

20.2

J. 5327

SESSION DE 1995

concours externe de recrutement de professeurs agrégés

section : sciences physiques

option : physique

épreuve B : composition de chimie

Durée : 4 heures

L'usage de calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.

Tout document interdit.

Les différentes parties de cette épreuve sont très largement indépendantes.

A

QUELQUES ASPECTS DE L'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

1. Notion de quantité de matière ; stœchiométrie.

Données numériques. — Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

C : 12,01 ; H : 1,008 ; O : 16,00 ; K : 39,10 ; I : 126,9 ; Pb : 207,2 ; N : 14,01

1.1. Quantité de matière.

- L'unité S.I. de quantité de matière est la *mole*. En donner la définition.
- Définir la masse molaire d'une entité et préciser l'unité correspondante.
- A un volume V_1 d'une solution contenant une substance à la concentration C_1 , on ajoute un volume V_2 d'une solution contenant cette substance à la concentration C_2 . Quelle est la concentration de la substance dans le mélange ?

1.2. Stœchiométrie.

- Qu'appelle-t-on la stœchiométrie d'une réaction ?
- L'oxydation de U^{4+} par l'oxydant du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ conduit à l'ion UO_2^{2+} . Écrire l'équation-bilan de la réaction en milieu acide.
- Par mélange d'une solution contenant 10 g d'iodure de potassium (KI) et d'une solution contenant 30 g de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), on obtient la précipitation de l'iodure de plomb. Écrire l'équation de la réaction. Quelle est la masse maximale d'iodure de plomb que l'on peut espérer obtenir ?

2. Matériel.

Représenter schématiquement les instruments de verrerie, utilisés pour analyser des échantillons, dont les noms suivent : pipette jaugée, burette graduée, fiole jaugée, éprouvette graduée, ampoule à décanter, büchner.

3. Méthodes titrimétriques.

3.1. Les méthodes titrimétriques sont des procédures d'analyses dans lesquelles la quantité d'une espèce à analyser est déterminée d'après la quantité d'un réactif standard que l'on fait réagir sur l'espèce à analyser.

- Qu'appelle-t-on titrimétrie volumétrique, titrimétrie gravimétrique, titrimétrie coulométrique ? Citer un exemple pour chacune de ces titrimétries.
- On distingue par ailleurs les titrages « direct », « indirect » et « en retour » ; préciser la signification de ces expressions.

3.2. Définir :

- Le point équivalent (ou équivalence) d'un titrage ;
- Le point de fin de réaction ou de fin de titrage ;
- L'erreur de titrage.

4. Solutions standard.

Les solutions standard jouent un rôle fondamental en analyse volumétrique ; elles doivent notamment être très stables au cours du temps.

4.1. Stabilité des solutions.

Indiquer la raison principale pour laquelle chacune des solutions suivantes ne peut pas constituer une solution standard satisfaisante et doit être titrée juste avant ou après utilisation comme réactif dans un titrage : acide chlorhydrique, soude, solution ferreuse, solution de permanganate de potassium.

4.2. Utilisation de solutions standard secondaires.

Dans un laboratoire où l'on souhaite doser une solution d'ions fer (II), on ne dispose comme solution standard que d'une solution d'acide sulfurique de concentration C_A . On sait que l'acide oxalique, de formule $H_2C_2O_4$, est un diacide (pour le couple $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$, $pK_{a1} = 1,3$; pour le couple $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$, $pK_{a2} = 4,3$) et un réducteur (couple $CO_2/H_2C_2O_4$).

On envisage donc, pour déterminer la concentration C_{Fe} de la solution ferreuse, d'opérer par la succession de titrages suivante, qui met en jeu des solutions de soude, d'acide oxalique et de permanganate de potassium, de concentrations respectives C_S , C_{Ox} et C_{Mn} inconnues.

Le titrage d'un volume V_0 de la solution de soude nécessite un volume V_A de l'acide sulfurique standard. Le titrage, à l'aide de phénolphthaléine, d'un volume V_0 de la solution de l'acide oxalique nécessite un volume V_S de la solution de soude. Le titrage d'un volume V_0 de la solution de l'acide oxalique nécessite un volume V_{Mn} de la solution de permanganate. Le titrage d'un volume V_0 de la solution ferreuse nécessite un volume V'_{Mn} de la solution de permanganate.

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans chacun des dosages.
- Écrire, pour chaque dosage, la relation qui existe entre les volumes et les concentrations de solution impliqués.
- En déduire l'expression de la concentration C_{Fe} de la solution ferreuse en fonction de la concentration C_A de l'acide sulfurique et des volumes V_0 , V_S , V_A , V_{Mn} et V'_{Mn} .
- Application* : $C_A = 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $V_A = 9,3 \text{ cm}^3$; $V_0 = 10 \text{ cm}^3$; $V_S = 5,1 \text{ cm}^3$; $V_{Mn} = 11,2 \text{ cm}^3$; $V'_{Mn} = 14,2 \text{ cm}^3$. Calculer C_{Fe} .

B

PROPRIÉTÉS ET DOSAGE DE QUELQUES CONSTITUANTS D'EAUX DE DIVERSES ORIGINES

1. Généralités sur la mesure du pH.

1.1. Matériel.

- Quelles sont les électrodes généralement utilisées pour effectuer une mesure de pH ?
- Un pH-mètre est-il un voltmètre, un ampèremètre, un conductimètre... ?
- Pourquoi effectue-t-on une « standardisation » du pH-mètre avant de mesurer des pH ?

1.2. Sélectivité d'une électrode de verre.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs indiquées par un pH-mètre lors d'essais de détermination du pH d'une série de solutions :

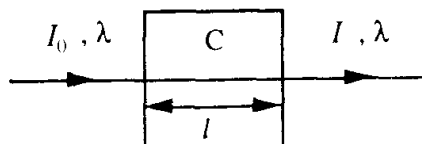
Solution concentration (mol . L ⁻¹)	HCl 10 ⁻²	KCl 1	LiCl saturée	KOH 10 ⁻²	NaOH 10 ⁻²	LiOH 10 ⁻²
Indication pH-mètre	2,0	7	6,9	12,0	11,6	10,2

- Donner le pH théorique de ces solutions.
- On suppose que la réponse de l'électrode de verre plongée dans une solution aqueuse contenant un cation alcalin A⁺ est de la forme :

$$E = \text{constante} + 0,06 \log ([H^+] + k_{HA} [A^+]).$$

Déterminer les valeurs auxquelles conduit le tableau ci-dessus pour les constantes de sélectivité k_{HK} , k_{HNa} et k_{HLi} de l'électrode pour le proton vis-à-vis des ions alcalins.

2. Propriétés des indicateurs colorés acidobasiques : détermination spectrophotométrique de la constante d'acidité d'un indicateur.

2.1. L'indicateur est placé dans une cuve optique traversée par un faisceau lumineux de longueur d'onde λ :

- Donner les définitions de la transmittance et de l'absorbance A en fonction des intensités I du faisceau émergent et I_0 du faisceau incident.
 - Énoncer la loi de Beer-Lambert.
- 2.2. On considère un indicateur coloré dont on symbolise la formule par HIn/In^- , utilisé dans un domaine de concentration où la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

Soit C la concentration de l'indicateur, K_{In} sa constante d'acidité, ϵ_A et ϵ_B les coefficients d'extinction molaire respectivement de la forme acide HIn et de la forme basique In^- à la longueur d'onde λ_{max} d'absorption maximum de la forme acide HIn .

- Exprimer l'absorbance A à λ_{max} , à un pH quelconque, en fonction de ϵ_A , ϵ_B , $[HIn]$, $[In^-]$ et de la longueur l de la cuve de spectrophotométrie.
- Exprimer la valeur A_{max} de A en milieu très acide et la valeur A_{min} de A en milieu très basique.
- En déduire la relation qui existe entre A , A_{max} , A_{min} , K_{In} et $[H^+]$.
- Montrer que le tracé de $\log \left(\frac{A_{max} - A}{A - A_{min}} \right)$ en fonction du pH permet de déterminer K_{In} .

2.3. Application : pour le rouge de méthyle, à $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$, on a relevé :

pH	3,0	3,2	4,0	4,6	5,0	5,4	6,0	7,0	7,3
A	2,00	2,00	1,78	1,40	0,92	0,48	0,16	0,00	0,00

- Quelle est la couleur de l'indicateur en milieu acide ? Déterminer pK_{In} .
- Qu'appelle-t-on point isobestique d'un indicateur coloré ?

3. Dioxyde de carbone, hydrogénocarbonate et carbonate.

3.1. Donner la représentation de Lewis de la molécule CO_2 et des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} .

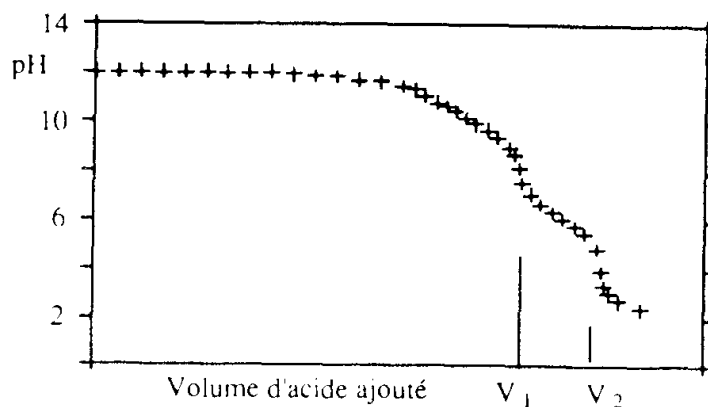
3.2. Équilibres acidobasiques en solution aqueuse.

On donne les constantes d'acidité :

$$K_{a1} = 10^{-6,4} \quad \text{pour le couple } \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-;$$

$$K_{a2} = 10^{-10,3} \quad \text{pour le couple } \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}.$$

- On introduit une de ces espèces à la concentration C dans une solution tamponnée.
 - Exprimer, en fonction du pH de la solution et des constantes K_{a1} et K_{a2} , les proportions p_0 de CO_3^{2-} , p_1 de HCO_3^- et p_2 de CO_2 dans le milieu.
 - Montrer que p_1 est maximum lorsque $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$. Calculer la valeur $p_{1\text{max}}$ correspondante.
 - Donner l'allure des graphiques représentant les variations de p_0 , p_1 et p_2 en fonction du pH. Ces trois espèces peuvent-elles être présentes simultanément de façon notable (proportion supérieure à 10 %) ? Quels sont les domaines de pH dans lesquels :
 - une seule espèce est prédominante à plus de 99 % ;
 - deux espèces coexistent notablement ; préciser lesquelles.
- Une solution de soude diluée a été abandonnée dans un flacon non bouché pendant plusieurs jours sur la paillasse du laboratoire. Lorsqu'on dose un volume V_s de cette solution par un acide fort comme l'acide chlorhydrique, on obtient la courbe suivante :



- Indiquer quelles sont les espèces présentes majoritairement dans la solution contenue dans le flacon sachant que lorsque la concentration de l'acide vaut $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour $V_s = 20 \text{ cm}^3$, les volumes correspondant aux points d'inflexion de la courbe sont $V_1 = 17,3 \text{ cm}^3$ et $V_2 = 20,4 \text{ cm}^3$. Calculer la quantité de CO_2 absorbé par 1 litre de solution de soude.

4. Chlorures.

4.1. Dosage des chlorures par la méthode de Charpentier-Volhard.

Il s'agit d'un titrage par le thiocyanate SCN^- après addition d'une quantité connue, en excès, d'ion argent, en présence de Fe^{3+} qui sert d'indicateur. La fin de titrage est indiquée par l'apparition de la coloration rouge due au complexe FeSCN^{2+} . On donne le produit de solubilité de AgCl , $K_{s1} = 10^{-9.2}$, celui de AgSCN , $K_{s2} = 10^{-12}$, et la constante de formation, $K_f = 10^{3.1}$, du complexe FeSCN^{2+} .

- A un volume V_{C1} d'une solution de chlorure de concentration inconnue C_{C1} , on ajoute un volume V_{Ag} d'une solution de concentration connue C_{Ag} de nitrate d'argent. Quelle relation doit-il exister entre ces grandeurs pour que l'argent soit « en excès » par rapport au chlorure ?
- On verse à l'aide d'une burette une solution de thiocyanate de potassium de concentration connue C_S . L'équivalence est obtenue pour un volume V_S . Quelle équation permet de déterminer C_{C1} ?
- L'œil est capable de voir la coloration rouge du complexe FeSCN^{2+} si la concentration de ce dernier est supérieure à un seuil, noté C_0 .
 - En effectuant les bilans matière sur les ions Ag^+ , Cl^- et SCN^- , et à partir de l'équation de la question précédente, établir la relation qui relie les concentrations $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SCN}^-]$ et $[\text{FeSCN}^{2+}]$ à l'équivalence.
 - En déduire l'équation (du second degré) qui donne la concentration $[\text{Ag}^+]$ à l'équivalence si l'apparition de la coloration rouge se produit exactement à l'équivalence.
 - Application : $C_0 = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer $[\text{SCN}^-]$ puis la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ à l'équivalence.
- On donne les valeurs correspondant à un dosage particulier : $V_{C1} = 20 \text{ cm}^3$; $V_{Ag} = 50 \text{ cm}^3$; $C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_S = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_S = 11 \text{ cm}^3$. Calculer la concentration C_{C1} .
- Calculer le volume de solution ferrique de concentration $C_{Fe} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qu'il a fallu ajouter pour que l'erreur de titrage soit nulle. Aurait-on commis une erreur par excès ou par défaut sur C_{C1} si l'on avait ajouté seulement quelques gouttes de la solution ferrique ?

4.2. Dosage potentiométrique d'une solution de chlorure.

On prendra $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$.

- L'électrode indicatrice est une électrode d'argent. On envisage d'utiliser une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence.
 - A l'aide d'un schéma sommaire, indiquer les éléments constitutifs de cette électrode de référence.
 - Quelle précaution convient-il de prendre pour utiliser une telle électrode pour le dosage des chlorures ?
- On note E° le potentiel standard du couple Ag^+/Ag et K_{s1} le produit de solubilité du chlorure d'argent. Exprimer le potentiel E de l'électrode d'argent en fonction de E° , de K_{s1} et de la concentration $[\text{Cl}^-]$ en chlorure lorsque la solution est au contact de AgCl solide.
- A un volume V_{C1} d'une solution de chlorure de concentration C_{C1} , on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration C_{Ag} , et on suit les variations du potentiel E de l'électrode d'argent en fonction du volume V_{Ag} de solution ajoutée.
 - Donner l'expression de E en fonction de V_{Ag} α) avant l'équivalence, β) après l'équivalence.
 - Calculer le potentiel à l'équivalence.
 - Tracer l'allure de la courbe de dosage potentiométrique.
- Lors du dosage d'une solution de chlorure de volume $V_{C1} = 20 \text{ cm}^3$ par une solution d'argent de concentration $C_{Ag} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'équivalence a été obtenue pour $V_{Ag} = 15 \text{ cm}^3$ et on a relevé les valeurs de potentiel suivantes :
 - $E_1 = 0,04 \text{ V}_{ECS}$ pour un volume d'argent $V_{Ag} = 3 \text{ cm}^3$.
 - $E_2 = 0,46 \text{ V}_{ECS}$ pour un volume d'argent $V_{Ag} = 30 \text{ cm}^3$.
 - Sachant que le potentiel de l'ECS est $+ 0,25 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène, en déduire la valeur de la concentration C_{C1} de la solution de chlorure ainsi que celles du potentiel E° et du produit de solubilité K_{s1} auxquelles conduisent ces résultats.
 - Quelle aurait été l'allure de la courbe de titrage potentiométrique si l'on avait dosé par cette méthode un mélange de chlorure, bromure et iode ?

5. Dosage de traces de métaux dans une eau de consommation.

5.1. Méthode : dosage par la méthode de l'incrément connu (ajouts dosés)

Un appareil mesure sur une solution une grandeur G caractéristique, telle qu'une intensité électrique, une absorbance lumineuse, etc., liée à la concentration C d'une espèce dans cette solution. Si l'on provoque, par addition d'une quantité connue de cette espèce dans un volume déterminé de la solution, une variation ΔC connue de la concentration de cette espèce, il en résulte une variation ΔG de la grandeur mesurée. Montrer que si G est proportionnelle à la concentration, C peut s'exprimer simplement en fonction de G , ΔG et ΔC .

5.2. Technique : « redissolution anodique ».

Le dosage de traces de certains métaux en solution peut s'effectuer par la technique électrochimique appelée « redissolution anodique » : dans un premier temps, par électroréduction des cations métalliques, on effectue une accumulation des métaux au degré d'oxydation zéro sous forme d'amalgame dans une électrode de mercure qui est généralement un film mince de mercure déposé sur carbone ; dans un second temps, on fait varier progressivement le potentiel de l'électrode de mercure pour pouvoir observer l'oxydation des métaux accumulés dans la première étape.

a. Cette variation s'effectue-t-elle dans le sens des potentiels croissants ou décroissants ?

b. Dans certaines conditions, il est alors possible d'observer pour des valeurs de potentiels correspondant à l'oxydation des différents métaux, des pics d'intensité électrique dont le maximum est proportionnel à la concentration initiale du cation en solution. Le tableau ci-dessous donne les intensités de pic mesurées lorsque l'opération est effectuée sur une eau de distribution urbaine puis sur la même eau à laquelle on a ajouté des sels de cadmium et de plomb provoquant ainsi une variation ΔC de la concentration de ces deux métaux (méthode de l'incrément connu).

ΔC (mol. L ⁻¹).....	0	10 ⁻⁸	2 · 10 ⁻⁸
i à - 0,47 V _{ECS} (Pb) [μA].....	1,56	1,88	2,20
i à - 0,66 V _{ECS} (Cd) [μA]	0,28	0,94	1,60

En déduire la teneur en cadmium et en plomb de l'eau considérée.

C

DOSAGE D'UN ORGANOMAGNÉSIEN ET PRÉPARATION DE QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES : BENZALDÉHYDE, ALCOOL BENZYLIQUE ET ACIDE BENZOÏQUE

1. Dosage d'une préparation d'organomagnésien C_6H_5MgBr .

- a. Écrire le bilan de la réaction de préparation du bromure de phénylmagnésium. Décrire brièvement les conditions expérimentales de cette préparation.
- b. Écrire le bilan de la réaction du bromure de phénylmagnésium avec un alcool schématisé par ROH.
- c. Les organomagnésiens donnent avec différentes molécules, en particulier la bisquinoléine-2,2, des complexes de transfert de charge colorés. Les alcoolates ne forment pas de complexes colorés avec la bisquinoléine-2,2.

Pour le dosage de la préparation d'organomagnésien, on mélange dans un erlenmeyer 10 mL d'éther diéthylique anhydre, un volume $V_{OM} = 5$ mL de la solution d'organomagnésien et quelques grains de bisquinoléine-2,2. La solution prend une teinte rosée. On ajoute goutte à goutte une solution d'alcool benzylique dans le toluène de concentration $C_{AB} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La décoloration de la solution dosée est observée lorsqu'on a versé un volume V de la solution d'alcool benzylique :

- Interpréter la coloration, puis la décoloration de la solution.
- Écrire les bilans des réactions.
- Exprimer la concentration C_{OM} du magnésien dans la préparation en fonction de C_{AB} , V et V_{OM} .

2. Action de l'orthoformiate d'éthyle $HC(OC_2H_5)_3$ sur le bromure de phénylmagnésium.

Quelle est la caractéristique réactionnelle essentielle de la molécule $HC(OC_2H_5)_3$?

2.1. Protocole expérimental.

On ajoute progressivement de l'orthoformiate d'éthyle à la préparation d'organomagnésien et le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. Le mélange est ensuite concentré par distillation d'une partie de l'éther. On refroidit et on ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique.

- a. La phase étherée est lavée à l'eau distillée puis avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium.
 - Quelle est l'utilité de la solution de $NaHCO_3$?
 - Quelle est la nature du dégagement gazeux observé ?
- b. La phase étherée, après ce traitement, est séchée et l'on évapore l'éther à l'évaporateur rotatif.
 - Quel test proposez-vous pour identifier la présence d'un composé carbonyle ? Préciser les conditions expérimentales et écrire le bilan de la réaction qui intervient.
 - Il est vraisemblable que l'on obtient un mélange. Quelle technique proposez-vous pour analyser ce mélange ?
 - Quelle méthode proposez-vous pour purifier ce mélange et isoler le dérivé carbonyle obtenu ?

2.2. Discussion.

- a. Quels sont les deux produits obtenus avant l'hydrolyse acide ?
- b. Donner le bilan de réaction de C_6H_5MgBr sur $HC(OC_2H_5)_3$.
- c. Quels produits sont présents après l'hydrolyse acide ? Écrire les réactions qui se produisent lors de l'hydrolyse acide. Quel est le dérivé carbonyle obtenu ?
- d. Cette voie d'obtention d'un dérivé carbonyle à partir d'un dérivé halogéné présente-t-elle un intérêt particulier ?

3. Oxydation de l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ en benzaldéhyde C_6H_5CHO .

3.1. Oxydation d'un alcool primaire.

- a. Citer un oxydant couramment utilisé pour oxyder un alcool primaire en aldéhyde ou acide. Donner les demi-équations électroniques des couples redox impliqués ainsi que le bilan de la réaction d'oxydoréduction.
- b. Est-il facile d'obtenir uniquement l'aldéhyde ? Justifier. Indiquer brièvement le principe d'une méthode permettant de favoriser la séparation et donc l'obtention de l'aldéhyde.

- c. Un produit d'usage ménager très courant, qui contient des ions hypochlorite, peut être utilisé pour des réactions d'oxydation en chimie organique.
- Quel est le nom de ce produit ?
 - Écrire les demi-équations électroniques des couples redox ainsi que le bilan de la réaction d'oxydoréduction de ce produit sur un alcool primaire.

3.2. Protocole expérimental (description simplifiée).

On chauffe à reflux un mélange contenant de l'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ solide, en poudre, de l'alcool benzylique en solution dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 , de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium solide (Bu_4N^+ , HSO_4^-) et quelques gouttes d'eau.

Après refroidissement, on ajoute un peu d'hydrogénosulfite de sodium. On sèche et l'on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu a une odeur marquée d'amande amère.

a. Schématiser très simplement un montage de chauffage à reflux. Indiquer brièvement le nom et la fonction de chaque partie de l'appareillage.

b. Quelle est l'utilité d'une opération de chauffage à reflux ?

3.3. Discussion.

a. Écrire le bilan global de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par l'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ solide ?

b. Transfert de phase.

- L'hypochlorite de calcium est-il soluble dans la phase organique ?
- L'anion hypochlorite ClO^- accompagné du cation Ca^{2+} peut-il passer facilement dans la phase organique ?
- Indiquer quel rôle joue le cation tétrabutylammonium Bu_4N^+ et préciser quelle paire d'ions va donc passer dans la phase organique.
- Écrire le bilan de la réaction entre l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium et l'hypochlorite de calcium.

c. Réaction.

- Écrire le bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique dans la phase liquide organique. Préciser les paires d'ions (cation, anion), qui interviennent.
- Le cation tétrabutylammonium Bu_4N^+ a ainsi changé d'anion. Écrire le bilan de la réaction de régénération de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium.
- Préciser la nature du sel de calcium qui est formé en même temps.
- Préciser ce que devient la molécule d'eau formée lors de l'oxydation de l'alcool benzylique dans la phase liquide organique.

d. Il a été établi que l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique implique la possibilité d'hydratation de la molécule d'aldéhyde. Indiquer, par conséquent, ce qui permet d'obtenir spécifiquement l'aldéhyde dans le processus d'oxydation étudié dans ce qui précède.

- En quoi est-il plus intéressant d'opérer avec de l'hypochlorite de calcium solide en présence d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium qu'avec une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ?

e. Connaissez-vous des entités chimiques qui permettent de faire passer un cation d'une phase solide ou d'une phase liquide aqueuse dans une phase organique ?

4. Réaction de Cannizzaro.

4.1. Protocole expérimental.

a. Un mélange de benzaldéhyde et de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH (en excès) est chauffé et agité dans un montage de chauffage à reflux pendant environ deux heures. Le chauffage à reflux terminé, on ajoute de l'eau et on refroidit. On dispose alors d'une solution homogène. On effectue plusieurs extractions avec de l'éther diéthylique ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) et l'on réunit les différentes phases éthérées. A ce stade, on dispose donc d'une solution aqueuse A et d'une solution éthérée B.

Dans une ampoule à décanter, comment peut-on reconnaître la phase aqueuse ?

b. On ajoute à la phase organique du sulfate de sodium anhydre :

- Comment fait-on pour disposer de sulfate de sodium anhydre (autant que possible) ?
- Quelle est l'utilité de l'addition de sulfate de sodium anhydre à la solution éthérée ?

- c. La solution aqueuse est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré. Un solide blanc précipite que l'on récupère par filtration et que l'on purifie par recristallisation.

Expliquer la précipitation du solide blanc au cours de l'acidification.

On ajoute à la phase étherée une solution d'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 . Après agitation, un solide se forme que l'on sépare par filtration. La phase liquide restante contient de l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Le solide correspond à la « combinaison bisulfite » du benzaldéhyde n'ayant pas réagi.

4.2. Discussion.

- a. Écrire le bilan de réaction du benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ en présence de OH^- concentré.
De quel type de réaction s'agit-il ?
- b. La réaction menée dans l'eau lourde D_2O ne fournit aucun composé possédant une liaison CD.
Proposer un schéma de mécanisme.
- c. Le pK_a de l'acide benzoïque est de l'ordre de 4,7, celui de l'alcool benzylique est de l'ordre de 15 (milieu H_2O). Dans les conditions où la réaction est effectuée, justifier la présence de l'acide benzoïque dans la phase aqueuse et préciser sous quelle forme il s'y trouve. De la même façon, justifier la présence de l'alcool benzylique dans la phase étherée et préciser sous quelle forme il s'y trouve.