

ÉPREUVE ORALE DE CHIMIE

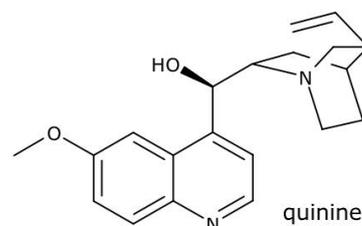
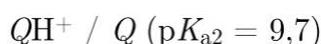
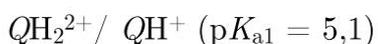
À lire attentivement :

- La durée totale de l'épreuve est de 55 à 60 minutes, première moitié de ce temps pour la préparation sur table du sujet et deuxième moitié pour l'exposé au tableau devant l'examineur.
- Le sujet comporte deux parties indépendantes et pouvant être présentées dans un ordre quelconque.
- Une calculatrice est à disposition **uniquement** pendant la préparation.
- **La calculatrice personnelle est autorisée uniquement pendant l'exposé au tableau.**

Partie I : Question ouverte (8 points)

Document 1

L'écorce de quinquina utilisée dans la cordillère des Andes comme antipyrétique a été apporté en Europe au début du XVII^e siècle. En 1820, Pierre Pelletier et Joseph Caventou en ont extrait la quinine, représentée ci-contre. La quinine a été le premier médicament efficace contre le paludisme. La quinine est une dibase notée Q, dont les couples acido-basiques sont :



$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Masse molaire : 324,4 g.mol⁻¹
température de fusion : 177°C

Document 2

1.1. Traitement de l'écorce

Afin de détruire les parois de cellulose et de faciliter l'extraction des matières organiques, l'écorce de quinquina rouge est préalablement traitée. Placer 50 g de quinquina rouge sous agitation dans un mélange d'éthanol (200 mL) et de soude de concentration 1 mol·L⁻¹ (50 mL). Après trois heures d'agitation, évaporer le solvant pour obtenir un résidu sec.

Réaliser le montage décrit ci-dessous (cf. figure 5). Remplir la cartouche du Soxhlet avec 35 g de ce résidu sec, introduire 250 mL de dichlorométhane dans le bicol et chauffer le ballon à l'aide d'un bain d'huile de silicone à 60-70 °C pendant vingt-quatre heures.

1.2. Purifications

1.2.1. Mode opératoire

Prélever 50 mL de la solution de dichlorométhane résultant de l'extraction au Soxhlet de vingt-quatre heures (ce volume correspond à l'extraction de 7 g d'écorce de quinquina et après une éventuelle évaporation du solvant à 150 mg de produit extrait).

- ◆ Dans une ampoule à décantier, extraire la solution de dichlorométhane à l'aide de deux fois 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 mol·L⁻¹.
- ◆ Réunir les deux phases aqueuses, les laver à l'aide de 10 mL de dichlorométhane.
- ◆ Dans un erlenmeyer, ajouter goutte à goutte une solution de soude 0,5 mol·L⁻¹ (vérifier la valeur du pH grâce à du papier pH). L'ajout de soude provoque l'apparition d'un précipité blanc dans l'erlenmeyer. Une fois que le pH est de 12, extraire cette phase aqueuse à l'aide de deux fois 20 mL de dichlorométhane.
- ◆ Réunir les phases organiques, ajouter une spatule de sulfate de sodium anhydre, filtrer à l'aide d'un papier filtre plissé. Transvaser le filtrat dans un ballon taré. Garder 0,1 mL du filtrat pour effectuer la Chromatographie sur couche mince (CCM) et évaporer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif. Noter la masse de produit final obtenu.

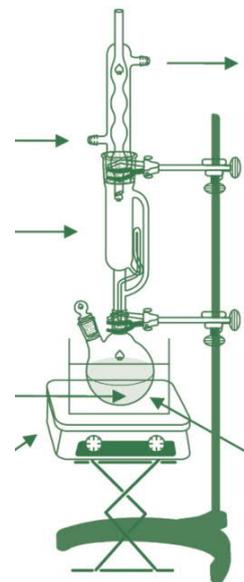


Figure 5

Interpréter totalement le protocole

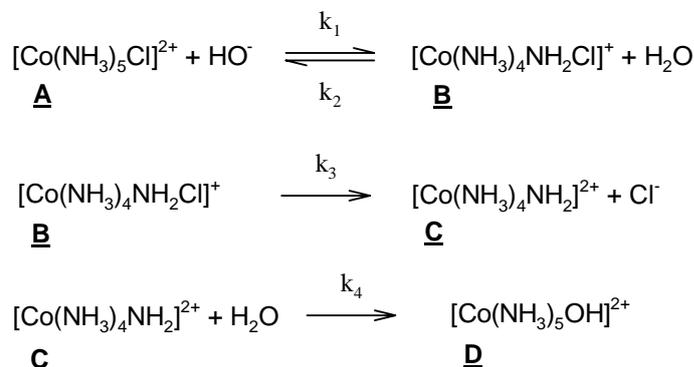
Partie II : Exercice (12 points)

Cf au dos

Tournez la page SVP

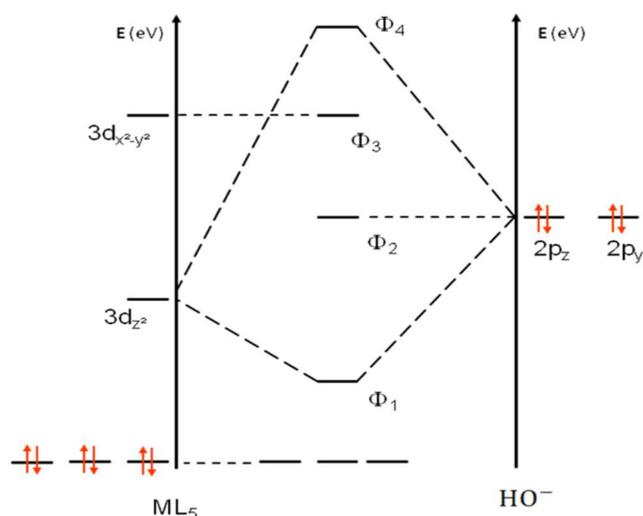
Complexe du cobalt

On étudie la cinétique de la réaction de formation d'un complexe du cobalt, noté **D**, à partir du complexe noté **A**, dans un mélange eau-acétone. Des études ont montré que cette réaction d'échange de ligands peut se décomposer en trois actes élémentaires représentés ci-dessous :



Q1. Ecrire la configuration électronique du cobalt dans son état fondamental. Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans le complexe **A**.

On souhaite représenter le diagramme orbitalaire du complexe **D**, en utilisant la méthode des fragments. Pour simplifier, on n'a représenté que quelques orbitales de chaque fragment : le "bloc d" de $\text{Co(NH}_3\text{)}_5^{3+}$ d'une part noté ML_5 , et les orbitales hautes occupées de HO^- d'autre part. Sa BV étant trop haute en énergie, elle ne sera pas considérée. L'axe de la liaison $\text{L}_5\text{M-OH}$ est l'axe Oz .



- Q2.** Préciser pour les orbitales moléculaires, notées Φ_1 à Φ_4 , s'il s'agit d'orbitales σ ou π , liantes, non-liantes ou anti-liantes en justifiant votre réponse. Ecrire la configuration électronique du complexe **D**. Selon ce diagramme, peut-on dire que le ligand HO^- est σ -donneur ? π -donneur ou π -attracteur ?
- Q3.** Rappeler les conditions d'application de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à une espèce telle qu'un intermédiaire de réaction.
- Q4.** Exprimer la vitesse de formation de **D** en fonction des concentrations des réactifs et des constantes cinétique k_i , $i = 1$ à 4. On pourra appliquer l'AEQS aux espèces **B** et **C**.
- Q5.** En utilisant une approximation à préciser, montrer que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :
- $$v = \frac{k_3 \times k_1 \times [\text{A}] \times [\text{OH}^-]}{k_2 \times [\text{H}_2\text{O}]}$$
- Quelle peut être la signification cinétique de cette approximation ?
- Q6.** En déduire l'expression de l'énergie d'activation en fonction des énergies d'activation E_{ai} des différents actes élémentaires.

Donnée :

Numéro atomique : $Z(\text{Co}) = 27$.

A remettre impérativement à l'examinateur à la fin de l'épreuve