

LES ÉLÉMENTS « RARES » OU LES ÉLÉMENTS « TRACES »

RARE adj. (lat. *rarus*)

Se dit de ce qui n'existe qu'à peu d'exemplaires, qui se rencontre peu souvent.

ÉLÉMENT TRACE (chimie analytique)

Élément chimique dont la concentration dans les échantillons analysés n'excède pas quelques centaines de parties par million (quelques 0,01 %).

En chimie, l'abondance d'un élément chimique mesure sa rareté, ou dans quelle fraction il est présent dans un environnement donné par rapport aux autres éléments. L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'Univers, suivi par l'hélium, l'oxygène et le carbone. Mais qu'en est-il des autres éléments plus « rares » ou présents à l'état de « traces » ? Cette épreuve propose de montrer, sur quelques exemples, que ces éléments jouent souvent un rôle essentiel ou apportent des informations intéressantes aux physiciens et aux chimistes qui les étudient.

Cette épreuve est constituée de quatre parties :

Partie A : Le sélénium, un oligoélément

Partie B : Analyse des roches et de l'atmosphère martiennes

Partie C : Le Calix-Dans4, un ligand pour la détection de cations polluants

Partie D : Des isotopes du carbone pour détecter les fraudes

Les différentes parties sont totalement indépendantes et, dans chaque partie, de nombreuses questions sont également indépendantes. Des données utiles à la résolution du sujet sont regroupées en fin d'énoncé.

Il sera tenu compte dans la notation de la présentation, du soin accordé à la justification concise et rigoureuse des réponses, en particulier pour les résolutions de problème, ainsi que de la maîtrise de la langue française.

PARTIE A : LE SÉLÉNIUM, UN OLIGOÉLÉMENT

Du grec ancien *σελήνη*, *séléné*, « déesse de la Lune », en raison de l'analogie de ses propriétés chimiques avec celles du tellure (du latin *tellus*, « déesse de la Terre »), le sélénium a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius, dans un résidu de préparation de l'acide sulfurique. C'est un élément chimique de la famille des chalcogènes, de symbole Se et de numéro atomique 34.

Par son abondance terrestre très faible (environ 0,000005 % en masse), le sélénium est un élément rare présent à l'état de traces dans les sulfures naturels (minerais de formule simplifiée M_nS_p avec M un métal) où il remplace le soufre.

- 1.] Donner les principaux états (nombres ou degrés) d'oxydation prévisibles pour le sélénium.
- 2.] Expliquer la facilité de remplacement du soufre par le sélénium dans les sulfures naturels.

Le sélénium est un oligoélément qui se trouve également à l'état de traces dans le corps humain (environ

0,00002 % en masse). Il entre dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des plantes qui le captent dans le sol.

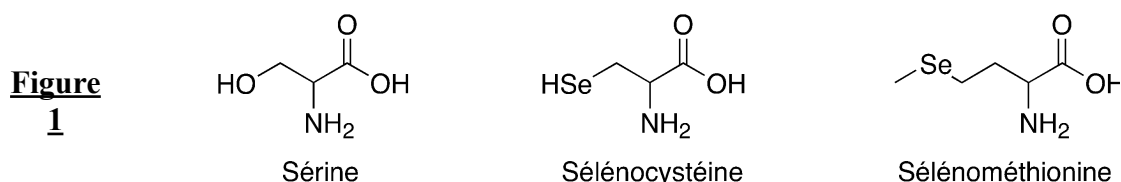
Une carence en sélénium, observée dans une des régions de l'est de la Chine, est responsable d'une maladie connue sous le nom de « maladie de Keshan ». En ajoutant dans la nourriture un supplément de sélénite de sodium (solide ionique de formule Na_2SeO_3) ou de séléniate de sodium (solide ionique de formule Na_2SeO_4), les autorités chinoises ont éradiqué cette maladie en 1978.

3.] Proposer des schémas de Lewis pour les ions sélénite et séléniate sachant que l'atome de sélénium est central.

Prévoir la structure géométrique de ces deux ions.

Les formes organiques, où le sélénium est associé à la cystéine (sélénocystéine) ou à la méthionine (sélénométhionine) sont plus facilement assimilables que les formes minérales utilisées à Keshan. Elles sont extraites de la levure de bière cultivée sur un milieu enrichi en sélénium.

La sélénocystéine et la sélénométhionine (figure 1) sont d'ailleurs les principales sources de sélénium dans l'alimentation.



4.1] Représenter la molécule de (R)-sélénocystéine.

4.2] Les pK_A de la sélénocystéine valent (2,0 ; 5,2 ; 10). Sachant que 5,2 correspond au pK_A du groupe sélénol, établir un diagramme de prédominance en fonction du pH en précisant les formules des différentes espèces. Quelle est la forme prédominante à pH biologique ?

La sélénométhionine (figure 1) est une source naturelle de sélénium dans l'alimentation humaine (céréales, soja, légumineuses...). La dégradation *in vivo* de la sélénométhionine génère du sélénure d'hydrogène de formule H_2Se .

5.] À l'aide de justifications succinctes mais précises, rendre compte des différences entre :

- les températures d'ébullition sous 1 bar de l'eau et du sélénure d'hydrogène ;
- les moments dipolaires des molécules d'eau et de sélénure d'hydrogène.

Les ions sélénure provenant du sélénure d'hydrogène sont transformés en ions sélénophosphate SePO_3^{3-} , « donneurs de sélénium », utilisés pour convertir la sérine en sélénocystéine (figure 1).

La sélénocystéine est une coenzyme de la glutathion peroxydase, enzyme sélénée qui catalyse les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en eau et des hydroperoxydes organiques ROOH en alcool ROH par le glutathion au sein des cellules.

6.] Définir une enzyme.

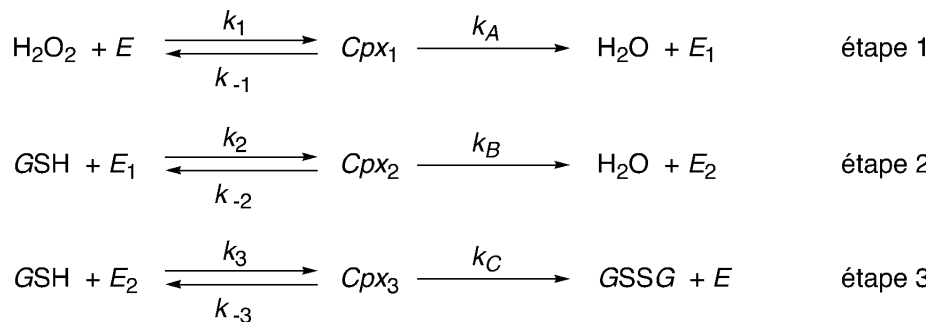
On pose les notations suivantes :

- GSH pour la forme réduite du glutathion (G est la notation abrégée d'un groupe, S et H désignent les atomes de soufre et d'hydrogène) ;

- $GSSG$ pour la forme oxydée du glutathion (G est la notation abrégée du même groupe que dans GSH , S désigne encore l'atome de soufre) ;
- E pour la glutathion peroxydase.

La destruction du peroxyde d'hydrogène par le glutathion, catalysée par la glutathion peroxydase, se fait suivant un mécanisme de type « ping-pong » décrit figure 2. Le peroxyde d'hydrogène est fixé par l'enzyme et transformé (étape 1). Cette première réaction modifie l'enzyme de manière à permettre les étapes 2 et 3 avec la forme réduite du glutathion, qui est alors transformé.

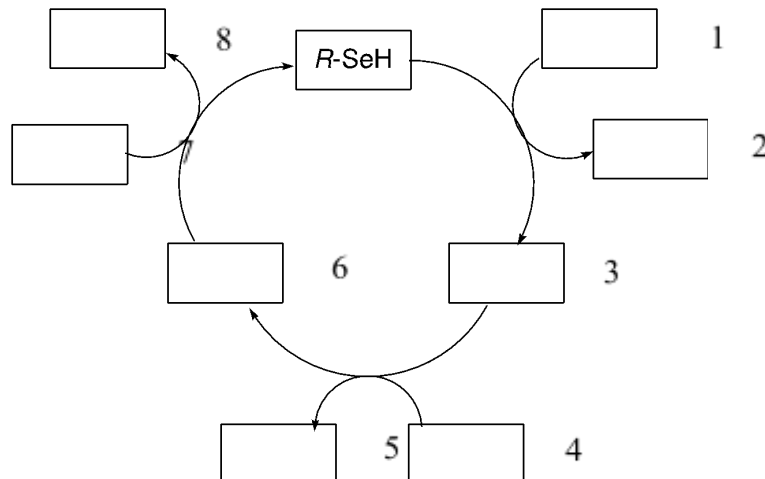
Figure 2



Dans ces réactions, les Cpx_i (avec $i = 1, 2$ et 3) sont les complexes enzyme-substrat formés à partir de H_2O_2 et GSH , et les E_i sont les formes modifiées de l'enzyme E . Les k_i sont les constantes de vitesse.

- 7.] Écrire l'équation de la réaction globale correspondant à ce mécanisme.
- 8.] Si on adopte la notation $R\text{-SeH}$ (R est la notation abrégée d'un groupe, Se et H désignent les atomes de sélénium et d'hydrogène) pour l'enzyme E , donner les notations des formes modifiées E_1 et E_2 de l'enzyme.
- 9.] En utilisant le mécanisme proposé, associer à chaque numéro de la figure 3 une espèce :

Figure 3



On admet que l'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires aux complexes enzyme-substrat Cpx_1 , Cpx_2 et Cpx_3 .

- 10.] Exprimer la concentration du complexe Cpx_1 en fonction des concentrations molaires en E et H_2O_2 , et des constantes de vitesse adéquates.
- 11.] Écrire la relation qui traduit la conservation de l'enzyme.

La vitesse de la réaction est donnée par l'expression « michaélienne » donnée ci-dessous :

$$v_i = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{A}{[H_2O_2]_0} + \frac{B}{[GSH]_0}}$$

avec v_i : vitesse volumique initiale de formation de GSSG ;

$v_{\max}$: limite de v_i quand les concentrations initiales $[H_2O_2]_0$ et $[GSH]_0$ deviennent très grandes ;

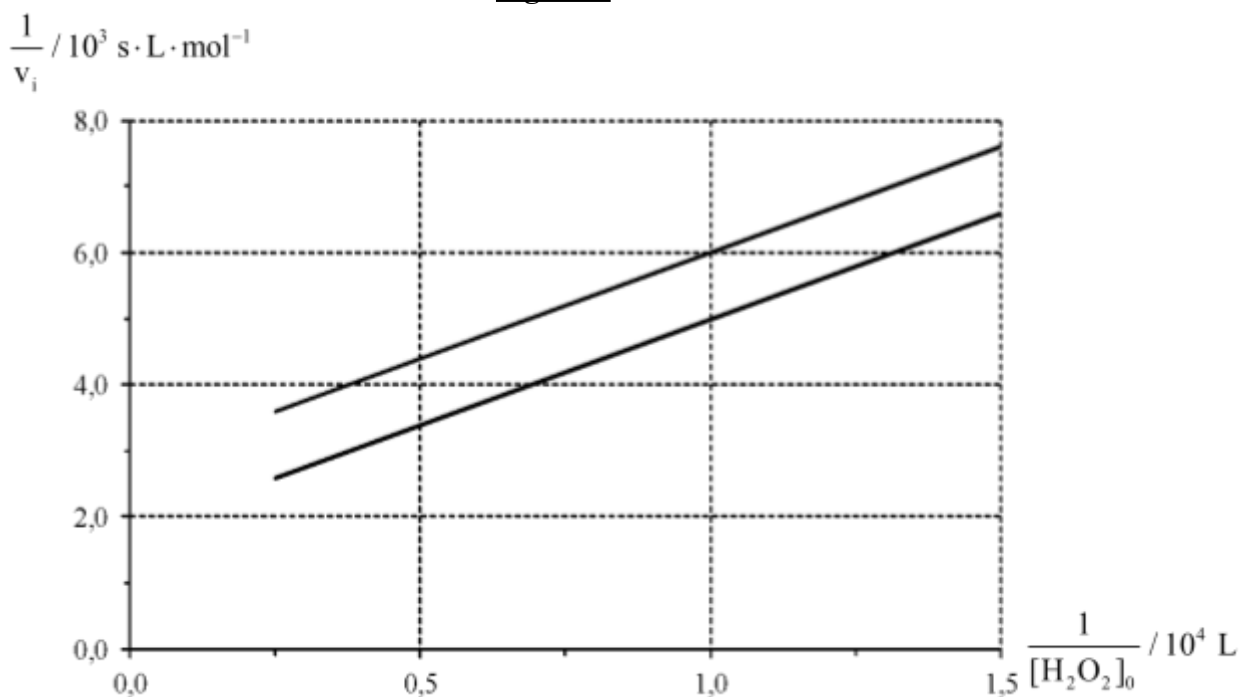
A et B : constantes positives qui dépendent uniquement des constantes de vitesse.

12.] Proposer une unité pour les constantes A et B.

13.] La constante A s'appelle « constante de Michaelis pour H_2O_2 à GSH saturant », expliquer pourquoi ?

Des études cinétiques de la réaction de l'eau oxygénée avec le glutathion, catalysée par la glutathion peroxydase ont été menées. Les conditions expérimentales mises en œuvre ainsi que les représentations graphiques (régressions linéaires) des résultats obtenus sont présentées figure 4 :

Figure 4



Conditions : Milieu tamponné à pH = 6,7

$[E]_0 = 5,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Courbe supérieure : $[GSH]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Courbe inférieure : $[GSH]_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

14.] Pourquoi la transformation est-elle effectuée en milieu tamponné ?

15.] Déterminer les valeurs expérimentales de $v_{\max}$, A et B à partir des résultats de la figure 4.

PARTIE B : ANALYSE DES ROCHES ET DE L'ATMOSPHERE MARTIENNES

Les documents propres à la partie B sont regroupés en pages 8 et 9.

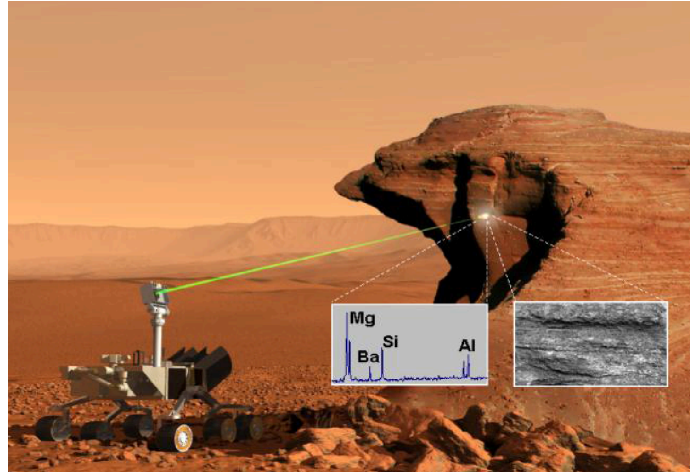
Mars Science Laboratory (MSL) est une mission du programme d'exploration de la planète Mars de la NASA. L'objectif de MSL et de son rover (véhicule d'exploration), baptisé Curiosity, est d'évaluer si Mars fut, ou est encore actuellement, un environnement habitable.

Arrivé sur la planète Mars en août 2012, le rover Curiosity est équipé, entre autres, d'un instrument CHEMCAM (*CHEMistry CAMera*) qui permet d'analyser à distance la nature, la composition et l'état d'altération des roches martiennes.

Le CHEMCAM met en œuvre la technique LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) d'analyse spectroscopique induite par ablation laser.

Le laser qui équipe le module CHEMCAM est un laser pulsé de forte puissance qui émet un rayonnement de longueur d'onde égale à 1067 nm.

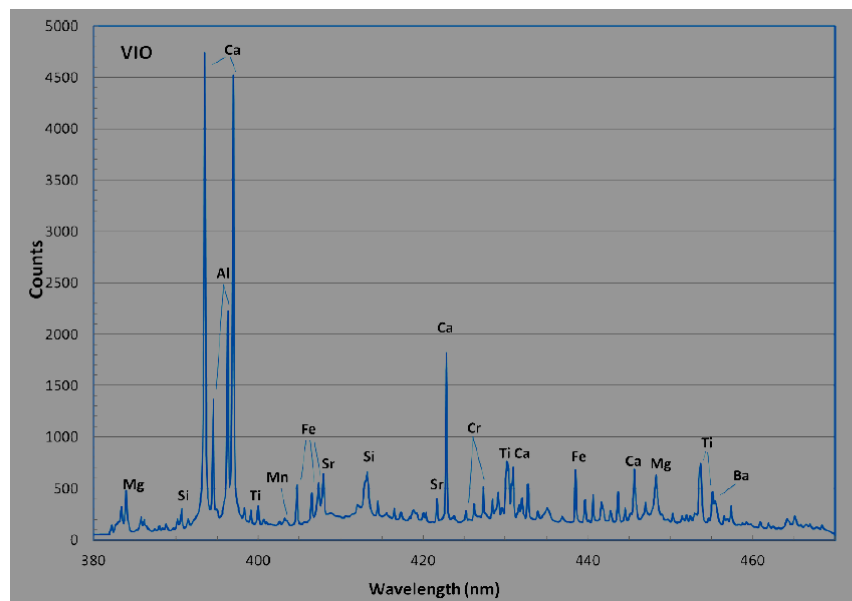
L'interaction du faisceau laser avec un matériau provoque la formation d'un plasma. Les atomes et les ions éjectés et portés à des niveaux d'énergie excités émettent, en se désexcitant, un rayonnement qui est analysé par spectroscopie entre 250 et 900 nm. Les longueurs d'onde des raies d'émission permettent d'identifier les éléments présents. L'intensité de l'émission est proportionnelle à la densité des atomes émetteurs.



Les informations contenues dans les spectres d'émissions atomiques permettent par exemple d'établir la composition en oxydes d'une roche. Les éléments détectés à l'état de traces (V, Cu, Co, Ni, Sr) renseignent sur les processus de formation des roches.

Un exemple de spectre obtenu lors des essais de l'instrument est présenté figure 5 :

Figure
5



1. LE LASER

- 16.] Donner la signification de l'acronyme LASER et la décennie au cours de laquelle la première source laser a été mise au point.

- 17.] L'émission de lumière par les atomes des roches cibles de CHEMCAM est qualifiée de spontanée. La lumière émise par un laser He-Ne est obtenue par émission stimulée. Comparer ces deux types d'émission.

2. LE TÉLESCOPE

Le télescope de CHEMCAM intègre différentes fonctions :

- 1- Focaliser le faisceau sur un échantillon distant.
- 2- Créer un plasma.
- 3- Collecter la lumière du plasma dans une fibre optique.
- 4- Faire des images de l'environnement autour du plasma.

Pour faire converger le faisceau laser et atteindre le seuil de $1 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (voir partie **3. LE PLASMA**) sur la cible, le faisceau, de 3,0 mm de diamètre à l'origine, doit d'abord être élargi.

À la sortie du laser, un doublet afocal (lunette de Galilée montée à l'envers) élargit le faisceau. Celui-ci est ensuite injecté dans un télescope Cassegrain utilisé en « émetteur » (figure 6). Le même télescope Cassegrain est utilisé en « récepteur » pour collecter la lumière émise par la cible (figure 7).

Le schéma de la figure 6 correspond à un système en configuration afocale qui peut être modélisé à l'aide de deux doublets afocaux constitués de lentilles simples positionnées sur un axe optique unique :

- le « galiléen » est modélisé par une lentille divergente L1 de focale $f'_1 = -21 \text{ mm}$ suivie d'une lentille convergente L2 de focale $f'_2 = 73 \text{ mm}$, {L1,L2} constituant le premier doublet afocal ;
- le miroir secondaire du télescope est assimilé à une lentille divergente L3 de focale $f'_3 = -13 \text{ mm}$ et le miroir primaire est assimilé à une lentille convergente L4 de focale $f'_4 = 115 \text{ mm}$, {L3,L4} constituant le second doublet afocal.

Les lentilles ne limitent pas l'étendue du faisceau. On suppose que le faisceau lumineux incident modélisant le faisceau laser est un faisceau cylindrique de diamètre 3,0 mm.

- 18.] Sur le document réponse (1) fourni en annexe, schématiser le modèle optique proposé en illustrant la marche du faisceau à travers le système. Le schéma sera fait à l'échelle 1 en ce qui concerne les distances focales et le diamètre du faisceau. Indiquer clairement la position des foyers utiles de chacune des quatre lentilles, ainsi que les centres de celles-ci.
- 19.] À l'aide du modèle proposé, calculer le diamètre du faisceau à la sortie du « galiléen », puis à la sortie du télescope.
- 20.] Pour faire converger le faisceau laser sur la cible, on déplace l'élément le plus léger : le miroir secondaire du télescope, c'est-à-dire L3 dans le cadre du modèle proposé ({L3,L4} n'est plus alors en configuration afocale) :
- Sur le document réponse (2) fourni en annexe, schématiser le doublet L3-L4 en illustrant la marche du faisceau aboutissant à une focalisation au point A' sur l'axe optique. Le schéma sera fait à l'échelle $\frac{1}{2}$ en ce qui concerne les distances focales.

3. LE PLASMA

Quand le faisceau laser est focalisé par le télescope de CHEMCAM, chaque tir laser crée un plasma lorsque l'irradiance (ou éclairement) I moyenne sur la cible est supérieure à $I_{\text{seuil}} = 1 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pour atteindre le seuil LIBS de $1 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$, il faut maximiser l'énergie de sortie du laser et minimiser la durée de l'impulsion.

Pour concevoir le télescope CHEMCAM, il a été considéré que le laser délivrait une énergie de 20 mJ pendant une durée d'impulsion de 6,0 ns avec un facteur de qualité⁽¹⁾ du faisceau M^2 de valeur 3. Compte tenu de l'efficacité des couches antireflet, de la réflectivité des miroirs et de l'obscurité centrale du télescope, l'énergie perdue est importante : seulement 55 % de l'énergie du laser est reçue par la cible.

La taille w du spot (waist), c'est à dire le rayon de la section du faisceau au niveau de la cible dépend de l'ouverture du télescope D (90 mm) et de la distance d à la cible par la relation :

$$w = \frac{2 \cdot d \cdot M^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot D}$$

avec M^2 , le facteur de qualité du faisceau et λ , la longueur d'onde du laser.

- 21.] Calculer l'irradiance au niveau d'une cible située à une distance de 7,00 m du télescope.
- 22.] La focalisation à 7,00 m pourrait être obtenue avec le galiléen seul en déplaçant L1, en l'absence de L3 et L4.
Quelle valeur de l'irradiance obtiendrait-on dans ce cas ?
- 23.] En argumentant à partir de l'expression de w , formuler une hypothèse sur le phénomène qui est à l'origine de la taille du spot.
- 24.] À partir des différentes données figurant dans la partie **B** et du graphique de la figure 8, expliquer la fonction du dispositif optique appelé « Laser dichroic » représenté sur les schémas des figures 6 et 7.

4. TRACES DE MÉTHANE DANS L'ATHMOSPHERE

La détermination de la proportion de méthane dans l'atmosphère martienne est réalisée par spectroscopie, dans une bande très étroite du domaine infrarouge, par mesure de la différence d'absorbance entre une cellule contenant de l'atmosphère martienne et la même cellule vide ; cette expérience a été réalisée par MSL sur 147 échantillons.

Le résultat publié⁽²⁾ par l'équipe du MSL pour la proportion de méthane dans l'atmosphère de Mars est : $0,18 \pm 0,67$ ppb (ppb = partie par milliard).

- 25.] Comment sont obtenues les valeurs « 0,18 » et « 0,67 » ? Commenter le résultat publié « $0,18 \pm 0,67$ ppb ».
- 26.] Des mesures effectuées précédemment depuis la Terre avaient donné des proportions de méthane de l'ordre de 10 ppb. Expliquer pourquoi le résultat obtenu par MSL a pu être considéré comme décevant .

¹⁰ Pour un faisceau laser, le facteur M^2 , supérieur à 1, mesure la dégradation de la qualité du faisceau par rapport au mode fondamental TEM00 pris comme référence. L'extension radiale des modes d'ordre supérieur est toujours plus importante que celle du mode fondamental d'allure gaussienne.

(http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M01_C03/co/Contenu_15.html)

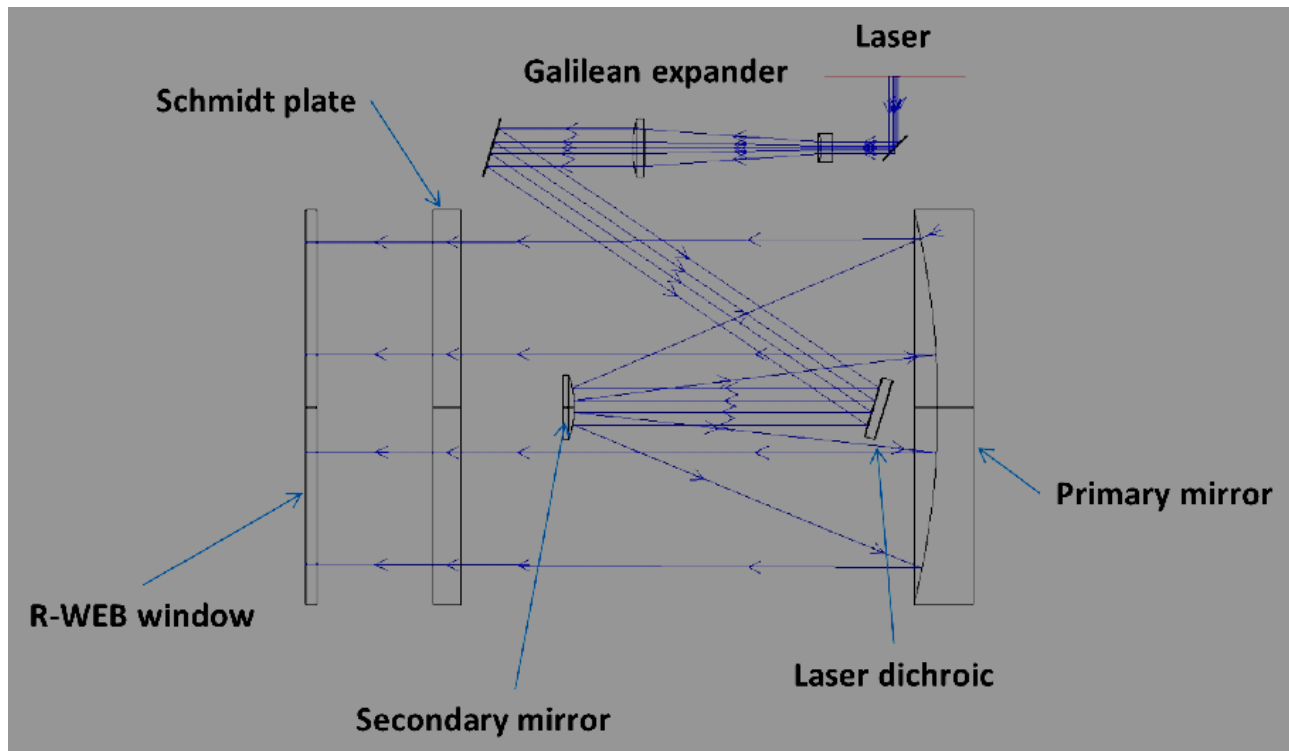
²⁰ Webster C. et coauteurs, *Science*, vol 342, 18 octobre 2013, p. 355

Laser performances and mechanical specifications :

Parameter	Value
Energy	> 24 mJ [-20°C,+20°C], > 30 mJ for one T
Stability	Shot to shot $\leq 2\%$ rms
Pulse duration	≤ 8 ns
Beam quality	$M^2 < 3$
Repetition rate	1 Hz – 10 Hz
Functional T range	[-30°C, +30°C]
Beam diameter	$2.5 \leq \varnothing \leq 3.5$ mm
Overall mass	≤ 600 g
Volume	$\varnothing < 60$ mm, L < 220 mm
Pointing stability	Static ≤ 0.3 mrad , Dynamic ≤ 0.3 mrad
Pointing direction	Static ≤ 50 μ m, Dynamic ≤ 50 μ m

Figure 6

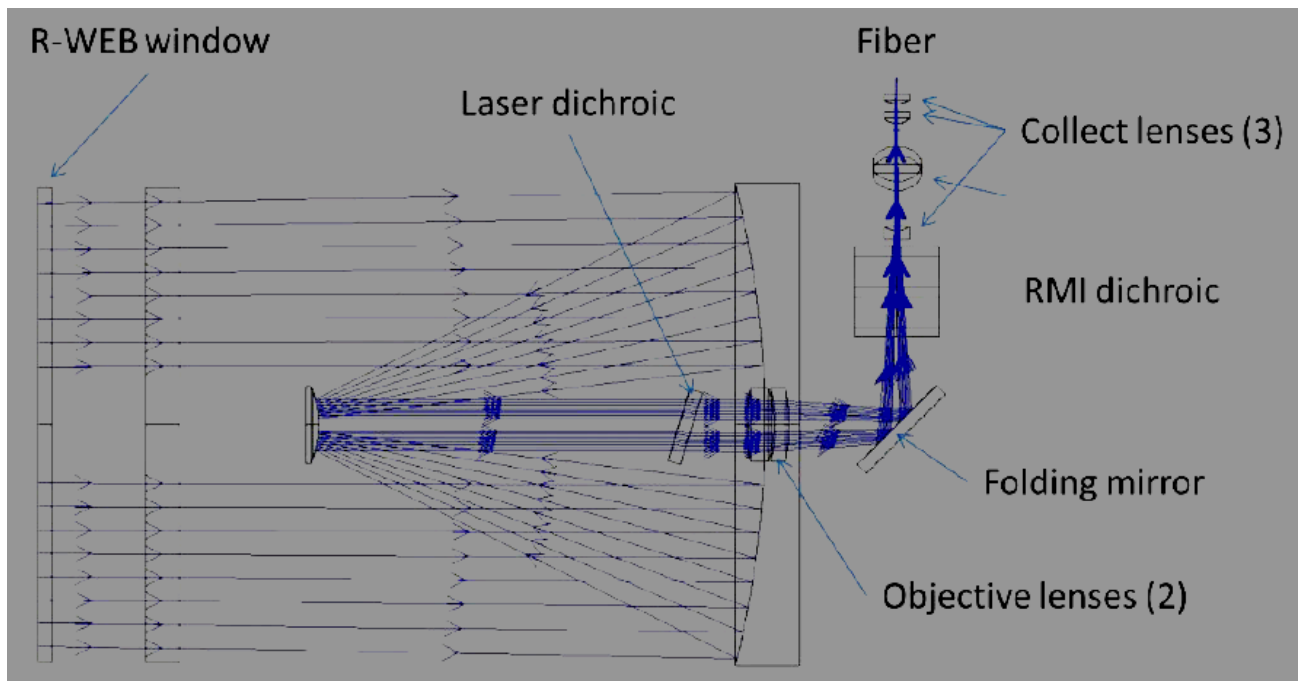
Optical schematic of the LIBS laser beam within the telescope



Entrée coté LASER, sortie par la fenêtre R-WEB

Figure 7

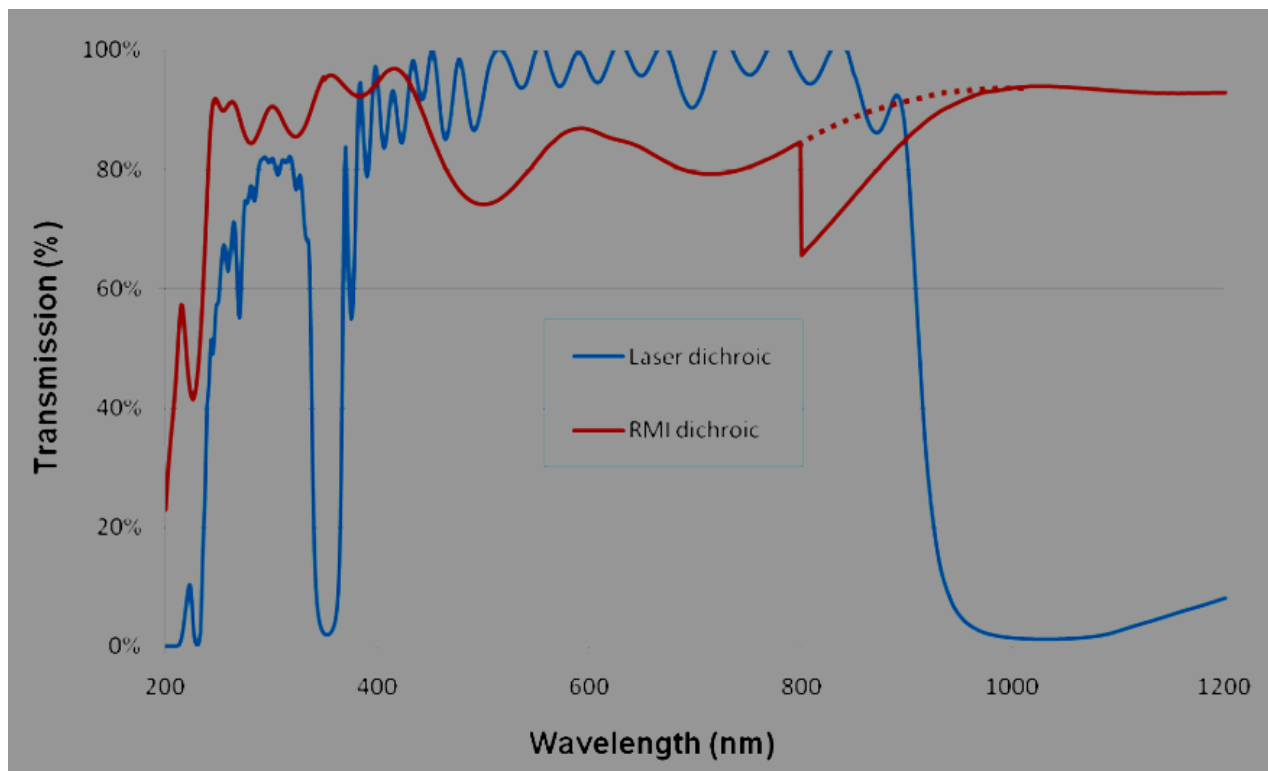
Optical schematic of plasma light within the telescope



La lumière arrive par la fenêtre R-WEB et le faisceau est focalisé sur la fibre

Figure 8

Transmission of the telescope main dichroics : laser dichroic (blue) and RMI dichroic (red)



Le décroché à 800 nm est un artefact de mesure, la valeur réelle est tracée en pointillés

PARTIE C : LE CALIX-DANS4, UN LIGAND POUR LA DÉTECTION DE CATIONS POLLUANTS

La diminution des valeurs officielles sanitaires et environnementales des concentrations admissibles en métaux traces ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les eaux d'alimentation ou du $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les denrées alimentaires) s'est accompagnée ces dix dernières années d'une augmentation du nombre d'analyses (surtout pour le plomb et le mercure).

La détection d'un cation métallique donné fait appel à une entité qui doit *reconnaître* le cation et le *signaler* de façon appropriée. Le travail des chimistes consiste donc à concevoir des molécules fluorescentes possédant cette double fonctionnalité : les fluoroionophores.

En raison de la très bonne sélectivité des calix[4]arènes fonctionnalisés par des groupes sulfonamide ($-\text{SO}_2-\text{NH}_2$) vis-à-vis des métaux lourds, de nouveaux composés comportant des fluorophores de type dansylamide ont été synthétisés (figure 9). Le Calix-Dans4 complexe très sélectivement les ions plomb. Des mesures de l'intensité de fluorescence ont conduit à une limite de détection du plomb en solution aqueuse de $4,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette valeur est parfaitement compatible avec les teneurs en plomb admissibles pour les eaux de boisson.

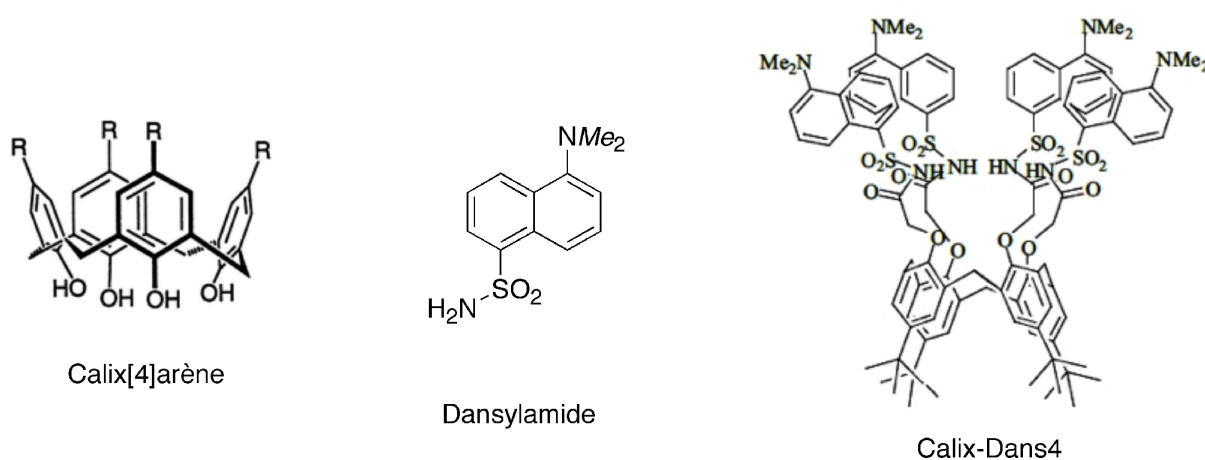


Figure 9

Dans cette partie, on étudie une approche de la réaction de complexation entre le ligand fluoroionophore Calix-Dans4 et les ions plomb, puis la synthèse de ce ligand.

1. COMPLEXATION DES IONS PLOMB PAR LE CALIX-DANS4

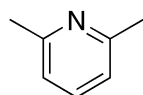
Cette partie est consacrée à la complexation des ions plomb Pb^{2+} par le Calix-Dans4 en solution aqueuse.

On assimile l'activité d'une espèce dissoute au quotient de sa concentration molaire par la concentration standard $C^\circ = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

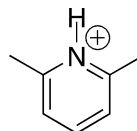
Ces études de complexation ont été menées dans une solution aqueuse (S) contenant :

- de la lutidine *Lut* et des ions lutidinium LutH^+ (figure 10) en concentrations apportées respectives $[\text{Lut}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{LutH}^+]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- des ions plomb Pb^{2+} à la concentration apportée $[\text{Pb}^{2+}]_0 = C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

**Figure
10**



Lutidine, *Lut*

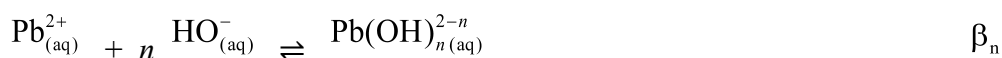


Ion lutidinium, *LutH⁺*

Il a été vérifié expérimentalement que la lutidine, dont l'atome d'azote est encombré par deux groupes méthyle portés par les atomes de carbone voisins, ne complexe pas les ions plomb dans ces conditions et que l'ion lutidinium n'est pas complexé par le Calix-Dans4 et n'a aucun impact sur ses propriétés photophysiques.

- 27.]** Estimer le pH de la solution aqueuse (*S*). En déduire que dans cette solution, l'hydroxyde de plomb $\text{Pb(OH)}_{2(s)}$ ne précipite pas.

Les ions plomb peuvent aussi *a priori* former des complexes avec *n* ions hydroxyde selon les réactions d'équations globales :



β_n est la constante d'équilibre associée à chaque réaction.

À 298 K, $\log \beta_1 = 6,2$; $\log \beta_2 = 10,3$; $\log \beta_3 = 13,3$.

(Pour $n = 2$, on considère ici l'hydroxyde de plomb sous forme soluble $\text{Pb(OH)}_{2(aq)}$).

- 28.]** En supposant qu'il ne se forme aucun précipité, exprimer la concentration totale C_0 en plomb en fonction de β_1 , β_2 , β_3 , K_e , C° (concentration standard, $C^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et des concentrations à l'équilibre $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.

- 29.]** En déduire que pour la valeur de pH déterminée à la question **27**, le plomb est très majoritairement sous forme non complexée Pb^{2+} .

On étudie alors la complexation des ions plomb par le Calix-Dans4 qui sera noté *L* dans la suite :



- 30.]** Quels sont les sites du Calix-Dans4 susceptibles de complexer l'ion plomb ?

- 31.]** Calculer la concentration résiduelle en ions Pb^{2+} libres à l'équilibre après l'ajout de Calix-Dans4 à la concentration apportée $[L]_0 = C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la solution (*S*).

Les ions sodium et calcium peuvent également être complexés par le Calix-Dans4 :



La sélectivité de la complexation des ions plomb par le ligand Calix-Dans4 en présence d'autres cations comme les ions sodium ou calcium a été étudiée.

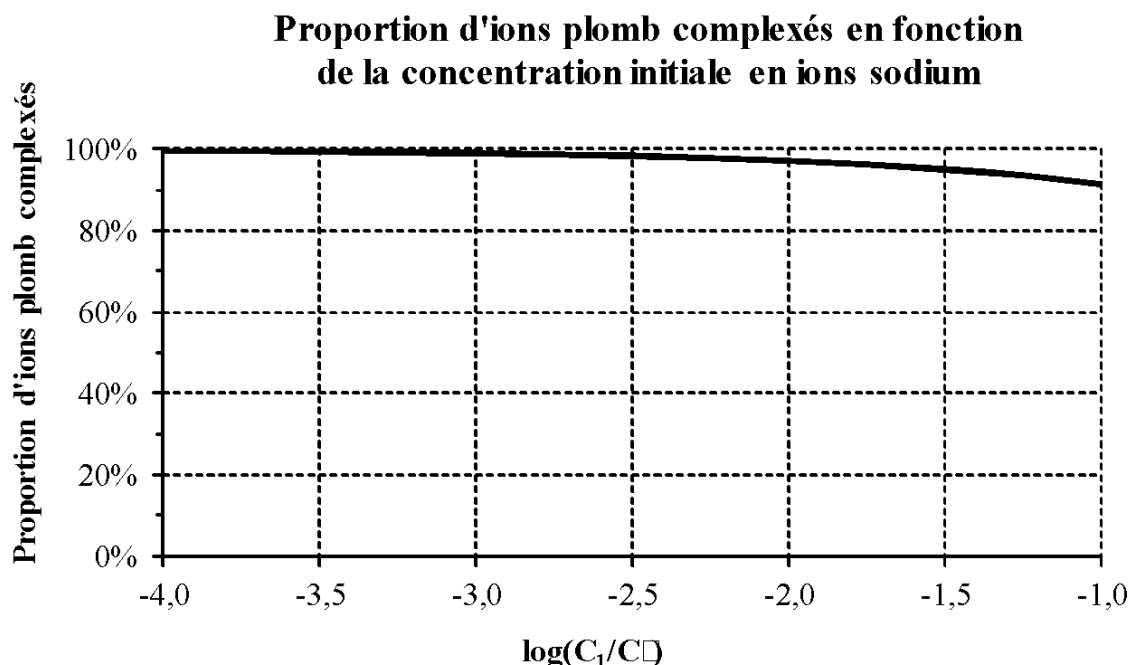
Cas des ions sodium :

On ajoute à la solution (S) du Calix-Dans4 à la concentration apportée $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions Na^+ à la concentration apportée C_1 variable entre $1,0 \cdot 10^{-4}$ et $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[L]_0 = C_0 = [\text{Pb}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Na}^+]_0 = C_1$$

La figure 11 représente l'évolution de la proportion d'ions plomb complexés dans le mélange ainsi obtenu en fonction de la concentration C_1 apportée en ions sodium.

Figure 11



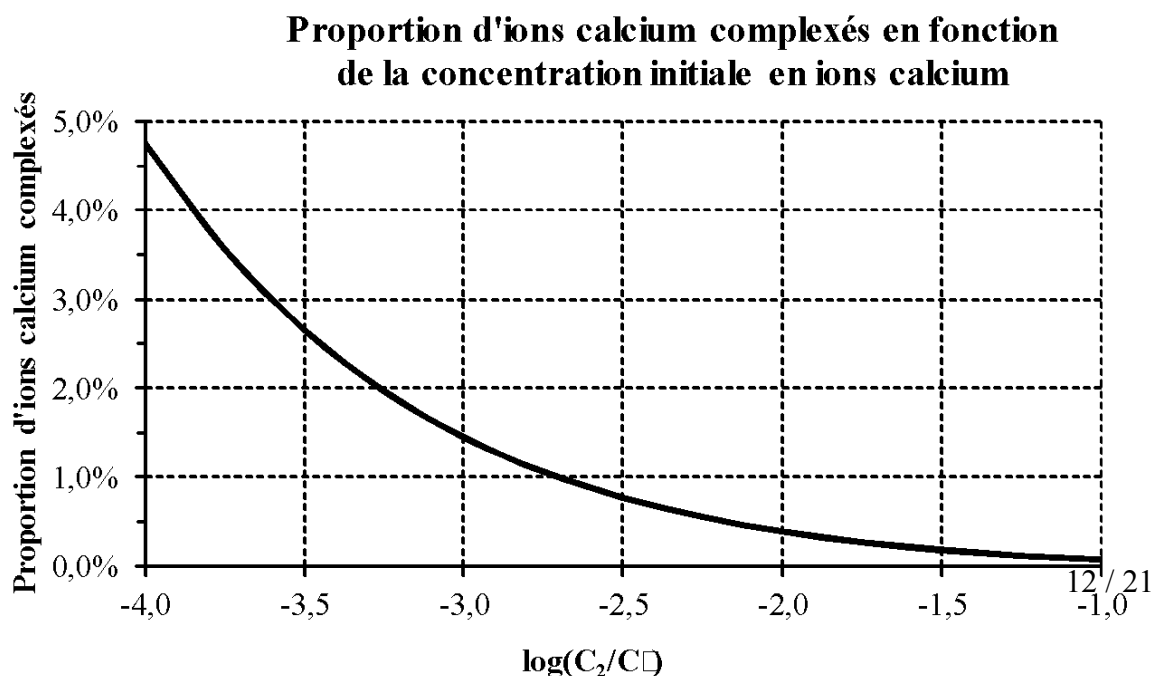
Cas des ions calcium :

On ajoute à la solution (S) du Calix-Dans4 à la concentration apportée $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions Ca^{2+} à la concentration apportée C_2 variable entre $1,0 \cdot 10^{-4}$ et $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[L]_0 = C_0 = [\text{Pb}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Ca}^{2+}]_0 = C_2$$

La figure 12 représente l'évolution de la proportion d'ions calcium complexés (par rapport à la quantité totale d'ions Ca^{2+}) dans le mélange ainsi obtenu en fonction de la concentration C_2 apportée en ions calcium.

Figure 12



32.] En comparant les proportions d'ions plomb complexés en présence d'ions sodium ou d'ions calcium, conclure quant à la sélectivité du ligand Calix-Dans4 pour la complexation des ions plomb en présence d'ions sodium ou d'ions calcium dans une eau minérale riche en l'un de ces ions.

Pour cette question, faisant appel à une démarche de résolution de problème, vous pourrez vous appuyer sur les figures 11 et 12 et sur vos connaissances.

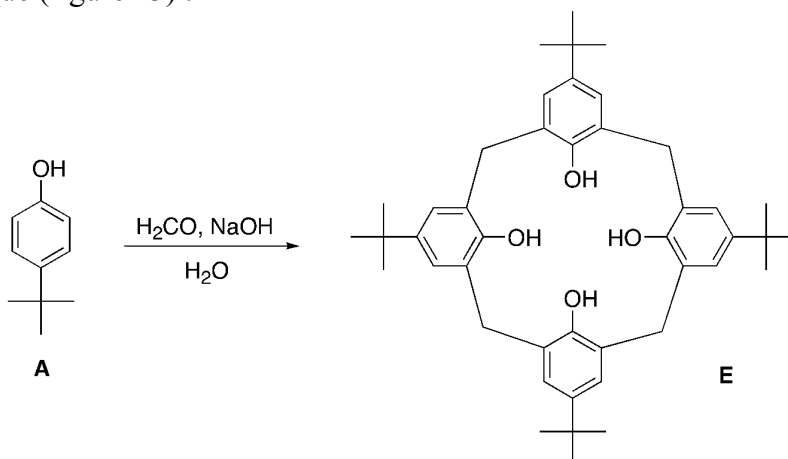
Les éléments de réponse à cette question seront très significativement valorisés lors de l'évaluation des résultats.

2. SYNTHÈSE DU *p*-TERT-BUTYLCALIX[4]ARÈNE

Les calixarènes (figure 9) sont des macrocycles formés de n unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthylènes sur les positions *ortho* des cycles phénols.

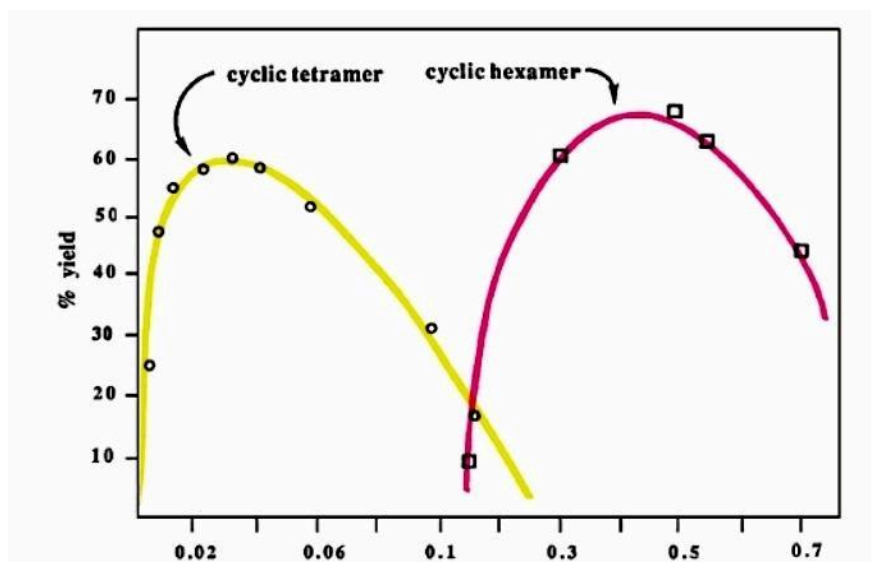
La synthèse du *p*-tert-butylcalix[4]arène **E** a été proposée par Gutsche à partir du *p*-tert-butylphénol **A** et de méthanal en milieu basique (figure 13) :

**Figure
13**



Dans le protocole proposé par Gutsche, la proportion de soude par rapport au *p*-tert-butylphénol détermine le nombre d'unités qui forment la structure cyclique. Des études expérimentales ont conduit aux résultats présentés figure 14 qui indique le rendement en fonction du rapport de la quantité de soude à celle de *p*-tert-butylphénol :

**Figure
14**



Rendement de la synthèse d'un tétramère cyclique (calix[4]arène) en jaune et d'un hexamère cyclique (calix[6]arène) en rose en fonction du rapport de la quantité de soude à celle de *p*-*tert*-butylphénol

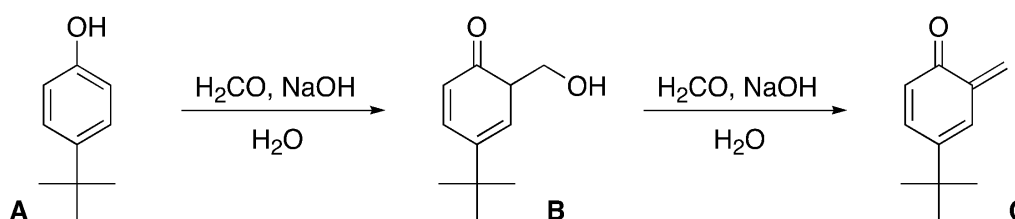
On donne ci-dessous un extrait du protocole proposé par Gutsche :

« Un mélange de 100 g de *p*-*tert*-butylphénol, 62 mL d'une solution de formaldéhyde (méthanal) à 37 % et 1,2 g d'hydroxyde de sodium dilué dans 3 mL d'eau est introduit dans un ballon tricol de 3 L équipé d'un agitateur mécanique. »

33.] Vérifier que les proportions du protocole proposé par Gutsche permettent d'obtenir majoritairement le tétramère.

On se propose d'étudier quelques étapes de la transformation conduisant au *p*-*tert*-butylcalix[4]arène **E** à partir de **A** et de méthanal en milieu basique. Les premières étapes de cette transformation (figure 15) correspondent au passage par les molécules **B** puis **C** (*o*-méthylènequinone) :

**Figure
15**

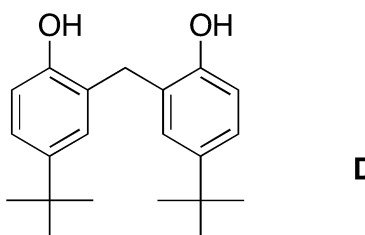


34.] Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation de **B** à partir de **A**.

35.] Proposer un mécanisme permettant d'expliquer le passage de **B** à **C** dans les mêmes conditions opératoires.

La *o*-méthylènequinone **C** réagit ensuite avec un ion *p*-*tert*-butylphénolate pour conduire au dimère **D** (figure 16) :

**Figure
16**

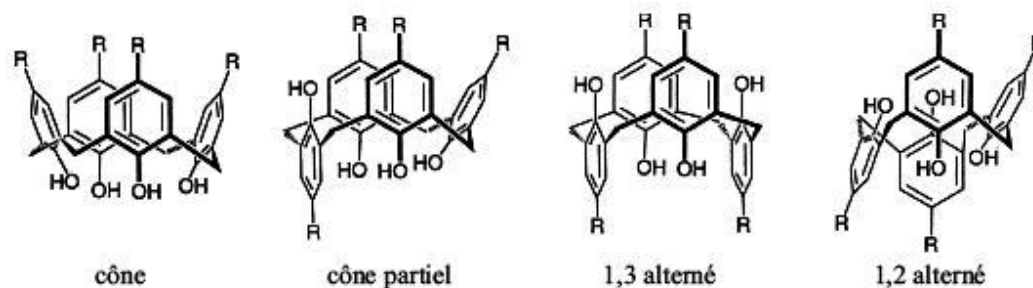


36.] Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation du dimère **D**.

Ce dimère réagit à nouveau avec le méthanal en milieu aqueux basique pour conduire à un trimère linéaire et enfin au tétramère cyclique, le *p*-*tert*-butylcalix[4]arène **E**.

En solution, les calix[4]arènes sont flexibles d'un point de vue conformationnel. Le passage intra-annulaire des groupes OH, autorisé par la flexibilité des ponts CH₂ reliant les quatre noyaux phénoliques, permet à ces molécules d'adopter quatre conformations limites, appelées cône, cône partiel, 1,3-alterné et 1,2-alterné (figure 17) :

**Figure
17**



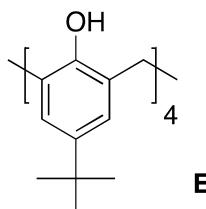
37.] Proposer une explication pour justifier que la conformation cône du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène correspond à la conformation privilégiée thermodynamiquement.

3. SYNTHÈSE DU CALIX-DANS4

Dans le but de simplifier l'écriture des composés cycliques mis en jeu, la suite de la synthèse du Calix-Dans4 sera présentée en ne faisant apparaître qu'une seule unité phénolique du calixarène, à la manière d'un polymère, sachant que les réactions envisagées s'appliquent évidemment aux autres unités phénoliques présentes.

Ainsi, le *p*-*tert*-butylcalix[4]arène **E** pourra être représenté de la manière indiquée figure 18 :

**Figure
18**



On se propose, dans cette partie d'étudier la synthèse en quatre étapes du Calix-Dans4 **L** à partir du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène **E**, en utilisant le bromoacétate d'éthyle **F**, le chlorure d'oxalyle **I** et le dansylamide **K** (figure 19).

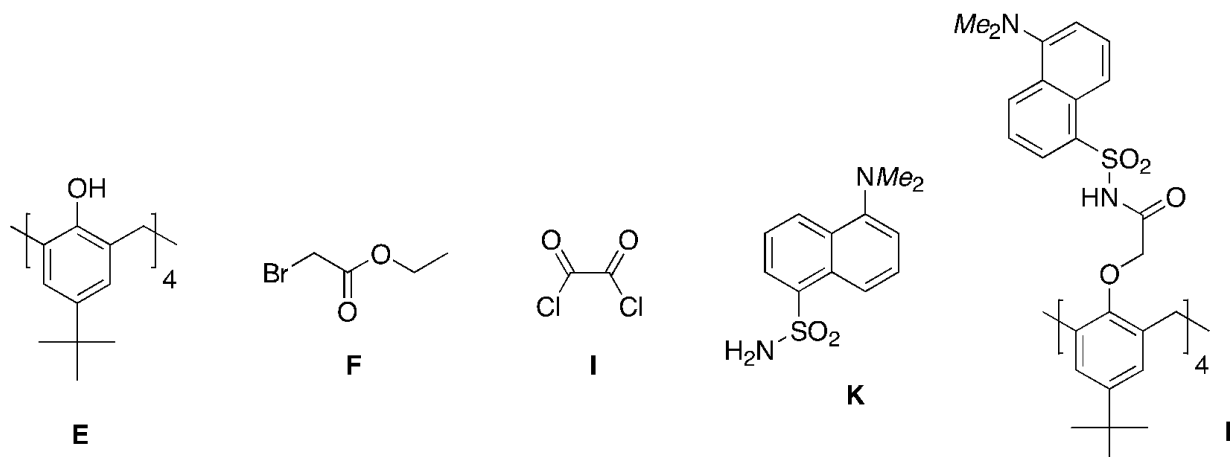


Figure 19

Première étape :

3,0 g (4,6 mmol) de *p-tert*-butylcalix[4]arène **F** sont ajoutés à une suspension de 4,0 g d'hydruure de sodium à 60 % dans l'huile de paraffine (100 mmol) dans 20 mL de DMF et 80 mL de THF anhydres, puis laissés agiter 30 min à température ambiante. Après introduction de 8,8 mL (79,6 mmol) de bromoacétate d'éthyle **F** (figure 19), le système est porté à reflux 24 h. L'excès d'hydruure de sodium est neutralisé à l'éthanol, les solvants sont évaporés sous pression réduite et du dichlorométhane ajouté au résidu. Le mélange est lavé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % et à l'eau distillée. Les extraits organiques sont séchés sur sulfate de magnésium anhydre puis concentrés sur évaporateur rotatif. Une masse *m* de produit **G** est obtenue par recristallisation dans le méthanol sous forme d'un solide blanc.

- 38.] Expliquer la « neutralisation de l'hydruure de sodium par l'éthanol » à l'aide d'une équation de réaction.
- 39.] Donner la formule topologique du produit **G** (de masse molaire $M(\mathbf{G}) = 992 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtenu à l'issue de cette première étape.
- 40.] Calculer la masse *m* de produit **G** qui a été obtenu sachant que le rendement de cette première étape est de 91 %.

Deuxième étape :

Dans l'éthanol, le composé **G** est mis à réagir avec une solution aqueuse de soude à 15 %. Le mélange est agité à température ambiante, puis porté à reflux. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif. Le résidu est traité par de l'acide chlorhydrique à 10 % puis extrait par du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le résidu est recristallisé dans le cyclohexane pour fournir un solide blanc **H** avec 76 % de rendement.

- 41.] Nommer la réaction qui a lieu entre le composé **G** et la solution aqueuse de soude.
- 42.] Donner la formule du produit **H** obtenu à l'issue de cette deuxième étape.

Troisième et quatrième étapes :

Traité par le chlorure d'oxalyle **I** (figure 19), le composé **H** ($\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{O}_{12}$) conduit au produit **J** ($\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{O}_8$). **J** réagit alors avec le dansylamide **K** (figure 19) en présence d'hydruure de sodium pour conduire à **L**, solide jaune, avec un rendement de 69 %.

- 43.] Donner la formule topologique du composé **J** présent dans le brut obtenu.
- 44.] Calculer le rendement global de cette synthèse en quatre étapes (de **E** à **L**).

PARTIE D : DES ISOTOPES DU CARBONE POUR DETECTER LES FRAUDES

De nombreux produits alimentaires sont parfumés à la vanille qui est actuellement l'arôme le plus utilisé dans le monde pour les desserts, certaines boissons et quelques parfums. La vanilline (figure 20) est le composant le plus important et le plus caractéristique parmi les constituants multiples de l'arôme naturel de vanille ; sa formule brute est $C_8H_8O_3$, sa masse molaire $M(\text{vanilline}) = 152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

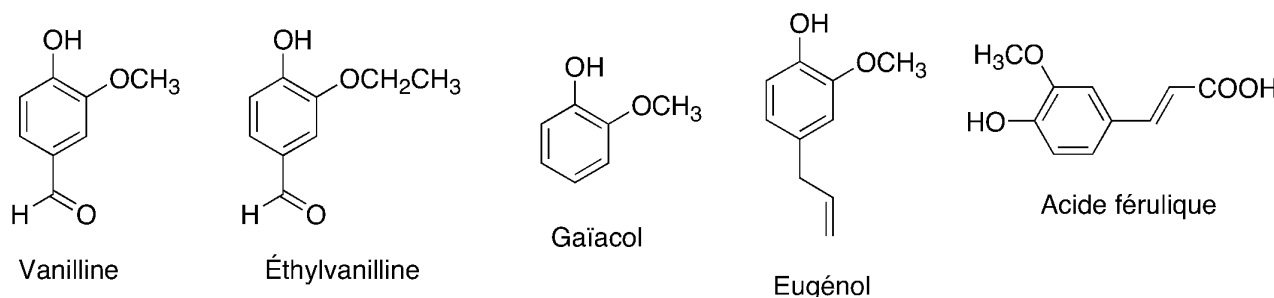


Figure 20

- La vanilline naturelle :

La vanilline naturelle est un aldéhyde aromatique qui se développe dans les gousses de vanille. Les gousses de vanille contiennent environ 2,5 % en masse de vanilline.

- La vanilline synthétique :

On peut l'obtenir grâce à différents procédés chimiques à partir de composés organiques comme le gaïacol ou l'eugénol (figure 20). Il existe également des procédés technologiques de bioconversion qui utilisent la lignine ou l'acide férulique (figure 20).

- L'éthylvanilline (figure 20) :

Il s'agit d'un composé organique de synthèse, mais on a découvert récemment cette molécule dans une vanille tahitienne, ce qui pourrait changer son statut. Elle a un pouvoir aromatique deux à quatre fois supérieur à celui de la vanilline naturelle ou synthétique.

45.] Identifier les groupes caractéristiques présents dans la vanilline.

Les intérêts économiques sont tels que les fraudes existent. Avant de nous intéresser aux différentes fraudes constatées et aux moyens de les détecter, nous allons brièvement aborder la synthèse historique de la vanilline, réalisée pour la première fois par Erlenmeyer en 1876.

1. SYNTHÈSE HISTORIQUE DE LA VANILLINE À PARTIR DE L'EUGÉNOL

La vanilline, identifiée en 1816 par Bucholtz, et dont la structure a été déterminée en 1874 par Tiemann et Haarman, a été synthétisée par Erlenmeyer (figure 21) en 1876 à partir de l'eugénol (extrait des clous de girofle) et par Reimer à partir du gaïacol naturel (extrait des goudrons de hêtres). L'extraction de l'eugénol étant plus rentable que l'extraction du gaïacol, les premières synthèses ne furent réalisées qu'à partir d'eugénol et ceci pendant plus de 50 ans, jusqu'à ce que le développement de la synthèse industrielle du gaïacol ne remette la synthèse de Reimer sur le devant de la scène.

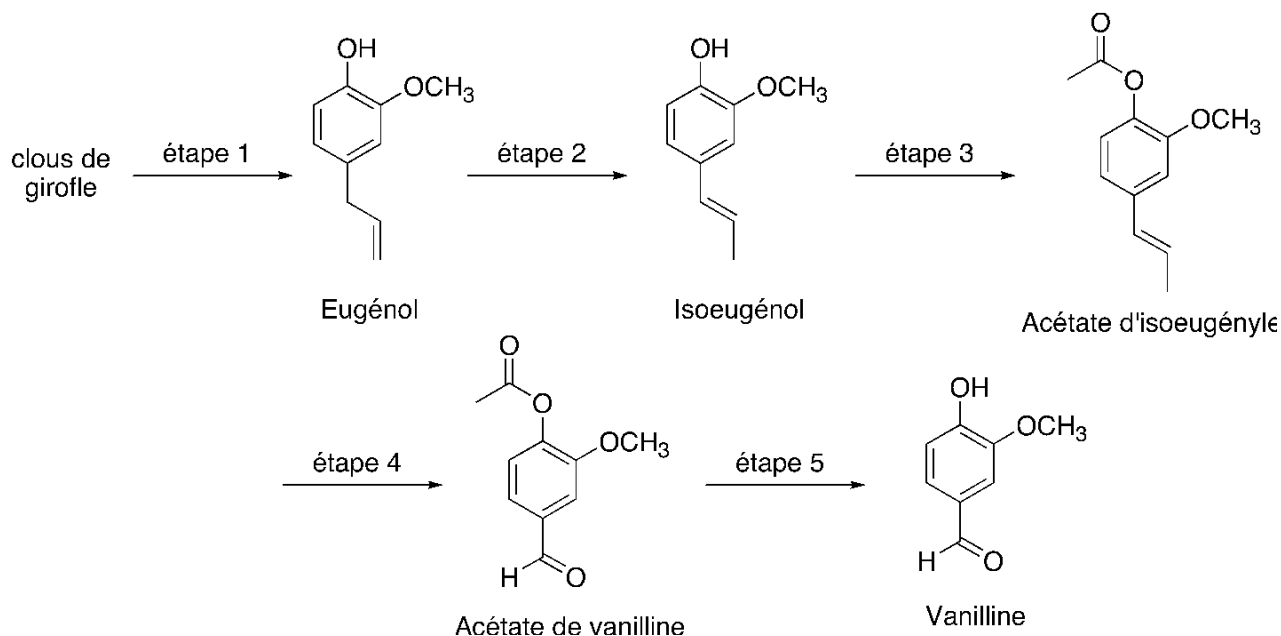


Figure 21

Dans l'étape 1 (figure 21), l'hydrodistillation de clous de girofle donne un distillat trouble qui, après traitement, conduit à une huile qui contient majoritairement de l'eugénol.

- 46.] Dessiner le schéma annoté du montage d'hydrodistillation. Expliquer en quelques lignes cette technique d'extraction.
- 47.] Pourquoi le distillat obtenu est-il trouble ?
- 48.] Proposer une technique d'identification de l'eugénol ainsi extrait.

L'eugénol s'isomérise en milieu basique en isoeugénol (étape 2 de la figure 21). La soude utilisée sert de catalyseur à la transformation.

- 49.] Expliquer pourquoi l'équilibre chimique entre l'eugénol et l'isoeugénol est favorable à l'isoeugénol.
- 50.] Proposer un mécanisme pour cette isomérisation en milieu basique.

Trois étapes permettent ensuite d'accéder à la vanilline.

- 51.] Proposer des réactifs et des conditions opératoires pour les étapes 3, 4 et 5 de la synthèse de la vanilline par Erlenmeyer (figure 21).
- 52.] Expliciter la stratégie développée dans cette synthèse de la vanilline (figure 21).

2. DISTINCTION ENTRE VANILLINE ET ÉTHYLVANILLINE

Compte tenu du prix de revient élevé de la vanille naturelle, elle est très souvent remplacée par de l'éthylvanilline, produit de synthèse dont le pouvoir aromatisant est plus élevé que celui de la vanilline. Les premières fraudes constatées consistaient à remplacer la vanilline naturelle par de l'éthylvanilline.

Une simple chromatographie sur couche mince suffit pour faire la distinction entre l'éthylvanilline et la vanilline. Sur une plaque de silice avec un mélange acétate d'éthyle – cyclohexane (1/1 en volumes) comme éluant, on obtient les résultats suivants : R_f (vanilline) = 0,64 et R_f (éthylvanilline) = 0,77 où R_f est le rapport frontal.

- 53.] Dessiner, à l'échelle, le chromatogramme que l'on obtiendrait si on réalisait une CCM avec les deux substances pures.

La spectroscopie RMN du proton permet également de différencier nettement l'éthylvanilline et la vanilline.

- 54.] Quelle(s) différence(s) remarquable(s) observerait-on entre le spectre de RMN ^1H de l'éthylvanilline et celui de la vanilline ?

3. DISTINCTION ENTRE VANILLINE NATURELLE ET VANILLINE SYNTHÉTIQUE

Il est bien plus difficile de distinguer la vanilline naturelle de la vanilline synthétique et les fraudeurs ont profité de cette difficulté pour procéder à une adultération dans certains produits commerciaux. On se propose d'étudier quelques techniques d'analyse développées pour contrer ce type de fraude.

Données propres à cette partie:

Le carbone 14 est radioactif β^- .

Temps de demi-vie du carbone 14 : $t_{1/2} = 5,73 \cdot 10^3$ ans.

Teneur en carbone 14 :
$$x(^{14}\text{C}) = \frac{\text{nombre de noyaux de carbone 14}}{\text{nombre total de noyaux de carbone}}$$

Une des premières méthodes de distinction était fondée sur le fait que la vanilline obtenue à partir de gousses de vanille naturelles présentait une radioactivité liée au carbone 14 plus élevée que celle issue de sources pétrochimiques. Un produit synthétique a une teneur en carbone 14 nulle du fait de son origine pétrolière, alors qu'un produit naturel a une teneur en carbone 14 très proche de la teneur atmosphérique actuelle $x_{\text{atm}}(^{14}\text{C}) = 1,2 \cdot 10^{-12}$.

- 55.] Définir la notion d'isotope et l'illustrer à l'aide d'exemples sur le carbone.
- 56.] Calculer la variation relative de carbone 14 d'un échantillon animal ou végétal pendant une durée de 100 ans.

On pourra considérer dans la suite que cette variation est négligeable sur une durée inférieure ou égale à 100 ans.

Un échantillon de 1,00 g de vanilline d'origine inconnue soumis à analyse présente une radioactivité liée au carbone 14 de 2,52 DPM/g (désintégrations par minute et par gramme).

- 57.] En déduire la proportion de vanilline naturelle dans cet échantillon si on suppose que la vanilline synthétique présente dans l'échantillon ne présente aucune radioactivité liée au carbone 14.

Pour cette question, faisant appel à une démarche de résolution de problème, vous pourrez vous appuyer sur les données fournies et sur vos connaissances.

Les éléments de réponse à cette question seront très significativement valorisés lors de l'évaluation des résultats.

L'analyse radiochimique permet de distinguer la vanilline naturelle de la vanilline obtenue par synthèse organique à partir de dérivés du pétrole. Elle différencie donc aisément la vanilline naturelle et la vanilline synthétisée à partir du gäicol, dérivé du benzène issu de l'industrie pétrochimique. Cette

méthode ne donne cependant aucun résultat probant pour la vanilline synthétisée à partir de produits naturels comme l'eugénol, la lignine ou l'acide férulique (voir figure 20). Pour distinguer la vanilline naturelle de la vanilline synthétisée à partir de produits naturels, il faut utiliser un autre isotope du carbone, le carbone 13.

À l'état naturel, le carbone 12 est accompagné de son isotope stable minoritaire, le carbone 13 (abondance naturelle terrestre de 1,1 %). La proportion de ces deux isotopes (rapport isotopique) dans une molécule renseigne sur son origine (animale ou végétale, naturelle ou synthétique...).

La Spectrométrie de Masse des Rapports Isotopiques (SMRI) associée à une Chromatographie en phase Gazeuse (CG) est un outil classique de l'analyse isotopique. Elle permet la mesure des rapports isotopiques avec de meilleures précisions et sensibilités que la spectrométrie de masse classique.

Une étude par CG-SMRI a permis de déterminer le rapport isotopique de trois vanillines d'origines différentes. On obtient les résultats suivants :

	Vanilline naturelle (vanille Bourbon)	Vanilline synthétique (gaïacol)	Vanilline synthétique (eugénol)
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ppm	10996,7	10869,7	10891,1

On utilise habituellement la déviation isotopique, notée $\delta^{13}\text{C}$, généralement exprimée en ‰, définie par :

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}\right)_{\text{échantillon}} - \left(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}\right)_{\text{référence}}}{\left(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}\right)_{\text{référence}}}$$

La référence internationale est le PDB (Pee Dee Belemnite), coquille fossile marine en carbonate de calcium de Pee Dee en Caroline du Sud (EUA) : $\left(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}\right)_{\text{PDB}} = 11237,2 \text{ ppm}$.

58.] Calculer la déviation isotopique pour les trois vanillines précédentes (on ne gardera que trois chiffres significatifs et on donnera le résultat en ‰). Justifier que la déviation isotopique est une grandeur plus appropriée pour comparer deux échantillons.

DONNÉES

- Quelques numéros atomiques (Z), électronégativités (χ_P) dans l'échelle de Pauling et masses molaires atomiques (M) :

Élément chimique	H	C	N	O	Na	S	Ca	Se	Pb
Z	1	6	7	8	11	16	20	34	82
χ_P	2,2	2,6	3,0	3,4	0,93	2,6	1,0	2,6	2,3
M / g·mol ⁻¹	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	32,1	40,1	79,0	207,2

- Longueur de la liaison Se–H : $d_{\text{Se-H}} = 146 \text{ pm}$
- Longueur de la liaison O–H : $d_{\text{O-H}} = 96 \text{ pm}$
- Quelques propriétés moléculaires du sélénure d'hydrogène H₂Se **et de H₂O**:

	H ₂ Se	H ₂ O
Angle de liaison	91,6 °	105,5 °
Moment dipolaire	0,40 D	1,85 D
Température d'ébullition (1 bar)	– 41 °C	100°C

- Définition du Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de plomb (II) à 25 °C : $\text{p}K_s = 15,7$
- Produit ionique K_e de l'eau à 25°C : $\text{p}K_e = 14,0$
- Constante d'acidité K_A du couple lutidinium / lutidine à 25 °C : $\text{p}K_A = 6,7$
- Quelques déplacements chimiques (δ) en RMN du proton (*R* désigne un groupe aliphatique et *Ar* désigne un noyau aromatique) :

Type de proton	<i>R</i> –CH ₃	<i>Ar</i> –CH ₃	<i>Ar</i> –O–CH ₃	<i>R</i> –OH	<i>Ar</i> –OH	<i>Ar</i> –H	<i>Ar</i> –CHO
δ / ppm	0,9 – 1,3	2,2 – 2,5	3,8 – 4,6	0,5 – 6,0	4,5 – 7,1	6,7 – 8,2	9,7 – 10,5