PC* 2022/ 2023
Bellevue

DS de chimie 2 – 14 0ctobre

*▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée .*

*▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . **

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

Première partie : Les terres rares et la classification périodique

Les terres rares constituent un ensemble d'éléments aux propriétés proches : les quinze « lanthanides », de numéro atomique compris entre 57 (lanthane, La) et 71 (lutétium, Lu), ainsi que le scandium *(Z* = 21) et l'yttrium *(Z* = 49), souvent mélangés aux lanthanides dans les minerais, et dont les propriétés sont similaires.

Exception faite du prométhium, radioactif, ces éléments ne sont pas particulièrement rares dans la croûte terrestre : entre 0,5 ppm en masse pour le moins abondant (lutétium) et 70 ppm pour le plus abondant (cérium), à comparer aux 60 ppm du cuivre, 0,075 ppm de l'argent et 0,004 ppm de l'or.

Ils sont répartis de façon assez homogène sur Terre mais les principaux gisements identifiés se situent en Chine, pays qui est de loin le principal producteur de terres rares. Les minerais les plus courants sont la bastnaésite (fluorocarbonate de terres rares) et la monazite (phosphate de terres rares). Les différents éléments y sont présents en mélange et, en raison de la proximité de leurs propriétés, ils sont très difficilement séparables.

Q1. Indiquer la signification de radioactif .

Les lanthanides sont les éléments de numéro atomique compris entre *Z* = 57 (lanthane, La) et *Z* = 71 (Lu). On utilise la notation générique « *Ln* » pour les désigner. Cette partie aborde la façon de les ranger dans le tableau périodique.
Les configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides et des actinides à l'état fondamental sont fournies dans le tableau 1.

Tableau 1 — *Configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides (Z = 57 à 71) et des actinides (Z = 89 à 103) à l'état fondamental*

57 La $(5d)^1(6s)^2$	58 Ce $(4f)^1(5d)^1(6s)^2$	59 Pr $(4f)^3(6s)^2$	60 Nd $(4f)^4(6s)^2$	61 Pm $(4f)^5(6s)^2$
89	90	91	92	93
Ac	Th	Pa	U	Np
$6d^17s^2$	$(6d)^2(7s)^2$	$(5f)^2(6d)^1(7s)^2$	$(5f)^3(6d)^1(7s)^2$	$(5f)^4(6d)^1(7s)^2$

62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy
$(4f)^6(6s)^2$	$(4f)^7(6s)^2$	$(4f)^7(5d)^1(6s)^2$	$(4f)^9(6s)^2$	$(40^{10}(6s)^2$
94	95	96	97	98
Pu	Am	Cm	Bk	Cf
$(5f)^6(7s)^2$	$(5f)^7(7s)^2$	$(5f)^7(6d)^1(7s)^2$	$(5f)^9(7s)^2$	$(5f)^{10}(7s)^2$

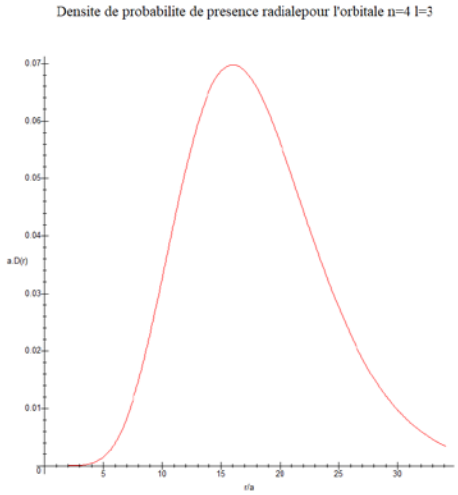
67 Ho $(4f)^{11}(6s)^2$	68 Er $(4f)^{12}(6s)^2$	69 Tm $(4f)^{13}(6s)^2$	70 Yb $(4f)^{14}(6s)^2$	71 Lu $(4f)^{14}\ (5d)^1(6s)^2$
99 Es $(5f)^{11}(7s)^2$	100 Fm $(5f)^{12}(7s)^2$	101 Md $(5f)^{13}(7s)^2$	102 No $(5f)^{14}(7s)^2$	103 Lr $(5f)^{14}(6d)^1(7s)^2$

Q2. Ces configurations électroniques font apparaitre les sous couches 4f et 5f. On considère dans cette question ces mêmes sous couches pour l'atome d'hydrogène .
2a. indiquer l'énergie (en eV) associée à chacune de ces cous couches .
La partie angulaire et radiale d'une orbitale de la sous couche 4f admettent les expressions suivantes :

$$\frac{1}{26880}\frac{r^3\sqrt{35}}{a^{\frac{9}{2}}}e^{\left(-\frac{r}{4a}\right)} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\left[(cos\theta)^3-\frac{3}{2}(1-(cos\theta)^2)(cos\theta)\right]$$

2b.Vérifier que la partie angulaire est normalisée .

2c.Compléter le script python en annexe (à rendre avec la copie) permettant d'obtenir la graphe ci-dessous représentant les variations de la fonction densité radiale de probabilité de présence D en fonction de r .



2d. Déterminer le rayon de cette orbitale .
2e. Préciser pour cette orbitale si l'axe z est axe de symétrie de révolution, si le plan xoy est un plan de symétrie ou d'antisymétrie .

Q3. Identifier l'atome dont la configuration électronique à l'état fondamental constitue la configuration électronique de coeur des lanthanides, en justifiant très brièvement la réponse, et écrire la configuration électronique de cet atome à l'état fondamental.

Q4. Précisez pour l'Europium (Z = 63) le nombre d'électrons de valence non appariés , les nombres quantiques des orbitales permettant de décrire ces électrons .

Q5. Parmi les configurations électroniques à l'état fondamental des lanthanides *(Z* = 57 à 71), indiquer celles qui sont irrégulières au sens de la méthode de Klechkowski, en justifiant brièvement la réponse.

Les cations des lanthanides possèdent des propriétés d'oxydoréduction.
Q6. Rappeler la définition d'un oxydant et d'un réducteur.

Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation + III sont toutes très courantes. Il existe aussi des espèces assez stables du cérium, du praséodyme et du terbium à l'état d'oxydation + IV, et de l'europium et du samarium à l'état d'oxydation +II.

Q7. En justifiant brièvement la réponse à partir de ces seules informations, prévoir si le potentiel standard $E°$ du couple $Ce^{4+}_{(aq)} / Ce^{3+}_{(aq)}$ est probablement supérieur ou inférieur à celui des couples analogues $(Ln_{(aq)} / Ln^{3+}_{(aq)})$ pour les autres éléments des lanthanides. Même question pour $E°$ $(Eu^{3+}_{(aq)} / Eu^{2+}_{(aq)})$ par rapport aux autres $E°$ $(Ln^{3+}_{(aq)} / Ln^{2+}_{(aq)})$.

Q8. En justifiant brièvement la réponse à partir des configurations électroniques, indiquer s'il est possible de prévoir que l'état d'oxydation +III est courant pour l'ensemble des lanthanides.

Q9. Proposer une justification au fait qu'il existe couramment des espèces du cérium à l'état d'oxydation +IV mais pas à l'état +V.

Des projets de tableau périodique à 32 colonnes sont actuellement proposés par des auteurs pour inclure tous ces éléments au coeur du tableau périodique plutôt que de les placer à part. Deux propositions sont notamment à l'étude, elles sont nommées A (figure 1) et B (figure 2).

Proposition A

1 H														2 He
3 Li	4 Be												...	10 Ne
11 Na	12 Mg												...	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc								22 Ti	23 V	...	...	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y								40 Zr	41 Nb	...	...	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	...	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	...	...	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	...	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	...	...	118 Og

Figure 1— *Proposition A de tableau périodique à 32 colonnes*

1 H														2 He
3 Li	4 Be												...	10 Ne
11 Na	12 Mg												...	18 Ar
19 K	20 Ca								21 Sc	22 Ti	23 V	...	...	36 Kr
37 Rb	38 Sr								39 Y	40 Zr	41 Nb	...	...	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	...	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	...	...	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	...	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	...	...	118 Og

Proposition B

Figure 2 — *Proposition B de tableau périodique à 32 colonnes*

Q10. Proposer des arguments favorables et défavorables aux propositions A et B en ne considérant que les configurations électroniques fournies dans le tableau 1

Deuxième partie : l'imidazole en solution aqueuse

L'imidazole peut être utilisé pour la fabrication de solutions tampon, c'est-à-dire de solutions dont le pH varie peu par dilution ou par addition modérée d'un acide ou d'une base.
On trouve sur le site d'AAT Bioquest[1] les instructions suivantes pour obtenir une solution tampon de pH 7,0 :
- préparer 800 mL d'eau distillée dans un récipient approprié ;
- ajouter 3,404 g d'imidazole et 886 mg de HCl ;
- compléter à 1 L avec de l'eau distillée.

Q30. Vérifier que les instructions données permettent d'obtenir une solution de pH souhaité. On ne cherchera pas à prouver que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.
Le cycle imidazole se retrouve dans la structure de l'histidine, un acide aminé, qui possède trois sites ayant des propriétés acido-basiques (entourés sur la **figure 4**).

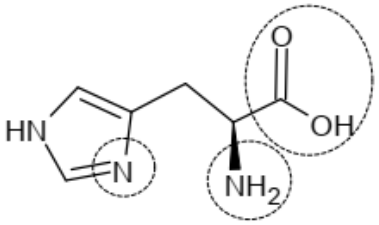


Figure 4 - Mise en évidence des sites acido-basiques de l'histidine

On réalise le titrage de 15 mL d'une solution aqueuse d'histidine à 0,05 mol·L^{-1} et d'acide chlorhydrique à 0,1 mol·L^{-1} par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 2 mol·L^{-1}. On obtient la courbe de titrage présentée sur la **figure 5**.

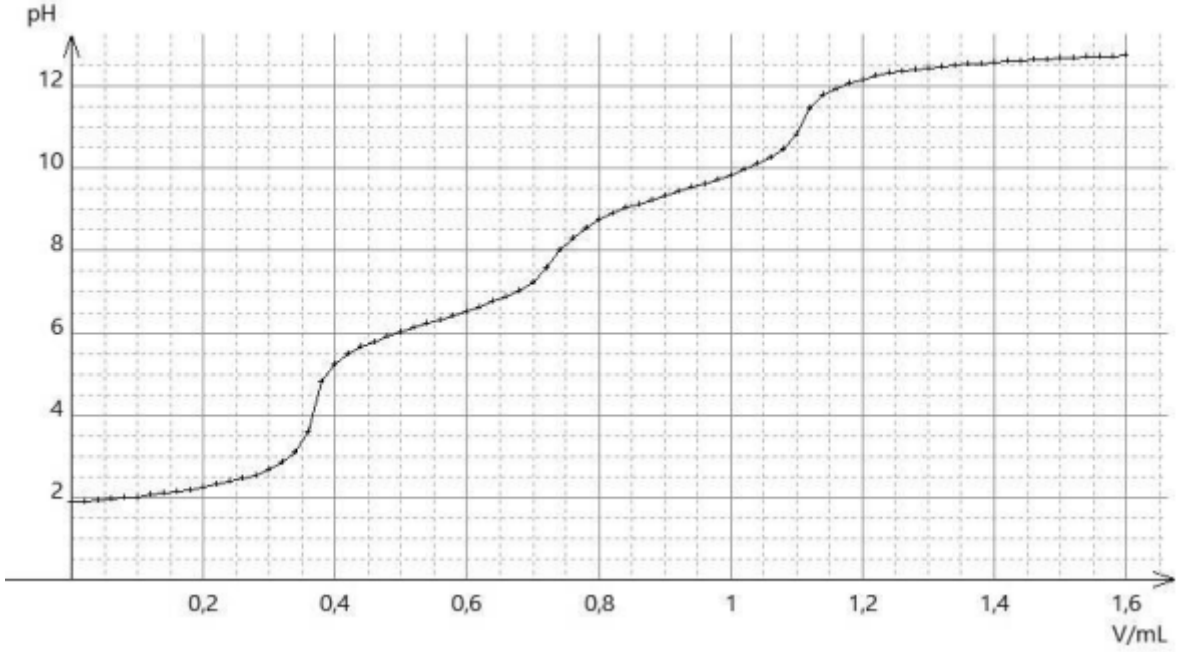


Figure 5 - Courbe pH-métrique[2] obtenue pour le titrage de 15 mL d'une solution aqueuse d'histidine à 0,05 mol·L^{-1} et d'acide chlorhydrique à 0,1 mol·L^{-1} par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 2 mol·L^{-1}

Q31. Expliquer pourquoi on a ajouté de l'acide chlorhydrique à la solution d'histidine avant le titrage.

Q32. Déterminer, grâce à l'établissement d'un bilan de matière, sous quelle forme acido-basique est présente l'histidine dans le système au début du titrage, puis interpréter l'allure de la courbe.

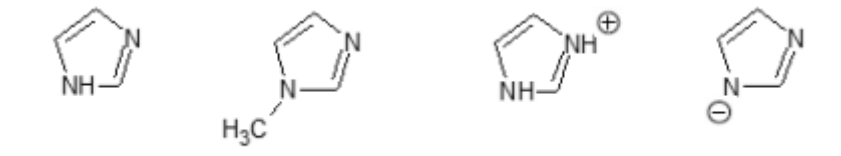
On adoptera la notation suivante pour les espèces acido-basiques intervenant dans ces couples : $HisH_3^{2+}$, $HisH_2^+$, $HisH$ et His^-. On donne le pKa du couple $HisH_3^{2+}/HisH_2^+$ qui vaut 1,8.

Q33. À l'aide de la **figure 5**, proposer une estimation des pKa associés aux deux autres couples acido-basiques de l'histidine à la température de l'expérience en explicitant la démarche.

Q34. En déduire le diagramme de prédominance de l'histidine.

Données relatives au problème 2

Constituants



imidazole — N-méthylimidazole — imidazolium — imidazolate

Conversions : T(K) = θ(°C) + 273,15

Constantes : Constante du gaz parfait : $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Masses molaires en g·mol^{-1} : M(H) = 1,01 ; M(Cl) = 35,45 ; M(imidazole) = 68,08

Constantes d'acidité à 298 K

pKa (ion imidazolium/imidazole) = 7,0 ; pKa (imidazole/ion imidazolate) = 14,5

Températures de changement d'état

Imidazole : $T_{ébullition}$ = 255 - 256 °C

N-méthylimidazole : T_{fusion} = –6 °C ; $T_{ébullition}$ = 198 °C.

Troisième partie : les solutions aqueuses d'acide nitrique

L'acide nitrique HNO_3 est un exemple d'acide fort usuellement utilisé dans les laboratoires .

Synthèse de l'acide nitrique : cf poly ensic
Etude de la reaction de dimérisation , faire tracer calculer DrH° ?
4- Commercialement, l'acide nitrique est disponible sous la forme d'une solution aqueuse S dont les caractéristiques sont les suivantes :

Fraction massique en HNO_3 $w_1 = 0,60$ densité : $d_1 = 1,4$
Température d'ébullition sous P = 1 bar : $t_1 = 118,2$ °C
Mettre les pictogrammes

Proposer en protocole permettant de préparer 1 litre de concentration C =

Distillation + potentiel chimique

Exercice 2

Cette partie concerne l'étude thermodynamique de solutions constituées d'acide nitrique et d'eau.Des mesures effectuées à 20 °C fournissent les pressions partielles d'eau et d'acide nitrique dans la phase gaz en équilibre avec une solution liquide pour des compositions, indiquées en fraction molaire, x; variables

Fraction molaire en HNO_3	0,22	0,30	0,40	0,53	0,72	0,95	1,00
P (H_2O) en mm Hg	7,53	4,93	2,83	1,35	0,46	0,08	0,00
P(HNO_3)en mm Hg	0,49	0,89	3,08	10,49	26,03	44,09	48,00

1. Une solution liquide est dite idéale si pour chaque constituant i de celle-ci, le potentiel chimique s'exprime par la relation $\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln(x_i)$, où $\mu_{i,l}^*$ est le potentiel chimique du corps i liquide pur.
Montrer que pour une solution idéale en équilibre avec sa phase gazeuse, supposée parfaite, la loi de Raoult $P_i = x_i P_i^*$ est vérifiée. P_i est la pression partielle d'un constituant i de la solution et P_i^* est la pression de vapeur saturante de i à la température étudiée.

2. Indiquer la relation existant entre le potentiel chimique $\mu_{i,l}$ et l'activité a_i pour un constituant i d'une solution réelle avec pour référence le corps pur.

3.- En utilisant les données expérimentales du tableau, calculer l'activité de l'acide nitrique, avec pour référence le corps pur, dans les différents mélanges. Calculer dans chaque cas le coefficient d'activité. Commenter ces résultats.

4. Pour une solution diluée idéale, le potentiel chimique du constituant i se met sous la forme $\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^{\infty} + RT \ln(x_i)$, où $\mu_{i,l}^{\infty}$ est le potentiel chimique du corps i infiniment dilué.

4a .-Pour une solution diluée idéale en équilibre avec sa phase gaz, la loi de Henry $P_i =$

$x_i\, k_i$ est vérifiée. Pi est la pression partielle d'un constituant i de la solution et k_i est la constante de Henry de i à la température étudiée. Exprimer k_i en fonction de $\mu_{i,l}^{\infty}$ du potentiel chimique standard du gaz parfait $\mu_{i,g}°$ et de la température.

4b.-Indiquer la relation existant entre le potentiel chimique $\mu_{i,l}$ et l'activité a_i pour un constituant i d'une solution réelle avec pour référence le corps infiniment dilué.

4c.-Calculer l'activité de l'eau référée au corps infiniment dilué, pour les divers mélanges. Il est nécessaire de faire une approximation qui doit être précisée. Commenter ces résultats.

Quatrième partie : *Étude de solutions d'électrons solvatés*

Données numériques :

Produit ionique de l'eau à 25° C $K_e = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,31\ J\ K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Constante de Faraday $F = 96,5 \cdot 10^3\ C\ mol^{-1}$

Enthalpies libre standard de réactions à *25° C*

$H_2O_{(l)} = H_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ $\quad \Delta_r G_1° = 80,0\ kJ.Mol^{-1}$

$H_{(g)} = H_{(aq)}$ $\quad \Delta_r G_2 = 18,8\ kJ\ mol^{-1}$

$H_{2(g)} = 2H_{(aq)} + 2\ e^-_{(libre)}$ $\quad \Delta_r G_3° = 870,9\ kJ.mol^{-1}$

Enthalpie libre standard de dissociation de la liaison H - H à *25 °* $\Delta_{dis}G° = 407,0\ kJ\ mol^{-1}$

Données relatives à l'ammoniac :

Masse molaire $17,0\ g\ mol^{-1}$

Température de fusion et d'ébullition à une pression $P^0 = 1$ bar :

$T_{fus} = 196K$ $\quad T_{eb} = 240K$

Enthalpie standard de fusion de l'ammoniac à 196 K $\Delta_{fus}H° = 6,2\ kJ\ mol^{-1}$

Enthalpie standard d'ébullition de l'ammoniac à *240* K $\Delta_{vap}H° = 23,3\ kJ\ mol^{-1}$

Données relatives au sodium :

Masse molaire $23,0\ g\ mol^{-1}$

Température de fusion à une pression P° = 1 bar $T_{fus} = 370\ K$

Enthalpie standard de fusion du sodium à 370 K $\Delta_{fus}H° = 2,6\ kJ\ mol^{-1}$

Parmi les différentes méthodes de réduction en chimie, l'une consiste à utiliser des électrons « en solution », dans des conditions de stabilité adéquates. Lorsqu'un électron est dissous dans un solvant liquide, on parle alors d'électron solvaté.

I.A - Certains traitements physico-chimiques (photolyse, radiolyse, ...) sur une solution aqueuse permettent de produire un électron solvaté par des molécules d'eau. On note cet ion : $e^-_{(aq)}$. On se propose d'étudier dans cette section les propriétés d'un tel ion.

I.A.1) *Étude de la disparition de $e^-_{(aq)}$* On considère l'équilibre (1) :

$$H_2O_{(l)} + e^-_{(aq)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

k_1 et k_2 désignent respectivement les constantes de vitesse des réactions directe et inverse. On suppose la température constante et égale à *25 ° C* .

a) On mesure la concentration [$e^-_{(aq)}$] au moment de l'irradiation par spectrophotométrie à 690 nm (longueur d'onde à laquelle on admettra que seul $e^-_{(aq)}$ absorbe notablement). Le chemin optique comprend 16 passages dans une cellule de 4 cm d'épaisseur et le coefficient d'extinction molaire vaut $\varepsilon = 1,50 .10^4$ mol^{-1} L cm^{-1} . On obtient une absorbance $A = 7,00 .10^{-3}$. Déterminer [$e^-_{(aq)}$].

b) Après une irradiation dans un milieu de pH = 8, 3 , on mesure, par la méthode précédente, l'absorbance en fonction du temps :

t(μs)	0	400	700	*800*
10^3.A	6, 70	4, *03*	*2*, 64	*2, 30*

On admettra que, dans ces conditions, la réaction inverse (de constante k_2) peut être négligée.

i)Vérifier graphiquement que ces mesures sont compatibles avec une réaction directe (disparition de l'électron) d'ordre apparent égal à 1 . Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} et du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
ii) Si l'on opère à un *pH* plus faible, $t_{1/2}$ diminue nettement. Quelle réaction peut intervenir ?

c) On a pu déterminer par ailleurs que la réaction inverse est d'ordre partiel 1 par rapport *à* $H_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ et que la constante k_2 vaut $k_2 = 1,80.10^7$ mol L s^{-1} . On assimile activité et concentration.
i)Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$ pour l'équilibre (1).
ii) Quel est l'acide conjugué de $e^-_{(aq)}$*?* Calculer son pK_a

I.A.2) *Étude thermodynamique de l'hydratation*
On définit l'enthalpie libre standard d'hydratation de l'électron, notée $\Delta_{hyd}G^o(e^-)$, comme celle de la réaction $e^-_{(libre)} = e^-_{(aq)}$.
a) À l'aide des données de l'énoncé, déterminer $\Delta_{hyd}G^o(e^-)$
b)À l'aide des données de l'énoncé, déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$H^+_{(aq)} + e^-_{(aq)} = \frac{1}{2} H_{2(g)} \qquad (2)$$

I.B - La limite principale à l'utilisation de $e^-_{(aq)}$ vient de sa courte durée de vie dans l'eau. Le modèle de l'électron solvaté permet d'expliquer le comportement de certains métaux, comme les métaux alcalins, dans d'autres solvants comme l'ammoniac liquide. Par exemple, la dissolution du sodium métal dans l'ammoniac liquide génère une solution d'électrons solvatés beaucoup plus stables que dans l'eau, donc plus pratique à utiliser. On étudie dans cette section quelques propriétés de l'ammoniac liquide et d'un mélange sodium-ammoniac.

I.B.1) On pose par convention, dans ce problème, que le potentiel chimique standard de l'ammoniac solide $\mu_{sol}°$ est nul, et ce quelque soit la température. On fait par ailleurs l'approximation que les enthalpies et entropies standard de réaction sont indépendantes de

la température, en dehors des changements d'état. Enfin, on suppose que l'influence de la pression sur le potentiel chimique des constituants en phase condensée est négligeable.

a)

i)Calculer l'entropie standard de fusion de l'ammoniac.

ii)Exprimer $\mu_{liq}°(T)$, potentiel chimique standard de l'ammoniac liquide, sous la forme $a + bT$ (*a* et *b* étant des coefficients numériques à déterminer).

b)

i)Calculer l'entropie standard d'ébullition de l'ammoniac.

ii)Exprimer $\mu_{vap}°(T)$, potentiel chimique standard de l'ammoniac gazeux, sous la forme $c + dT$ (*c* et *d* étant des coefficients numériques à déterminer).

c) Exprimer $\mu_{vap}(T,P)$, potentiel chimique de l'ammoniac gazeux, considéré comme un gaz parfait, P étant sa pression.

d) Tracer sur un même graphique les courbes $\mu_{sol}°$ (T) , $\mu_{liq}°$ (T) et μ_{vap} (T, P) pour P = 1 bar ; on fera varier T de 100 à 400 K et μ de -15 à +2 kJ mol .

Échelle : 1 cm pour 20 K en abscisse et 1 cm pour 2 kJ. mol^{-1} en ordonnée.

e) Qu'appelle-t-on point triple de l'ammoniac ? Déterminer les coordonnées (température et pression) de ce point triple.

I.B.2) Comportement et stabilité des mélanges liquides sodium-ammoniac

Les mélanges liquides sodium-ammoniac seront considérés comme idéaux.

a) Exprimer $\mu_{liq}(T,$ composition) , potentiel chimique de l'ammoniac ayant dissous du sodium, en fonction de paramètres que l'on définira.

b)

i)Calculer, sous 1 bar, la température d'ébullition commençante d'un mélange contenant 10 moles de sodium et 90 moles d'ammoniac.

ii)Calculer, sous 1 bar, la température de cristallisation commençante d'un mélange contenant 10 moles de sodium et 90 moles d'ammoniac.

c)

i)Établir l'expression de la fraction molaire x_2 du sodium dans le mélange liquide sodium-ammoniac en équilibre avec le sodium solide, en fonction de T , de la température de fusion et de l'enthalpie standard de fusion du sodium.

ii)Application numérique : calculer la fraction massique du sodium dans le mélange liquide sodium-ammoniac, en équilibre avec le sodium solide, à $T = 298$ K.

iii)Déterminer, en utilisant l'expression obtenue au i), l'expression du potentiel chimique de l'ammoniac dans le mélange liquide sodium-ammoniac saturé en sodium, noté μ'_{liq}.

iv)Tracer, sur le même graphique que celui de la question d, la courbe μ'_{liq} (T) (appelée courbe de saturation du sodium dans le mélange liquide sodium-ammoniac).

v)Que représente le point d'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses (μ = 0) ? Indiquer (en le hachurant par exemple) où se situe, dans le diagramme (μ, T) , le domaine de stabilité du mélange liquide homogène sodium-ammoniac

Les organismes vivants sont essentiellement composés de matière organique optiquement active. La chiralité des constituants gouverne aussi bien la conformation des molécules biologiques telles que les acides nucléiques , les protéines … que la réponse des organismes (action immunitaire , sens du goût , de l'odorat , …). L'action thérapeutique d'un médicament est par conséquent très souvent associée autant à sa stéréochimie qu'à sa fonctionnalité. L'obtention de molécules optiquement actives constitue donc un des enjeux majeurs de la chimie organique moderne. Les stratégies mises en jeu sont extrêmement nombreuses. Les plus anciennes reposent sur le phénomène de cristallisation. Ce problème se propose d'illustrer en quoi la cristallisation constitue une méthode de purification de mélanges de stéréoisomères.

1 Séparations de stéréosiomères

1.1- A quelle condition peut-on dire de deux composés chimiques qu'ils sont stéréoisomères ? Donner quelques exemples.
1.2- Combien existe-t-il de stéréoisomères du pent-2-èn-1-ol ? Les dessiner puis préciser les relations stéréochimiques existant entre eux.
1.3- Qu'appelle-t-on mélange racémique ?
1.4- On fait réagir une mole de bromure de phénylmagnésium sur une mole de propanone, puis on hydrolyse le mélange obtenu. Que est le produit de la réaction dont on écrira le mécanisme ?
1.5- On fait réagir une mole de bromure de phénylmagnésium sur une mole de butanone , puis on hydrolyse le mélange obtenu. Quelles molécules seront-elles produites ? En quelles proportions ?Peut-on envisager de les séparer ?
1.6- On fait réagir enfin une mole de bromure de phényl magnésium sur une mole de 2-méthylcyclohexanone de configuration R. Quelles molécules seront-elles obtenues ? Peut-on à priori prévoir en quelles proportions ? Peut-on envisager de séparer les molécules ainsi synthétisées. Si oui , proposer une ou plusieurs méthodes.

2 Diagrammes ternaires de mélanges d'énantiomères

Cette partie du problème se propose d'examiner les propriétés de solubilité dans un solvant noté S de mélanges d'énantiomères qui seront désormais notés D et L. Ces propriétés permettent à la fois de mesurer la pureté de mélanges d'énantiomères ainsi que de réaliser des séparations d'énatiomères.

2.1- Expression de la solubilité idéale

On considère un système biphasique solide –liquide à n composants. La phase solide (respectivement liquide) est dénotée s(respectivement l). On recherche dans cette question l'équation de la courbe de coexistence des deux phases solide et liquide à pression constante.
2.1-a Ecrire la condition d'équilibre sur les potentiels chimiques du constituant i entre les deux phases s et l à la température T. On notera μ^*_j (i, T, P) le potentiel chimique du constituant i pur dans la phase j (j=s ou l) ; $x_j(i)$ la fraction molaire du constituant i dans la phase j et $g_j(i)$ le coefficient d'activité du constituant i dans la phase j (état de référence : corps pur)

En déduire l'expression de $\frac{1}{RT}[\ \mu^*_s\ (i, T, P) - \mu^*_l\ (i, T, P)\ ]$

2.1-b Que devient cette expression lorsque le système se comporte de façon parfaite et que la phase solide est constituée de i pur ?
2.1-c Soit T* (i) la température de fusion du constituant i pur à la pression P considérée , montrer que l'on a alors :

$$\int_{T^*(i)}^{T} \frac{\Delta_{fus} H^*(i,T,P)}{RT^2} dT = \ln x_l(i)$$

où $\Delta_{fus}H^*$ (i , T, P) désigne l 'enthalpie molaire de fusion du constituant i pur à la température T et à la pression P

2.1-d On désigne par $C_{p,l}$ (i) et $C_{p,s}$(i) les capacités calorifiques molaires à pression constante du constituant i dans les phases liquide (l) et solide (s). En supposant que ces capacités calorifiques sont indépendantes de la température dans l'intervalle de température considéré , déterminer l'expression de ln x_l(i) en fonction de la température.

2.1-e En supposant enfin que $C_{p,l}$ (i) = $C_{p,s}$ (i) , retrouver l'équation de Schröder-Van Laar :

$$\ln x_l(i) = \frac{\Delta_{fus} H^*(i, T^*(i), P)}{RTT^*(i)} \left(T - T^*(i)\right)$$

En déduire que dans l'hypothèse où la solution peut être considérée comme parfaite , la solubilité à température et pression constante du constituant i ne dépend pas de la nature du solvant.

2.2- Introduction aux diagrammes triangulaires

Les diagrammes triangulaires sont bien adaptés à la représentation des concentrations relatives dans un système à trois constituants. Dans ce diagramme en forme de triangle équilatéral , les coordonnées d'un mélange donné par le point P sont définies par les lignes Pa , Pb et Pc obtenues par tracé des parallèles aux côtés.

La proportion de A et donnée par la longueur du segment Ca , celle de B par la longueur du segment Ab et celle de C par Bc. Ainsi P correspond à un mélange de 30% de A , 20 % de B et 50 % de C exprimé en fractions molaires (figure 1)

Le théorème des moments s'applique dans les diagrammes triangulaires comme dans les diagrammes binaires (figure 2) :

- ainsi le mélange mole à mole des mélanges représentés par les points P et Q est représenté par le point R. D'un manière générale , si p et q désignent les nombres de moles de P et Q, le point représentatif du mélange est donné par RP / QR = q / p
- inversement , un mélange de composition donnée peut être décomposé en deux mélanges dont les compositions et nombres de moles respectifs sont données par le diagramme.

Ainsi le mélange U (20% de A ; 70 % de B et 30 % de C) peut être constitué de 2 moles de B pur pour une mole de mélange V (60% de A ; 10 % de B et 30% de C)

2.2-a Tracer sur la figure 3 l'ensemble des mélanges contenant 40 % de A.

2.2-b Tracer sur la figure 4 l'ensemble des mélanges issus de la dilution dans A d'un mélange contenant initialement 20 % de B et 80 % de C.

Selon la similarité structurale des deux énantiomères D et L , les mélanges liquides D-L présentent trois comportement possibles lors de la solidification.

- Si D et l se ressemblent beaucoup (molécules chirales quasi-sphériques par exemple) , on peut observer la formation de solutions solides. L'état solide est monophasé.
- L'état solide est constitué de cristaux de D et de cristaux de L purs , on dit que le couple D / L est un conglomérat.
- Les énantiomères forment à l'état solide un composé défini (DL) par la suite noté R dont la maille cristalline contient à la foi l'énantiomère D et l'énantiomère L en quantités égales . L 'état solide est constitué de cristaux d'un des deux énantiomères pur et de cristaux du composé défini R. On dit que le couple D/L est un racémate vrai.

2.3 Construction des diagrammes de solubilité théoriques de conglomérats

On considère dans cette question que tous les constituants se comportent de façon idéale. Les solutions sont considérées comme parfaites et chaque phase solide est constituée d 'un seul énantiomère D ou L (définition du conglomérat)

On se propose dans cette question de construire les diagrammes de phases isothermes et isobares fournissant à pression et température données la nature et les proportions des phases présentes dans le diagramme triangulaire solvant-énantiomère D – énantiomère L : (S-D-L).

2.3a- Calculer la variance pour un système contenant des cristaux de D pur en équilibre avec une phase liquide contenant S , D et L. En déduire que dans le diagramme triangulaire le lieu géométrique des points représentatifs du système décrit est une portion de courbe , désignée par la suite courbe de solubilité.

2.3-b En utilisant la question 2.1-e , justifier que la portion de courbe de solubilité est un segment de droite passant par le point A ; l'abscisse de A, exprimée en fraction molaire fournit la solubilité de l'énantiomère D dans le solvant S (figure 5a)

2.3-c Montrer finalement qu'à température et pression constante , a courbe AEA' de la figure 5a représente la courbe de coexistence des solides D ou L et du liquide dans le diagramme triangulaire.

2.3-d Quelles sont les phases en présence pour le système décrit par le point E . Comment s'appellent le point analogue au point E sur un diagramme binaire ?

2 .3-e Une mole de conglomérat contient par définition une demi-mole de chacun des énantiomères D et L. Monter que la solubilité du mélange racémique est égale au double de la solubilité de chaque énantiomère.

2.3-f Calculer la variance pour un système ne contenant qu'une phase liquide composée de S , D , L.
. En déduire que dans le diagramme triangulaire le lieu géométrique des points représentatifs du système décrit est une surface et que cette surface est délimitée par le losange SAEA' (figure 5)

2.3-g en utilisant le théorème des moments , justifier que le domaine de coexistence liquide-solide D – solide L est limité par le triangle (D,E,L). On montrera au préalable qu'à température et pression fixées , la composition de la solution saturée en équilibre avec les deux solides D et L est représentée par le point E représenté sur la figure 5a

2.3–h Compléter alors le diagramme de la figure 5a en faisant apparaître les espèces et les phases présentes dans les différents domaines.

2.3- i En utilisant le théorème des moments , justifier que l'ensemble des compositions représentatives de l'équilibre entre la solution saturée représentée par le point X et l'énantiomère solide D est le segment de droite DX.

2.3- j En utilisant le théorème des moments , justifier que l'ensemble des compositions représentatives de l'équilibre entre la solution eutectique représentée par le point E et le mélange d'énantiomères solides D et L représenté par le point Z est le segment de droite EZ.

Applications du diagramme.

2.4- Décrire l'évolution du système lorsqu'on dissout progressivement un mélange de D et de L représenté par le point M (figure 5a)

2.5 Détermination des puretés optiques par étude de solubilisation

2.5-a On définit la pureté énantiomérique en D (que l'on note p) dans un mélange D-L par
$P = 2\,x_D - 1$ avec $x_D = n_D / (n_D + n_L)$
Justifier cette dénomination.

2.5-b Proposer une méthode de mesure de la pureté énantiomérique d'un mélange d'énantiomères.

2.5-b Les mesures de solubilité permettent de déterminer la pureté énantiomérique d'un mélange d'énantiomères. Il s'agit pour cela d'étudier l'évolution de la concentration du mélange $C = [D] + [L]$ en fonction de la quantité totale Q de mélange solide ajouté dans un litre de solution (Q exprimée en mol L^{-1}) .
La figure 7breprésente la courbe obtenue lors de la dissolution progressive du mélange représenté par le point M de la figure 7a.
A quels points du diagramme triangulaire correspondent les point F , G et H ? Justifier les ruptures de pente observées.

Quelle est la pente du segment FG ?
Montrer que la pente du segment GH est égale à (1-p) / 2 où p désigne la pureté énantiomérique à mesurer