

Centrale Chimie PC 2005 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par François-Xavier Coudert (ENS Ulm) ; il a été relu par Thomas Tétart (ENS Cachan) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Le sujet proposé est d'une longueur raisonnable. Il est divisé en trois parties totalement indépendantes et, à l'intérieur de chaque partie, les résultats des questions précédentes ne sont pas toujours nécessaires pour répondre à une question. De manière générale, l'énoncé attend du candidat une certaine culture chimique.

- La première partie concerne la chimie des solutions aqueuses. L'étude du dosage des cations métalliques Ni^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA sert de cadre à une série d'applications directes du cours : réactions acido-basiques, équilibres de complexation, spectrophotométrie et utilisation de solutions tampon notamment. La fin de la partie propose d'appliquer les techniques connues sur les diagrammes de prédominance (diagrammes E-pH, par exemple) au cas original d'un diagramme pMg-pH.
- La deuxième partie met en œuvre les outils classiques de la thermochimie (diagramme d'Ellingham, notamment) sur des systèmes également classiques : les oxydes métalliques. L'originalité, l'intérêt et la difficulté de l'étude consistent en l'accent qui est porté sur la notion d'affinité chimique, toujours délicate à appréhender, et les réactions en phase solide. Nul doute que cette partie est un bon moyen de réviser et d'approfondir ses connaissances en la matière !
- Enfin, la troisième partie traite de la synthèse organique des quinoléines. Elle aborde les techniques de synthèse usuelles de la chimie organique, parmi lesquelles on peut citer les réactions de déshydratation, d'addition nucléophile et de substitution électrophile aromatique. Elle propose également l'étude du procédé expérimental détaillé d'une de ces synthèses. Enfin, de nombreuses questions de cette partie font appel à la culture chimique et à l'inventivité du candidat, en lui demandant de proposer des stratégies de synthèse pour certains précurseurs.

On aborde donc dans cette épreuve les thèmes majeurs du programme, ce qui en fait un bon exercice d'entraînement.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.3 La constante d'équilibre de la réaction peut s'exprimer en fonction de la constante de stabilité du complexe, β , et de certains pKa de l'EDTA.
- I.A.7 L'ion Ni^{2+} hydraté est un acide faible.
- I.B.1 On peut, de la même manière qu'à la question I.A.3, calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de titrage.
- I.B.8 La frontière entre deux domaines de prédominance est définie par l'égalité des concentrations des espèces prédominantes dans ces domaines.

Partie II

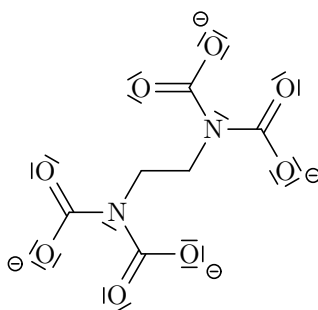
- II.A Relier le signe de l'entropie standard de réaction au nombre de molécules de gaz formées et consommées par la réaction.
- II.C.2 Calculer l'affinité chimique de la réaction (1) pour chacun des domaines $Y > \Delta_r G_1^\circ$ et $Y < \Delta_r G_1^\circ$.
- II.D.1 Quelle est la variance du système ?
- II.D.4 Écrire les équations-bilan de la réduction de $\text{FeO}_{(s)}$ par $\text{C}_{(s)}$ et de la réduction de $\text{TiO}_{2(s)}$ par $\text{C}_{(s)}$, et calculer les $\Delta_r G^\circ$ de ces deux réactions.
- II.G Écrire l'équation de la réaction susceptible de se produire, calculer son enthalpie libre standard de réaction et l'affinité chimique du système.
- II.H Déterminer la réaction prédominante en utilisant les questions précédentes.

Partie III

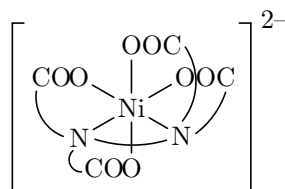
- III.A.2.b Par quelle orbitale frontière l'acroléine intervient-elle dans cette réaction ? Quel atome a le plus grand coefficient dans le développement de cette orbitale ?
- III.A.3.b La première étape du mécanisme est une substitution électrophile aromatique intramoléculaire.
- III.B.2 Remarquer que la réduction du nitrobenzène forme de l'aniline dans le milieu réactionnel.
- III.B.3 Le sulfate de magnésium est introduit anhydre dans la phase organique.
- III.B.4.b L'hydrodistillation n'est efficace que si la vapeur est plus riche en nitrobenzène que le liquide.
- III.B.4.c La « tension de vapeur d'eau » est la pression partielle de l'eau.
- III.C.3 Quel est l'effet d'un oxydant fort sur un cycle benzénique substitué par des groupes alkyles ?

I. TITRAGE D'IONS MÉTALLIQUES PAR L'EDTA

I.A.1 L'anion Y^{4-} a pour formule semi-développée :

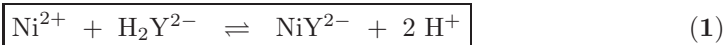


Il possède six doublets non liants pouvant interagir avec un centre métallique : un sur chaque atome d'azote, ainsi qu'un sur chaque oxygène chargé négativement. Il s'agit donc d'un ligand hexadentate. On peut proposer pour le complexe NiY^{2-} une structure octaédrique :



I.A.2 D'après le graphique, le mélange numéro 1, qui ne contient pas d'EDTA ($V = 0$), ne présente pas d'absorption à $\lambda = 570$ nm. Cela montre que Ni^{2+} n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Puisque, d'après l'énoncé, seuls Ni^{2+} et NiY^{2-} sont susceptibles d'absorber ce rayonnement, l'espèce dont on mesure l'absorption à $\lambda = 570$ nm est le **complexe NiY^{2-}** , formé dès que de l'EDTA est ajouté.

I.A.3 La réaction entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} formant NiY^{2-} a pour équation-bilan :



La courbe d'absorption en fonction de V est, aux imprécisions expérimentales près, composée de deux segments de droite dont la séparation est clairement marquée. De plus, dans sa première partie, l'absorption (et donc la quantité de complexe formé) est strictement proportionnelle à la quantité d'EDTA ajoutée. La réaction de titrage semble donc être quantitative.

Lorsque l'équilibre est établi, la constante d'équilibre de la réaction vérifie

$$K_1^{\circ} = \frac{[H^+]^2 [NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] [H_2Y^{2-}]}$$

