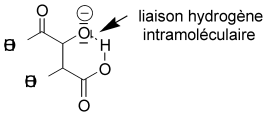
Correction épreuve spécifique de chimie 2005

Premier problème :

Dosage d'une solution de glucose par la méthode de Bertrand

1. Etude de l'acide tartrique :

1. La liaison hydrogène est une interaction intermoléculaire ; Elle résulte d l'interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (N,O,F,…) et un atome électronégatif porteur d'un doublet non liant (N,O,…).
Comme pour tout diacide les deux pKa ne sont pas égaux, mais en raison de la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'oxygène chargé négativement du groupement carboxylate, la première acidité est exacerbée:



2.



3. courbe a : pH en fonction du volume v
courbe b : % H_2T en fonction du volume v
courbe c : %HT^- en fonction du volume v
courbe d : % T^{2-} en fonction du volume v

4.On lit sur la courbe un pH =2 environ.
Hypothèses : 1 Seconde acidité négligeable
2 Autoprotolyse de l'eau négligeable
3 Acide très faiblement dissocié
La RP est alors :

H_2T	+	H_2O	⇌	HT^-	+	H_3O^+
C		ex		h		h
~C		ex		h		h

D'où pH = ½(pKa + pC) AN : <u>pH = 1,9</u>
Vérification des hypothèses : 1 pH< pKa1 seconde acidité négligeable
2 pH<6,5 donc autoprotolyde de l'eau négligeable
3 pH=Pka1-1 acide faible dissocié à 10% donc nous sommes à la limite de validité du modèle
Donc bon accord.
5. On observe un seul saut de pH car les deux acidités sont dosées simultanément. ($pKa_2 – pKa_1$ =1,6<4), on peut aussi le constater en analysant les courbes b, c, d.
6. Pour 10 mL sur les courbes de prédominance nous lisons : % H_2T = % T^{2-}.
Donc les deux couples acide-base fixent simultanément le pH, cela revient à calculer le pH d'une solution ampholyte : pH = ½(pKa1 + pKa2) = 3,7 .
En écrivant cela nous avons négligé l'autoprotolyse de l'eau ce qui est justifié, vu la valeur du pH obtenue.
7. Pour 20 mL de la solution de soude versée nous sommes à l'équivalence, donc cela revient à calculer le pH d'une solution de tartrate T^{2-} de concentration : $[T^{2-}]$=0.033mol/L.
Hypothèses : 1 Seconde basicité négligeable
2 Autoprotolyse de l'eau négligeable
3 base très faiblement dissociée
d'où la RP :

T^{2-}	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HT^-	+	HO^-
C		ex		o		o
~C		ex		o		o

Soit pH = 7 +1/2(pKa2-pC) AN : <u>pH=8,5</u>

Vérification des hypothèses : 1 Seconde basicité négligeable car pH>pKa2

2 Autoprotolyse de l'eau négligeable car pH>7.5

3 base très faiblement dissociée car pH>pKa2+1

2. Etude de la solution A :

8. Nous utilisons le modèle des solutions diluées qui permet de définir le pH par la relation :

$$pH = -\log\left[\frac{C}{C^\circ}\right]$$ avec C°=1 mol.L^{-1}; Cela n'est plus posible pour des concentrations supérieures à 1 mol.L^{-1}.

9. On peut quand même définir les concentrations :

$[Na^+] = 4,5$ mol.L^{-1}

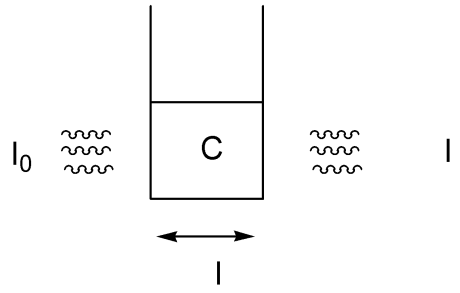
$[HO^-] = 3,5$ mol.L^{-1}

$[K^+] = 1$ mol.L^{-1}

$[T^{2-}] = 1$ mol.L^{-1}

3. Etude de la solution B :

10.



Loi de Beer-Lambert : $$A = \log\left[\frac{I_0}{I}\right] = \varepsilon(\lambda).l.C$$

Si une seule espèce absorbante.

Avec : A : absorbance. Sans unité

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction ou d'absorption molaire fonction de l'espéce.chimique utilisée et de la longueur d'onde pour une espèce donnée. En cm^{-1}.mol.$^{-1}$.L

l : longueur de la cuve. En cm

C : concentration molaire de l'espèce absorbante. En mol.L^{-1}

11. Pour vérifier la loi de Beer-lambert, le spectrophotomètre utilisé ayant toujours une largeur spectrale non nulle (généralement 10 nm pour les appareils de TP), il faut se placer soit au niveau d'un maximum d'absorption, soit sur un plateau d'absorption on choisit ici une longueur d'onde de 800 nm. (le maximum est préférable pour augmenter la sensibilité $$s = \frac{dA}{dC} = \varepsilon.l$$

12. Méthode des ajouts dosés.

On pose $A=k.C_0 + k.n.C_1$, on trouve alors $C_0 = 0,03$ mol.L^{-1}

4. Etude de la liqueur de Fehling :

13. $[T^{2-}] = 0,5$ mol.L^{-1}

$[Cu^{2+}] = 0,015$ mol.L^{-1}

$[HO^-] = 1$ mol.L^{-1}

14. Nous vérifions qu'il y a précipitation du dihydroxycuivre II car:

$$Q = [Cu^{2+}].[OH^-]^2 = 0,15 >> Ks$$

Donc nous pouvons faire le bilan de matière :

Cu^{2+}	+	HO^-	$\rightleftharpoons$	$Cu(OH)_2$		
		1		o		
ε		1		-		

Donc tous les ions cuivre II sont sous la forme du précipité : $\varepsilon = 10^{-19}\ mol.L^{-1}$

Nous constatons alors que la formation du complexe n'est pas suffisante pour redissoudre le précipité :

[illegible]	+ [illegible]	⇌ [illegible]	+	$K = 10^{-19}/10^{-5}=10^{-14}$
-	0.5	0	1	
–	0,5	ε	1	

Soit $[Cu(T)_2^{2-}] = 2.5110^{-15}$ mol.L^{-1}

15. Nous observons une solution limpide bleu foncé donc le complexe s'est formé vraisemblablement au détriment du précipité. Donc la réaction de précipitation doit présenter un blocage cinétique. Cela justifie que le mélange des solutions A et B doit être effectué juste avant l'utilisation de la liqueur de Fehling..

5. Dosage d'une solution de glucose par la méthode de Bertrand :

16

$$1x\ 2\ CuT_2^{2-} + 2\ OH^- + 2e^- \rightleftharpoons Cu_2O + 4T^{2-} + H_2O$$

$$-1x\ C_6H_{11}O_7^- + 2\ H_2O + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + 3OH^-$$

$$2\ CuT_2^{2-} + C_6H_{12}O_6 + 5\ OH^- \rightleftharpoons Cu_2O + 4T^{2-} + C_6H_{11}O_7^- + 3\ H_2O$$

17. En utilisant les données de l'énoncé calculons la constante thermodynamique de la réaction d'oxydation du glucose par les ions cuivre II :

d'où :

$$(-1)x\ C_6H_{12}O_7 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + H_2O$$

$$(1)x\ 2\ Cu^{2+} + H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu_2O + 2\ H^+$$

$$2\ Cu^{2+} + C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + C_6H_{12}O_7 + 4\ H^+$$

$$K_1^\circ = 10^{\frac{2(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06}}$$

Soit : $K^\circ_1 = 10^{42}$

Mais nous devons tenir compte que les ions cuivre II sont complexés et que nous travaillons en milieu basique,

soit : $K^\circ = \dfrac{[C_6H_{11}O_7^-].[T^{2-}]^4}{[(CuT_2)^{2-}]^2.[C_6H_{12}O_6].[OH^-]^5}$ Ce que l'on peut aussi écrire :

$$K^\circ = \frac{[T^{2-}]^4[Cu^{2+}]^2}{[(CuT_2)^{2-}]^2}.\frac{[C_6H_{11}O_7^-].[H_3O^+]}{[C_6H_{12}O_7].}.\frac{[C_6H_{12}O_7][H_3O^+]^4}{[C_6H_{12}O_6].[Cu^{2+}]^2}.\frac{1}{[OH^-]^5[H_3O^+]^5}$$

$$K^\circ = \frac{[T^{2-}]^4[Cu^{2+}]^2}{[(CuT_2)^{2-}]^2}\ \frac{[C_6H_{11}O_7^-].[H_3O^+]}{[C_6H_{12}O_7].}\ \frac{[C_6H_{12}O_7][H_3O^+]^4}{[C_6H_{12}O_6].[Cu^{2+}]^2}\ \frac{}{[OH^-]^5[H_3O^+]^5}$$

Donc : $K^\circ = \dfrac{1}{\beta_2^2}.Ka_g.K^\circ_1.\dfrac{1}{Ke^5} = 10^{97}$ Donc la réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens de l'oxydation du glucose. La réaction est donc quantitative.

18.

$$(-1)x\ 2\ Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cu_2O + 2\ H^+$$

$$(2)x\ Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$Cu_2O + 2\ Fe^{3+} + 2\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cu^{2+} + 2\ Fe^{2+} + H_2O$$

19.

$$(-5)x\quad Fe3+ + Fe2+ \rightleftharpoons Fe2+$$

$$(1)x\quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

20. Pour les deux réactions précédentes on constate que les couples rédox mis en jeu possèdent des potentiels standard rédox fort distincts, donc nous pouvons prévoir des réactions très fortement favorisées dans le sens 1, donc le choix des réactions est pertinent en vue de ce titrage.

21. On doit incliner l'erlenmeyer pour accélérer le dépôt des particules d'oxyde de cuivre I : effet Boycott.

22. Pour s'assurer que les ions cuivre II sont bien introduits en excès par rapport au glucose.

23. La solution de permanganate est colorée en violet alors que la solution de manganèse II est incolore. Donc pour détecter l'équivalence, il suffit d'introduire le permanganate en léger excès pour obtenir une solution rose violacé (réactif autoindicateur).

24. Le permanganate oxyde l'eau, on ne peut être sûr du titre de la solution qui est préparée à l'avance.

25Exprimons les bilans de matière pour les trois réactions intervenant au cours du titrage :

$$2\,CuT_2^{2-} + C_6H_{12}O_6 + 5\,OH^- \rightleftharpoons Cu_2O + 4T^{2-} + C_6H_{11}O_7^- + 3\,H_2O$$

ex	n_g	ex	0	0	0	ex
ex	0	ex	n_g	$4n_g$	n_g	ex

$$Cu_2O + 2\,Fe^{3+} + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Cu^{2+} + 2\,Fe^{2+} + H_2O$$

n_g	ex	ex	0	0	ex
0	ex	ex	$2n_g$	$2n_g$	ex

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

2ng	ne	ex	0	0	ex
$2n_g-5n_e=0$	0	ex	$2n_g$	n_e	ex

$$2\,CuT_2^{2-} + C_6H_{12}O_6 + 5\,OH^- \rightleftharpoons Cu_2O + 4T^{2-} + C_6H_{11}O_7^- + 3\,H_2O$$

ex	n_g	ex	0	0	0	ex
ex	0	ex	n_g	$4n_g$	n_g	ex

$$Cu_2O + 2\,Fe^{3+} + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Cu^{2+} + 2\,Fe^{2+} + H_2O$$

n_g	ex	ex	0	0	ex
0	ex	ex	$2n_g$	$2n_g$	ex

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

2ng	ne	ex	0	0	ex
$2n_g-5n_e=0$	0	ex	$5n_e$	n_e	ex

soit : $n_g = V_g.[G] = \frac{5}{2}.Ve.[MnO_4^-]$ [G]=5.10^{-2} mol.L^{-1} Soit une concentration molaire de C_G= 9 g.L^{-1}

Deuxième problème :

Étude de la réaction d'oxydation d'un mélange de fructose et de glucose par les ions molybdates :

26. Mo : Z= 42 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1\ 4d^5$ (dans la théorie n'est pas exigible !).

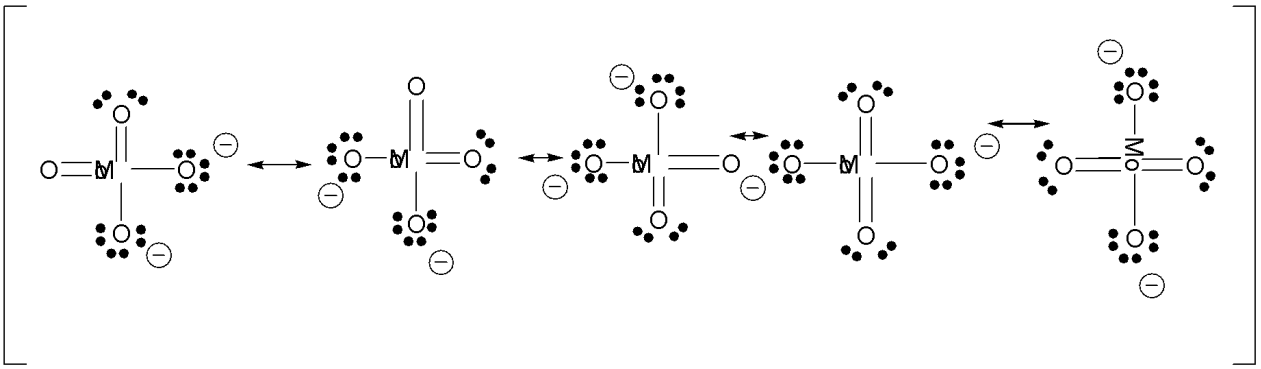
27. MoO_4^{2-}

Mo 6 électrons sur la couche de valence

O 6 électrons sur la couche de valence

2-

Soit un total de 32 électrons donc 16 doublets, ce qui nous permet d'écrire :



28. Par la méthode VSEPR molybdate de type AX_4 donc la géométrie est tétraédrique.

29. F + Mo(VI) -> Mo(V) constante de vitesse k_F $-\frac{d[F]}{dt} = k_F[F]^a[Mo(VI)]^\beta$

G + Mo(VI) -> Mo(V) constante de vitesse k_G $-\frac{d[G]}{dt} = k_F[G]^a[Mo(VI)]^\beta$

30. Si nous sommes dans un cas de dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions molybdène VI nous obtenons alors l'équation différentielle suivante :

$-\frac{d[F]}{dt} = k'_F[F]$ soit par intégration : $[F] = [F]_0.\exp(-k'_F t)$

D'où la quantité de fructose ayant diparu : $[F]-[F]_0 = [F]_0.(1-\exp(-k'_F t))$

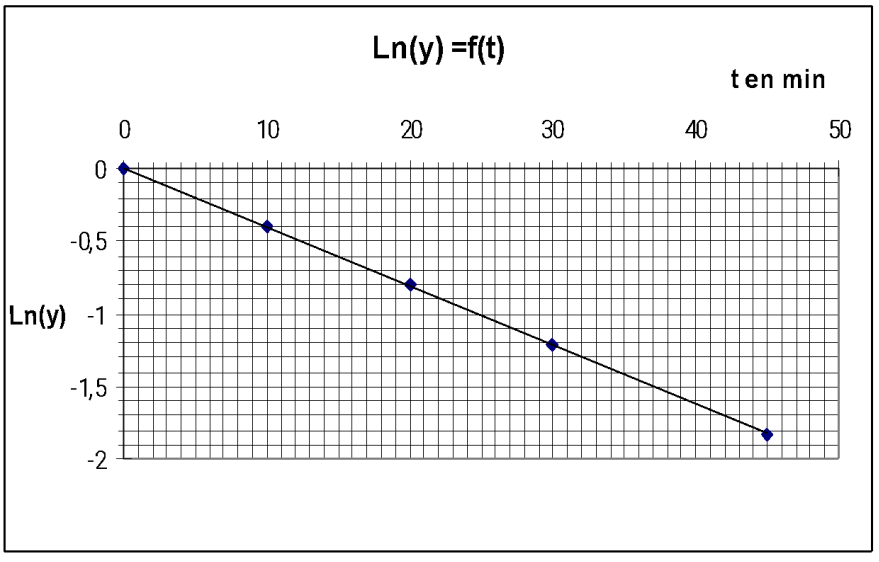
31.La concentration de molybdène V de la solution est égale à la quantité de fructose et de glucose oxydée soit : $[Mo(V)] = [F]_0.(1-\exp(-k'_F t)) + [G]_0.(1-\exp(-k'_G t))$

or $[Mo(V)]_\infty = [F]_0 + [G]_0$

d'où : $[Mo(V)] = [Mo(V)]_\infty - [F]_0.\exp(-k'_F t) - [G]_0.\exp(k'_G t)$

32. La constante de vitesse d'une réaction suit la loi d'Arrhénius : $k = C.\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, où Ea est l'énergie d'activation et T la température absolue en K.

Si l'on fait chuter la température T la constante de vitesse diminue, ce qui permet d'arréter l'évolution du système chimique étudié, c'est le principe de la trempe. Intérêt on peut ensuite réaliser l'analyse du système en prenant tout le temps nécéssaire.



33.
Ln(y) en fonction du temps est une droite affine, donc l'hypothèse d'une réaction d'ordre un par rapport au fructose est bien vérifiée.

34. Par lecture sur le graphique on trouve :
$k'_F = 4.10^{-2}$ min^{-1}.

35. $y = \dfrac{[Mo(V)]_\infty - [Mo(V)]\tau}{[Mo(V)]_\infty}$

avec $[Mo(V)]_\tau = [F]_0.(1-\exp(-k'_F\,\tau)) + [G]_0.(1-\exp(-k'_G\,\tau))$

et $[Mo(V)]_\infty = [F]_0. + [G]_0$

D'où finalement : $y = \dfrac{[F]_0.\exp(-k'_F\,\tau) + [G]_0.\exp(-k'_G\,\tau)}{[F]_0 + [G]_0}$

36. Si l'on introduit la fraction molaire en fructose du mélange, $x_{F0} = \dfrac{[F]_0}{[F]_0 + [G]_0}$ alors nous obtenons la relation : $y = x_{F0}.(\exp(-k'_F\,\tau) - \exp(-k'_G\,\tau)) + \exp(-k'_G\,\tau)$

On reconnaît l'équation d'une droite d'ordonnée à l'origine $\exp(-k'_G\,\tau)$, ce qui permet de calculer k'$_G$. De plus si x_{F0}=1 nous constatons que $y = \exp(-k'_F\,\tau)$

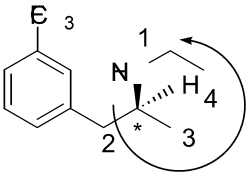
37. Nous constatons que le fructose réagit moins vite que le glucose, cela peut permettre d'effectuer un dosage différentiel des deux sucres.

Troisième problème :

Synthèse de la (S) fenfluramine

6. Etude d la molécule de fenfluramine :

38. Un atome d'azote dans une amine ne peut être un centre de chiralité à cause de l'inversion très rapide de l'atome d'azote à température ambiante. La molécule est chirale car elle possède un

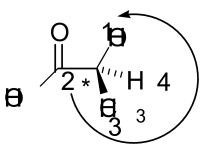


carbone asymétrique seulement et en appliquant les règles CIP nous constatons que ce centre de chiralité est bien S.

39 La (S) fenfluramine est dextrogyre car elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement vers la droite.

Il n'existe pas de relations simples entre propriétés optiques et nomenclature en R et S (donc elle n'est pas absolue !).

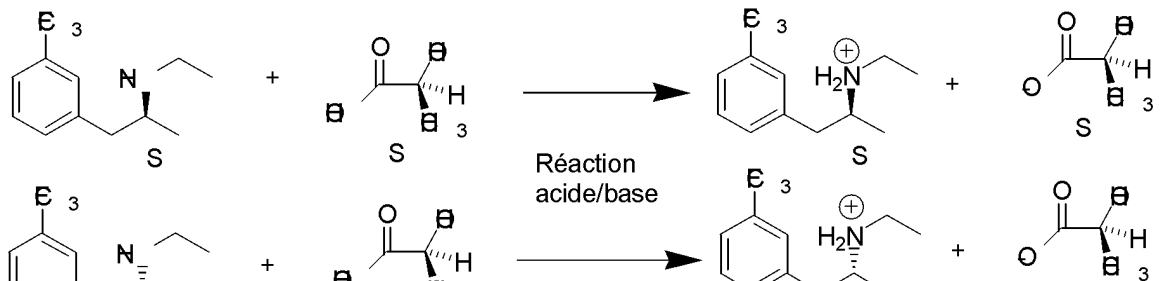
40.



Nous sommes en présence de l'isomère S de l'acide lactique.

41. Deux énantiomères ont mêmes propriétés physiques donc il est impossible de les séparer par distillation ou cristallisation fractionnée.

Par contre deux diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques ce qui facilite leur séparations. D'où le protocole envisagé :



Les composés ioniques obtenus sont diastéréoisomères l'un de l'autre d'où la possibilité de les séparer par cristallisation fractionnée ; Il suffit ensuite après séparation de se placer en milieu basique aqueux (soude) pour obtenir la précipitation de énantiomère dextrogyre de la fenfluramine par exemple.

42. Pasteur réalisa le premier la séparation de deux énantiomères.

7. Synthèse de la fenfluramine :

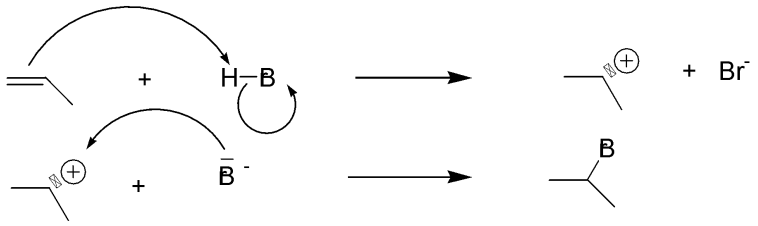
43. On doit choisir un solvant aprotique pour éviter toute réaction acide base.

De plus le solvant doit être une base de Lewis (donneur de doublet d'électrons) pour stabiliser l'organomagnésien mixte. On peut choisir par exemple l'ethoxyéthane.

Les réactions parasites à éviter sont :

- action sur l'eau (garde à chlorure de calcium)
- action sur le dioxygène (solvant très volatil)
- action sur le dioxyde de carbone
- couplage de type Wurtz (halogénoalcane introduit au goutte à goutte).
- Réaction exothermique, le solvant est fortement volatile et inflammable, il faut prévoir un reflux (un cristallisoir d'eau froide à portée de main).

44.

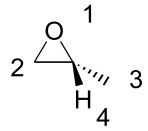


La réaction se fait sous contrôle cinétique l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation, donc il y a passage par le carbocation le plus stable, d'où la régiosélectivité observée (loi de Markovnikov). On admet un état de transition tardif pour la réaction de formation du carbocation et l'on applique le postulat de Hammond.

45. Dispositif : chauffe ballon, bicol, réfrigérant à boules.

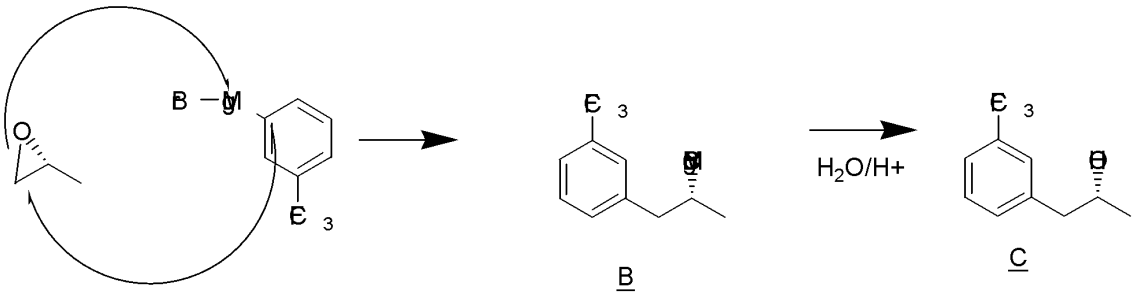
Un chauffage à reflux permet de chauffer une solution à sa température d'ébullition sans perte de matière par évaporation.

46.



Cette molécule est chirale, nous sommes en présence du stéréoisomère R.

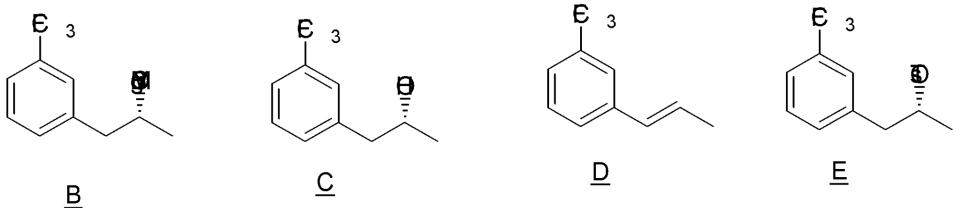
47. Cette réaction se fait sous contrôle stérique, donc on obtient majoritairement l'isomère présentant la gène stérique la plus faible. Mécanisme de type SN_2



B C

Le centre de chiralité n'est pas modifié il reste R

48. Remarque : On obtient un mélange de Z et de E pour le composé D, seul le composé E à été représenté.



B C D E

49.Cette réaction met en jeu les propriétés nucléophiles de l'atome d'azote de la molécule d'éthylamine. La réaction est une substitution nucléophile.

50. L'étude cinétique de cette réaction prouve une substitution nucléophile bimoléculaire.

51. La dernière étape de cette réaction est bimoléculaire donc la synthèse de la fenfluramine est stéréospécifique on obtient un seul stéréoisomère si l'on part d'oxypropane R.

Remarque : hélas cette synthèse s'avère peu rentable car son rendement est très faible de l'ordre de 16% !!!