

SESSION DE 1998**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 est interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

CHIMIE ET LUMIÈRE

L'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière constitue un domaine très important de la chimie. On se propose ici d'en étudier quelques aspects et quelques applications.

Les quatre parties A, B, C et D sont indépendantes. Les problèmes (indiqués en chiffres romains) à l'intérieur de chaque partie le sont également.

Les questions appellent généralement des réponses courtes mais précises. Il est demandé aux candidats de rendre des copies lisibles et bien présentées.

Les symboles (s), (l), (g) ou (aq) indiquent l'état physique de l'espèce : solide, liquide, gazeux ou en solution aqueuse.

On supposera les gaz parfaits.

Données numériques :

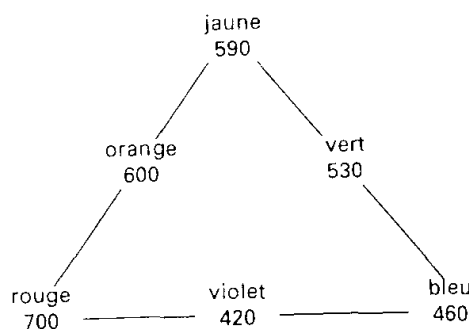
Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;

Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

Le triangle ci-dessous indique la longueur d'onde approximative (en nm) associée à chaque couleur. Une couleur et sa couleur complémentaire correspondent à un sommet et au milieu de l'arête opposée à ce sommet.



PARTIE A

ÉTUDE D'UN COMPLEXE OCTAÉDRIQUE DANS LE CADRE DE LA THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN

I. Le modèle du champ cristallin.

- I.1. Représenter en perspective un complexe octaédrique de type ML_6 dans lequel M représente l'ion central et L un ligand.
- I.2. Expliquer en quelques lignes en quoi consiste le modèle du champ cristallin ; quels sont les effets, sur l'énergie des orbitales d du métal, du passage de la symétrie sphérique de l'ion libre à la symétrie octaédrique dans le complexe ?

II. Représenter le diagramme énergétique des orbitales d du métal dans le complexe et préciser sur le diagramme à quoi correspond le paramètre de champ cristallin, Δ_o .

III. Le titane est l'élément de numéro atomique 22.

- III.1. Quelles sont les configurations électroniques de l'atome de titane et de l'ion Ti^{3+} libre dans l'état fondamental ?
- III.2. Le spectre d'absorption du complexe octaédrique hexaaquatitane(III) présente une bande large avec un maximum vers 493 nm.
 - a. Préciser la configuration électronique de l'ion métallique dans le complexe dans l'état fondamental, c'est-à-dire l'occupation des orbitales d dans le complexe dans l'état fondamental.
 - b. Quel est le phénomène responsable de l'absorption de la radiation ?
 - c. Comment peut-on expliquer succinctement la largeur de la bande d'absorption ?
 - d. Quelle est la couleur de ce complexe ?
 - e. Quelle est, en $kJ.mol^{-1}$, la valeur du paramètre de champ cristallin ?

IV. Le numéro atomique du fer est $Z = 26$.

- IV.1. Quelle est la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} libre dans l'état fondamental ?
- IV.2. Quelle condition doit remplir une espèce chimique pour être paramagnétique ?
- IV.3. Énoncer les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un ion métallique dans un complexe dans l'état fondamental. On ne demande pas ici de préciser la priorité entre ces règles.
- IV.4. Dans l'état fondamental, le complexe hexacyanoferrate (II) est diamagnétique alors que le complexe hexaaquafer (II) est paramagnétique.
 - a. Quelle est la configuration électronique dans l'état fondamental de l'ion Fer (II) dans le complexe hexacyanoferrate (II) ? Expliquer cette configuration en comparant les priorités de deux des règles énoncées précédemment. Comment appelle-t-on un ligand imposant une telle configuration ?
 - b. Quelle est la configuration électronique de l'ion Fer (II) dans l'hexaaquafer (II) ? Quelle est la valeur du spin de ce complexe ? Comment qualifie-t-on le ligand H_2O ?

PARTIE B

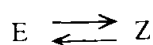
QUELQUES RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES

I. Étude cinétique d'une réaction photochimique.

I.1. L'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ peut exister sous deux configurations.

Représenter et nommer ces deux configurations ; quelle relation d'isomérisation lie ces deux molécules ? Quel est l'isomère le plus volatil ?

On s'intéresse à l'isomérisation photochimique de l'azobenzène de configuration E (noté E pour simplifier) en solution dans le cyclohexane, à 25 °C. Sous irradiation lumineuse constante monochromatique, de longueur d'onde $\lambda = 313$ nm, on observe une isomérisation photochimique réversible et élémentaire :



On appelle k_1 et k_{-1} les constantes de vitesse respectives de la réaction directe et de la réaction inverse. Ces constantes de vitesse, homogènes à l'inverse d'un temps, tiennent compte du flux lumineux incident.

On suit la disparition de l'azobenzène E, initialement seul présent, par mesure, à 334 nm, de l'absorbance A du système ; à cette longueur d'onde, on peut considérer que seul l'isomère E absorbe ; l'irradiation et l'analyse sont effectuées dans la même cellule en quartz de trajet optique $\ell = 1$ cm.

La solution d'azobenzène E obéit à la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire que son absorbance à 334 nm, notée A, obéit à la loi :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot \ell$$

ℓ est le trajet optique, en cm, C est la concentration en mol.L⁻¹ de l'azobenzène E et ε est le coefficient d'absorption molaire (ou d'extinction molaire) de l'azobenzène E dans ce solvant à 25 °C.

I.2. Quelle relation lie l'absorbance A, l'intensité du faisceau incident I_0 et l'intensité du faisceau transmis I_t ?

La mesure de l'absorbance au cours du temps donne les résultats suivants :

t (s)	0	15	30	60	90	120	150
A	0,765	0,695	0,625	0,517	0,432	0,367	0,317

Au bout d'un temps suffisamment long, la valeur de l'absorbance se stabilise à $A_e = 0,138$.

I.3. On souhaite déterminer les valeurs de k_1 et de k_{-1} à partir des données.

Soit a la concentration initiale de l'azobenzène E, x la concentration de l'azobenzène Z au temps t et la concentration de l'azobenzène Z à l'équilibre ; trouver une relation liant $(k_1 + k_{-1})$, x , x_e et t .

I.4. En déduire la relation :

$$(k_1 + k_{-1}) t = \ln \frac{A_0 - A_e}{A - A_e}$$

où A_0 est valeur de A à $t = 0$.

I.5. Déterminer la valeur numérique de $(k_1 + k_{-1})$.

I.6. Déterminer les valeurs de k_1 et de k_{-1} .

II. Principe de la photographie (noir et blanc).

Données numériques à 25 °C :

Bromure d'argent, AgBr :

Produit de solubilité : $K_s = 5 \cdot 10^{-13}$;

Masse molaire : $187,78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Masse volumique : $6,47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Dithiosulfatoargentate(I), $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$:

Constante globale de dissociation: $K_d = 10^{-13}$

L'hydroquinone $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ notée QH_2 est un diacide dont les pK_a valent 10 et 11,5.

La formule de la benzoquinone, notée Q, est : $\langle \text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O} \rangle$

Potentiels standard, en volt :

$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$: 0,80 ;

$\text{Br}_2(\text{g})/\text{Br}^-(\text{aq})$: 1,06 ;

$\text{Q}(\text{aq})/\text{QH}_2(\text{aq})$: 0,70.

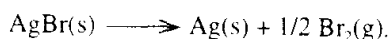
On prendra pour $2,3RT/F$ la valeur 0,059 V, pour R la valeur $8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et pour F, le Faraday, la valeur $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'émulsion photosensible utilisée en photographie est constituée de microcristaux de bromure d'argent dispersés dans la gélatine. L'obtention d'un négatif nécessite trois étapes :

- exposition à la lumière avec formation d'une image latente ;
- développement avec un révélateur, l'hydroquinone, notée QH_2 , réducteur de l'argent (I) ;
- fixation avec complexation des ions Ag^+ par les ions thiosulfate.

II.1. Le bromure d'argent parfait a une structure de type NaCl. Représenter le cristal hypothétique parfait de bromure d'argent ; déterminer une valeur approchée de son paramètre de maille à partir des valeurs numériques fournies.

II.2. Le bilan partiel des réactions conduisant à la formation d'une image latente est :



Cette réaction a lieu, lors d'une brève exposition à la lumière, au voisinage d'impuretés introduites dans le réseau cristallin du bromure d'argent.

- a. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 25°C et conclure quant à la stabilité de l'image latente.
- b. Comment peut-on expliquer le noircissement de cristaux de bromure d'argent lorsqu'on les expose longuement à la lumière ?

II.3. Révélation de l'image latente.

Le rôle du révélateur est de réduire plus rapidement les microcristaux de bromure d'argent au voisinage des atomes d'argent produits dans l'image latente; ces microcristaux sont en effet plus réactifs et leur réduction conduit à l'argent solide. Un réducteur largement utilisé est l'hydroquinone.

- a. Tracer, pour les valeurs de pH comprises entre 0 et 14, le diagramme potentiel - pH du système benzoquinone - hydroquinone. Toutes les espèces sont dissoutes et on prendra des concentrations identiques pour les espèces dont on recherche la frontière.
- b. Dans l'hypothèse où le bain révélateur contient un excès d'ions bromure à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, tracer, sur le diagramme précédent, la droite correspondant au potentiel du couple $\text{AgBr}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$. En déduire le domaine de pH dans lequel la réduction du bromure d'argent par l'hydroquinone est thermodynamiquement favorisée.

- c. Écrire l'équation de cette réaction.
- d. Pourquoi le révélateur doit-il agir pendant une durée précise et à une température bien déterminée
- e. Après avoir retiré l'émulsion du bain du révélateur, on la plonge dans une solution aqueuse diluée d'acide éthanoïque (bain d'arrêt servant à stopper l'action du révélateur) ; à l'aide des diagrammes précédents, justifier l'emploi d'une solution acide.

11.4. *Fixation de l'image.*

Pour éviter un noircissement complet de l'émulsion photographique lorsqu'elle est replacée à lumière, on immerge l'émulsion dans le bain de fixateur qui est essentiellement constitué de thiosulfate de sodium.

Calculer la solubilité du bromure d'argent dans l'eau initialement pure puis dans une solution de thiosulfate de concentration initiale $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; conclure quant au rôle du fixateur.

température bien déterminée
une solution aqueuse diluée
(r) ; à l'aide des diagrammes

orsqu'elle est remplacée à
ment constitué de thiosulfate

e puis dans une solution de
du fixateur.

PARTIE C

ÉTUDE ET UTILISATIONS DE QUELQUES SUBSTANCES COLORÉES

1. Détermination du pK_a d'un indicateur coloré.

Le jaune de nitrazine est un indicateur coloré acidobasique. Sa forme acide HIn est jaune ($\lambda_{max} = 464 \text{ nm}$) et sa forme basique In^- est bleue ($\lambda_{max} = 588 \text{ nm}$). On se propose de déterminer son pK_a par spectrophotométrie.

Pour cela on enregistre les spectres $A = f(\lambda)$, où A est l'absorbance et λ la longueur d'onde variant entre 400 et 700 nm, de trois solutions à $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de jaune de nitrazine dont les pH sont tamponnés à 1,3, à 6,8 et à 12,3. On constate que la solution de pH égal à 6,8 est verte. On relève à partir des spectres les valeurs suivantes de l'absorbance :

	$\lambda = 464 \text{ nm}$	$\lambda = 588 \text{ nm}$
A_1 à pH = 1,3	1,05	0,06
A_2 à pH = 6,8	0,72	0,50
A_3 à pH = 12,3	0,21	1,20

- I.1. Sous quelles formes majoritaires respectives l'indicateur se trouve-t-il à pH = 1,3 et à pH = 12,3 ?
Peut-on proposer, sans calcul, une valeur approximative du pK_a de l'indicateur ?
- I.2. Dessiner l'allure des trois spectres obtenus. Quelle particularité les trois courbes présentent-elles ?
Proposer une interprétation.
- I.3. Montrer, à l'aide de la loi de Beer-Lambert, énoncée au paragraphe B.I., que pour une longueur d'onde donnée, on a la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_2}$$

On précise que la loi de Beer-Lambert est additive : en solution diluée, les absorbances dues aux différentes espèces en solution s'ajoutent.

- I.4. Calculer le pK_a du jaune de nitrazine en utilisant les absorbances pour l'une des longueurs d'onde précédentes.

II. Dosage d'une soude carbonatée en présence d'hélianthine et de phénolphthaléine.

Données numériques à 25°C :

Pour les couples $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ dans lesquels toutes les espèces sont dissoutes, les pK_a respectifs valent 6,3 et 10,3. L'hélianthine a une zone de virage comprise entre $\text{pH} = 3,1$ et $\text{pH} = 4,4$; la « zone de virage » s'étend entre $\text{pH} = 8$ et $\text{pH} = 9,9$ pour la phénolphthaléine.

On a préparé une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration initiale C_1 . Cette solution a dissous, sans variation de volume, du dioxyde de carbone atmosphérique; on désigne par C_2 la quantité de CO_2 atmosphérique dissoute par litre de solution.

On dose 10 mL de la soude carbonatée obtenue, en présence de phénolphthaléine, par de l'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit V le volume de solution d'acide fort versé. On observe un virage à $V = V_1 = 16 \text{ mL}$; on ajoute alors un peu d'hélianthine et on poursuit le dosage; on observe un deuxième virage à $V = V_2 = 20 \text{ mL}$.

- II.1. Quelles sont les espèces majoritaires dans le bécher avant le dosage? Exprimer leur concentration en fonction de C_1 et de C_2 .
- II.2. Quelle est la couleur de la solution lors des 3 phases du dosage ($V < V_1$; $V_1 < V < V_2$ et $V > V_2$)?
- II.3. Écrire les équations des réactions de dosage lors de la première phase du dosage. À quelle réaction la deuxième phase correspond-elle?
- II.4. Déterminer les valeurs de C_1 et de C_2 .
- II.5. Pour quel volume d'acide chlorhydrique le pH de la solution vaut-il 10,3?

III. À propos du complexe thiocyanatofer (III).

On donne les numéros atomiques des éléments :

C : 6; S : 16; N : 7.

III.1. L'ion thiocyanate, SCN^- , est un ligand ambidentate; expliquer la signification de « ligand ambidentate » et écrire les deux formules de Lewis les plus représentatives de l'ion thiocyanate.

III.2. On souhaite déterminer la constante K_d de dissociation du complexe FeSCN^{2+} par spectrophotométrie; pour cela on prépare différentes solutions acides contenant des ions Fe(III) , à la concentration initiale a , et des ions SCN^- à la concentration initiale b .

On trace le spectre de l'une des solutions obtenues entre 400 et 700 nm; on peut considérer que seul le complexe absorbe notablement dans ce domaine de longueur d'onde.

- a. On constate un maximum d'absorption vers 460 nm; quelle est la couleur de ce complexe?
- b. On travaille maintenant à 460 nm et on mesure l'absorbance, notée A , des différentes solutions pour lesquelles la valeur de b est la même : $b = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

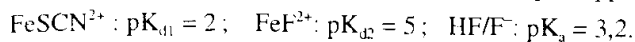
$100 \cdot a / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1,25	1,00	0,75	0,50	0,375
A	0,880	0,822	0,730	0,606	0,511

La cellule employée a un trajet optique $\ell = 1 \text{ cm}$; on désigne par ϵ le coefficient d'extinction molaire du complexe à 460 nm. On constate par ailleurs que b est très petit devant a .

- i) Établir la relation $\frac{b}{A} = \frac{K_d}{\epsilon \cdot \ell \cdot a} + \frac{1}{\epsilon \cdot \ell}$.
- ii) En déduire, par une méthode graphique ou numérique appropriée, la valeur de la constante de dissociation K_d du complexe ainsi que la valeur de son coefficient d'extinction molaire à 460 nm.

III.3. Compétition entre équilibres en solution aqueuse.

Pour cet exercice, on utilisera exclusivement les valeurs numériques approximatives suivantes :



On considère, un peu arbitrairement, que la couleur du complexe FeSCN^{2+} n'est perceptible que si sa concentration est supérieure ou égale à $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; le monofluorofer (III) est incolore.

- a. Une solution de volume 1 litre contient initialement $2 \cdot 10^{-3}$ mole d'ion Fe^{3+} , 10^{-2} mole d'ion SCN^- et $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'ion F^- .

Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. La solution est-elle colorée ? On pourra négliger les propriétés basiques des ions fluorure pour cette question.

- b. On ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'acide fort ; pour quelle valeur de pH la couleur du complexe FeSCN^{2+} réapparaît-elle ? Quelle quantité (en mole) de monoacide fort a-t-on alors ajoutée ?

PARTIE D

SYNTHÈSES DE PIGMENTS OU DE COLORANTS.

I. Synthèse d'un pigment: le dioxyde de titane.

Données numériques :

Pour simplifier les calculs, on suppose les entropies et enthalpies standard constantes sur l'intervalle de température considéré ;

On donne en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ les enthalpies standard de formation, $\Delta_f H^\circ$:

$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{TiCl}_4(\text{g})$
- 944,7	- 110,5	272,0	- 763,2

On donne en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ les entropies molaires standard, s° :

$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{Ti}(\text{s})$	$\text{TiCl}_4(\text{g})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
50,3	30,6	354,8	5,7	197,6	57,5	27,3	223	205

$\text{C}(\text{s})$ représente le carbone graphite.

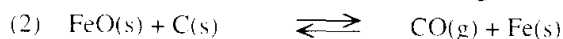
$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le dioxyde de titane, auquel on ajoute des agents de bleuissement ou des azurants optiques, est le meilleur pigment blanc utilisé. On l'utilise notamment dans les plastiques, les peintures et la papeterie. On s'intéresse à quelques aspects de l'une de ses méthodes de préparation, le procédé « au chlore ».

Le minerai le plus abondant est l'ilménite, correspondant à la formule brute approximative FeTiO_3 , que l'on peut considérer comme un mélange à peu près équimolaire de FeO et de TiO_2 . 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 dans un four électrique à des températures comprises entre 1200 et 1600°C; les laitiers titanifères, appelés slags, sont des sous-produits de cette métallurgie; ils contiennent alors 80% d'oxyde de titane. Le procédé de carbochloration s'applique soit à ces slags, soit à un autre minerai plus riche en TiO_2 que l'ilménite, le rutile.

I.1. Quelle est la principale différence entre un pigment et un colorant ?

1.2 On considère les deux équations de réaction :



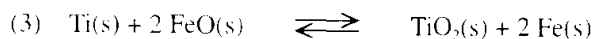
a. Indiquer les nombres d'oxydation des différents éléments dans les différentes espèces ; comment peut-on qualifier ces réactions ?

b. On donne pour les deux réactions la valeur de la pression en monoxyde de carbone lorsque l'équilibre est établi à 1600 K : $(p\text{CO})_{\text{eq1}} = 4,95 \cdot 10^{-3}$ bars et $(p\text{CO})_{\text{eq2}} = 8,8 \cdot 10^{-20}$ bars.

Pour les deux réactions, calculer, à partir de ces valeurs de pression à l'équilibre, la valeur de la constante d'équilibre puis de l'enthalpie libre standard à 1600 K.

c. On souhaite vérifier la compatibilité des données numériques. Calculer, pour chacune de ces réactions, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard en fonction de la température et conclure.

d. Calculer la variance d'un système dans lequel l'équilibre (3) serait établi ;



Les quatre solides peuvent-ils coexister à 1600 K ?

e. Dans un réacteur de volume 10 litres, maintenu à 1600 K, on place 0,1 mole de TiO_2 , 0,1 mole de FeO et 0,3 mole de carbone solide (graphite).

i) Préciser l'état final du système en indiquant les quantités de matière de chacun des constituants ainsi que la valeur de la pression en monoxyde de carbone.

ii) Déterminer les valeurs des affinités chimiques finales pour les réactions (1) et (2) et conclure.

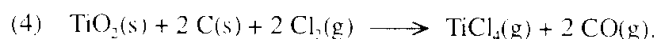
constantes sur l'intervalle de

$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
223	205

ants optiques, est le meilleur et la papeterie. On s'intéresse à la fibre de verre.

proximative FeTiO_3 , que l'on appelle l'ilménite. L'ilménite est d'abord traitée avec du coke dans un four à arc électrique pour produire du titane et du fer. Les résidus, appelés slags, sont traités avec du coke pour produire du titane. Le procédé de production de titane à partir de l'ilménite, le rutil, est le suivant :

1.3. On s'intéresse maintenant à la carbochloration: cette opération a pour but de séparer l'élément titane des autres éléments métalliques. La réaction se déroule vers 800°C (1073 K) et son équation est :

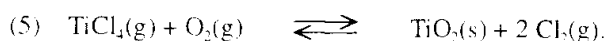


a. Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard à 1073 K de la réaction (4).

b. Quels sont les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette réaction ?

c. Justifier sommairement le caractère covalent de TiCl_4 ; comment peut-on le séparer des autres chlorures, FeCl_3 et SiCl_4 ?

1.4. Après avoir séparé TiCl_4 des autres constituants, on le transforme vers 1400 °C selon la réaction d'équation :

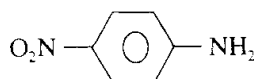


a. À l'aide des données numériques, calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (5) à 1673 K.

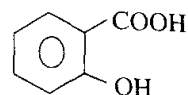
b. Sous une pression maintenue à 1 bar et à une température de 1673 K, on fait réagir un mélange équimolaire de tétrachlorure de titane et de dioxygène; calculer les pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.

II. Synthèse d'un colorant azoïque : le jaune d'alizarine.

Le jaune d'alizarine peut être synthétisé à partir de la 4-nitroaniline et de l'acide salicylique ou acide hydroxybenzoïque. Les pK_a de cet acide valent 3 et 13 à 25 °C.



4-nitroaniline



acide salicylique

II.1. Préparation du sel de diazonium :

On place dans un bécher 50 mL d'eau puis 5 mL d'acide sulfurique concentré. On y dissout 5 g de 4-nitroaniline puis on refroidit la solution en plaçant le bécher dans un mélange d'eau liquide et de glace. On prépare ensuite une solution de nitrite de sodium (3 g dans 15 mL d'eau) et on ajoute cette solution à la précédente dans le bécher.

- Écrire la formule du sel de diazonium obtenu puis l'équation bilan de sa formation.
- Écrire le mécanisme d'obtention du sel de diazonium.
- Pourquoi doit-on maintenir la solution à faible température (entre 0 et 5 °C) ?

II.2. Préparation du colorant :

On place 1 g d'acide salicylique dans 50 mL d'eau puis on ajoute quelques mL de soude concentrée. On refroidit puis on mélange la solution obtenue à la solution du sel de diazonium. On obtient un précipité jaune que l'on recueille par filtration.

- Expliquer sommairement le rôle de la soude dans la dissolution de l'acide salicylique.
- Préciser le type de réaction correspondant à la formation du jaune d'alizarine ; justifier soigneusement sa régiosélectivité et donner la structure du jaune d'alizarine.
- Définir les notions de groupement chromophore et de groupement auxochrome et préciser ces groupements dans le cas du jaune d'alizarine.

II.3. Obtention des deux réactifs organiques.

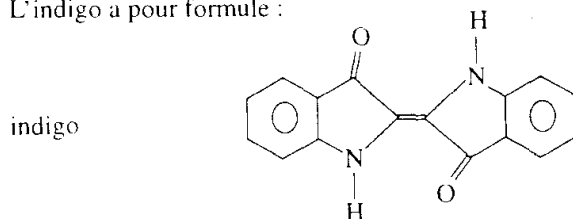
- Proposer une méthode de préparation de la 4-nitroaniline à partir de benzène et de toute espèce de réactifs minéraux nécessaires. On indique qu'il n'est pas raisonnable d'envisager une nitration de l'aniline et que l'utilisation d'un autre réactif organique à préciser peut être nécessaire. Les mécanismes ne sont pas demandés.

- L'acide salicylique peut être obtenu par réaction à 125 °C entre le phénate (ou phénolate) de sodium solide et le dioxyde de carbone gazeux ; cette réaction est suivie d'une hydrolyse acide.

Écrire le bilan des deux réactions et préciser les rôles (nucléophile ou électrophile) tenus par le phénate et le dioxyde de carbone. On ne demande pas le détail de ce mécanisme.

III. Quelques étapes dans la synthèse de l'indigo.

L'indigo est un colorant bleu que l'on extrayait autrefois d'un arbrisseau exotique appelé indigofera. L'indigo a pour formule :

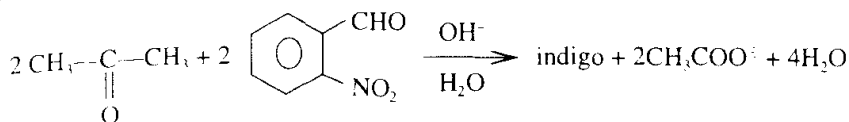


indigo

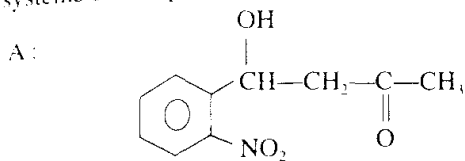
Nota : cette formule est incomplète : les doublets non partagés (non liants) n'ont pas été représentés.

- Quelle est la configuration de la double liaison éthylénique de l'indigo ? Représenter un diastéréoisomère et préciser, en justifiant la réponse, lequel des deux diastéréoisomères est le plus stable.

III.2. L'une des méthodes de synthèse de l'indigo consiste à faire réagir, en milieu basique, l'acétone (ou propanone) sur le 2-nitrobenzaldéhyde selon l'équation bilan suivante:

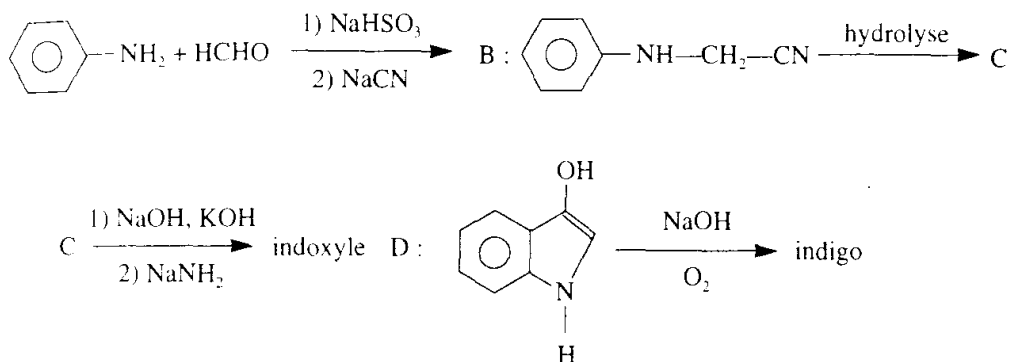


Le système évolue par formation *in situ* d'un composé intermédiaire A de formule :



Écrire l'équation bilan de formation de A ; comment appelle-t-on ce type de réaction ? Écrire le mécanisme de cette réaction.

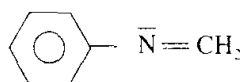
III.3. L'indigo peut aussi être obtenu à partir d'aniline selon l'enchaînement synthétique suivant :



Le produit C peut aussi être obtenu par réaction entre l'aniline et l'acide-2-chloroéthanoïque.

Le mécanisme d'obtention de B peut être décomposé de la manière suivante :

- addition nucléophile de l'aniline sur le méthanal conduisant à l'imine de formule :



- formation d'un ion iminium par protonation de l'imine.
- attaque nucléophile de l'ion cyanure sur l'ion iminium conduisant à B.
- a. Proposer un mécanisme pour la formation de l'imine.
- b. Représenter deux structures de Lewis de l'ion iminium.
- c. Écrire le mécanisme d'attaque de l'ion cyanure sur l'ion iminium en précisant le rôle nucléophile ou électrophile de chaque espèce.
- d. Représenter la formule semi-développée du composé C. Écrire le mécanisme de l'hydrolyse conduisant de B à C ; on représentera par R-CN le nitrile B et on donnera au choix le mécanisme d'hydrolyse acide ou d'hydrolyse basique de B.
- e. Représenter la forme cétonique tautomère de l'indoxyle D.

III.4. L'indigo, que l'on désignera par In, est insoluble dans l'eau. On l'introduit dans les fibres sous une forme réduite, In²⁻, soluble dans l'eau. Le réducteur employé est l'ion dithionite S₂O₄²⁻ ; il est oxydé en ion sulfite SO₃²⁻.

Une fois introduite dans les fibres, la forme réduite In²⁻ est oxydée par le dioxygène de l'air.

Les deux réactions sont effectuées en milieu faiblement basique.

Écrire les équations des deux réactions d'oxydoréduction.