

Capacités expérimentales

CE 1 : CCM : principe et exemples d'utilisation

CE2 : Chauffage à reflux : montage et intérêt

CE3 : Méthodes permettant de contrôler la pureté d'un composé organique

CE4 : Indicateurs colorés pour le titrage d'un acide ou d'une base : exemples et critères de choix

Questions en vrac :

Q1 . Expression du potentiel chimique dans les cas inscrits au programme .

Q2 . On considère en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 de constante K° à température donnée T :

$$2 \text{FeCl}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(g)} \quad K^\circ(T)$$

On a mesuré à deux températures $T_1 = 700 \text{ K}$ et $T_2 = 800 \text{ K}$ et sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, la densité du mélange gazeux à l'équilibre ; on obtient respectivement $d_1 = 10,5$ et $d_2 = 9,6$.

On rappelle que la densité d'un mélange gazeux est donnée par la formule $d = \frac{M}{29}$ où M est la masse molaire

du mélange gazeux en g.mol^{-1} , 29 étant approximativement la masse molaire de l'air en g.mol^{-1} .

$M(\text{FeCl}_3) = 162,5 \text{ g.mol}^{-1}$

La réaction est –elle endothermique ou exothermique ?

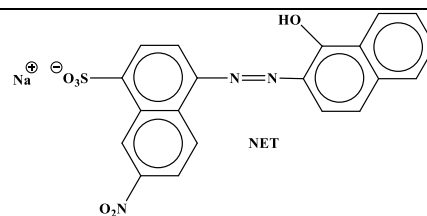
Q3. Le titre hydrotimétrique ($^\circ\text{TH}$) ou dureté d'une eau est définie comme la concentration en ions alcalino-terreux dans cette eau (essentiellement Ca^{2+} et Mg^{2+}). Plus précisément en France on utilise le degré français $^\circ\text{f}$ défini par : $1^\circ\text{f} = 10^{-4} \text{ mol/L}$, soit 4 milligrammes de calcium ou 2,4 milligrammes de magnésium par litre d'eau.

Pour une eau de bonne qualité, on préconise une dureté entre 8 et 15°f . L'eau sera alors douce. Entre 15 et 30°f , on considère l'eau comme une eau moyennement dure. Au-dessus de 30°f , c'est une eau très dure.

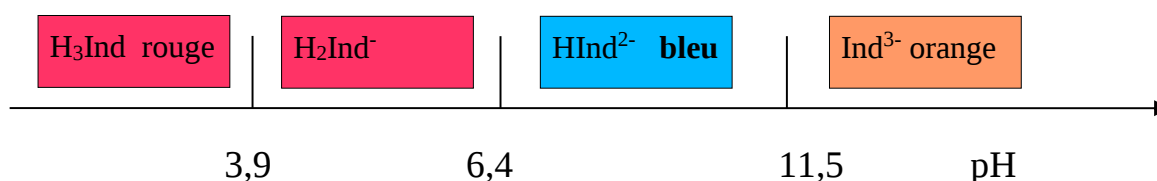
L'inconvénient d'une eau très dure est la formation de calcaire qui entartre les équipements domestiques et participe à la corrosion des canalisations.

Principe et protocole du titrage :

Le dosage des ions Mg^{2+} par la solution d'EDTA est réalisé en milieu tamponné $\text{pH} = 10,3$ et en présence d'un indicateur coloré : le noir ériochrome (NET) que l'on notera Ind.



Le NET présente des propriétés acido basiques et le diagramme de prédominance des espèces est le suivant :



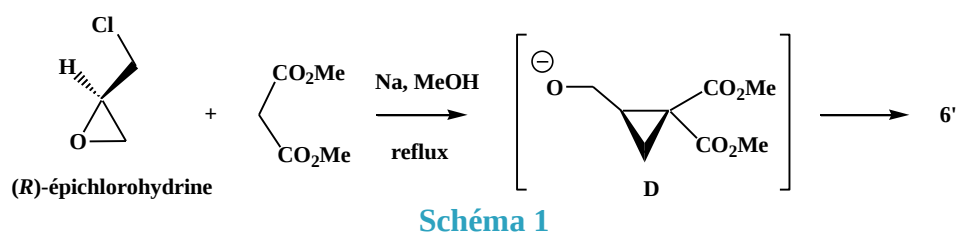
Le NET donne avec les ions Mg^{2+} un complexe MgInd^- de couleur rose caractérisé par $\beta' = 10^{7,1}$

Le complexe MgY^{2-} est incolore et caractérisé par $\beta = 10^{8,6}$

Le protocole expérimental préconisé est le suivant : A un volume V_0 d'eau à doser , on ajoute un volume V_0 de solution tampon pH = 10,3 et une **pointe de spatule** de NET . Bien homogénéiser . Ajouter sous agitation la solution titrante (2Na^+ , H_2Y^{2-}) jusqu'à observer une coloration **bleue** (*pas violette ...*) .

Analyser le protocole , prévoir l'évolution de la coloration de la solution ; écrire l'équation bilan de la réaction support du titrage des Mg^{2+} , exprimer et évaluer sa constante d'équilibre .

Q4 . La (*R*)-épichlorohydrine est transformée en cyclopropylactone **6'**. Le sodium est ajouté au méthanol absolu sous azote, refroidi à 0 °C. Le malonate de diméthyle est ajouté à température ambiante puis la (*R*)-épichlorohydrine est additionnée goutte à goutte en agitant vigoureusement. Le mélange obtenu est chauffé au reflux. La suspension après refroidissement est filtrée. L'énantiomère **6'** est obtenu après extraction à l'éther et purification par chromatographie (schéma 5).



Qu'appelle-t-on méthanol absolu ? Ecrire l'équation-bilan de l'action du sodium sur le méthanol absolu. Quels sont les trois sites d'attaque nucléophile de l'épichlorohydrine ? Proposer un mécanisme pour la formation de l'intermédiaire **D**. Représenter la formule spatiale de **6'**. Ecrire le mécanisme de sa formation à partir de **D**.

Q5. L'iodolactone **13**, en solution dans l'acétonitrile CH_3CN , est traitée à 50 °C par du monoxyde de carbone (8 bar), de l'amine propargylique, en présence du complexe de palladium $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, noté PdCl_2L_2 avec $\text{L} = \text{PPh}_3$. On réalise ainsi une réaction d'aminocarbonylation mise au point par R.F. Heck, prix Nobel de Chimie en 2010.

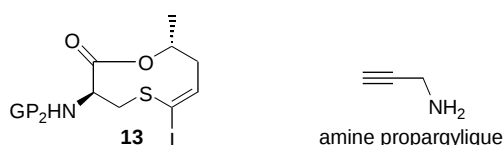


Figure 11 – Représentations de l'iodolactone **13** et de l'amine propargylique

Le cycle catalytique proposé pour cette transformation est présenté **figure 12** dans laquelle l'iodolactone **13** est notée $\text{R}'\text{-I}$ et l'amine propargylique R_1NH_2 .

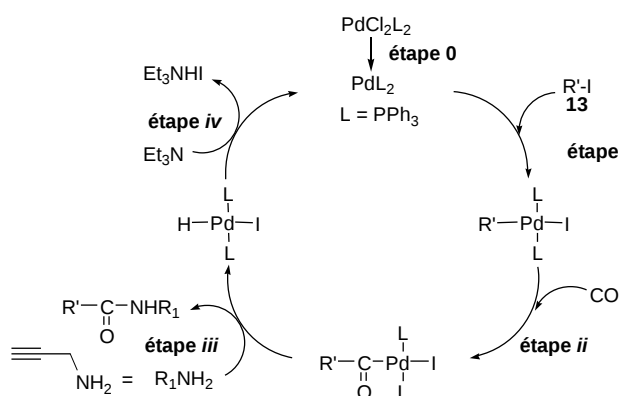


Figure 12 – Cycle catalytique proposé pour la réaction d'aminocarbonylation

1. Écrire l'équation de la réaction d'aminocarbonylation réalisée à partir de l'iodolactone. Préciser la nature de la catalyse.
2. Identifier le précurseur et le catalyseur de cette transformation. Déterminer la variation du degré d'oxydation du palladium au cours de l'**étape 0** du cycle catalytique et indiquer la nature des **étapes i, ii et iv**.
3. Représenter la formule topologique du fragment Nord-Est obtenu à partir de **13**.

Exercices

E1. Le glucose est stocké dans le foie sous forme de glycogène. L'activité musculaire ayant fortement puisé dans les réserves de glycogène, il est conseillé de manger des fruits secs pour restituer rapidement des glucides à l'organisme. La collation contient quatre abricots secs de même masse. On souhaite déterminer par calorimétrie l'apport énergétique de cet aliment.

Mode opératoire : On place dans un calorimètre parfaitement adiabatique une masse d'eau, $m_1 = 500$ g à la température $\theta_i = 20$ °C. Un abricot sec, de masse $m = 10$ g est suspendu au bout d'une tige métallique, enflammé, puis placé rapidement dans le calorimètre (de valeur en eau égale à μ).

Après combustion complète, la température de l'eau atteint la valeur $\theta_f = 70$ °C.

1. Donner l'expression littérale de la quantité de chaleur reçue par l'eau et le calorimètre, Q_1 , en fonction de μ , C_{eau} , m_1 , θ_i et θ_f .
2. Que signifie le mot « adiabatique » ?
3. En déduire l'expression littérale de la quantité de chaleur libérée par la combustion d'un abricot sec, Q_2 , en fonction de Q_1 .
4. Calculer l'apport énergétique en kJ des quatre abricots secs de la collation.

Données : Capacité thermique du calorimètre ou valeur en eau : $\mu = 150$ J.°C⁻¹

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $C_{\text{eau}} = 4,18$ J.g⁻¹.°C⁻¹

E2. L'objectif de cet exercice est d'interpréter l'expérience décrite ci-dessous :

Description de l'expérience

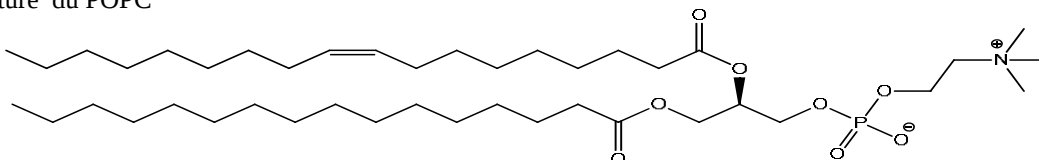
Étape 1 : Synthèse de vésicules contenant une solution de NaCl et un fluorophore.

Des vésicules contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire 0,7 mol.L⁻¹ et un fluorophore (molécule capable de fluorescer) sont synthétisées à partir du 1-palmitoyl-2-oléoyl-sn-glycéro-3-phosphocholine (POPC) dont la structure est donnée dans le **document 7**. **Cette molécule amphiphile est capable de former une membrane pouvant modéliser la paroi cellulaire en s'autoassemblant.**

Étape 2 :

Les vésicules synthétisées dans l'étape 1 sont isolées puis placées dans différents tubes à essai contenant des solutions aqueuses de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires : 0,7 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹, 0,3 mol.L⁻¹, 0,1 mol.L⁻¹, 0,0 mol.L⁻¹. Lorsque les tubes à essai sont éclairés par une lampe UV, certains émettent une lumière verte issue d'un phénomène de fluorescence alors que d'autres restent noirs. Tant que la vésicule reste formée et que le fluorophore est piégé à l'intérieur, la fluorescence n'est pas observée. En revanche, si la vésicule se casse, le fluorophore peut se répandre dans l'ensemble de la solution contenue dans le tube à essai et la fluorescence est observée.

Document 7 : Structure du POPC



1. Indiquer la configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule POPC .

2. La molécule de POPC présente deux zones ayant des interactions différentes avec l'eau. Sur le document réponse, identifier chacune d'entre elles en précisant son affinité avec l'eau et en justifiant brièvement. Une telle molécule est dite amphiphile. Proposer une schématisation usuelle et légendée d'une molécule amphiphile.

Proposer une schématisation des vésicules formées en faisant apparaître :

- le milieu intra et le milieu extra-vésiculaire,
- les molécules de POPC formant la membrane via leur représentation schématique. Expliquer à l'aide des interactions intermoléculaires la phrase en gras dans le **document 6**.

On cherche à présent à modéliser le phénomène observé lorsque les vésicules sont mises dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. La membrane de la vésicule est semi-perméable. Des échanges de solvant sont possibles entre les milieux intra et extra-vésiculaires, contrairement au soluté pour lequel la membrane est imperméable.

3. Écrire la relation entre les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane lorsque l'équilibre est atteint.

4. Exprimer la fraction molaire de l'eau x_s en fonction de la fraction molaire des ions sodium x_{Na^+} et chlorure x_{Cl^-} . On négligera la fraction molaire en fluorophore dans le milieu intra-vésiculaire.

5. En supposant que le volume molaire de l'eau est peu sensible à la pression, montrer que la pression osmotique $\pi = P_{intra} - P_{extra}$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$\pi = P_{intra} - P_{extra} = \frac{RT}{v_m} (2x_{Cl^-}^{intra} - 2x_{Cl^-}^{extra})$$

avec P_{intra} la pression dans le milieu intra-vésiculaire, P_{extra} la pression dans le milieu extravésiculaire, et

$x_{Cl^-}^{intra}$ (respectivement $x_{Cl^-}^{extra}$) la fraction molaire en ions chlorure dans le milieu intra-vésiculaire

(respectivement extra-vésiculaire).

6. En déduire que $\pi = 2RT(C_{intra} - C_{extra})$ avec C_{intra} la concentration intra-vésiculaire en chlorure de sodium et C_{extra} la concentration extra-vésiculaire en chlorure de sodium.

7. En présence d'une lampe UV, l'un des tubes à essai reste noir alors que les autres présentent une lumière verte plus ou moins intense.

Identifier le tube restant noir.

Classer les tubes à essai par intensité croissante de la lumière verte émise en proposant une explication.

E3 : OM des complexes des métaux de transition

Synthèse et caractérisation de matériaux poreux

On se propose d'étudier la synthèse d'un matériau forme par réaction en solution dans l'eau de l'acide téréphthalique (Figure 13) et d'un cation métallique M trivalent (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}).

Le processus fondamental associé à la synthèse de ce matériau est la coordination d'un acide carboxylique du ligand sur le cation métallique.

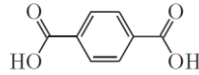


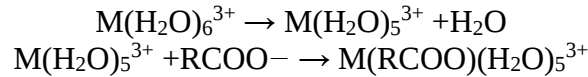
FIGURE 13 – Acide téréphthalique

1. La solubilité de l'acide terephthalique permet-elle la synthèse du matériau à température ambiante ? Proposer une méthode pour augmenter cette solubilité.

2.. Afin de synthétiser le solide à base de Fe^{3+} , la présence conjointe en solution d'ions Fe^{3+} ainsi que d'acide téréphthalique partiellement déprotoné est nécessaire. Expliquer dans quelle gamme de pH il est judicieux de se placer pour effectuer cette synthèse.

3. Donner la configuration électronique des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} à l'état fondamental.

En solution aqueuse acide, les cations métalliques présentant une couche d partiellement occupée sont présents sous la forme de complexes octaédriques $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. La coordination d'un anion carboxylate sur le cation métallique se fait selon le mécanisme dissociatif suivant :



dont la première étape est cinétiquement déterminante.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est représenté dans la Figure 14.

4. Effectuer le peuplement des orbitales dans le cas de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

5. Dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, les orbitales 7, 8, 9, 10, 11 possèdent chacune un électron. Indiquer quel autre peuplement de ces orbitales serait envisageable. Proposer un argument énergétique expliquant que ce dernier est moins stable.

6. Sachant que les orbitales 10 et 11 sont antiliantes, interpréter les différences de constantes de vitesse expérimentales données dans le tableau 1.

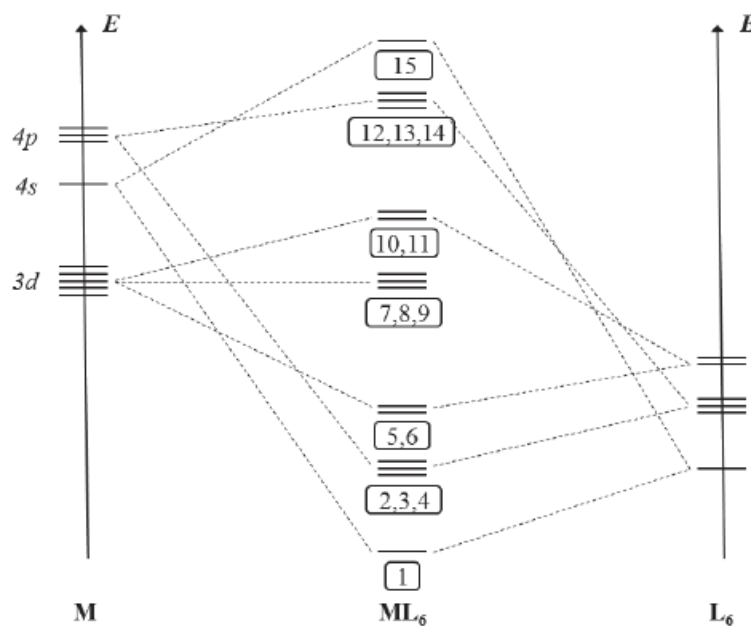


Figure 14 – Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ou le ligand H_2O est noté L.

Complexe	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
----------	-----------------------------

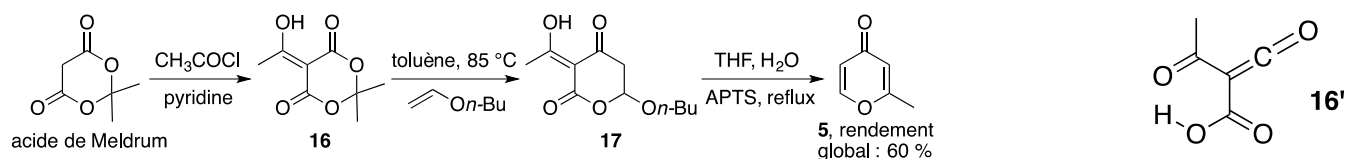
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$1,6 \times 10^2$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$2,4 \times 10^{-6}$

Tableau 1 – Constantes de vitesse de dissociation des complexes a 293 K

Annexe

- Numéros atomiques : $Z(\text{B}) = 5$, $Z(\text{C}) = 6$, $Z(\text{N}) = 7$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{Al}) = 13$, $Z(\text{Cr}) = 24$, $Z(\text{Fe}) = 26$
- solubilité dans l'eau de l'acide téréphtalique à 20°C : $0,019 \text{ gL}^{-1}$
- acidités de l'acide téréphtalique : $\text{pKa}_1 = 3,54$; $\text{pKa}_2 = 4,46$

E5. La pyrone de départ **5** n'est pas un composé naturel ; elle peut être préparée de manière fort astucieuse à partir de l'acide de Meldrum, obtenu facilement par chauffage d'un mélange de propanone, d'acide malonique ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) et d'anhydride éthanoïque en milieu acide. Le schéma réactionnel utilisé pour préparer le composé **5** est le suivant :



Le composé **16** obtenu aisément par acylation de l'acide de Meldrum est transformé en composé **17** par une réaction qui se produit en deux étapes à 85°C . Il se forme intermédiairement le composé **16'** représenté ci-contre qui est converti in situ en la molécule **17** ($n\text{-Bu}$ correspond à $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$).

1. Donner le nom de la réaction qui s'apparente à la cyclisation qui a lieu lors du chauffage de l'intermédiaire **16'** avec le butoxyéthène pour former la molécule **17**. Ecrire les étapes permettant de retrouver la structure de **17** en partant de ce même intermédiaire **16'**.

2. Proposer un mécanisme acido-catalysé plausible en plusieurs étapes expliquant la transformation du composé **17** en la pyrone recherchée **5**. On indique qu'il se forme également du $n\text{-BuOH}$ et un produit gazeux que l'on précisera.

Le spectre RMN proton de la pyrone **5** enregistré à 250 MHz dans le chloroforme deutéré montre les déplacements chimiques (δ en ppm) et les couplages (en Hz) suivants :
 2,27 (3 H, $J = 1,75$) ; 6,15 (1 H, $J = 1,75$) ; 6,27 (1 H, $J = 6$) ; 7,68 (1 H, $J = 6$), tous les pics apparaissant sous forme de doublets.

E7 . La chalcoppyrite est un minéral mixte de cuivre et de fer qui constitue une des principales sources de la production industrielle de cuivre. La formule brute décrivant sa stœchiométrie est CuFe_xS_y (proportions molaires 1, x et y respectivement en Cu, Fe, S).

1) Une analyse massique grossière du minéral montre qu'il est composé pour un peu plus d'un tiers de soufre et pour un peu moins d'un tiers de fer (proportions en masse, $\approx 1/3$, $< 1/3$, $> 1/3$ respectivement en Cu, Fe, S). En déduire les valeurs approchées de x et y . Adoptant pour valeurs exactes de x et y les plus petits entiers voisins de ceux-ci, préciser les proportions en masse exacte de soufre, fer et cuivre dans la chalcoppyrite.

2) La structure cristalline de la chalcoppyrite peut être décrite à partir d'un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S^{2-} . Représenter la maille correspondante et faire figurer sur cette maille les sites tétraédriques disponibles pour l'insertion des cations du fer et du cuivre. Quel est le nombre de sites tétraédriques disponibles pour chaque ion sulfure ?

3) Dans la chalcopryrite, les ions du fer et du cuivre occupent respectivement chacun une certaine fraction des sites tétraédriques de la structure cubique à faces centrées formée par les ions sulfure. Quelle est cette proportion ? Quelle est la coordinence des cations fer et cuivre dans cette structure ?

4) Avant l'étude détaillée de la structure du cristal de chalcopryrite (par diffraction de faisceaux de neutrons), deux structures concurrentes ont été proposées:

- dans la structure (A), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +III ;
- dans la structure (B), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +II.

Quel est, dans chacun des deux cas, le nombre d'oxydation des ions du cuivre ?

On a en fait identifié la structure (A). Déterminer les structures électroniques de l'état fondamental des atomes de soufre et de cuivre. Pouvaient-on prévoir simplement les nombres d'oxydation pris par ces éléments dans la chalcopryrite (A) ?

Soufre	Numéro atomique	$Z_S = 16$
	Masse molaire atomique	$M_S = 32,06 \text{ g.mol}^{-1}$
Fer	Numéro atomique	$Z_{Fe} = 26$
	Masse molaire atomique	$M_{Fe} = 55,84 \text{ g.mol}^{-1}$
	Masse volumique (20°C)	$\rho_{Fe} = 7,87 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Cuivre	Numéro atomique	$Z_{Cu} = 29$
	Masse molaire atomique	$M_{Cu} = 63,55 \text{ g.mol}^{-1}$
	Masse volumique (20°C)	$P_{Cu} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$