

Capacités expérimentales

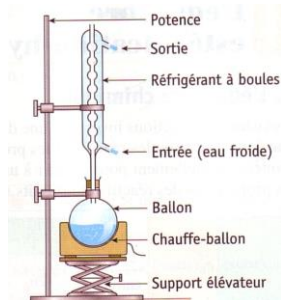
CE 1 : CCM : principe et exemples d'utilisation

La CCM est une méthode analytique **basée sur la différence d'affinité des espèces vis-à-vis de deux phases** : la phase stationnaire (silice) et la phase mobile (éluant).

Exemples d'application : composition d'un mélange, contrôle de la pureté, suivi d'une réaction.

CE2 : Chauffage à reflux : montage et intérêt

Les pièces essentielles du montage : dispositif de chauffage et réfrigérant à boules avec circulation d'eau froide à contre courant



Le chauffage à reflux permet de porter le mélange réactionnel à des températures élevées sans perdre de matière par évaporation

Utilisé lorsque le solvant a une température d'ébullition peu élevée

Indispensable pour une recristallisation.

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

CCM (à condition d'avoir en réserve un échantillon du composé pur)

Mesure du **point de fusion** (en pratique on a utilisé un banc Kofler)

Mesure de l'**indice de réfraction** (en pratique on a utilisé le réfractomètre d'Abbe)

Température d'ébullition à relier à la distillation fractionnée

Méthodes spectroscopiques (IR et RMN¹H) si elles sont accessibles

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

Un **indicateur coloré acido-basique** est associé à un **couple acide/base** tel que les solutions aqueuses des formes acides et basique ont des couleurs différentes.

- Chaque indicateur est caractérisé par son pK_A et par une zone de pH autour du pK_A appelée **teinte sensible** ou **zone de virage**. Celle-ci correspond à une zone de pH dans laquelle l'œil perçoit un mélange des deux couleurs, donc un mélange des deux formes.
- Un indicateur acido-basique est adapté si le **pH à l'équivalence** est **compris dans sa zone de virage**. L'étendu de cette zone correspond approximativement à la zone $[pK_A-1 ; pK_A+1]$. **Cette méthode est adaptée si le saut de pH est supérieur à 2 unités.**

Nom usuel de l'indicateur coloré	Couleur de la forme HA	Zone sensible, intervalle de pH	Couleur de la forme A ⁻
Vert de malachite (premier virage)	Jaune	0.10-2.00	Vert
Bleu de thymol (premier virage)	Rouge	1.20-2.80	Jaune
Jaune d'alizarine R (premier virage)	Rouge	1.90-3.30	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3.00-4.60	Bleu
Hélianthine	Rouge	3.10-4.40	Jaune

Rouge d' alizarine S (premier virage)	Jaune	3.70-5.20	Violet
Vert de bromocrésol	Jaune	3.80-5.40	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4.20-6.20	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6.00-7.60	Bleu
Rouge de phénol	Jaune	6.80-8.40	Rouge
Rouge de crésol	Jaune	7.20-8.80	Rouge
Bleu de thymol (second virage)	Jaune	8.00-9.60	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8.30-10.00	Violet
Thymolphtaléine	Incolore	9.30-10.50	Bleu
Rouge d' alizarine S (second virage)	Violet	10.00-12.00	Jaune
Jaune d' alizarine R (second virage)	Jaune	10.10-12.10	Violet
Vert de malachite (second virage)	Vert	11.50-13.20	Incolore
Carmin d' indigo	Bleu	11.60-14.00	Jaune

Exemple : le BBT est adapté au dosage de l'acide chlorhydrique par la soude.

■ Choix de l'indicateur coloré

Pour choisir un indicateur coloré : on détermine (par le calcul ou en utilisant un logiciel de simulation) une valeur approximative du pH à l'équivalence.

■ Mise en œuvre pratique

- Effectuer un premier dosage rapide pour estimer grossièrement la valeur du volume équivalent.
- Effectuer un deuxième dosage précis : verser rapidement, en agitant, le réactif titrant jusqu'à $V_{\text{éq}}-2$ puis ajouter goutte à goutte jusqu'au changement de couleur.

Le dosage doit se faire à la goutte près.

Questions en vrac :

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

Programme : Potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(p_i/p^\circ)$

Potentiel chimique $\mu_i = \mu_{i,\text{réf}} + RT \ln a_i$ dans les cas modèles de :

- espèces chimiques en phase condensée en mélange idéal ;
- solutés infiniment dilués.

Influence de la pression sur $\mu_{i,\text{réf}}$ pour des espèces en phase condensée.

Quelle que soit l'espèce (gazeuse ou en phase condensée) :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

$\mu_i^\circ(T)$: potentiel chimique de l'espèce se trouvant dans son état standard

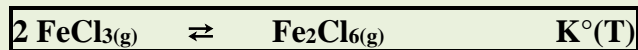
	Espèce	Etat standard	Activité	
Phase gazeuse	Gaz parfait pur	Gaz parfait pur sous $P^\circ = 1$ bar	$\frac{P}{P^\circ}$	$\mu_{\text{gaz}}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$ $\mu_{\text{gaz}}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$ <i>Expressions rigoureuses</i>
	Gaz parfait en mélange idéal		$\frac{P_i}{P^\circ}$	
phase conde	Espèce d'un mélange idéal	Espèce pure sous $P^\circ = 1$ bar	x_i (fraction molaire)	$\mu_{i,\text{idéal}} = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$ $\mu_{i,\text{idéal}} \approx \mu_i^*(T) + RT \ln(x_i)$

	Solvant	Solvant pur sous P° = 1bar	1	$\mu_{\text{solvant}} \simeq \mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T)$
	Soluté infiniment dilué	Soluté infiniment dilué extrapolé à C _i = C° = 1 molL ⁻¹ sous P°=1bar	$\frac{C_i}{C^{\circ}}$ ou $\frac{[A_i]}{C^{\circ}}$	$\mu_{A_i \text{ soluté}} = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln \left(\frac{[A_i]}{C^{\circ}} \right)$ $\mu_{A_i \text{ soluté}} \simeq \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{[A_i]}{C^{\circ}} \right)$
Espèce condensée pure	Espèce condensée seule dans sa phase*	Espèce pure sous P°=1bar	1	$\mu_{\text{solide}} \simeq \mu_{\text{solide}}^{\circ}(T)$

* cas usuel : solides non miscibles entre eux

Attention : ne pas négliger l'influence de P sur le potentiel chimique des phases condensées dans les exercices sur l'osmose .

Q2 . On considère en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl₃ de constante K° à température donnée T :



On a mesuré à deux températures T₁ = 700 K et T₂ = 800 K et sous la pression standard P° = 1 bar, la densité du mélange gazeux à l'équilibre ; on obtient respectivement d₁ = 10,5 et d₂ = 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.

La réaction est –elle endothermique ou exothermique ?

M (FeCl₃ = 162,5 g mol⁻¹)

« **S'appropriier – Analyser** » : la réponse à cette question nécessite de connaître le signe de Δ_rH°
Données sur la composition à l'équilibre à 2 températures différentes ⇒ influence de la température ,

relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$

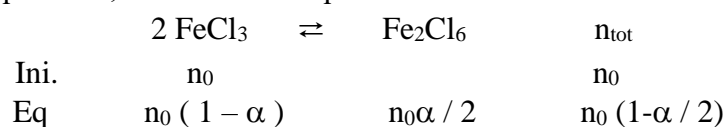
Sous forme intégrale , en supposant Δ_rH° indépendante de T (Approximation d'Ellingham) :

$$\ln K^{\circ}(T_2) - \ln K^{\circ}(T_1) = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Nécessité de relier la densité à la constante d'équilibre .

« **Réaliser** »

Bilan de matière à l'équilibre , on introduit la quantité de matière n₀ de FeCl₃ et α le taux d'avancement



On en déduit l'expression de la constante d'équilibre et de la densité à l'équilibre :

Constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{P_{Fe_2Cl_6} P^\circ}{P_{FeCl_3}^2} = \frac{n_{Fe_2Cl_6}^{tot} P^\circ}{n_{FeCl_3}^2 P}$$

$$K^\circ = \frac{\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) P^\circ}{2(1-\alpha)^2 P} = \frac{\alpha(2-\alpha) P^\circ}{4(1-\alpha)^2 P}$$

densité à l'équilibre

$$M = \frac{\alpha}{2\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} M(Fe_2Cl_6) + \frac{1-\alpha}{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} M(FeCl_3)$$

$$M = \frac{2\alpha}{2\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} M(FeCl_3) + \frac{1-\alpha}{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} M(FeCl_3)$$

$$M = \frac{1}{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} M(FeCl_3)$$

$$d = \frac{2}{2-\alpha} \frac{M(FeCl_3)}{29} \quad \text{ou} \quad \alpha = 2 \left(1 - \frac{M(FeCl_3)}{29 d}\right)$$

A. N. $M(FeCl_3) = 56 + 3 * 35,5 = 162,5 \text{ g mol}^{-1}$

	d_{eq}	α_{eq}	K°
$T_1 = 700 \text{ K}$	10,5	0,93	50,8
$T_2 = 800 \text{ K}$	9,6	0,82	7,5

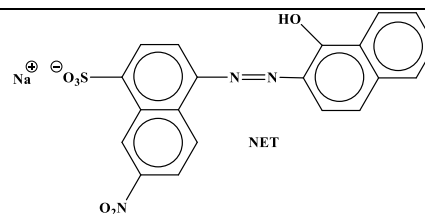
On observe que K° diminue lorsque T augmente : **la réaction est exothermique**.

(Il n'est pas nécessaire d'évaluer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r H^\circ = - 89,0 \text{ kJ mol}^{-1}$)

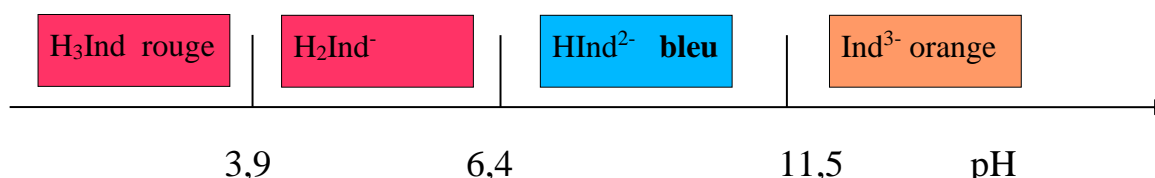
Q3. Le titre hydrotimétrique (°TH) ou dureté d'une eau est définie comme la concentration en ions alcalino-terreux dans cette eau (essentiellement Ca^{2+} et Mg^{2+}). Plus précisément en France on utilise le degré français °f défini par : $1^\circ f = 10^{-4} \text{ mol/L}$, soit 4 milligrammes de **calcium** ou 2,4 milligrammes de **magnésium** par litre d'eau. Pour une eau de bonne qualité, on préconise une dureté entre 8 et $15^\circ f$. L'eau sera alors douce. Entre 15 et $30^\circ f$, on considère l'eau comme une eau moyennement dure. Au-dessus de $30^\circ f$, 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 $pH = 10,3$ et en présence d'un indicateur coloré : **le noir ériochrome (NET)** que l'on notera Ind.



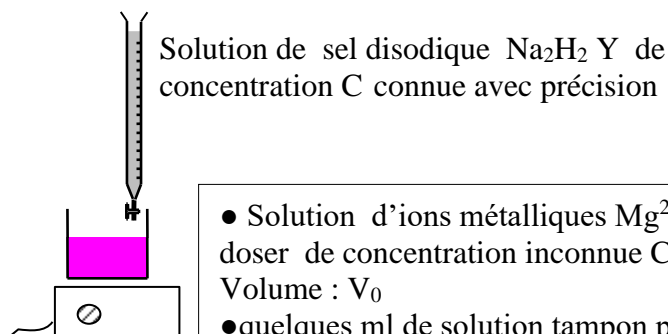
Le NET présente des propriétés acido basiques et le diagramme de prédominance des espèces est le suivant :



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 .



Solution de sel disodique Na_2H_2Y de concentration C connue avec précision

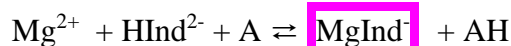
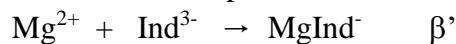
- Solution d'ions métalliques Mg^{2+} à doser de concentration inconnue C_0
Volume : V_0
- quelques ml de solution tampon $pH=10,3$ AH/A^-
- une pointe de spatule de NET

Avant tout ajout d'EDTA :

$pH= 10,3$

Indicateur coloré sous la forme $Hind^{2-}$

Réaction de complexation :



$$K^\circ = \beta' * Ka_3 / Ka_T = 10^{7,1-11,5+10,3} = 10^{5,9}$$

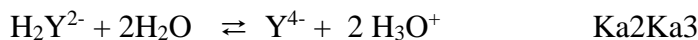
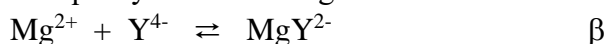
Contenu du bécher à $V = 0$ mL : $MgInd^-$ et Mg^{2+}

Ajout de la solution d'EDTA :

Espèces initialement présentes : $MgInd^-$, Mg^{2+} HY^{2-} et Y^{3-}

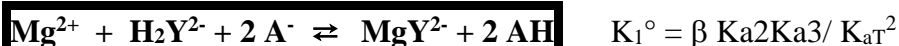
Réactions qui se produisent

1) Tant qu'il y a des ions Mg^{2+} :



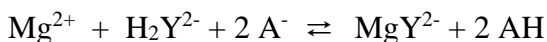
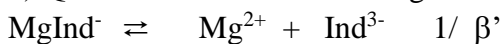
Dans la solution :

Mg^{2+} , MgY^{2-} et $MgInd^-$

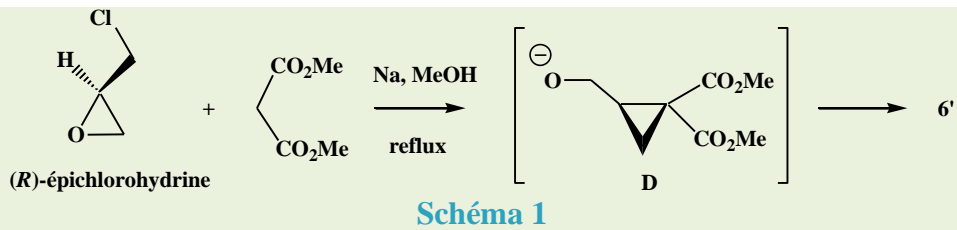


$$K_1^\circ = 10^{8,6 -6,2-10,3+2*10,3} = 10^{12,7}$$

2) Quand tous les ions libres Mg^{2+} ont été consommés :



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).



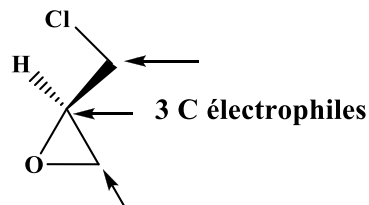
Qu'appelle-t-on méthanol absolu ? Ecrire l'équation-bilan de l'action du sodium sur le méthanol absolu. Quels sont les trois sites d'attaque nucléophile de l'épichlorohydrine ? Proposer un mécanisme pour la formation de l'intermédiaire **D**. Représenter la formule spatiale de **6'**. Ecrire le mécanisme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

• Le méthanol absolu est du méthanol d'un très grand degré de pureté (exempt d'eau)

Le sodium est un réducteur fort :

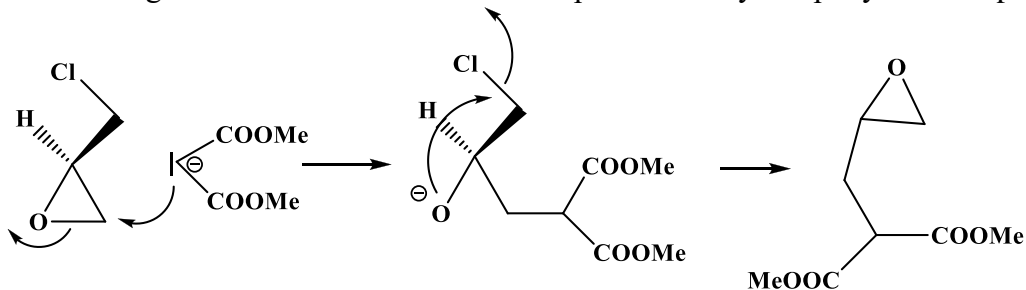


• On cherche les sites à caractère électrophile, en utilisant la polarisation des liaisons liée à la différence d'électronégativité des éléments liés



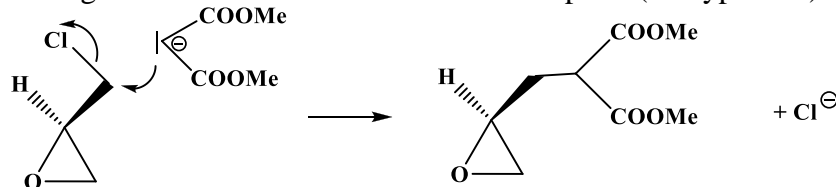
• Par addition du sodium sur le méthanol, on forme l'ion méthanolate, base forte. Par réaction acide base sur l'ester malonique, on forme alors un carbanion, nucléophile potentiel.

1^{ère} possibilité : on envisage une réaction d'addition nucléophile sur le cycle époxyde de l'épichlorohydrine.

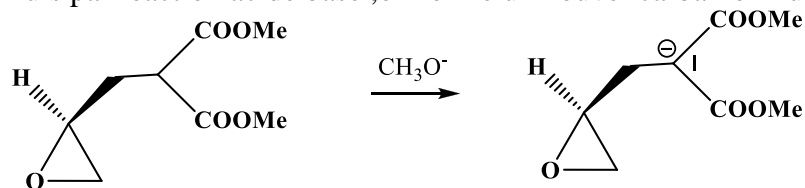


.....on n'obtient pas le produit souhaité !

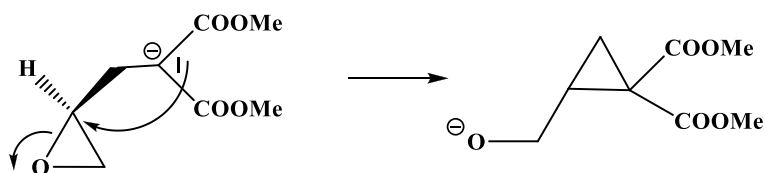
2^{ème} possibilité : on envisage une réaction de substitution nucléophile (de type SN₂) :



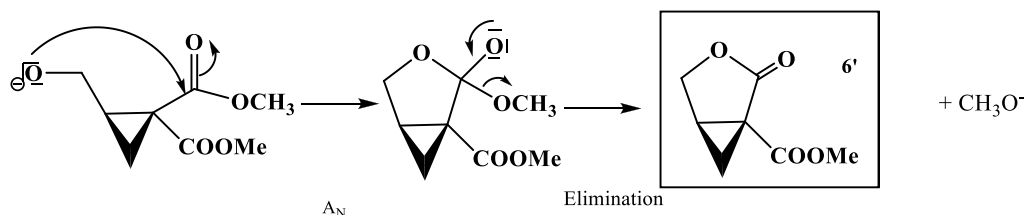
Puis par réaction acide base, on forme un nouvel carbanion nucléophile :



Et enfin addition nucléophile sur le cycle :



• Le composé **6'** résulte d'une réaction de transestérification selon



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.

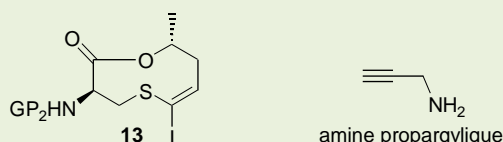


Figure 11 – Représentations de l'iodolactone **13** et de l'amine propargylique

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 .

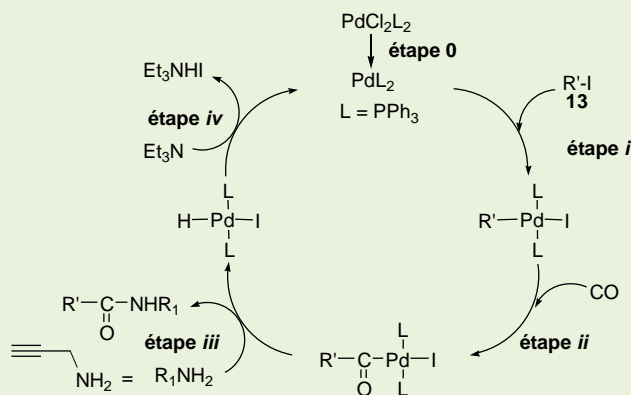


Figure 12 – Cycle catalytique proposé pour la réaction d'aminocarbonylation

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 produit obtenu à partir de **13**.

1. En faisant le bilan des espèces qui « entrent et qui sortent », on obtient



Le catalyseur se trouve dans la même phase que réactifs et produits : il s'agit d'une catalyse homogène

2. PdCl_2Cl_2 : précurseur PdL_2 : catalyseur

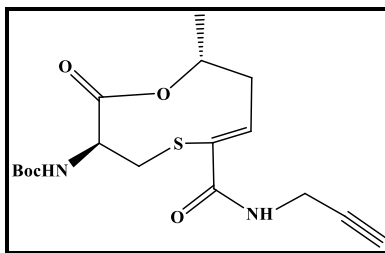
Etape 0 $\Delta n_{O} = - II$

Etape i : Addition oxydante

Etape ii : insertion 1,1 de CO

Etape iv : Elimination réductrice (éventuellement on peut ajouter réaction acide base)

3. En adoptant les formules , on obtient



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 » ?

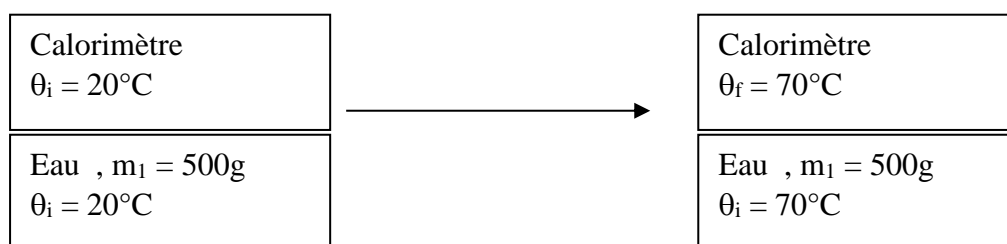
3. En déduire l'expression littérale de la quantité de chaleur libérée par la combustion d'un abricot sec, Q_2 , en fonction de Q_1 .

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

II. On considère comme système l'association du calorimètre et de l'eau et on envisage pour ce système la transformation physique :



D'après le premier principe , la transformation étant réalisée à pression constante , on a

$$Q_1 = \Delta H$$

Par ailleurs , la fonction enthalpie H étant extensive , on a

$$H = H(\text{calorimètre}) + H(\text{eau}) \quad \text{et} \quad \Delta H = \Delta H(\text{calorimètre}) + \Delta H(\text{eau})$$

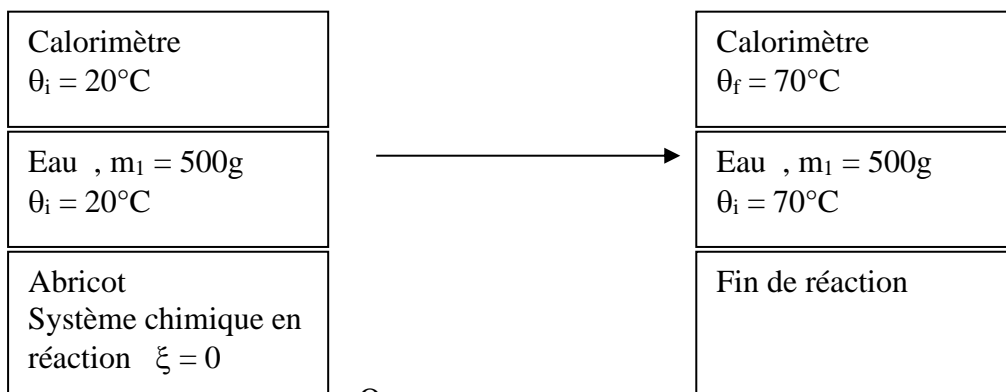
Si C_{cal} désigne la capacité calorifique du calorimètre, on a $\Delta H (\text{calorimètre}) = C_{cal} (\theta_f - \theta_i)$; ici on note cette capacité μ (cf unité)

Pour l'eau, on a $\Delta H (\text{eau}) = m_1 C_{eau} (\theta_f - \theta_i)$

Finalement $Q_1 = \mu(\theta_f - \theta_i) + m_1 C_{eau} (\theta_f - \theta_i) = [\mu + m_1 C_{eau}] (\theta_f - \theta_i)$

I2. Pour le calorimètre adiabatique il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur.

I3. A ce niveau, le système à considérer est le système global {calorimètre + eau + 1 abricot en réaction}



A pression constante, on a toujours $\Delta H = Q$

Les trois parties du système sont indépendantes, on utilise l'additivité (caractère extensif) de la fonction H ; on a alors $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

Avec ΔH_3 lié à un système siège d'une réaction chimique, soit $\Delta H_3 = \Delta_r H^\circ (x_{\text{final}} - x_{\text{initial}})$

où $\Delta_r H^\circ$: enthalpie standard de la réaction de combustion.

ΔH_3 est précisément ce que l'on désigne par chaleur du système chimique, et notée ici Q_2

$Q_2 < 0$: le système réactionnel perd de l'énergie thermique » ou la réaction libère de la chaleur et c'est cette chaleur qui est utilisée pour élever la température du reste du système de 20°C à 70°C

Soit $Q = \Delta H = Q_1 + Q_2$, la condition adiabatique conduit à $Q_1 + Q_2 = 0$

On en déduit la chaleur **libérée** par la réaction de combustion de 1 abricot: $-Q_2$

Et enfin l'énergie apportée par 4 abricots: $-4Q_2$

A.N.: $Q_1 = 112,0 \text{ kJ}$

Apport énergétique de 4 abricots: 448,0 kJ

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

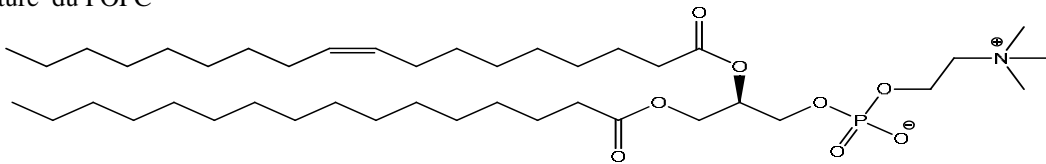
Description de l'expérience

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 $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ 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: $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,0 \text{ mol.L}^{-1}$. 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.



1. 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.

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

3. 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.

4. 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).

5. 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.

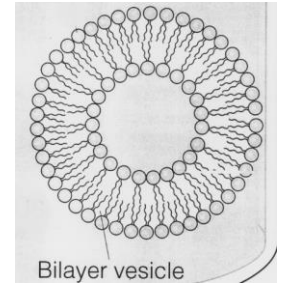
6. En présence d'une lampe UV, l'un des tubes à essai reste noir alors que les autres présentent une lumière verte plus ou moins intense.

Identifier le tube restant noir.

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

1. Schéma d'une vésicule formée de molécules amphiphiles :

La phase aqueuse est présente à l'extérieur et à l'intérieur de la vésicule. Les parties hydrophobes s'associent entre elles pour former une « double couche », tandis que les parties hydrophiles sont au contact de la phase aqueuse.



2) A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane sont égaux.

3) La solution est formée d'eau, d'ions sodium et d'ions chlorure.

La somme des fractions molaires dans une phase donnée valant 1, on aura $x_S + x_{Na^+} + x_{Cl^-} = 1$ (avec de plus $x_{Na^+} = x_{Cl^-}$ par électroneutralité de la solution).

3) Potentiel chimique de l'eau à l'extérieur de la vésicule (considérant le volume molaire indépendant de la pression) : $\mu_{extra}(T, P_{extra}) = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{extra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra}$

A l'intérieur : $\mu_{intra}(T, P_{intra}) = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{intra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$

à l'équilibre

$$\mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{extra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra} = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{intra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

$$\text{soit } v_m \cdot P_{extra} + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra} = v_m \cdot P_{intra} + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

$$\text{Or } x_S^{extra} = 1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{extra} \text{ et } x_S^{intra} = 1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{intra}$$

De plus la fraction molaire en solvant est très grande devant celle des solutés (on le supposera, les données de l'énoncé ne permettent pas de le montrer), on aura donc :

$$\ln(1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{extra}) \approx -2 \cdot x_{Cl^-}^{extra} \text{ et } \ln(1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{intra}) \approx -2 \cdot x_{Cl^-}^{intra}$$

$$\text{On obtient alors : } v_m \cdot P_{extra} - 2 \cdot R \cdot T \cdot x_{Cl^-}^{extra} = v_m \cdot P_{intra} - 2 \cdot R \cdot T \cdot x_{Cl^-}^{intra}$$

On introduit $\pi = P_{intra} - P_{extra}$, on obtient l'expression demandée :

$$\pi = \frac{2 \cdot R \cdot T}{v_m} \cdot (x_{Cl^-}^{intra} - x_{Cl^-}^{extra})$$

$$4) \text{ On a d'une part } x_{Cl^-}^{intra} = \frac{n_{Cl^-}^{intra}}{n_{Cl^-}^{intra} + n_{Na^+}^{intra} + n_S^{intra}} \approx \frac{n_{Cl^-}^{intra}}{n_S^{intra}} ; \text{ d'autre part } v_m = \frac{V_S}{n_S}$$

On a donc $\frac{x_{Cl^-}^{intra}}{v_m} = \frac{n_{Cl^-}^{intra}}{V_S} = C_{intra}$ avec C_{intra} la concentration molaire en ions chlorure, qui est égale à la concentration molaire en chlorure de sodium. On établit donc la relation demandée : $\pi = 2 \cdot R \cdot T \cdot (C_{intra} - C_{extra})$

5) Dans le tube où la solution extra-vésiculaire est à la même concentration que l'intra-vésiculaire ($0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la pression osmotique est nulle : la vésicule n'éclate pas et le fluorophore reste confiné dans la vésicule. La fluorescence n'est donc pas observée.

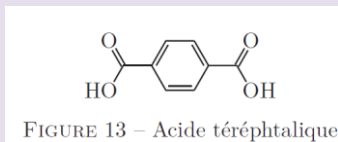
6) Moins le milieu extra-vésiculaire est concentré en chlorure de sodium, plus la pression osmotique est grande. Cela tend à faire éclater de plus en plus de vésicules et donc à en faire sortir le fluorophore. Donc l'intensité de lumière verte émise par fluorescence augmente lorsque la concentration en NaCl diminue dans le milieu extra-vésiculaire.

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 téréphtalique (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.

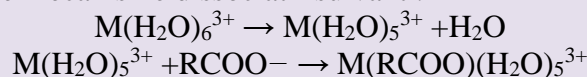


1. La solubilité de l'acide terephthalique permet-elle la synthèse du matériau à température ambiante ? Proposer une méthode pour augmenter cette solubilité.

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 $M(H_2O)_6^{3+}$. 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 $M(H_2O)_6^{3+}$ est représenté dans la Figure 14.

4. Effectuer le peuplement des orbitales dans le cas de $Cr(H_2O)_6^{3+}$

5. Dans le cas du complexe $Fe(H_2O)_6^{3+}$, 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.

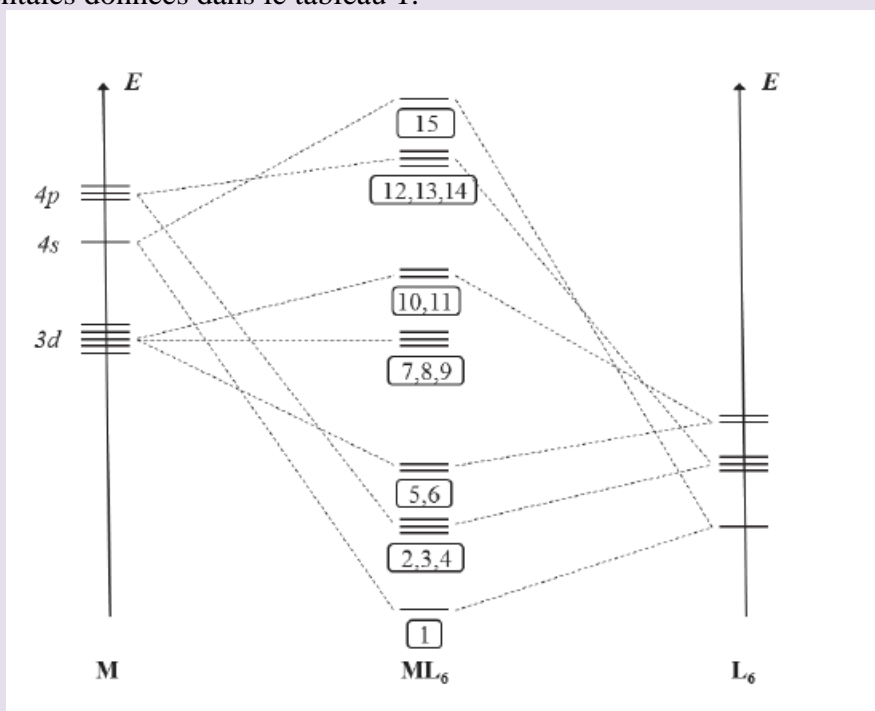


Figure 14 – Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $M(H_2O)_6^{3+}$ ou le ligand H_2O est noté L.

Complexe	k (s^{-1})
----------	------------------

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

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 : $\text{pKa}1 = 3,54$; $\text{pKa}2 = 4,46$

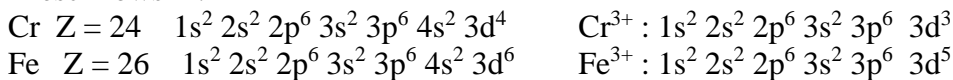
1. L'acide téréphtalique a pour formule brute $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ et une masse molaire $M = 166 \text{ gmol}^{-1}$; on en déduit la solubilité molaire $s = 0,019 / 166 = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$.

La polymérisation nécessitant une quantité de matière élevée, elle ne pourra pas être réalisée en solution aqueuse.

Compte tenu des propriétés acides de l'acide téréphtalique, la dissolution sera plus importante en milieu basique.

2. Les formes ioniques de l'acide ne peuvent être observées que pour $\text{pH} > 3,54$.

3. La configuration des ions métalliques se déduit de celles des atomes, en respectant la règle de Kleschkowski :

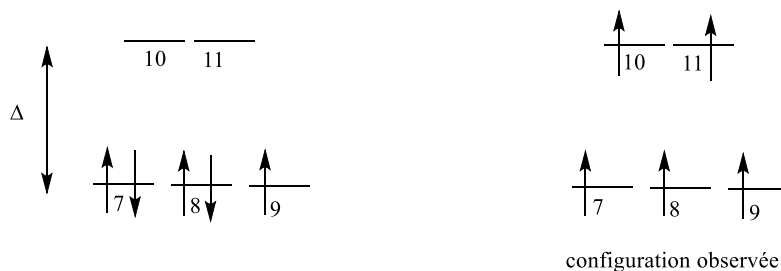


4. L'eau est un ligand monodentate de type σ -donneur qui apporte 2 électrons.

Au total, on a $6 \cdot 2 + 3 = 15$ électrons à répartir sur les OM du complexe :



5. Pour le complexe du fer, en appliquant les règles classiques, on obtiendrait :



Soit E_A l'énergie d'appariement, c'est-à-dire l'énergie à fournir pour que 2 électrons puissent être décrits par la même orbitale.

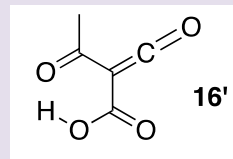
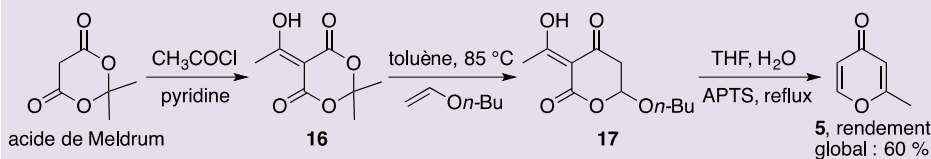
La configuration observée suppose que $E_A > \Delta$

6. Lors de la première étape, le complexe perd une molécule d'eau, ce qui revient à perdre 2 électrons.

Or dans le cas du fer les deux derniers électrons occupent des OM anti liantes, ainsi le passage de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ à $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ se traduit par une stabilisation importante, d'où une très grande facilité pour cette étape à l'origine de la constante de vitesse plus élevée.

Dans le cas du chrome, la perte de 2 électrons ne conduit pas à une stabilisation aussi importante.

E4. 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*-Bu correspond à $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$).

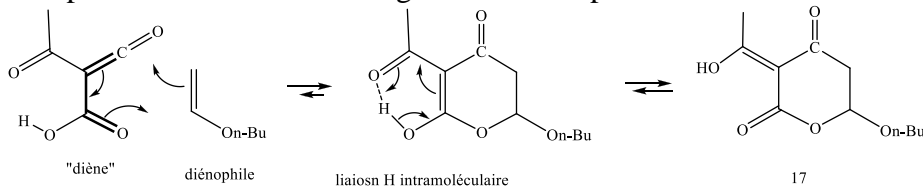
1. Donner le nom de la réaction qui s'apparente à la cyclisation qui a lieu lors du chauffage de l'intermédiaire **16'** avec le butoxyéthène pour former la molécule **17**. Ecrire les étapes permettant de retrouver la structure de **17** en partant de ce même intermédiaire **16'**.

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*-BuOH et un produit gazeux que l'on précisera.

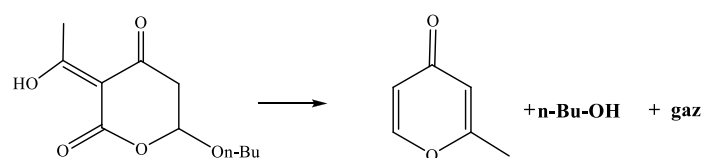
Le spectre RMN proton de la pyrone **5** enregistré à 250 MHz dans le chloroforme deutéré montre les déplacements chimiques (δ en ppm) et les couplages (en Hz) suivants : 2,27 (3 H, $J = 1,75$) ; 6,15 (1 H, $J = 1,75$) ; 6,27 (1 H, $J = 6$) ; 7,68 (1 H, $J = 6$), tous les pics apparaissant sous forme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

1.. Il s'agit de la réaction de **Diels –Alder**

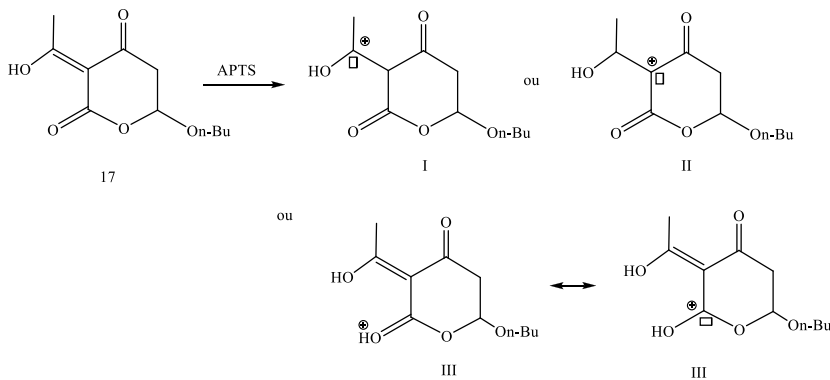
Il se produit ensuite un réarrangement assisté par liaison H intramoléculaire :



2. La transformation envisagée peut être schématisée selon :

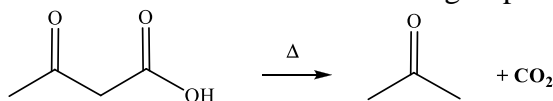


- La conservation des éléments laisse supposer que le gaz dégagé est vraisemblablement le dioxyde de carbone CO_2 .
- La formation de butanol n-BuOH peut être interprétée par une élimination facilitée par la protonation du groupe On-Bu pour le rendre meilleur nucléofuge.
- Les sites de protonation du composé 17 sont la double liaison C=C ou les groupes carbonyle ; par exemple :

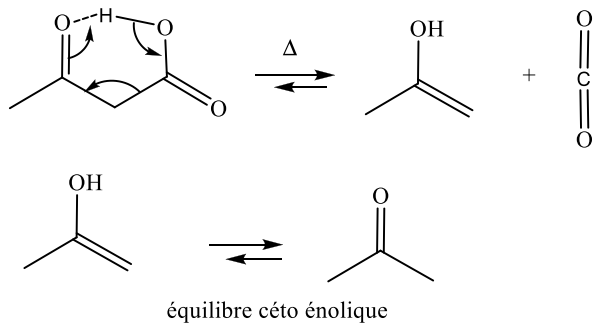


L'effet + M de l'oxygène permet de stabiliser I et III ; on néglige la forme II
 L'effet cumulatif des deux oxygène permet de privilégier la forme III ...

- La réaction de décarboxylation (perte de CO_2) est généralement observée sur les acides carboxyliques et elle est favorisée si on observe un groupe à effet - M du groupe carboxyle ; par exemple :

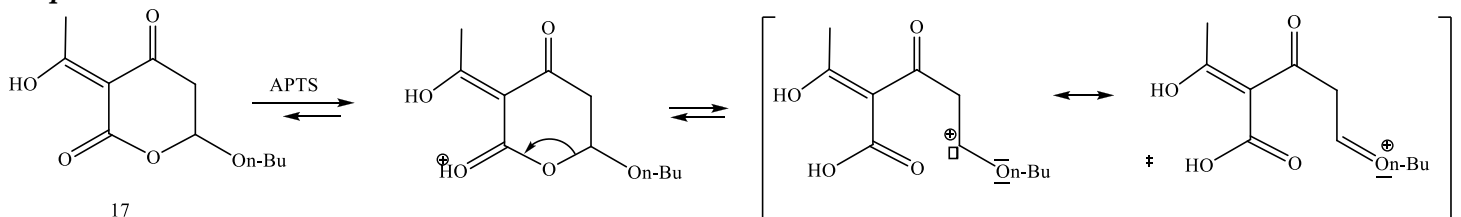


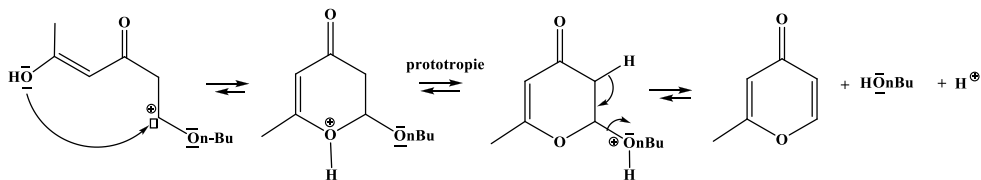
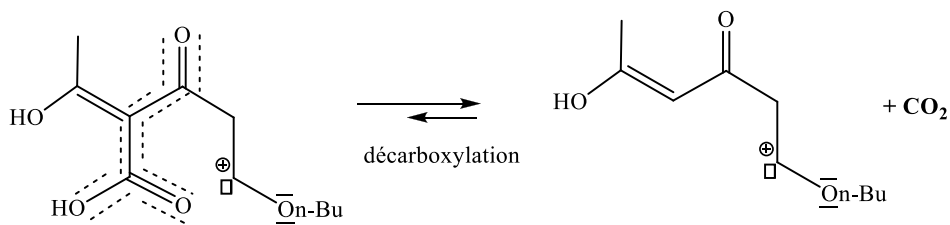
Au niveau du mécanisme on observe une assistance par liaison H :



...On cherche à obtenir un motif structural identique à celui facilitant la décarboxylation ...

Proposition :





3 . Analyse spectroscopique

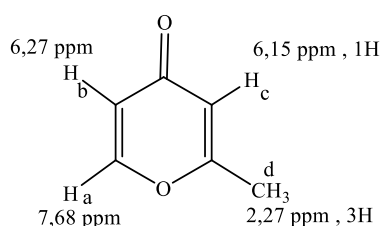
Spectroscopie IR

la bande à 3007 cm^{-1} est en accord avec la présence de H sur des atomes de carbone insaturés ; elle correspond à la vibration d'élongation d'une liaison C-H

La bande à 1667 cm^{-1} est encore avec une liaison C=O conjuguée

La bande à 1667 cm^{-1} peut être enfin attribuée à liaison C=C .

Spectroscopie RMN¹H :



■ Remarque en ce qui concerne les couplages

H_a et H_b sont couplés entre eux , d'où l'observation d'un doublet pour chacun associé à la même constante de couplage $^3J = 6\text{ Hz}$.

En considérant les constantes de couplage identiques pour les signaux à 2,27 ppm et 6,15 ppm (1,75 Hz) , on peut en déduire que les protons H_c et H_d sont couplés entre eux . Dans ce cas , on devrait observer effectivement un doublet pour les 3H du groupes méthyle puisque chacun d'eux est couplé à un SEUL H_c . Par contre , le proton H_c serait alors couplé à 3 H_d et devrait être associé à un quadruplet ...

E7 . La chalcopirite est un minerai 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 minerai 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 chalcopirite.

2) La structure cristalline de la chalcopirite 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. Pouvait-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)	$\rho_{Cu} = 8,96 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

1. Pour déterminer les valeurs de x , y , il suffit d'exprimer la fraction massique en élément fer et soufre en se ramenant à une mole :

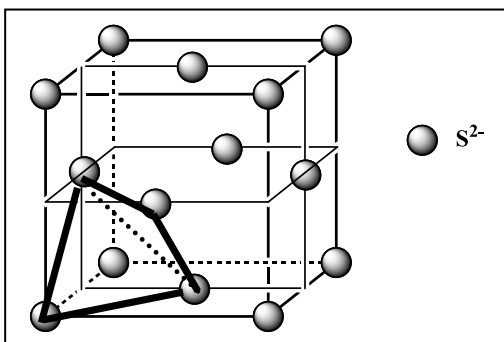
On note M la masse molaire de la chalcopryrite : $M = 63,55 + 55,84x + 32,06y$

Élément	Cu	Fe	S
Expression de w	$\frac{63,56}{M}$	$\frac{55,84x}{M}$	$\frac{32,06y}{M}$
Valeur approchée de w	$\approx 1/3$	$< 1/3$	$> 1/3$

On en déduit $M \approx 3 * 63,56 = 190,65$ et $x < 1,13$, $y > 1,98$

Soit $x = 1$ et $y = 2$: **formule de la chalcopryrite : Cu Fe S_2**

2.



Les sites tétraédriques sont inscrits dans les cubes intérieurs à la maille principale d'arête $a/2$. On en compte 8 par maille.

Or dans une maille cfc on compte

$$8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4 \text{ ions sulfure .}$$

2 sites tétraédriques pour un ion sulfure

IA3) En se référant à la formule CuFeS_2 , dans une maille on doit compter 2 ions du fer et deux ions du cuivre, ce qui correspond à une occupation de $2/8 = 1/4$ des sites tétraédriques

Proportion des sites tétraédriques occupés par Fe : 25 %
Proportion des sites tétraédriques occupés par Cu : 25 %

La coordinence pour le fer ou le cuivre est définie comme le nombre d'ions S^{2-} les plus proches : 4

IA4) Le respect de l'électronéutralité pour le solide conduit aux relations suivantes ; p désignant le nombre d'écharge de l'ion du cuivre

Hypothèse A : $2 \cdot (-2) + 3 + p = 0$ soit $p = +1$: ion cuivreux Cu^+

Hypothèse B : $2 \cdot (-2) + 2 + p = 0$ soit $p = +2$: ion cuivrique Cu^{2+}

S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$: toutes les sous couches sont totalement remplies, d'où configuration stable.