

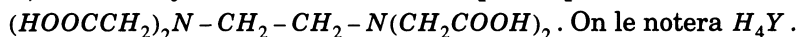
Concours Centrale - Supélec 2005

Épreuve : CHIMIE

Filière PC

Partie I - Titrage d'ions métalliques par l'EDTA

Les données numériques (à 25° C) sont fournies au fur et à mesure des besoins. L'EDTA, acide « éthylène diamine tétraacétique » a pour formule



C'est un tétraacide pour lequel $pK_{a_1} = 2$, $pK_{a_2} = 2,7$, $pK_{a_3} = 6,2$ et $pK_{a_4} = 10,3$.

Sa forme la plus basique, Y^{4-} est un ligand hexadentate, formant avec les ions de nombreux éléments métalliques des complexes très stables. On se propose d'étudier différents titrages d'ions métalliques par complexation en recherchant notamment des conditions expérimentales satisfaisantes pour la réalisation de ces titrages. La solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (l'espèce titrante est donc H_2Y^{2-}).

I.A - Titrage des ions Ni^{2+} par spectrophotométrie

On donne pour le complexe NiY^{2-} : $\lg\beta = 18,6$ où β est la constante de stabilité du complexe et \lg le logarithme en base 10. On réalise les mélanges suivants à partir d'une solution d'EDTA disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, de concentration $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de nickel à titrer et d'eau permutée :

N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(Volume de Ni^{2+})/mL	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(Volume de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)/mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(Volume d'eau)/mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

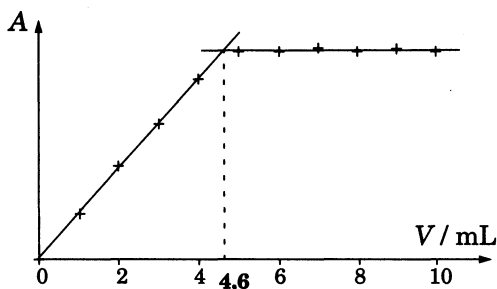
On mesure ensuite l'absorbance A , de chacune de ces solutions ; la cuve employée a pour longueur $\ell = 1 \text{ cm}$ et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570 \text{ nm}$.

Lors de la manipulation, on constate que :

- tous les mélanges sont acides ; le premier mélange étant nettement moins acide que les suivants ;
- un précipité peut se former pour les mélanges 9 à 11 ;

- la première solution est verte et les dernières sont bleues.

Dans le schéma ci-contre, on a tracé l'allure de la courbe A en fonction de V , où V est le volume de solution de Na_2H_2Y pour une des manipulations réalisées.



I.A.1) Expliquer le caractère hexadentate du ligand Y^{4-} et proposer un schéma pour le complexe.

I.A.2) À la longueur d'onde de travail, seuls Ni^{2+} et NiY^{2-} sont susceptibles d'absorber le rayonnement ; quelle est l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde de travail $\lambda = 570$ nm ? On désigne par ϵ le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de cette espèce.

I.A.3) Écrire l'équation de la réaction entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} . Semble-t-elle quantitative compte tenu de l'allure de la courbe tracée au I.A.1 ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

I.A.4) Soit V_e la valeur de V pour laquelle le mélange $Ni^{2+} - H_2Y^{2-}$ est équimolaire, déterminer les expressions de l'absorbance A , pour $V < V_e$ et pour $V > V_e$; on exprimera A notamment en fonction de V , V_e , ϵ , C (concentration de la solution de Na_2H_2Y) et de ℓ .

I.A.5) En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.

I.A.6) Déterminer la valeur et l'unité de ϵ sachant que pour $V = 8$ mL, l'absorbance A vaut 0,21.

I.A.7) Expliquer l'acidité du premier mélange.

I.A.8) On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges N° 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ?

Quel est le précipité blanc susceptible d'apparaître dans les derniers mélanges ? On justifiera la réponse.

I.B - Titrage des ions Mg^{2+}

On donne pour MgY^{2-} : $\lg\beta = 8,6$. NH_4^+/NH_3 est un couple acido-basique de pK_a égal à 9,3. On s'intéresse dans toute cette partie I.B au titrage d'un volume $V_0 = 50$ mL de solution d'ions Mg^{2+} de concentration $C_0 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, par une solution d'EDTA disodique Na_2H_2Y de concentration $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

I.B.1) Une simulation de ce titrage montre qu'à l'équivalence, l'espèce MgY^{2-} représente moins de 10 % du magnésium (II) total. Justifier le caractère non quantitatif de la réaction en comparant éventuellement au titrage du nickel (II).

I.B.2) Aux 50 mL de solution de magnésium de concentration $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à titrer, on ajoute 50 mL d'une solution contenant $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure d'ammonium et $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ammoniac, puis on verse progressivement la solution d'EDTA disodique. Écrire l'équation de la réaction de titrage dans ces conditions (impliquant les espèces majoritaires) et déterminer la valeur numérique de sa constante d'équilibre ; conclure.

I.B.3) Déterminer les valeurs que doivent prendre a et b pour satisfaire simultanément aux deux conditions suivantes :

- le pH initial vaut 9,6
- le pH à l'équivalence vaut 9,4.

I.B.4) Indiquer, sans aucun calcul supplémentaire, les relations que doivent vérifier a et b pour qu'à partir d'une même valeur initiale du pH (9,6), la diminution du pH soit inférieure à 0,2 entre le début du titrage et l'équivalence.

I.B.5) Quel rôle joue le mélange ammoniac-chlorure d'ammonium ? Comment appelle-t-on un tel mélange ?

On s'intéresse par la suite à la détection de l'équivalence lors de ce titrage. Dans ce but, on ajoute à la solution à titrer une très faible quantité (par rapport à Mg^{2+}) d'un indicateur, le Noir ériochrome T (N.E.T.). Le N.E.T. est un triacide que l'on schématise par H_3In . La première acidité est forte et les suivantes ont des pK_a de 6,3 et 11,5.

H_2In^- est rose, HIn^{2-} est bleu et In^{3-} est orange.

In^{3-} forme avec Mg^{2+} le complexe $MgIn^-$ pour lequel $\lg\beta = 7,0$.

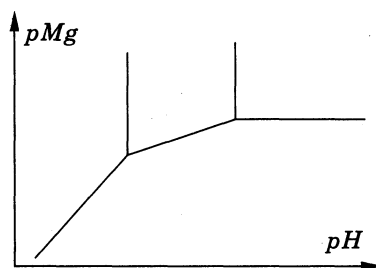
Le complexe $MgIn^-$ est rose alors que MgY^{2-} est incolore.

Le diagramme ci-après indique les domaines de prédominance des différentes formes de l'indicateur (formes non complexées et forme complexée). La frontière entre deux espèces correspond à l'égalité de leurs concentrations. En abscisse est porté le pH et en ordonnée pMg , qui est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en Mg^{2+} , soit $-\lg[Mg^{2+}]$.

I.B.6) Reproduire l'allure du diagramme et attribuer les domaines aux différentes espèces en justifiant la réponse.

I.B.7) Donner les équations numériques des deux frontières verticales et de la frontière horizontale.

I.B.8) Écrire l'équilibre entre les espèces $MgIn^-$ et HIn^{2-} ; déterminer la valeur de sa constante d'équilibre ; en déduire l'équation numérique de la frontière entre ces deux espèces.



I.B.9) L'équation du dernier segment frontière est $pMg = 2 \cdot pH - 10,8$. Tracer précisément le diagramme sur la copie. On adoptera impérativement les échelles suivantes : abscisse 1 cm par unité pH ; ordonnée 1 cm par unité de pMg . Le titrage est effectué à une valeur de pH supposée constante et égale à 9,5 ; aux 50 mL de la solution d'ions Mg^{2+} de concentration $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a ajouté une solution tampon et on considérera, pour simplifier, que le volume de solution en cours de titrage est constant et égal à 100 mL.

I.B.10) Déterminer la composition quantitative du système (c'est-à-dire la concentration des espèces majoritaires et de Mg^{2+}) 1 % avant l'équivalence et placer dans le diagramme le point P_1 représentant ce système. Quelle est la couleur de la solution si on admet qu'elle est imposée par l'espèce colorée majoritaire ?

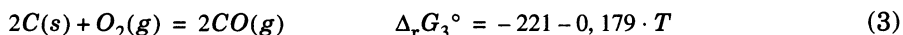
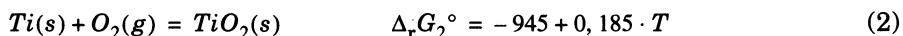
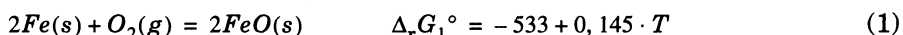
I.B.11) Déterminer la composition du système 1 % après l'équivalence (toujours à $pH = 9,5$) ; placer le point correspondant P_2 , dans le diagramme. Quelle est la couleur de la solution ? Qu'observe-t-on au très proche voisinage de l'équivalence ?

I.B.12) Pourquoi l'indicateur doit-il être utilisé en faible quantité par rapport à Mg^{2+} ?

Partie II - Préparation du dioxyde de titane

L'oxyde de titane TiO_2 est un pigment blanc utilisé dans les plastiques, les peintures et la papeterie. On s'intéresse à sa préparation à partir de son minerai le plus abondant, l'ilménite, dont la composition correspond approximativement à la formule $FeTiO_3$. On considérera l'ilménite comme un mélange équimolaire d'oxyde de titane TiO_2 , et d'oxyde de fer (II) FeO . L'ilménite est d'abord traitée en métallurgie pour la production de l'acier : on réduit sélectivement l'oxyde de fer (II) par le coke à des températures comprises entre 1200°C et 1600°C ; les laitiers titanifères sous-produits de cette métallurgie contiennent 80 % d'oxyde de titane ; on purifie le dioxyde de titane par carbochloration.

On prendra $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les symboles (s) et (g) désignent l'état physique d'une espèce, solide pur ou phase gazeuse. On donne, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, les expressions des enthalpies libres standard en fonction de la température T en Kelvin :



II.A - Quelle est l'approximation nécessaire pour obtenir chacune de ces expressions ? Justifier les signes des entropies standard de réaction.

II.B - Tracer sur la copie les droites $\Delta_r G_i^\circ$ en fonction de T pour $500 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$; on adoptera impérativement les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 100 K ; ordonnées 2 cm pour $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II.C - On pose $Y = RT \cdot \ln(p_{\text{O}_2}/p^\circ)$ où p_{O_2} est la pression partielle de dioxygène et p° la pression standard.

II.C.1) À quelle situation correspond le cas $Y = \Delta_r G_1^\circ$?

II.C.2) Expliquer précisément à quoi correspondent les domaines $Y > \Delta_r G_1^\circ$ et $Y < \Delta_r G_1^\circ$.

II.D - On s'intéresse maintenant à la signification de la frontière associée à l'équilibre (3).

II.D.1) À une température fixée, on note $p_{\text{O}_2(\text{eq})}$ la pression partielle de dioxygène à l'équilibre lorsque la pression partielle de monoxyde de carbone vaut 1 bar ; justifier l'existence d'une pression d'équilibre pour O_2 dans ces conditions.

II.D.2) À l'aide d'un raisonnement utilisant l'affinité chimique, indiquer si le carbone solide est stable dans le domaine $Y > \Delta_r G_3^\circ$ lorsque la pression partielle de CO vaut 1 bar.

II.D.3) À quelle condition nécessaire, portant sur la pression partielle de CO , $\text{C}(s)$ peut-il exister dans le domaine $Y > \Delta_r G_3^\circ$?

II.D.4) On convient qu'une réaction est thermodynamiquement favorisée si sa constante d'équilibre K° est supérieure à 1. Dans quel domaine théorique de température faut-il se placer pour que la réduction de FeO par $\text{C}(s)$ ait une constante favorable, la réduction de TiO_2 par $\text{C}(s)$ ayant, elle, une constante défavorable ? *Remarque* : la température maximale trouvée est théorique car on ne prend pas en compte la fusion du titane (1930 K) par souci de simplification.

II.E - Écrire l'équation de la réaction de réduction de $\text{TiO}_2(s)$ par $\text{C}(s)$, soit la réaction (4), avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour $\text{Ti}(s)$. Déterminer

l'expression numérique de son enthalpie libre standard en fonction de la température. Déterminer la valeur de la pression de CO à l'équilibre à 1600 K.

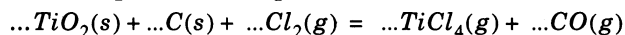
II.F - Écrire l'équation de la réaction de réduction de $FeO(s)$ par $C(s)$, soit la réaction (5), avec un nombre stœchiométrique égal à 2 pour $Fe(s)$. Déterminer l'expression numérique de son enthalpie libre standard en fonction de la température. Déterminer la valeur de la pression de CO à l'équilibre à 1600 K.

II.G - Les 4 solides Fe , FeO , Ti , et TiO_2 peuvent-ils coexister à 1600 K ? La réponse devra être clairement justifiée.

II.H - Dans un réacteur de volume 10 litres, maintenu à 1600 K, on place 0,1 mole d'ilménite (soit 0,1 mole de TiO_2 et 0,1 mole de FeO) puis on ajoute 0,3 mole de carbone. Déterminer la composition finale du système et la valeur de la pression partielle de CO . Vérifier les hypothèses utilisées en calculant les valeurs des affinités chimiques à l'état final pour les réactions (4), (5) et (3).

II.I - La carbochloration a pour but de séparer l'élément titane des autres éléments métalliques.

II.I.1) On effectue la carbochloration vers 800° C ; compléter l'équation de la réaction correspondante en précisant les nombres stœchiométriques.



II.I.2) De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier votre réponse.

$TiCl_4$ étant plus volatil que les autres chlorures présents, on le sépare par distillation fractionnée. Après séparation, $TiCl_4$ est traité vers 1400° C par le dioxygène pour former TiO_2 .

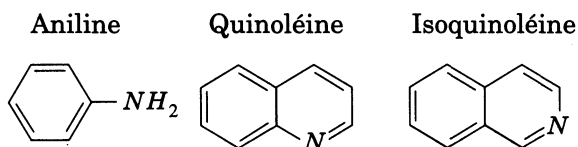
Partie III - Synthèses de quinoléines et applications

Les alcaloïdes sont des substances naturelles azotées possédant des propriétés pharmacologiques importantes : la quinine est

un antimalarien, la morphine

un analgésique, la mepacrine un agent chimiothérapeutique... Un nombre important d'alcaloïdes contiennent le noyau benzopyridique. Ainsi les cycles de la quinoléine et de l'isoquinoléine se rencontrent respectivement dans la quinine et la papavérine (alcaloïde naturel d'origine végétale).

On étudie dans ce problème la préparation des quinoléines pour l'appliquer à la synthèse de la papavérine.



Outil : dans des conditions appropriées, il est possible de réduire le nitrobenzène en aniline. Pour alléger l'écriture, quand cela sera possible, on pourra noter l'aniline $Ph - NH_2$.

III.A - Principe théorique de la préparation de la quinoléine

La quinoléine est employée pour préparer des colorants, comme agent de conservation des spécimens biologiques et dans le traitement de la malaria. Elle peut être préparée par une réaction, appelée synthèse de Skraup, qui met en œuvre le chauffage de la phénylamine (aniline) avec le propane-1,2,3-triol (glycérol), l'acide sulfurique concentré et un oxydant approprié. Ce dernier peut être du nitrobenzène, mais dans ce cas, l'addition de sulfate de fer (II) est nécessaire pour contrôler l'exothermicité de la réaction.

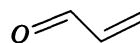
La synthèse de la quinoléine met en jeu plusieurs réactions que l'on étudie.

III.A.1) Déshydratation du glycérol en acroléine

a) Donner le bilan, les conditions opératoires usuelles de la déshydratation intramoléculaire d'un alcool. Expliciter le mécanisme de la déshydratation intramoléculaire du 2-méthylpropan-2-ol.

b) La réaction précédente se réalise souvent en milieu acide. On vous propose l'acide orthophosphorique H_3PO_4 ou l'acide chlorhydrique ; lequel choisissez-vous ? Justifiez votre réponse.

c) La déshydratation du glycérol conduit en milieu acide à l'acroléine (composé noté A) de formule :



Décrire les différentes étapes de cette transformation (l'écriture du mécanisme n'est pas demandée).

III.A.2) Addition de l'aniline sur l'acroléine

L'addition nucléophile de l'aniline sur l'acroléine conduit au composé B.

a) Justifier les propriétés nucléophiles de l'aniline.

b) En supposant la réaction sous contrôle orbitalaire donner la formule de B en justifiant soigneusement la réponse. On précisera le mécanisme de l'action de l'aniline sur l'acroléine conduisant à B.

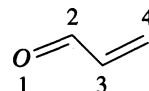
Données : expression et énergie des $OM\psi_j$ du système π de l'acroléine (φ_i représente l'OA $2p$ centrée sur l'atome i) :

$$\psi_1 = 0,67\varphi_1 + 0,58\varphi_2 + 0,43\varphi_3 + 0,23\varphi_4 ; \text{énergie } \alpha + 1,9\beta,$$

$$\psi_2 = 0,58\varphi_1 + 0,00\varphi_2 - 0,58\varphi_3 - 0,58\varphi_4 ; \text{énergie } \alpha + 1,0\beta,$$

$$\psi_3 = 0,43\varphi_1 - 0,58\varphi_2 - 0,23\varphi_3 + 0,66\varphi_4 ; \text{énergie } \alpha - 0,3\beta,$$

$$\psi_4 = 0,23\varphi_1 - 0,58\varphi_2 + 0,66\varphi_3 - 0,43\varphi_4 ; \text{énergie } \alpha - 1,5\beta.$$



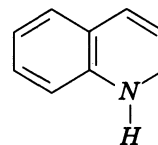
La numérotation adoptée pour les atomes est indiquée ci-dessus.

c) L'acroléine présente en spectroscopie infra-rouge un pic à 1700 cm^{-1} caractéristique de la liaison $C = O$. Le composé *B* présente également un pic d'absorption relatif à une liaison $C = O$ mais le nombre d'onde est sensiblement différent. Préciser si la valeur de ce nombre d'onde est plus ou moins élevée que 1700 cm^{-1} en justifiant soigneusement la réponse.

III.A.3) Cyclisation de *B*

En milieu acide, *B* évolue vers la dihydroquinoléine *C* de formule ci-contre :

Cette transformation peut s'interpréter par une réaction de substitution électrophile intramoléculaire suivie d'une déshydratation.



a) Montrer que le milieu acide exacerbe le site électrophile de *B*.

b) Écrire le mécanisme de formation de *C*.

III.A.4) Obtention de la quinoléine

L'oxydation de *C* par le nitrobenzène conduit à la quinoléine (on observe également la formation d'aniline). Écrire l'équation-bilan de cette réaction d'oxydo-réduction.

III.B - Procédé expérimental de préparation de la quinoléine

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on introduit 5 g de sulfate de fer (II) heptahydraté, 50 g de glycérol anhydre, 12,3 g d'aniline et 9,6 g de nitrobenzène. On ajoute ensuite goutte à goutte 25 mL d'acide sulfurique concentré puis on amorce la réaction en chauffant très légèrement pendant 15 minutes. On chauffe ensuite à reflux pendant 3 heures, on refroidit le mélange, on ajoute 50 mL d'eau et on élimine le nitrobenzène en excès par entraînement à la vapeur. On refroidit ensuite la masse du réacteur à température ambiante, on ajoute par petites portions une solution aqueuse à 25 % de nitrite de sodium puis on chauffe à reflux 30 minutes. Après refroidissement du mélange, on ajoute une solution aqueuse de soude. On sépare alors les deux phases, la phase aqueuse est traitée à l'éther et les phases organiques réunies sont traitées par du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, la distillation de la phase organique conduit à 10,2 g de quinoléine.

Remarque : le traitement par la solution aqueuse de nitrite de sodium permet d'éliminer l'aniline présente dans le milieu.

III.B.1) Déterminer les quantités des composés organiques utilisés et formés.

III.B.2) D'après le protocole expérimental et les successions de réactions étudiées en III.A, peut-on définir avec exactitude le rendement de cette synthèse ? Si votre réponse est oui, calculez le rendement en justifiant votre

définition. Si votre réponse est non, précisez pour quelle (s) raison (s) vous ne pouvez calculer un rendement.

III.B.3) Expliquer le rôle des traitements à la soude, à l'éther et au sulfate de magnésium.

III.B.4) *Élimination du nitrobenzène.*

a) Représenter un schéma annoté du montage d'entraînement à la vapeur (ou celui d'hydrodistillation).

b) En supposant l'eau et le nitrobenzène totalement non miscibles, donner l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur de ce mélange sous une pression de 1 bar, et expliquer à partir de ce diagramme le principe de l'entraînement à la vapeur (ou d'hydrodistillation). On portera en abscisse x la fraction molaire du nitrobenzène. Lors de l'entraînement à la vapeur ou de l'hydrodistillation, x doit-il être inférieur ou supérieur à la valeur particulière x_H du point hétéroazéotrope ?

c) On constate qu'un mélange quelconque d'eau et de nitrobenzène bout à 99 °C sous une pression de 1 bar. La tension de vapeur d'eau à 99 °C étant de 0,964 bar, déterminer la quantité d'eau nécessaire pour éliminer 3 g de nitrobenzène.

Données : masses molaires atomiques $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H 1 ; C 12 ; N 14 ; O 16. Température d'ébullition du nitrobenzène sous la pression standard 210,8 °C.

III.C - Préparation de quinoléines substituées

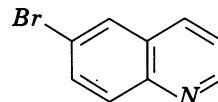
Un grand nombre d'amines aromatiques peuvent être utilisées pour la synthèse de Skraup. Cependant, seules celles substituées en position 2 ou 4 ne donnent qu'un seul produit. D'autre part, l'oxydant ne peut pas être du nitrobenzène (on utilise alors du diiode, des sels de fer (III) ou du pentaoxyde d'arsenic).

III.C.1) Écrire la formule semi-développée de la quinoléine substituée obtenue par la méthode de Skraup en remplaçant l'aniline par la 2-méthylaniline.

III.C.2) Quelles quinoléines substituées sont obtenues par réaction de la 3-méthylaniline ?

III.C.3) Pourquoi le nitrobenzène ne peut-il pas être employé comme oxydant lorsque la synthèse de Skraup est effectuée avec des amines aromatiques substituées ?

III.C.4) En utilisant le benzène et tout réactif minéral et organique non aromatique, proposer une synthèse de la bromoquinoléine de formule ci-contre :

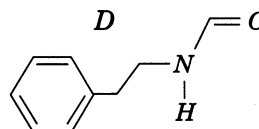


III.D - Préparation de l'isoquinoléine et application à la synthèse de la papavérine

III.D.1) Préparation de l'isoquinoléine.

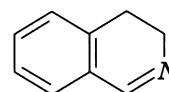
L'isoquinoléine peut être obtenue par un procédé analogue à celui de la préparation de la quinoléine.

a) On transforme d'abord la 2-phényléthanamine en formamide *D* de formule ci-contre :



Proposer une méthode « classique » permettant de transformer une amine en amide : on illustrera la méthode en précisant les réactifs et les conditions opératoires utilisés pour transformer la méthylamine en *N*-méthyléthanamide (ou *N*-méthylacétamide).

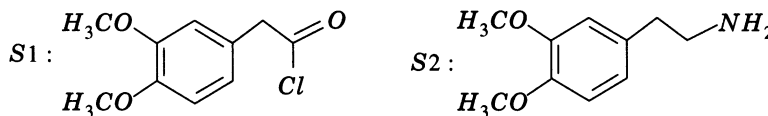
b) En milieu acide *D* subit une cyclisation pour donner la 3,4-dihydroisoquinoléine (réaction analogue à III.A.3) de formule ci-contre :



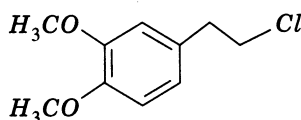
La 3,4-dihydroisoquinoléine peut subir une déshydrogénation (en présence de palladium) pour donner l'isoquinoléine (réaction analogue à III.A.4). La 3,4-dihydroisoquinoléine est-elle aromatique sur l'ensemble des deux cycles plans ? Qu'en est-il de l'isoquinoléine ? Justifier soigneusement les réponses.

III.D.2) Synthèse de la papavérine

La papavérine peut être synthétisée selon un procédé analogue à la préparation de l'isoquinoléine en utilisant les deux précurseurs synthétiques suivant :



a) Proposer une synthèse des précurseurs en utilisant tout réactif minéral nécessaire et le réactif organique de formule :



b) En se basant sur le procédé de préparation de l'isoquinoléine, proposer en la justifiant une formule semi-développée pour la papavérine.

••• FIN •••