻ (aq)/I ₂ (aq)	
E° (V)	0,62	1,18	
Couples	H ⁺ (aq)/H ₂ (g)	O ₂ (g)/H ₂ O(l)	S ₄ O ₆ ²⁻ (aq)/S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)
E° (V)	0,00	1,23	0,09

¹ " Usuel de chimie générale et minérale ", M. Bernard, F. Busnot, ISBN : 2100030507

○ Constantes d'acidité, K_a , de quelques couples acide/base en solution aqueuse

Couples	K_a
$\text{HClO}(\text{aq})/\text{ClO}^-(\text{aq})$	$10^{-7,5}$
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$10^{-4,8}$
$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$10^{-6,3}$
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$10^{-10,3}$

Couples	K_a
 / 	$10^{-10,0}$
 / 	m -crésol/ ion m -crésolate ^a $10^{-10,1}$
 / 	o -crésol/ ion o -crésolate ^a $10^{-10,3}$
 / 	p -crésol/ ion p -crésolate ^a $10^{-10,3}$
 / 	acide p -toluènesulfonique/ ion p -toluènesulfonate ^a $\gg 1$
 / 	$10^{-2,7}$

^a Le préfixe « o » désigne la position relative *ortho* i.e « 1,2- » des deux substituants du cycle aromatique. De même « m » pour *meta* ou « 1,3- », et « p » pour *para* ou « 1,4- ».

Dans ce sujet, à 298 K, le produit ionique de l'eau, noté K_e , sera pris égal à 10^{-14} .

○ Constantes d'acidité, K_a , de quelques couples acide/base en phase gazeuse²

Couples	K_a
ion 2,2'-bisbipyridium (bpyH_2^{2+})/ion 2,2'-bipyridinium (bpyH^+)	$10^{+0,2}$
ion 2,2'-bipyridinium (bpyH^+)/2,2'-bipyridine (bpy)	$10^{-4,4}$

² S. T. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* (1996), **118**, 10269

○ **Caractéristiques de quelques composés organiques et pictogrammes³**

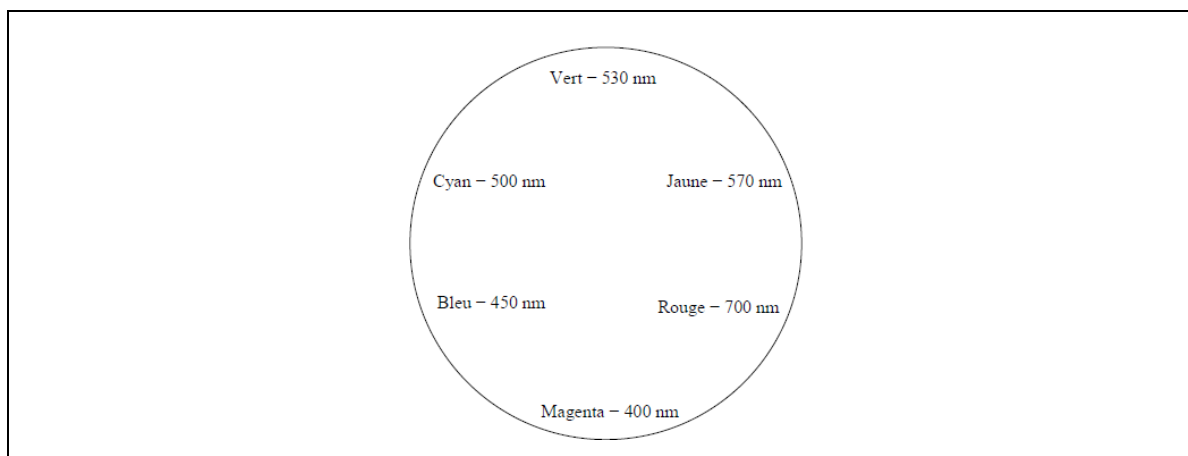
<p>PHÉNYLLITHIUM</p> <p>Pictogramme </p> <p>Mention d'avertissement Danger</p> <p>Mentions de danger H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux. H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p> <p>Conseils de prudence P280 Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.</p> <p>P303 + P361 + P353 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux): Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau.</p> <p>P305 + P351 + P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement</p>	<p>PYRIDINE</p> <p></p> <p>Danger</p> <ul style="list-style-type: none"> • H225 - Liquide et vapeurs très inflammables • H302 - Nocif en cas d'ingestion • H312 - Nocif par contact cutané • H332 - Nocif par inhalation <p>Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008. 203-809-9</p>
<p>CHLORURE D'IRIDIUM (III)</p> <p>Pictogramme </p> <p>Mention d'avertissement Attention</p> <p>Mention de danger H319 Provoque une sévère irritation des yeux.</p> <p>Conseils de prudence P305 + P351 + P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>	<p>METHANOL</p> <p></p> <p>Danger</p> <p>H225 - Liquide et vapeurs très inflammables H331 - Toxique par inhalation H311 - Toxique par contact cutané H301 - Toxique en cas d'ingestion H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes</p> <p>Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008. 200-659-6</p>

○ **Représentations topologiques, masses moléculaires et températures d'ébullition sous $P^\circ = 1$ bar de quelques composés organiques³**

Méthanol	<chem>CH3OH</chem>	32 g · mol ⁻¹	65,0 °C
Diméthylcarbonate, DMC		90 g · mol ⁻¹	90,0 °C
Éthylèneglycol, EG		62 g · mol ⁻¹	197,3 °C
Carbonate d'éthyle, EC		88 g · mol ⁻¹	243,0 °C

C. Données spectroscopiques

○ **Représentation simplifiée du cercle chromatique de Chevreul**

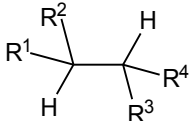
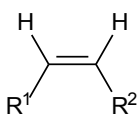
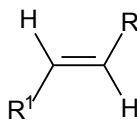


³ <https://www.inrs.fr/>; <http://www.sigma-aldrich.com>

○ **Table simplifiée des déplacements chimiques δ_H en RMN 1H**

Déplacement chimique δ_H (ppm)	Groupe fonctionnel
~ 1	–CH ₃ saturé
1 - 2	–CH ₂ saturé
1 - 2	–CH saturé
2,0 - 2,7	H ₃ C – C = O
1,9 - 2,7	H ₃ C – C = C
3,5 - 4	H ₃ C – O
4,5 - 6	–H ₂ C = C
4,5 - 7,5	–HC = C
5 - 8	–C = C – OH
9,5 - 10	–CHO

○ **Exemples de valeurs numériques de constantes de couplage scalaire $^nJ_{HH}$**

Structure chimique ^a			
n^b	3	3	3
$^nJ_{HH}$ (Hz)	6 – 8	8 – 11	14 – 16

^a R¹ et R² désignent des groupements fonctionnels organiques quelconques

^b n : nombre de liaisons chimiques liant les deux atomes d'hydrogène couplés entre eux représentés sur les structures chimiques

D. Bibliothèque Numpy du langage de programmation Python

Opération	Commande Python
Calcul de la moyenne arithmétique à partir d'une liste de nombre Ls	numpy.average(Ls)
Calcul d'un écart-type expérimental à partir d'une liste de nombre Ls	numpy.std(Ls, ddof = 1)
N tirages aléatoires pour une distribution rectangulaire centrée en 0 de demi-largeur a	numpy.random.uniform(0, -a, +a, N)
N tirages aléatoires pour une distribution normale centrée en 0 d'écart type expérimental b	numpy.random.normal(0, b, N)

I. Vert minéral : à propos de l'élément chlore^{4,5}

L'élément chimique chlore, de numéro atomique $Z = 17$ et de symbole Cl , a été découvert et isolé pour la première fois, sous sa forme gazeuse, par le suédois Carl Wilhelm Scheele, en 1774. Il possède 14 isotopes dont les nombres de masse s'échelonnent de 32 à 43. À l'exception du chlore-35, ^{35}Cl , et du chlore-37, ^{37}Cl , tous sont radioactifs. Les noyaux ^{36}Cl se désintègrent en deux voies, l'une à 98 % par émission β^- en argon-36, ^{36}Ar , de numéro atomique $Z = 18$, stable, et l'autre à 2 % par capture électronique en soufre-36, ^{36}S , de numéro atomique $Z = 16$, stable. La période radioactive ou temps de demi-vie du chlore-36, τ_{36} , est de $3,02 \times 10^5$ ans et l'activité massique de $1,22 \times 10^9 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$.

1. Des propriétés radiochimiques de l'élément chlore

- Q1. Donner la configuration électronique d'un atome de chlore dans son état fondamental.
- Q2. Indiquer comment déterminer les électrons de valence d'un atome à partir de sa configuration électronique à l'état fondamental et en préciser le nombre pour un atome de chlore.
- Q3. Déduire la place de l'élément chlore dans le tableau périodique et la famille chimique à laquelle il appartient.
- Q4. Donner la définition du terme « isotope ». Préciser la composition du noyau de l'isotope ^{35}Cl .
- Q5. Estimer la proportion des isotopes stables du chlore.
- Q6. Écrire les deux équations de réaction modélisant les transformations de désintégrations radioactives possibles d'un noyau de chlore-36. Nommer le type d'émission caractérisant la désintégration minoritaire d'un noyau de chlore-36 et les particules impliquées.
- Q7. Définir la période radioactive d'un isotope radioactif. Calculer la valeur de la constante radioactive du ^{36}Cl , en supposant une désintégration naturelle suivant une cinétique d'ordre 1.

2. L'eau de Javel, une eau aux propriétés multiples

a. Propriétés chimiques de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant, comme décolorant mais également pour le traitement de l'eau potable.

L'eau de Javel est une solution aqueuse alcaline ($\text{pH} \approx 10 - 12,5$) constituée d'un mélange équimolaire d'ions chlorure, $\text{Cl}^- (\text{aq})$, et hypochlorite $\text{ClO}^- (\text{aq})$. La valeur de son pH varie en fonction du pourcentage de chlore actif présent dans la solution, « % c. a. ». De nos jours, l'eau de Javel est commercialisée sous différentes formes ; sur l'étiquette d'une bouteille distribuée en supermarché, on peut lire l'indication suivante « 3,7 % c. a. » : cela signifie qu'une masse de 100 g de solution de cette eau de Javel, en considérant qu'elle se décompose totalement en milieu acide, produit 3,7 g de dichlore gazeux.

Sur la figure 1 sont représentés les diagrammes potentiel-pH simplifiés des éléments chlore et iode. La concentration totale en espèces dissoutes vaut $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

⁴ "La classification périodique", Paul Depoevere ISBN : 9782807329843

⁵ <https://www.irsn.fr/page/chlore-36>

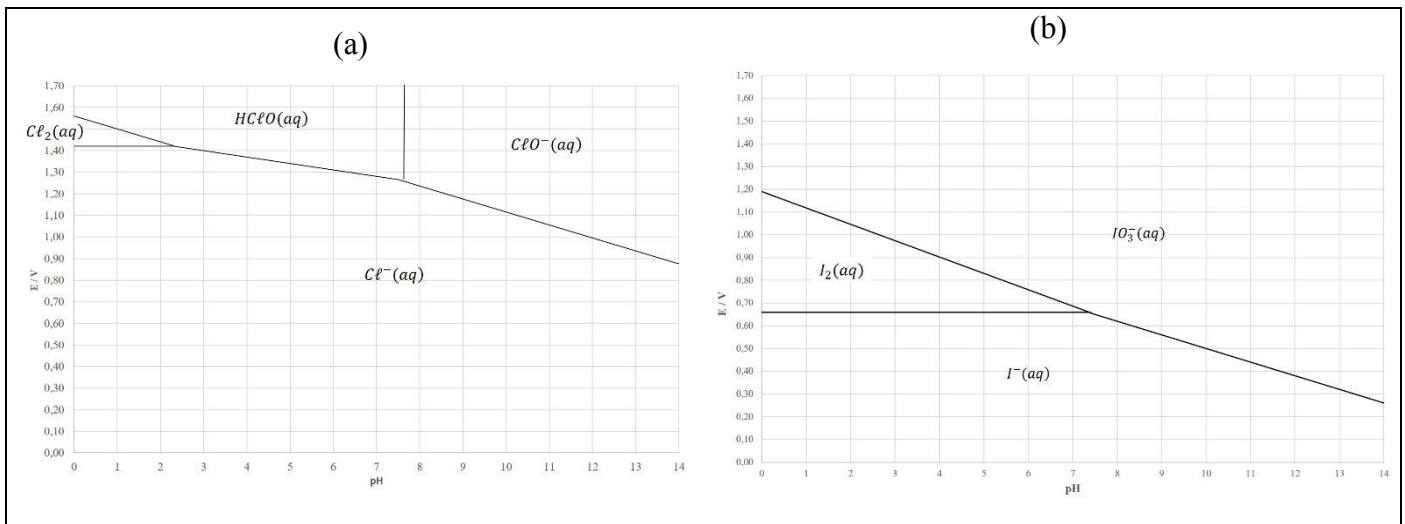


Figure 1 : diagrammes potentiel-pH simplifiés des éléments (a) chlore et (b) iode. La concentration totale en espèces dissoutes vaut $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Q8.** À l'aide de la figure 1, justifier que l'espèce active de l'eau de Javel, l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$, possède des propriétés oxydantes.
- Q9.** Écrire l'équation de réaction modélisant la décomposition de l'eau de Javel en dichlore lorsqu'un acide fort lui est ajouté. Préciser la nature de cette transformation chimique. Justifier le fait que, lors de l'utilisation d'eau de Javel, il ne faut jamais la mélanger avec une solution contenant un acide fort.
- Q10.** Vérifier par le calcul, qu'une eau de Javel à 3,7 % c. a. correspond à une solution de concentration en ions hypochlorite de $C_{\text{Javel}} = 0,52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La démarche devra être clairement exposée, ainsi que les éventuelles hypothèses réalisées.
- Q11.** Déterminer l'expression du potentiel en fonction du pH pour chaque couple d'oxydoréduction de l'eau. On considèrera que les gaz sont à des pressions de 1 bar.
- Q12.** En déduire qu'il est nécessaire de doser les solutions d'eau de Javel afin de connaître la concentration exacte C_0 en ions hypochlorite contenus dans un berlingot d'eau de Javel.

Deux types de titrage, sont proposés, l'un direct et calorimétrique, l'autre indirect et colorimétrique.

- Q13.** Expliciter les dénominations « direct » et « indirect » pour un titrage.

b. Contrôle-qualité de l'eau de Javel par titrage direct calorimétrique

Avant toute mesure calorimétrique, il est nécessaire de déterminer préalablement la capacité thermique du réacteur, $C_{\text{réacteur}}$, identifié comme étant le calorimètre et ses accessoires inclus.

- Q14.** Décrire une méthode pour déterminer expérimentalement la valeur de la capacité thermique du réacteur, $C_{\text{réacteur}}$, en précisant les grandeurs physiques à mesurer. Établir ensuite l'expression de $C_{\text{réacteur}}$ résultant de cette méthode en fonction des grandeurs caractéristiques du système proposé et de grandeurs mesurées.

La capacité thermique du réacteur utilisé a été déterminée expérimentalement ; elle vaut $C_{\text{réacteur}} = 132 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Le mode opératoire suivi pour réaliser le titrage calorimétrique est constitué de deux étapes décrites dans le document 1. Le graphique représentant l'évolution de la température θ du système, mesurée en $^{\circ}\text{C}$, en fonction du volume V de la solution titrante versée est présenté sur la figure 2 : un

ajustement numérique des données associées aux mesures obtenues entre $V = 0,0$ mL et $V_1 = 8,5$ mL donne la relation 1.

Document 1 : protocole de titrage direct calorimétrique d'une eau de Javel

- **Étape 1** : introduire dans le calorimètre 50 mL d'eau de Javel d'un berlingot du commerce annoncé à 3,7 % c. a. Compléter avec 50 mL d'eau distillée. Agiter, attendre l'équilibre thermique et noter la température initiale θ_0 du système.
- **Étape 2** : titrer par pas de 0,5 mL le mélange réactionnel par une solution d'iodure de potassium de concentration égale à $c_{\text{titrant}} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en relevant la température maximale θ obtenue après chaque ajout. Poursuivre l'addition de la solution titrante jusqu'à ce que la température observée ne varie pratiquement plus pendant cinq mesures.

Relation 1 : ajustement des données associées aux mesures obtenues entre $V = 0,0$ mL et $V_1 = 8,5$ mL

$$\theta(V) = 0,5933 \times V + 24,967$$

Dans cette expression, θ désigne la température du système exprimée en °C et V le volume, exprimé en mL, de la solution d'iodure de potassium, (K^+ , I^-), de concentration $c_{\text{titrant}} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q15. Indiquer le nombre d'oxydation de l'élément iode dans chacune des espèces chimiques mises en jeu dans le couple $\text{IO}_3^- (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$. Calculer le potentiel standard d'oxydoréduction de ce couple.

Q16. Écrire l'équation de réaction support du titrage réalisé, notée $R1$, correspondant à la transformation ayant lieu lors du titrage des ions hypochlorite par les ions iodure, en milieu basique. Exprimer puis calculer la constante thermodynamique de $R1$, notée K_1° . Conclure.

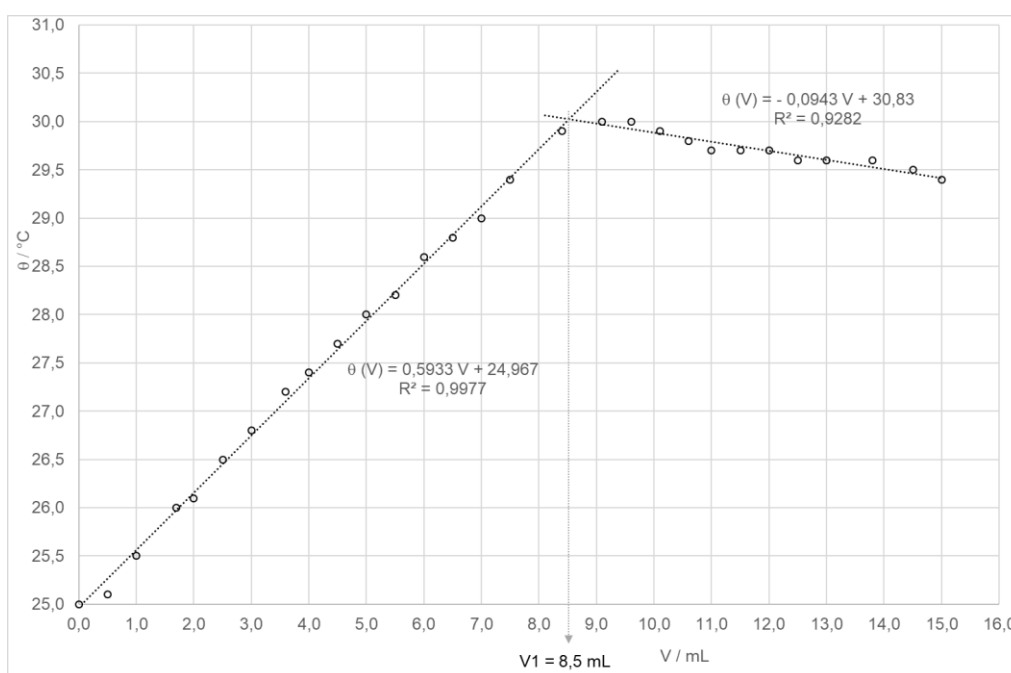


Figure 2 : évolution et modélisation par parties de la température θ du système en fonction du volume V de solution titrante de concentration $c_{\text{titrant}} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lors du titrage calorimétrique de 50 mL d'eau de Javel (supposé à 3,7 % c. a.), et 50 mL d'eau distillée.

Q17. Expliquer l'origine de l'augmentation de la température du système dans la première partie de la courbe de la figure 2, puis sa décroissance dans la seconde. En déduire que le volume équivalent peut être déterminé par l'intersection des deux droites représentées sur le graphe.

Le volume équivalent est estimé à $V_1 = 8,5$ mL.

Q18. En déduire la concentration en quantité de matière des ions hypochlorite de l'eau de Javel dosée, C_0 .

Il est possible grâce à ce titrage de déterminer l'enthalpie standard de la réaction de titrage ($R1$). On considère le système {calorimètre + accessoires + solution à titrer + solution titrante}. On suppose que :

- la transformation du système est monobare et adiabatique ;
- la capacité thermique massique à pression constante C_p (assimilée à la capacité thermique massique standard à pression constante C_p°) de la solution, tout au long du dosage, est égale à celle de l'eau pure ;
- la masse volumique de la solution, tout au long du dosage, est égale à celle de l'eau pure ;
- pour des volumes compris entre $V = 0,0$ mL et $V_1 = 8,5$ mL, le volume de réactif titrant ajouté est négligeable devant le volume initial de la solution présente dans le calorimètre.

Q19. Exprimer la quantité d'énergie thermique Q libérée au cours de la transformation en fonction du volume V de solution d'iodure de potassium ajouté et de l'enthalpie standard de la réaction $R1$, $\Delta_r H_{R1}^\circ$.

Q20. Pour des volumes compris entre $V = 0,0$ mL et $V_1 = 8,5$ mL, et grâce à un bilan enthalpique, déterminer l'expression de la température θ du système, en fonction du volume V de solution d'iodure de potassium ajouté.

Q21. En exploitant la courbe de titrage présentée à la figure 2, déterminer l'enthalpie standard de la réaction, $(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{\text{exp}}$.

Q22. Calculer, à partir des données en annexe, l'enthalpie standard de la réaction, notée $(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{\text{tables}}$.

Q23. Interpréter la différence entre la valeur calculée à partir des tables, $(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{\text{tables}}$, et la valeur déterminée expérimentalement, $(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{\text{exp}}$. On donnera une interprétation à la sur-estimation ou à la sous-estimation constatée.

c. Contrôle-qualité de l'eau de Javel par titrage indirect colorimétrique

La même eau de Javel commerciale issue du berlingot à 3,7% c. a. est dosée grâce à un titrage indirect colorimétrique. Les trois étapes du protocole sont explicitées dans le document 2.

Document 2 : protocole de titrage indirect colorimétrique d'une eau de Javel

- **Étape 1** - Effectuer une dilution de l'eau de Javel d'un berlingot du commerce :
 - introduire 15 mL de la solution commerciale dans une fiole jaugée de 200 mL ;
 - compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
 - homogénéiser.
- **Étape 2** - Introduire dans un erlenmeyer rodé :
 - 10 mL d'eau de Javel diluée ;
 - 15 mL d'une solution d'iodure de potassium à $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: les ions iodure sont ainsi introduits en large excès ;
 - 15 gouttes d'acide éthanoïque pur.Laisser sous agitation cinq minutes après avoir bouché l'erlenmeyer. La solution obtenue est de couleur marron foncé, caractéristique de la présence de diiode dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.
- **Étape 3** - Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_{\text{Thio}} = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelques gouttes d'empois d'amidon ou de thiodène sont introduites juste avant l'équivalence pour mieux la repérer.

Deux titrages concordants ont été réalisés. La valeur retenue pour le volume équivalent, V_{eq} , est $V_{eq} = (15,50 \pm 0,10)$ mL.

- Q24.** L'incertitude-type sur la détermination du volume équivalent a été estimée à $u(V_{eq}) = 0,10$ mL. Préciser les sources possibles dans le cadre de ce titrage colorimétrique.
- Q25.** Préciser la verrerie utilisée pour les trois prélèvements lors de l'étape 2, en justifiant.
- Q26.** L'ajout d'acide éthanoïque, à l'étape 2, conduit à un pH de l'ordre de 4. À l'aide des diagrammes potentiel-pH présentés dans la figure 1, justifier le choix de ces conditions de pH pour effectuer le titrage décrit à l'étape 3.
- Q27.** Établir l'expression de la concentration en quantité de matière en ions hypochlorite C_0 de l'eau de Javel commerciale dosée. *La résolution de cette question nécessite des prises d'initiative de la part des candidats ; toute démarche correctement engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée. L'écriture des équations de réaction modélisant les transformations chimiques ayant lieu dans les étapes 2 et 3 est attendue.*

Afin de déterminer l'incertitude-type sur la valeur de la concentration en quantité de matière en ion hypochlorite C_0 , de la solution commerciale, on utilise une simulation de type Monte-Carlo, réalisée à partir de cette expérience (document 3). Pour chaque grandeur mesurable, on simule une distribution de N valeurs, la distribution choisie dépendant des informations disponibles sur l'incertitude liée à chaque grandeur mesurée. Puis, à l'aide des valeurs simulées pour chaque distribution, on construit la distribution des N valeurs de C_0 . L'incertitude-type associée à C_0 est calculée en déterminant l'écart-type expérimental sur la distribution des valeurs de C_0 . On considèrera que l'incertitude liée à l'étape 1 de dilution est négligeable devant l'incertitude liée au titrage de la solution diluée.

Document 3 : programme Python associé au traitement des données du titrage colorimétrique de l'eau de Javel

```
1. #Import des bibliothèques
2. import numpy as np                #Pour réaliser divers calculs
3. import numpy.random as rd        #Générateur de nombre aléatoires
4. #Données du problème
5. V0 = 10.0                        #Volume prise d'essai d'eau de Javel exprimé en mL
6. p_V0 = 0.02                     #Tolérance/précision de la pipette exprimée en mL
7. C = 5*10**(-2)                  #Concentration de la solution de thiosulfate de sodium
8.                                 exprimée en mol · L-1
9. u_C = 5*10**(-4)                #Incertitude-type solution de thiosulfate de sodium connue à
                                   1% près en mol · L-1
10. Veq = 15.5                     #Volume équivalent exprimé en mL
11. u_Veq = 0.1                    #Incertitude-type sur la valeur du volume équivalent
12.                                 exprimée en mL
13. #Simulation Monte Carlo
14. N = 100000                     #Nombre de simulations souhaitées
15. V0_sim = #à compléter          #Formule permettant de simuler différentes valeurs du
```

16.		volume de la prise d'essai
17.	C_sim = #à compléter	#Formule permettant de simuler différentes valeurs de la
18.		concentration de thiosulfate de sodium
19.	Ve_q_sim = #à compléter	#Formule permettant de simuler différentes valeurs du
20.		volume équivalent
21.	C0 = #à compléter	#Expression de la concentration C0 en ions hypochlorite
22.		d'après la relation à l'équivalence
23.	Cm = np.average(C0)	#Calcul de la moyenne des N valeurs de C0 obtenues lors de
24.		la simulation
25.	u_C = np.std(C0,ddof=1)	#Calcul de l'incertitude-type de C0
26.	#Affichage des résultats	
27.	print('C0=', Cm , 'mol L⁻¹')	
28.	print('u_C0=', u_C, 'mol L⁻¹')	

Q28. Afin d'effectuer la simulation de type Monte-Carlo, en utilisant la bibliothèque python, compléter les lignes 15, 17 et 19 du programme, qui permettent de générer aléatoirement une valeur de V_0 , volume de la prise d'essai, C_{Thio} , concentration du réactif titrant et V_{eq} , volume équivalent, en fonction des distributions déduites des données de l'expérience.

Q29. Compléter la ligne 21 du programme.

Une simulation, réalisée à partir du programme complété a donné les résultats suivants :

« $C0 = 0.5166865386524273 \text{ mol L}^{-1}$ » et « $u_C = 0.006172289458311254 \text{ mol L}^{-1}$ ».

Q30. Présenter le résultat comme attendu dans un écrit scientifique.

II. Le vert de bromocrésol, un indicateur coloré organique acido-basique

Le vert de bromocrésol, VBC, est un indicateur coloré acido-basique dont les formes acide et basique sont de couleurs différentes en solution aqueuse, respectivement jaune et bleue. Afin de déterminer expérimentalement la valeur du pK_a de cette espèce chimique, une étude spectroscopique est mise en œuvre à 25 °C. Le VBC est ensuite utilisé dans la détermination du titre alcalimétrique complet, TAC, d'une eau de robinet.

1. Structure chimique du vert de bromocrésol

Le vert de bromocrésol (figure 3a) est encore connu sous la terminologie 3,3',5,5'-tétrabromo-*m*-crésolsulfonephthaléine. Il fait partie de la famille des sulfonephthaléines. Leur structure de base est celle du triphénylméthane et ce sont des sulfo-lactones, c'est-à-dire des esters sulfoniques cycliques (encore nommés sultones). Le vert de bromocrésol est la sulfonephthaléine du *m*-crésol.⁶

⁶ A. J. Buglass, J. G. Tillet, "The Chemistry of Sulfonic Acids, Esters and their Derivatives", édition: S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York, 1991, Chap. 19, p. 789

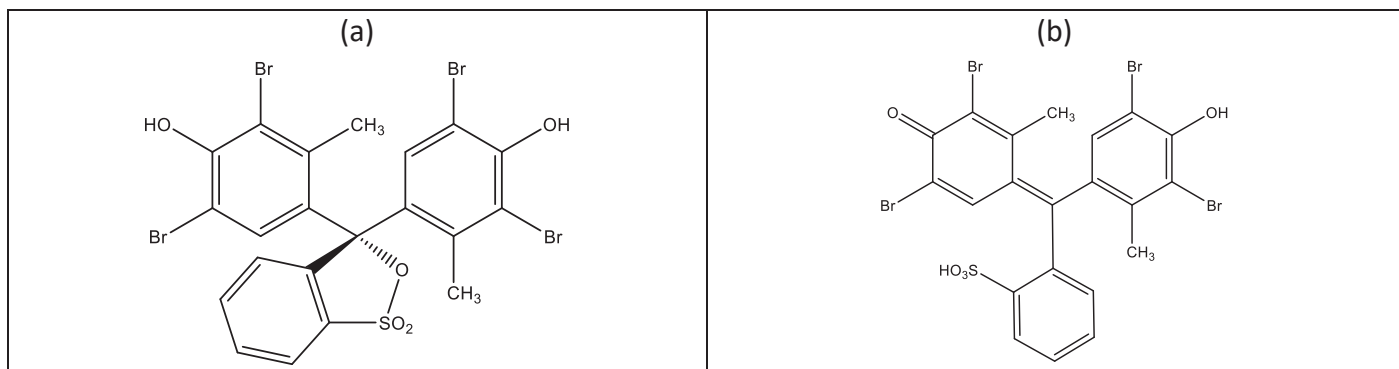


Figure 3 : (a) représentation de la structure chimique du VBC ; (b) forme tautomère du VBC

Le crésol ou méthylphénol existe sous forme de trois isomères : *o*-, *m*- et *p*-crésol.

Q31. Proposer une explication à l'observation expérimentale suivante : « le pK_a du couple phénol/ion phénolate a une valeur légèrement inférieure à celle du pK_a du couple *p*-crésol/ion *p*-crésolate ».

En réalité, le vert de bromocrésol se présente sous forme de sel de sodium. La forme acide ionique en solution aqueuse se présente sous forme mono-anionique jaune issue de l'ouverture de la sulfo-lactone en ion sulfonate $R' - SO_3^-$. La forme basique quant à elle est une forme déprotonée di-anionique bleue.

Q32. Expliciter l'équilibre tautomérique du VBC issue de l'ouverture de la sulfo-lactone (figure 3a) en acide sulfonique représentée sur la figure 3b, en indiquant les flèches courbes adéquates.

Q33. Sachant que les acides sulfoniques organiques se comportent comme des acides de Brønsted forts, proposer une structure chimique pour la forme mono-anionique jaune du VBC, en représentation topologique. Écrire l'équilibre chimique entre les formes acide et basique du VBC en solution aqueuse.

2. Détermination du pK_a du vert de bromocrésol à 25 °C en solution aqueuse

Soit une solution aqueuse de vert de bromocrésol de concentration $c_{VBC} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La largeur de la cuve du spectrophotomètre est $\ell = 1 \text{ cm}$. On notera respectivement $\epsilon_{acide}(\lambda)$ et $\epsilon_{base}(\lambda)$ les coefficients d'absorption molaires des formes acide et basique du VBC, à la longueur d'onde λ .

Sur la figure 4 sont représentées les évolutions d'absorbance de deux solutions de VBC de concentration $c_{VBC} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en fonction de la longueur d'onde, l'une dans laquelle la forme acide est prédominante ; l'autre dans laquelle la forme basique est prédominante.

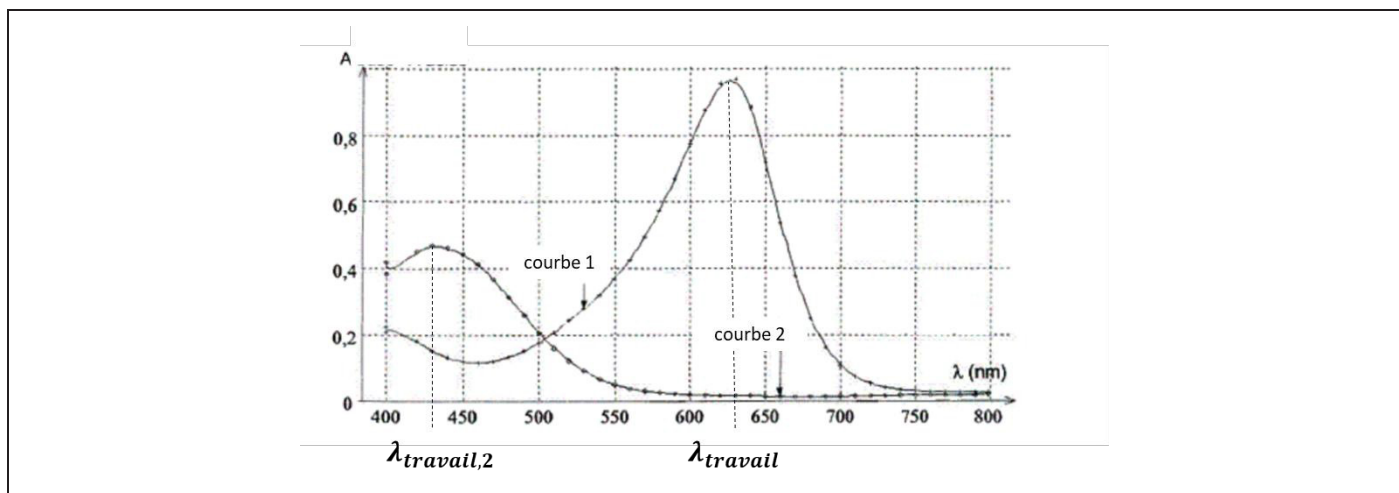


Figure 4 : évolution de l'absorbance de deux solutions de VBC en fonction de la longueur d'onde, l'une dans laquelle la forme acide est prédominante, l'autre dans laquelle la forme basique est prédominante⁷

⁷ d'après baccalauréat session Amérique du Sud 2006

On notera $A_{\text{acide}}(\lambda)$ l'absorbance de la solution dans laquelle la forme acide est prédominante, et $A_{\text{base}}(\lambda)$ l'absorbance de la solution dans laquelle la forme basique est prédominante.

Q34. Identifier les courbes 1 et 2 présentées sur la figure 4 en mettant en relation les couleurs apparentes des solutions acide et basique, et caractériser le point d'intersection des courbes.

Q35. Définir l'absorbance d'une espèce donnée. Rappeler le modèle de Beer-Lambert, en insistant sur le cadre d'application. Exprimer la loi de Beer-Lambert pour le VBC.

L'étude suivante est réalisée à la longueur d'onde notée λ_{travail} sur la figure 4. Le tableau 1 donne l'absorbance de seize solutions de VBC préparées à partir d'une solution de concentration $c_{\text{VBC}} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour différentes valeurs de pH. Les données sont graphiquement représentées sur la figure 5.

Q36. Justifier le choix de travailler plutôt à λ_{travail} au détriment de la longueur d'onde $\lambda_{\text{travail},2}$.

Tableau 1 : absorbance et teinte de seize solutions de VBC de pH différents, étudiées à λ_{travail} et à 25 °C

Solution N	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	1,5	2,4	2,9	3,1	3,3	3,8	4,3	4,6
$A(\lambda_{\text{travail}})$	0	0	0,013	0,032	0,036	0,094	0,206	0,382
Teinte de la solution	jaune	jaune	jaune	jaune	jaune	verte	verte	verte

Solution N	9	10	11	12	13	14	15	16
pH	5,0	5,3	6,2	6,7	7,0	8,4	9,2	10
$A(\lambda_{\text{travail}})$	0,546	0,746	0,790	0,886	0,962	0,970	0,970	0,970
Teinte de la solution	verte	verte	bleue	bleue	bleue	bleue	bleue	bleue

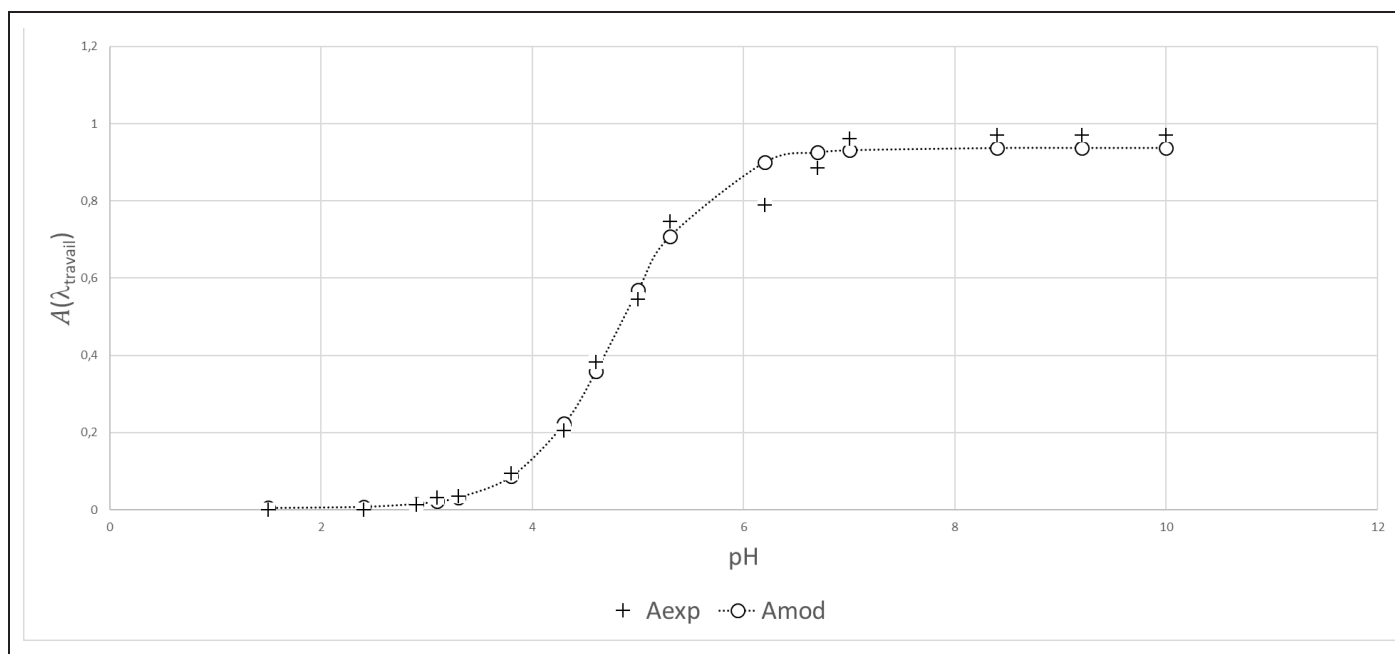


Figure 5 : absorbance de seize solutions de VBC de différentes valeurs de pH, à 25 °C. Les valeurs expérimentales sont représentées avec les symboles « + » ; les valeurs modélisées après ajustement numérique, sont représentées avec les symboles « o ».

Q37. À partir des données expérimentales du tableau 1, estimer, en justifiant, la valeur du pK_a du VBC puis établir son diagramme de prédominance.

Q38. Démontrer que $\log \left[\frac{A(\lambda_{\text{travail}}) - A_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})}{A_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}}) - A(\lambda_{\text{travail}})} \right] = f(\text{pH}) = \text{pH} - \text{p}K_a$.

Q39. Donner l'expression de $A(\lambda_{\text{travail}})$ en fonction de $A_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})$, $A_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})$, K_a et $10^{-\text{pH}}$.

Un ajustement numérique des données expérimentales du tableau 1 à l'aide de l'expression analytique établie dans la question précédente donne, avec de bonnes justesse et fidélité, compte-tenu des exigences de l'expérimentateur, les valeurs suivantes : $A_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}}) = 0,005$; $A_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}}) = 0,938$; $\text{p}K_a = 4,81$.

Q40. Discuter les avantages et inconvénients des deux approches traitées dans les questions précédentes (l'analyse des données du tableau 1 modélisées en Q38 et l'ajustement numérique des données à l'aide de l'expression analytique établie en Q39).

3. Détermination du titre alcalimétrique complet, TAC, d'une eau du robinet

Pour caractériser une eau, il est nécessaire de connaître son titre alcalimétrique complet ou TAC défini ainsi : « le titre alcalimétrique complet (TAC) est la grandeur utilisée pour déterminer la concentration totale en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- (aq), carbonate CO_3^{2-} (aq), et en base forte HO^- (aq) d'une eau. Il correspond au volume d'acide chlorhydrique de concentration $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (exprimé en mL) nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de VBC [...]. Il s'exprime en "degré français (°fH) ». Un degré français correspond à une concentration en ions hydrogénocarbonate de $12,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour une eau de piscine, la valeur normale du TAC peut varier entre 8 °fH et 12 °fH.⁸

Q41. Justifier que HCO_3^- (aq) est l'espèce prédominante dans une eau du robinet de $\text{pH} = 7,2$; qualifier cette espèce.

Le titrage d'un volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ d'une eau du robinet par de l'acide chlorhydrique à la concentration $C_{\text{oxonium}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est réalisé en présence de 15 gouttes de VBC et suivi par pH-métrie ; les résultats sont présentés sur la figure 6.

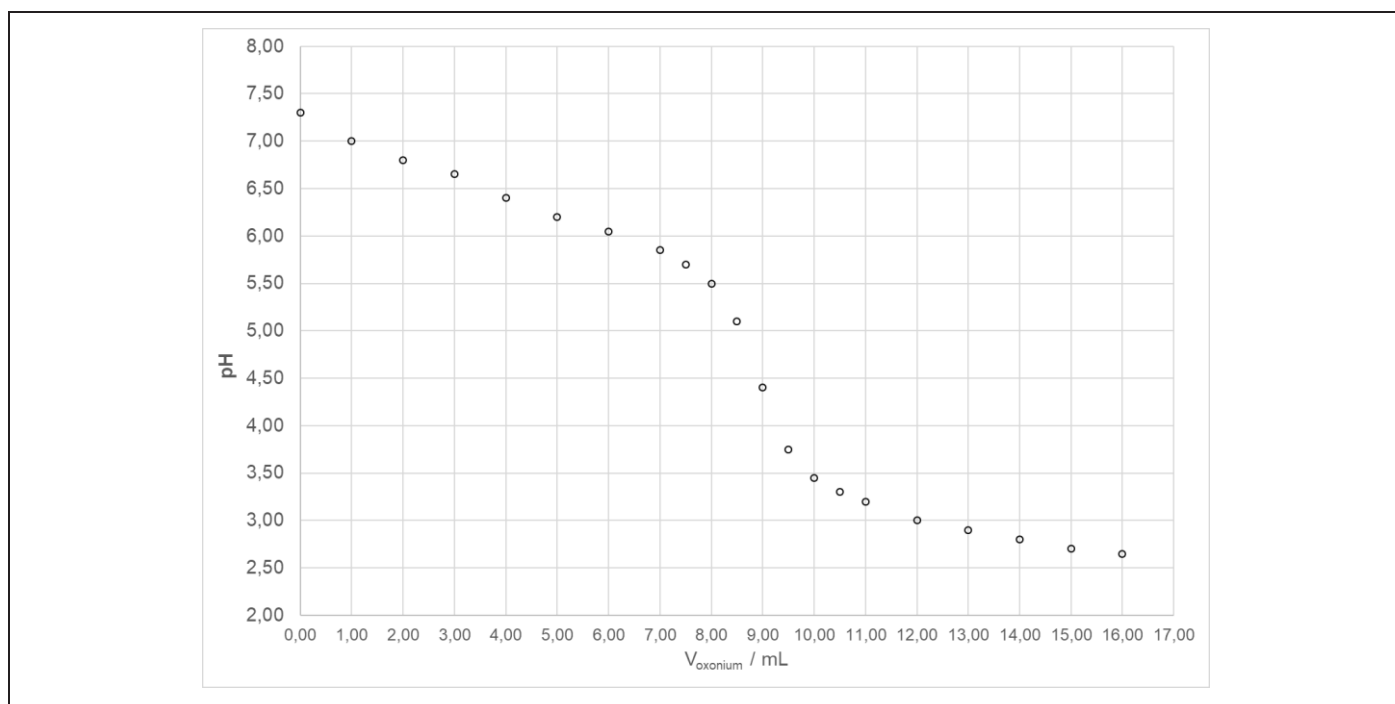


Figure 6 : évolution du pH de l'échantillon d'eau de robinet titrée en fonction du volume V_{oxonium} versé de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_{\text{oxonium}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

⁸ <https://hexagon-piscine.com/blog/conseil/mesurer-tac>

Q42. Parmi les quatre capteurs dont les photographies sont présentées dans la figure 7, préciser, en justifiant, le(s)quel(s) est(sont) susceptible(s) d'être utilisé(s) pour le suivi pH-métrique. Préciser, en justifiant, si la chaîne de mesures doit être étalonnée. Si oui, expliquer la procédure à mettre en œuvre.

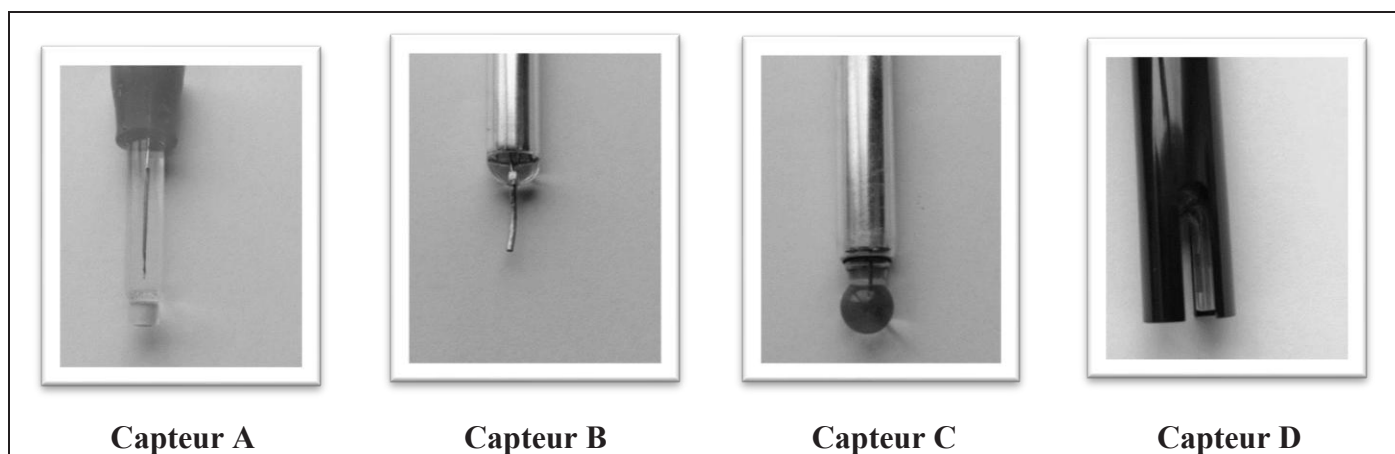


Figure 7 : capteurs.

Le volume équivalent du titrage est estimé à $V_{\text{oxonium,e}} = 9,3 \text{ mL}$.

Q43. Indiquer au moins deux méthodes d'exploitation des données expérimentales permettant de déterminer le volume équivalent du titrage, à partir des données représentées sur la figure 6.

Q44. Déterminer la concentration des ions hydrogénocarbonate dans l'eau analysée, qui sera exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire la valeur du TAC de cette eau en " degré français".

III. Vers de la chimie plus verte

La 2-phénylpyridine, parfois abrégée ppy, est un composé organique de formule chimique $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$. À 298 K et sous pression atmosphérique, la ppy est un liquide clair, visqueux, jaune et faiblement soluble dans l'eau. Elle s'est révélée être une brique élémentaire très utile en chimie organique et organométallique. Il en est de même pour la 2,2'-bipyridine, parfois abrégée bipy. En effet, cette molécule et certains de ses dérivés sont étudiés comme précurseurs de complexes métalliques à haute valeur ajoutée. Dans cette partie sont étudiés différents dérivés de la ppy et de la bipy entrant d'une part dans la composition de ligands permettant la dépollution sélective d'ions métalliques dans l'eau, d'autre part permettant de construire des composés très phosphorescents susceptibles de permettre la réalisation de diodes électroluminescentes organiques, ou OLED, et enfin donnant accès à des catalyseurs utilisés dans les procédures de chimie verte.

1. Structures tridimensionnelles de la 2-phénylpyridine et de la 2,2'- bipyridine

Q45. Représenter la structure de Lewis de la pyridine de formule $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Q46. Une molécule cyclique est dite aromatique selon la règle de Hückel si elle est plane et possède $(4m + 2)$ électrons π délocalisés, m étant un entier non nul. Indiquer si la pyridine est aromatique.

Sur la figure 8 sont indiquées les représentations topologiques du biphenyle, de formule semi-développée $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$ (figure 8a), et de la 2,2'-bipyridine $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (figure 8b). L'angle dièdre inter-cycles $\text{C}2 - \text{C}1 - \text{C}1' - \text{C}2'$ est noté Φ . Expérimentalement, Φ vaut environ 43° pour le biphenyle, 22° pour la ppy, et 180° pour la bipy. En revanche, lorsque la bipy est mono-protonée, Φ est nul.²

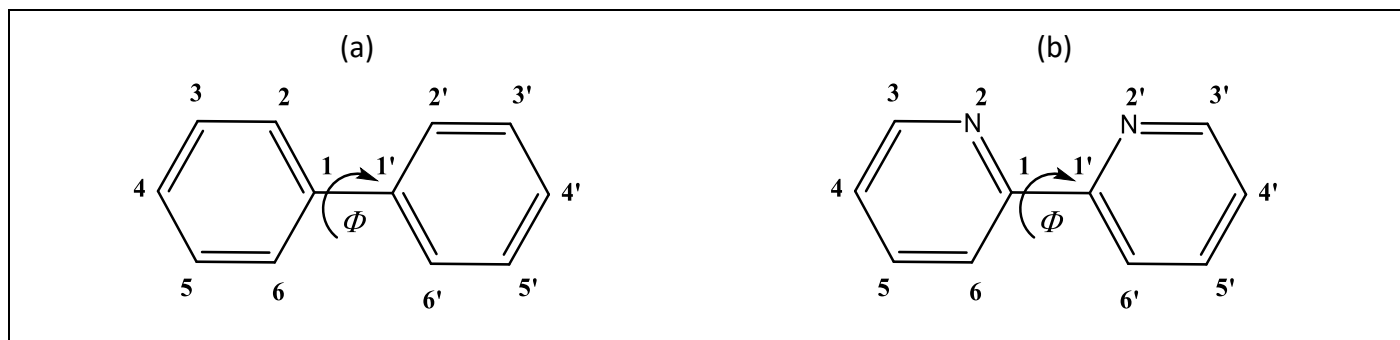


Figure 8 : structures chimiques et numérotations (a) du biphényle, (b) de la 2,2'- bipyridine.

- Q47.** Proposer des raisons pour lesquelles l'angle Φ n'est pas nul pour le biphényle et pour la ppy. Justifier qualitativement que l'angle d'équilibre Φ pour le biphényle est de l'ordre de 45 degrés.
- Q48.** Représenter la structure tridimensionnelle de la bipy. Proposer une explication au fait que Φ devient nul pour la bipy mono-protonée en caractérisant l'interaction mise en jeu.

2. Détermination de la stœchiométrie d'un complexe de métal de transition, dépolluant les eaux

La méthode de Job⁹ est une méthode largement utilisée encore actuellement pour déterminer la stœchiométrie de complexes. Cette partie décrit la méthode pour déterminer la stœchiométrie d'un complexe Fe(II)-cyclophane, dont le ligand est un dérivé de la bipy (figure 9). L'intérêt premier d'un cyclophane est sa capacité à se coordonner de manière sélective à un ion métallique, en raison de la taille de sa cavité complexante adaptable à la taille de l'ion métallique à complexer.

Pour cette étude, neuf solutions aqueuses tamponnées à pH = 2,6 ont été préparées. Leurs concentrations en quantité de matière totale de ligand et d'ions métalliques C_{Tot} sont identiques ($C_{\text{Tot}} = 0,265 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) mais leurs fractions molaires en ligand L, notée x_L , sont variables : $x_L = 0,1$ à $x_L = 0,9$. Les spectres UV-visible des neuf solutions préparées, ainsi que ceux d'une solution de ligand pure et d'ions Fe(II) pure ont été enregistrés.¹⁰ Les absorbances mesurées à 574 nm pour ces solutions sont reportées en fonction de x_L ainsi que leur modélisation $A_1(x_L) = 1,5761 x_L - 0,0013$ et $A_2(x_L) = - 1,6398 x_L + 1,6424$, de coefficient de corrélation $r^2 = 0,9999$ pour les deux modèles (figure 9). La source d'ions Fe(II) est un sel de tétrafluoroborate de fer (II). On supposera qu'un seul complexe de type $[\text{ML}_q]^{2+}$ se forme dans ces expériences, où L désigne le ligand cyclophane et q la stœchiométrie du complexe.

- Q49.** Préciser les valeurs des absorbances des solutions de ligand pure et d'ions Fe(II) pure à 574 nm. Justifier l'allure de la courbe $A(\lambda = 574 \text{ nm}) = f(x_L)$.
- Q50.** Montrer que $q = \frac{x_{L,\text{max}}}{1-x_{L,\text{max}}}$, où $x_{L,\text{max}}$ désigne la valeur maximale de x_L . En déduire la valeur de q .
- Q51.** Commenter la différence de valeur observée entre la valeur expérimentale maximale A_{max} pour $x_L = x_{L,\text{max}}$ et les valeurs modélisées correspondantes.

⁹ P. Job, *Ann. Chim.*, (1928), **9**, 113

¹⁰ K. Raatikainen, J. Huuskonen, K. Rissanen, *Dalton Trans.*, (2011), **40**, 5706

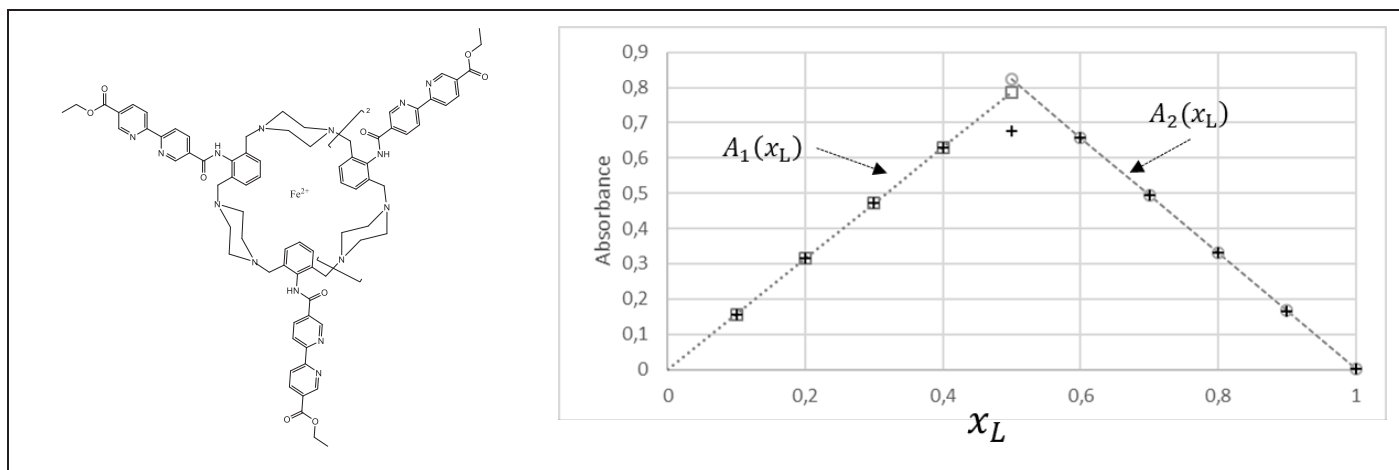


Figure 9 : structure du complexe cyclophane-Fe(II) étudié et graphe de Job $A(\lambda = 574 \text{ nm}) = f(x_L)$ des solutions étudiées à pH = 2,6. Les symboles « + » figurent les données expérimentales. Les fonctions modèles sont $A_1(x_L) = 1,5761 x_L - 0,0013$ et $A_2(x_L) = - 1,6398 x_L + 1,6424$, de coefficient de corrélation $r^2 = 0,9999$ pour les deux modèles.

3. Synthèse et propriétés d'un complexe chiral à base de 2-phénylpyridine

a. Synthèse du complexe

L'objet de ce paragraphe est la synthèse de complexes organométalliques, constitués de ligands dérivés de la ppy¹¹. La 2-phénylpyridine, obtenue en faisant réagir du phényllithium C_6H_5Li avec de la pyridine, est mise en réaction avec du chlorure d'iridium (III), $IrCl_3$. Il se produit une cycloméallation d'équation de réaction R2. On obtient ainsi un dimère de complexes pontés par les ligands chlorure $[(C_6H_4 - C_5H_4N)_2IrCl]_2$. Ce dimère est ensuite converti en tris(2-phénylpyridine)iridium $Ir(C_6H_4 - C_5H_4N)_3$.

Équation de réaction R2



Q52. Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation de la 2-phénylpyridine.

Q53. Indiquer les précautions expérimentales à prendre au laboratoire pour mettre en œuvre cette synthèse, et préciser les conditions opératoires afin que la synthèse soit réalisée.

Q54. Justifier que le ligand $C_6H_4 - C_5H_4N$ issu de la ppy est un ligand bidentate. En déduire que le complexe $Ir(C_6H_4 - C_5H_4N)_3$ est de géométrie octaédrique et qu'il est chiral.

b. Catalyse pour la chimie verte

Le complexe tris(2-phénylpyridine)iridium (III) est un complexe chiral. Une des applications développées ces dernières années et primées par un prix Nobel est son utilisation en organocatalyse (List et Mac Millan, prix Nobel 2021), dont l'une des retombées notables est le « verdissement » des stratégies de synthèse en recherche pharmaceutique. Dans la figure 10 est présenté le cycle catalytique d'une application de cette organocatalyse asymétrique, permettant de réaliser des aminations.¹² L y représente un ligand neutre.

¹¹ A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 7377 ; T.-Y. Li, Y.-M. Jing, X. Liu, Y. Zhao, L. Shi, Z. Tang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *Scientific Reports*, (2015), **5**, 14912

¹² E. B. Corcoran, M. T. Pirnot, S. Lin, S. D. Dreher, D. A. Di Rocco, I. W. Davies, S. L. Buchwald, D. W. C. MacMillan, *Science*, (2016); **353**, 279

Q55. Donner l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique décrite par le cycle catalytique de la figure 10.

Q56. Identifier les transformations qui se produisent dans le cycle catalytique du nickel proposé entre les complexes numérotés 3 et 5, 5 et 6, et entre 7 et 9.

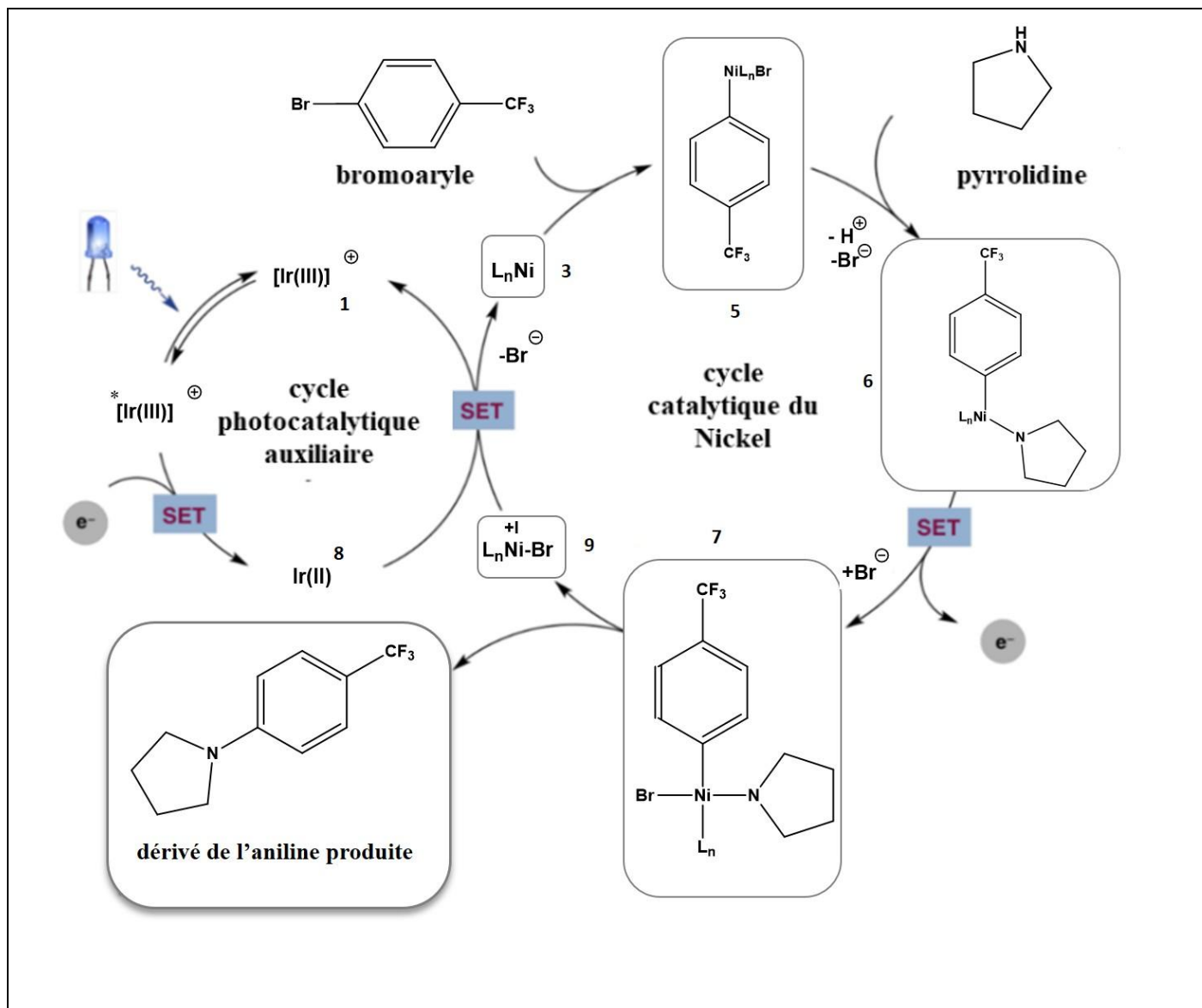


Figure 10 : cycle catalytique d'une réaction d'amination. « SET » ou Single Electron Transfer désigne un transfert monoélectronique.

4. Vert végétal : une note florale de jasmin

Le jasmin est une fleur délicate, très utilisée en parfumerie. Parmi les 97 composés extraits de la fleur, trois seulement semblent être odorants et être porteurs du vrai parfum naturel du jasmin. À eux trois, ils constituent 3 à 4 % de l'absolue de jasmin. Ce sont la *cis*-jasmone (2%), le *cis*-jasmonate de méthyle (0,8 %), et la *cis*-jasmone lactone (0,5 à 1,5 %).

a. Étude de la jasmone naturelle

La jasmone ou 3-méthyl-2-(pent-2-ényl)-cyclopent-2-énone (figure 11) se présente sous forme d'un liquide jaune pâle à l'odeur de céleri, mais qui évoque l'odeur de jasmin quand il est dilué. La jasmone obtenue par synthèse contient les deux formes *cis* et *trans*. En conséquence, si un parfum contient de la *trans*-jasmone, il n'est pas entièrement d'origine végétale.

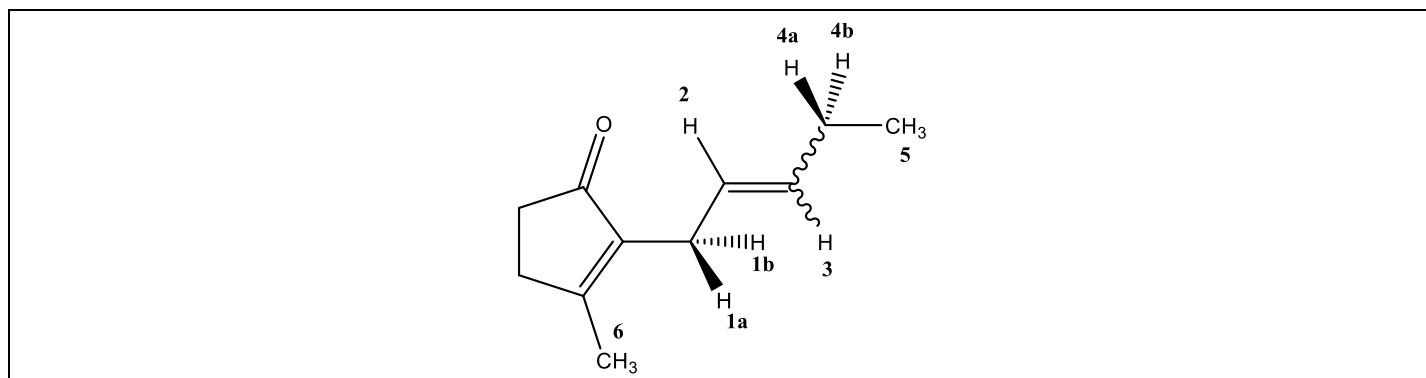


Figure 11 : structure chimique de la jasmone et numérotation des atomes d'hydrogène des chaînes latérales.

Q57. Identifier et nommer les groupements fonctionnels de la jasmone.

Q58. Indiquer la relation de stéréochimie reliant la *cis* et *trans*-jasmone. Représenter la *cis*-jasmone et indiquer le descripteur stéréochimique de la double liaison de la chaîne latérale non cyclique.

La *cis*- et la *trans*-jasmone ont été étudiées par spectroscopie RMN ^1H ; les signaux observés pour les atomes d'hydrogène de la chaîne latérale sont reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : signaux RMN ^1H 400MHz des chaînes latérales de la jasmone

Signaux	I	II	III	IV	V	VI
Numérotation des atomes d'hydrogène	3	2	<i>attributions à proposer en justifiant</i>			
Déplacement chimique δ (ppm)	5,376	5,244	2,939	2,157	2,064	0,988
Intégrale	1H	1H	2H	2H	3H	3H
Multiplicité spectrale			doublet	multiplet	singulet	triplet

Q59. Sur la base des informations du tableau 2 attribuer les signaux **III** à **VI** aux atomes d'hydrogène numérotés **1**, **4**, **5** et **6** en justifiant. Préciser la multiplicité du signal **IV**.

b. Synthèses d'aldéhydes cinnamiques à l'odeur de jasmin

D'autres composés peuvent produire l'odeur de jasmin et donc être utilisés frauduleusement pour diminuer le coût du parfum sans utiliser la jasmone d'origine naturelle, comme l' α -hexylcinnamaldéhyde ou l' α -amylaldéhyde cinnamique. Ces deux derniers composés sont très utilisés en parfumerie depuis quelques années. Ils se préparent par condensation du benzaldéhyde avec le *n*-heptanal pour l' α -hexylcinnamaldéhyde ou le *n*-octanal pour l' α -amylaldéhyde cinnamique, en présence de potasse dans un solvant hydroalcoolique. L'équation de réaction de cette condensation pour le *n*-octanal est donnée dans la figure 12.

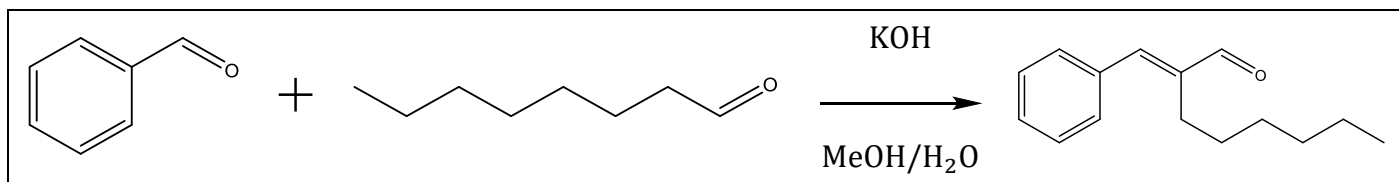


Figure 12 : synthèse de l' α -amylaldéhyde cinnamique à partir du benzaldéhyde et du *n*-octanal.

Q60. Proposer un mécanisme réactionnel expliquant le produit formé.

Q61. Indiquer la structure chimique du produit d'auto-condensation du *n*-octanal, sous-produit éventuel de la transformation chimique.

c. Extraction au dioxyde de carbone supercritique des fleurs de jasmin

Depuis les années 1970, certaines industries qui exploitent le jasmin, ont recours à l'extraction au dioxyde de carbone supercritique, CO_2 SC, plutôt qu'à l'extraction par des solvants organiques. Le document 4 décrit l'intérêt de ce procédé. C'est actuellement le moyen le plus écologique pour obtenir des actifs végétaux de très haute qualité.¹³

Document 4 : extraction par du dioxyde de carbone supercritique CO_2 SC

Parmi les corps purs utilisables en extraction par fluide supercritique (butane, propane, eau...), le dioxyde de carbone présente de nombreux avantages comme solvant d'extraction : il est totalement inerte chimiquement, naturellement abondant et avec peu d'impact sur l'environnement, faiblement toxique, peu coûteux et potentiellement recyclable. Ses température et pression critiques permettent de conserver l'intégrité chimique des molécules thermosensibles traitées. Le principe de l'extraction utilisant le CO_2 SC repose sur la variation de son pouvoir de solvation en fonction des conditions opératoires (température et pression), permettant l'extraction des molécules de manière sélective selon leur nature chimique. Apolaire, le CO_2 est un excellent solvant des molécules apolaires ou moyennement polaires dans les conditions supercritiques. Dans ce procédé, le CO_2 SC est mis en contact sous haute pression et à faible température (40 °C) avec le végétal.¹⁴

Un fluide est qualifié de supercritique quand il est placé au-delà de son point critique : il présente alors des propriétés physiques proches d'un liquide et d'un gaz. Le diagramme d'état du dioxyde de carbone est donné dans la figure 13.

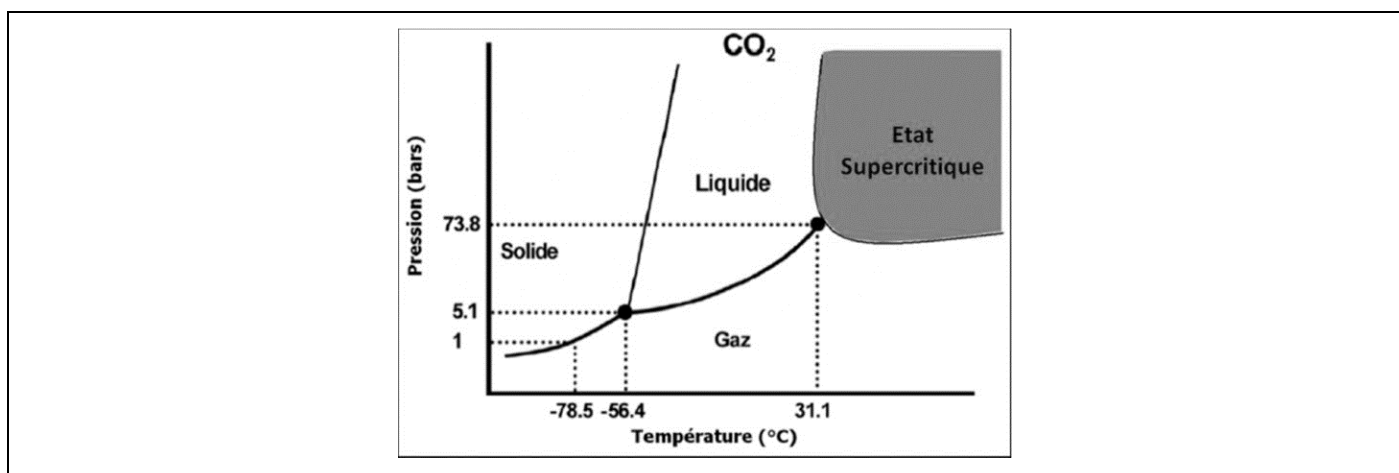


Figure 13 : diagramme d'état du dioxyde de carbone.¹⁵

¹³ C. Marvillet, "Applications industrielles du froid", éditions techniques ingénieur, 2000, p12

¹⁴ J. Holler, D. A. Skoog, T. A. Nieman, "Principe d'analyse instrumentale", De Boeck université, 2003, p768

¹⁵ R. Chahal "Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliquées à la surveillance du stockage géologique de CO_2 ". Matériaux. Université de Rennes 1, 2015

- Q62.** En établissant la structure chimique tridimensionnelle du dioxyde de carbone, justifier l’assertion du document 4 « Apolaire, le CO₂ est un excellent solvant des molécules apolaires ou moyennement polaires dans les conditions supercritiques ».
- Q63.** Déterminer la valeur de la variance d’un système constitué de dioxyde de carbone placé dans les conditions de son point triple, en justifiant.

IV. Verres organiques

Le verre est un matériau dur, fragile et transparent, à base de dioxyde de silicium ou silice, SiO₂. Les verres silicatés sont produits pour les vitrages ou la verrerie de laboratoire par exemple. Pour les verres de lunettes, le matériau transparent utilisé, bien qu’appelé « verre », est un polymère. On parle de « verres organiques » par opposition aux « verres minéraux ». Le verre organique majoritairement utilisé pour les lunettes est le polymère CR39.

1. Synthèse du carbonate de diméthyle, DMC, et purification

L’espèce chimique de base pour la synthèse du monomère du verre organique CR39 est le carbonate de diméthyle (DMC). Industriellement, le carbonate de diméthyle est préparé à partir de carbonate d’éthyle (EC) et de méthanol selon l’équation de réaction qui fournit l’éthylène glycol (EG) comme sous-produit (figure 14).

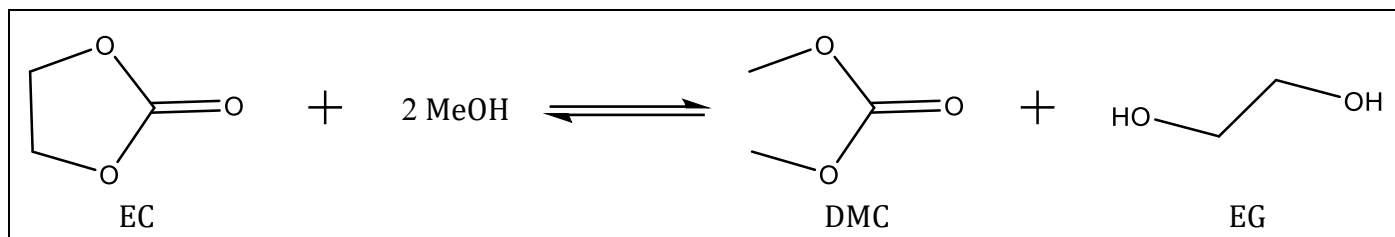


Figure 14 : équation de réaction associée à la transformation chimique du carbonate d’éthyle en carbonate de diméthyle.

- Q64.** Un réacteur tubulaire est alimenté avec un mélange MeOH/EC, en entrée, en proportion molaire 4/ 1. Calculer les pourcentages massiques en entrée pour chaque réactif.
- Q65.** Sachant que la masse totale en entrée est de 2 kg et que le pourcentage massique en sortie de DMC est de 19,1 %, définir et calculer le taux de conversion pour cette transformation.

La transformation conduit à un équilibre, qu’il est nécessaire de déplacer par distillation fractionnée. Le méthanol et le DMC forment un mélange azéotropique dont les caractéristiques sont données ci-dessous à deux pressions différentes :

- $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$: composition $w^{1 \text{ bar}}(\text{MeOH}) = 0,70$; température d’ébullition $T^{1 \text{ bar}} = 63,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - $P = 10 \text{ bar}$: composition $w^{10 \text{ bar}}(\text{MeOH}) = 0,95$; température d’ébullition $T^{10 \text{ bar}} = 142 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Q66.** Dessiner l’allure du diagramme binaire DMC/MeOH sous $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$, en fonction de la fraction massique en méthanol, et décrire le système dans les domaines ainsi définis.

2. Procédé industriel

La synthèse industrielle du carbonate de diméthyle est décrite comme suit dans la demande de brevet européen (figure 15)¹⁶. Les tours **A** et **E** sont des réacteurs, alors que les tours **B**, **C** et **D** sont des séparateurs (colonnes à distiller à différentes pressions).

Le réacteur **A** contient une résine Amberlyst A-21 qui joue le rôle de catalyseur ; il est alimenté par un mélange de méthanol et de carbonate d'éthyle en proportion molaire 4 / 1. La transformation réalisée dans la tour **A** est modélisée par l'équilibre décrit dans la figure 14. À la sortie du réacteur **A**, le mélange contient la composition massique suivante : MeOH 54,0 % ; DMC 19,1 % ; EG 11,0 % ; EC 13,2 %.

Il est alors nécessaire de séparer les différentes espèces chimiques en sortie de réacteur. Le but du procédé est, bien sûr, d'obtenir du DMC, mais aussi de l'éthylène glycol qui pourra être utilisé comme fluide réfrigérant. Les réactifs restants devront être recyclés dans la mesure du possible.

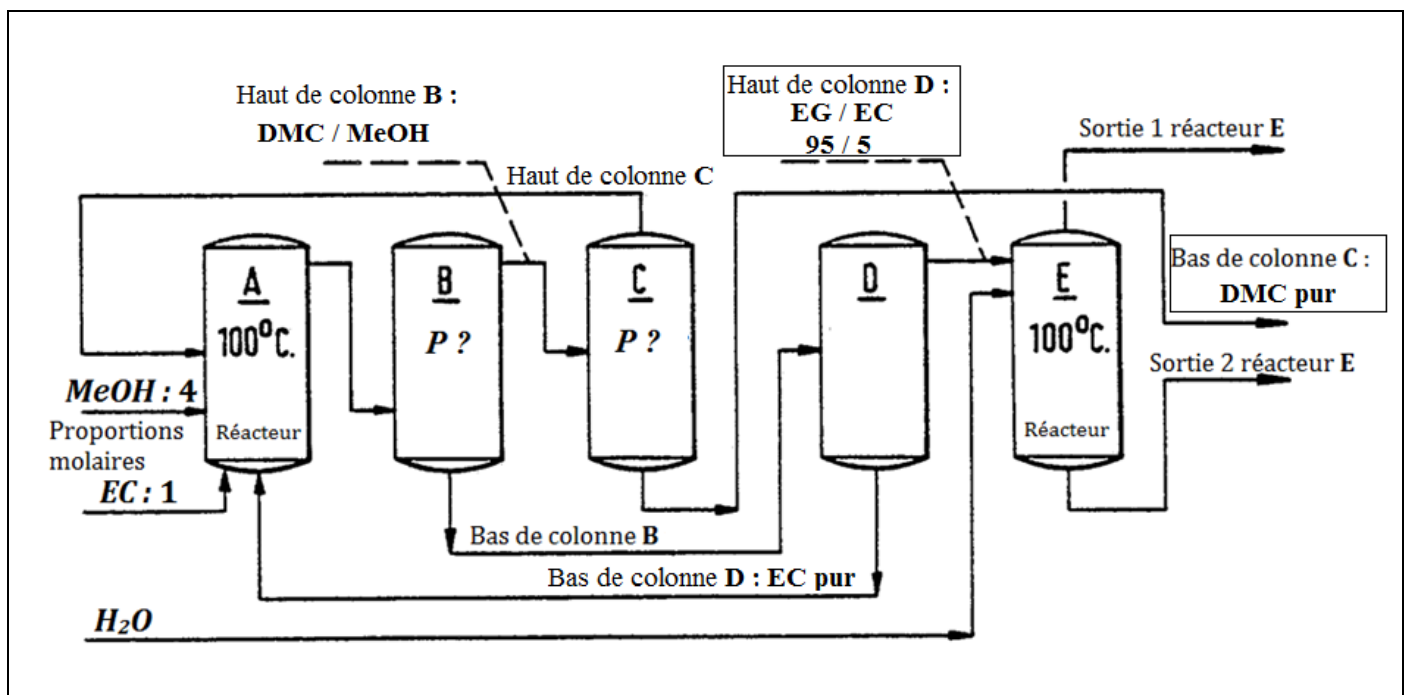


Figure 15 : schéma industriel pour la synthèse de DMC

Le DMC pur est récupéré au bas de la colonne **C** de distillation. Du carbonate d'éthyle pur est récupéré en bas de la colonne **D** et réintroduit dans le réacteur **A**.

Q67. Sachant qu'en haut de la colonne **B**, on récupère un mélange azéotrope DMC/MeOH, choisir, en justifiant à l'aide de diagrammes binaires, les pressions à appliquer dans les tours de distillation **B** et **C**. La nature et les compositions en sortie des colonnes à distiller tours **B** et **C** devront être également précisées et justifiées. Les choix et modélisations réalisés seront précisés. *La résolution de cette question nécessite des prises d'initiative de la part des candidats ; toute démarche correctement engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée.*

Q68. Justifier que le haut de colonne issue de **C** peut être recyclé en entrée du réacteur **A**.

Q69. Dans le réacteur **E**, on introduit un mélange EG/EC (95/5 en masse) et de l'eau en présence d'un catalyseur. Écrire la réaction modélisant la transformation et déterminer les deux espèces chimiques qui sortent du réacteur **E**.

- FIN DU SUJET -

¹⁶ Brevet EP 0 298 167