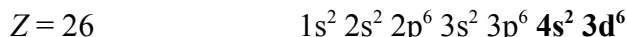


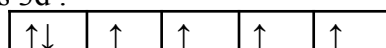
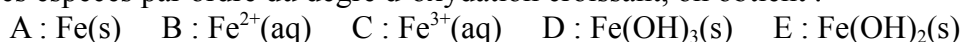
Proposition de corrigé

à l'usage exclusif des membres de l'UPA et de l'UPS

Maud SAVEYROUX (maud.saveyroux@free.fr) - BCPST2 Lycée J.-Prévert (Boulogne-B.)
 Nicolas SARD (nicolas.sard@ac-grenoble.fr) - BCPST2 Lycée Champollion (Grenoble)

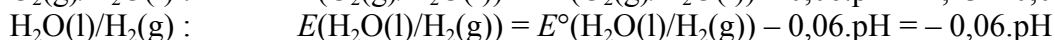
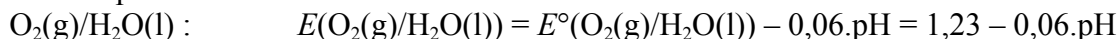
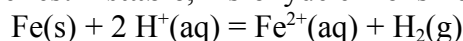
LE FER : DE L'ENVIRONNEMENT AU METABOLISME HUMAINI. Disponibilité du fer au cours des temps géologiques**A. Structures électroniques****A1.** Configuration électronique du fer dans son état fondamental :

Le fer appartient à la 4^{ème} période ($n_{\max} = 4$) et à la colonne 8 (8 électrons de valence, en gras). Le fer appartient au bloc d, il s'agit d'un **métal de transition**.

A2. Les orbitales de valence du fer sont la **4s** ($n = 4$; $l = 0$; $m_l = 0$) et la **3d** ($n = 3$; $l = 2$; $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$).**A3.** Compte tenu de la règle de **Hund**, le fer a 4 électrons célibataires dans les orbitales 3d, tous les autres électrons sont appariés. Orbitales 3d :**A4.** Le fer perd les deux électrons les plus externes, ceux de l'orbitale 4s, on obtient un degré d'oxydation de +II ([Ar] **4s⁰ 3d⁶**). Il perd également un électron de l'orbitale 3d, de telles sortes à obtenir une sous-couche stable car à demi-remplie, on obtient du fer au degré d'oxydation +III ([Ar] **4s⁰ 3d⁵**).**B. Etude thermodynamique de l'élément fer dans les eaux océaniques****B1.** En classant les espèces par ordre du degré d'oxydation croissant, on obtient :**B2.** Etude du couple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}$: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- = \text{Fe(s)}$ D'après la loi de Nernst : $E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}) + 0,03 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}]$ d'où $E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}) = E - 0,03 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,59 - 0,03 \log 10^{-5} = -0,44 \text{ V}$ Etude du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

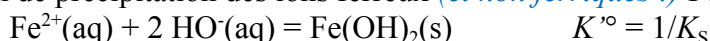
D'après la loi de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) + 0,06 \cdot \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$$

B3. Couples rédox de l'eau :**B4.** A pH = 7,0 sans dioxygène. Le fer sous sa forme solide, Fe(s), n'a pas de domaine en commun avec celui de l'eau désoxygénée donc le fer est **instable**, il s'oxyde en ions Fe^{2+} selon la réaction :

$$K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})] \cdot p(\text{H}_2(\text{g}))}{[\text{H}^+(\text{aq})]^2 \cdot p_0} = 10^{\frac{-2}{0,06} \cdot E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)})} = 10^{\frac{2 \times 0,44}{0,06}} = 10^{14,7}$$

, réaction quantitative

B5. Equation de la réaction de précipitation des ions ferreux (et non ferriques !) Fe^{2+} :

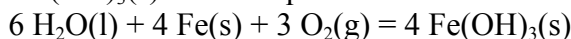
Avec $K_s = [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{HO}^-(\text{aq})]^2$

Le pH de début de précipitation lu sur le graphe vaut pH = 8,0, d'où $[\text{HO}^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

D'où $K_s = 10^{-5} \cdot (10^{-6})^2 = 10^{-17}$ d'où $K^\circ(T) = 10^{17}$

B6. A pH = 7, $[\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. La limite de précipitation est obtenue pour $Q_s = K_s$ et $[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]_{\text{max}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec l'affirmation « assez fortement soluble » de l'introduction.

B7. A pH = 7 avec du dioxygène, le fer solide n'a pas de domaine commun avec l'eau oxygénée, il n'est donc **pas stable** et s'oxyde à ce pH en $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ selon l'équation :



B8. Les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ précipitent sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. A pH = 7, $[\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

d'où
$$[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^3} = \frac{10^{-38}}{10^{-21}} = 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$$
, concentration extrêmement faible dans les eaux océaniques.

B9. Bilan de matière dans le plasma sanguin :

	Tr	+	Fe^{3+}	=	$[\text{FeTr}]^{3+}$
EI	$4 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-5}$		0
E _{éq}	$2 \cdot 10^{-5}$		ϵ		$2 \cdot 10^{-5}$

$$K = \frac{[\text{FeTr}]^{3+}}{[\text{Tr}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]} \quad \text{d'où } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeTr}]^{3+}}{K \cdot [\text{Tr}]} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{24} \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$$

⇒ Cette protéine permet de **stocker** l'intégralité du fer qui serait sinon précipité sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

C. Etude thermodynamique de l'élément fer dans les roches sédimentaires

C1. Nombre d'oxydation du fer dans la goethite $\text{FeO}(\text{OH})$:

$$\text{no}(\text{Fe}) + 2 \text{no}(\text{O}) + \text{no}(\text{H}) = 0 \quad \text{d'où } \text{no}(\text{Fe}) = -2 \times (-2) - 1 = +\text{III}$$

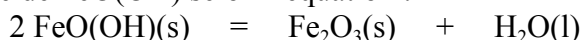
Nombre d'oxydation du fer dans l'hématite Fe_2O_3 :

$$2 \text{no}(\text{Fe}) + 3 \text{no}(\text{O}) = 0 \quad \text{d'où } \text{no}(\text{Fe}) = -3 \times (-2) / 2 = +\text{III}$$

$\text{FeO}(\text{OH})$ est une forme déshydratée de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ selon l'équation :



Fe_2O_3 est une forme déshydratée de $\text{FeO}(\text{OH})$ selon l'équation :



C2. Nombre d'oxydation moyen du fer dans la magnétite :

$$3 \text{no}(\text{Fe}) + 4 \text{no}(\text{O}) = 0 \quad \text{d'où } \text{no}(\text{Fe}) = -4 \times (-2) / 3 = 8/3$$

Cela signifie qu'il y a deux atomes de fer au do = +III et un au do = +II.

C3. La variance est calculée par la règle de Gibbs : il y a 3 constituants, 1 équilibre, 3 phases, la pression et la température sont des paramètres intensifs indépendants, donc $\nu = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$.

Il s'agit d'un système monovariant. Il suffit de fixer un seul paramètre intensif pour déterminer l'état d'équilibre du système. La modification d'un seul des paramètres intensifs provoquera la rupture de l'équilibre.

C4. Dans l'approximation d'Ellingham, on suppose que l'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont **constantes** sur un intervalle donné de température.

On applique la conséquence de la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = -500 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = -260 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

C5. L'entropie standard de réaction est négative, ce qui est cohérent avec une diminution du désordre car $\sum \nu_i(\text{g}) = -1 < 0$.

C6. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -422 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Or $\Delta_r G^\circ + R.T \ln K^\circ = \Delta_r G^\circ + R.T \ln 10 \cdot \log K^\circ = 0$ d'où $\log K^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{R.T \cdot \ln 10}$ soit $K^\circ = 10^{76}$

C7. $K^\circ(T) = \frac{P_0}{P_{O_2}}$ soit $P_{O_2(\text{éq})} = 10^{-76} \text{ bar}$

C8. On applique la loi de Le Chatelier : une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, soit dans le sens direct ici.

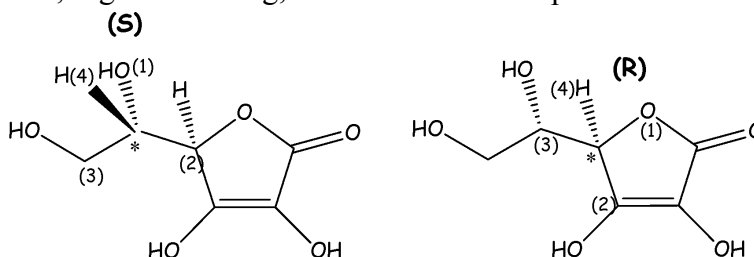
Comme $p_{\text{atm}} > P_{O_2(\text{éq})}$ il y aura une augmentation de pression, l'équilibre va se déplacer dans le sens direct donc celui de la formation de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

C9. La réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct. Comme les deux formes existent à ciel ouvert, on peut supposer que cette réaction est particulièrement lente (aspect cinétique de la réaction).

II. Fer et métabolisme humain

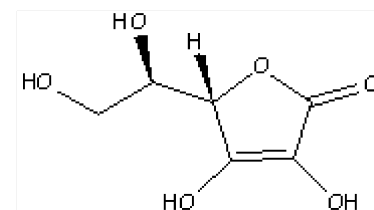
D. Structure et propriétés de la vitamine C

D1. Selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog, on obtient les descripteurs stéréochimiques suivants :



D2. La molécule possède deux carbones asymétriques, or il n'y a ni plan, ni centre de symétrie donc il y a 4 stéréoisomères de configuration.

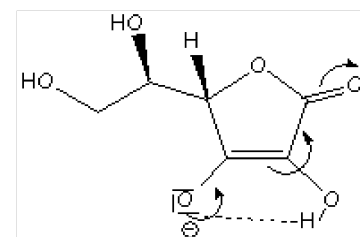
L'acide D-(-)-ascorbique est représenté ci-contre :



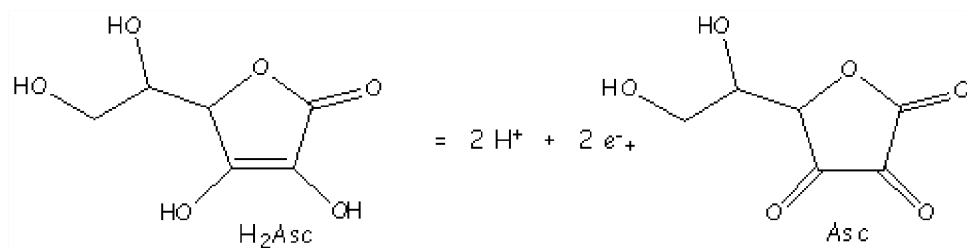
D3. Le signe (+) indique que la molécule est **dextrogyre** (rotation de la direction de polarisation de la lumière vers la droite de l'observateur placé face au faisceau, pouvoir rotatoire positif).

D4. La base conjuguée a la structure ci-contre :

La fonction énole est déprotonnée. Le pK_A des énoles se situe autour de 20. La valeur du pK_A de l'acide ascorbique est très faible comme la base est particulièrement stable du fait de la délocalisation des électrons par mésomérie et de la présence de la liaison hydrogène.



D5. Réaction d'oxydation de la vitamine C :



E. Étude cinétique de la réduction du fer(III) en fer(II) au cours de la digestion

E1. Molécules présentes dans les aliments susceptibles de jouer le rôle de ligand : **eau, acides aminés...**

$$K_1 = \frac{[H^+].[HAsc^-]}{[H_2Asc]}$$

E2. Etude du premier équilibre :

Or comme l'équilibre est rapide, les vitesses de formation et de disparition sont égales, on obtient :

$$k_1 [H_2Asc] = k_{-1} [H^+].[HAsc^-] \quad \text{d'où} \quad K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

E3. Pour déterminer la valeur de la constante K_1 , on peut considérer une solution de vitamine C de concentration apportée, C , connue. Si on note x l'avancement de la réaction acide-base, il restera en solution la concentration $C-x$ en vitamine C à l'équilibre. Une mesure conductimétrique permet d'avoir accès à

l'avancement puis $K_1 = \frac{x^2}{C-x}$ (pour plus de précision, on effectuera bien sûr des mesures à différentes concentrations).

E4. Intermédiaires réactionnels présents : $HAsc^-$, $HAsc^\bullet$, $Asc^\bullet$.

L'AEQS s'applique aux intermédiaires réactionnels qui se **forment lentement** et **disparaissent rapidement**. On ne pourra pas appliquer l'AEQS à $HAsc^\bullet$ car il se forme rapidement.

$$v = \frac{d[Asc]}{dt} = v_4$$

E5. Vitesse de la réaction :

On applique l'AEQS aux IR :

$$\frac{d[Asc^{\bullet-}]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \approx 0$$

$$\frac{d[HAsc^\bullet]}{dt} = v_2 + v_{-3} - v_3 \approx 0$$

d'où $v_3 = v_{-3} + v_4$

$v_2 + v_{-3} = v_3$

soit $v_2 = v_4$

$$v = v_2 = k_2.[[FeL_6]^{3+}].[HAsc^-] = \frac{k_2.k_1.[[FeL_6]^{3+}].[H_2Asc]}{[H^+].k_{-1}}$$

Ainsi

Cette réaction n'admet pas d'ordre car l'ion H^+ , produit de la réaction, intervient dans l'expression de la vitesse.

E6. La loi de vitesse peut se mettre sous la forme : $v = k.[[FeL_6]^{3+}].[H_2Asc]$ si on se place en milieu

$$k = \frac{k_2.k_1}{[H^+].k_{-1}} = \frac{k_2.K_1}{[H^+]}$$

tamponné, ainsi $[H^+]$ sera constante. On pose la constante de vitesse

La cinétique sera alors d'ordre 2 et la constante de vitesse k sera en **L.mol⁻¹.temps⁻¹** (m³.mol⁻¹.s⁻¹ dans le SI).

E7. Pour déterminer la valeur du produit $k_2.K_1$, il suffit de fixer le pH à l'aide d'une solution **tampon**.

On se place en proportions stœchiométriques : $[H_2Asc] = [[FeL_6]^{3+}]/2$.

$$v = \frac{k}{2}[[FeL_6]^{3+}]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[[FeL_6]^{3+}]}{dt}$$

La loi de vitesse d'écrit alors :

Par intégration, on obtient : $\frac{1}{[[\text{FeL}_6]^{3+}]} - \frac{1}{[[\text{FeL}_6]^{3+}]_0} = kt$

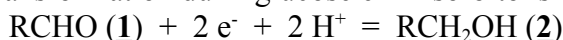
En traçant $\frac{1}{[[\text{FeL}_6]^{3+}]} = f(t)$, on obtient une droite de pente $k = \frac{k_2 \cdot K_1}{[\text{H}^+]}$. Connaissant le pH, on peut déterminer la valeur du produit $k_2 \cdot K_1$.

E8. D'après la loi d'Arrhénius, on obtient : $k_2 = A \cdot e^{-\frac{Ea_2}{RT}}$ d'où $\ln k_2 = \ln A - \frac{Ea_2}{RT}$
La figure 3 montre l'évolution de $\ln k_2 = f(1/T)$.

La pente de cette droite vaut $-\frac{Ea_2}{R} = -2400 \text{ K}$, d'où $Ea_2 = 2400 \times 8 = \mathbf{19,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$. Cette énergie d'activation est raisonnablement élevée, permettant à la réduction du fer(II) de se dérouler dans une durée assez courte à température ordinaire.

F. Synthèse industrielle de la vitamine C

F1. La demi-réaction redox de transformation du D-glucose en D-sorbitol s'écrit symboliquement :

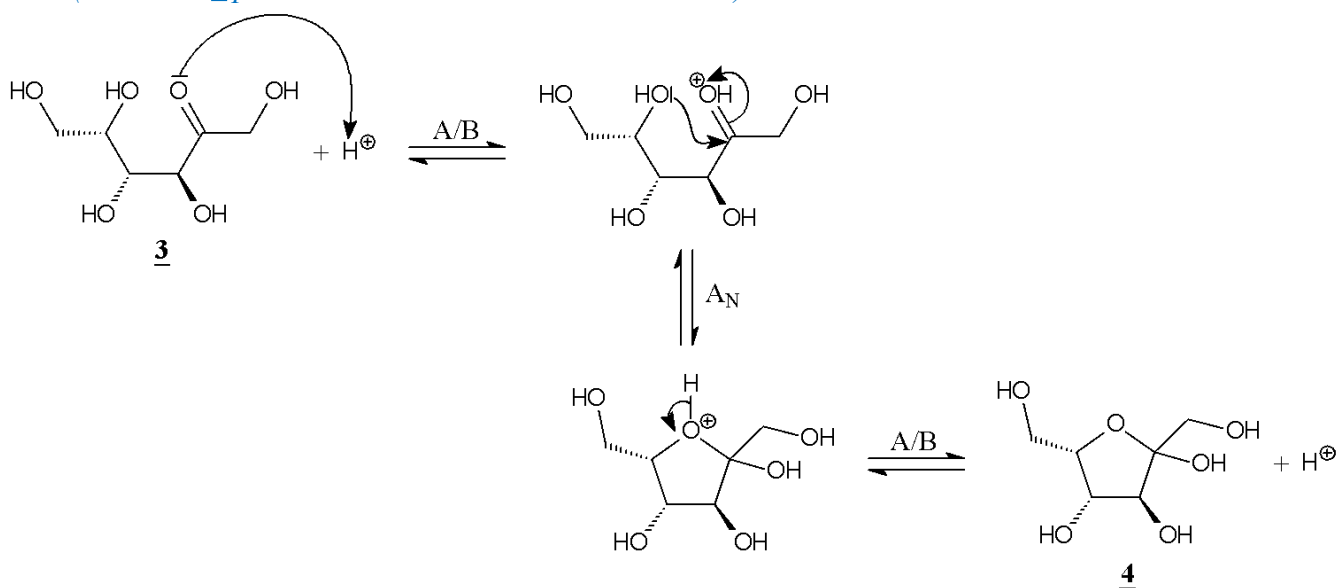


Il s'agit d'une **réduction** (l'aldéhyde est réduit en alcool primaire). Cette transformation peut aussi être réalisée avec NaBH_4 (tétrahydruroborate de sodium).

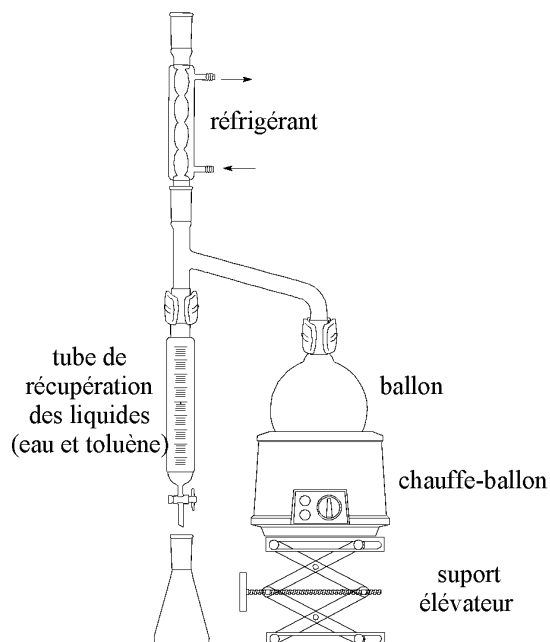
F2. Cette oxydation d'un alcool secondaire en cétone peut être réalisée par CrO_3 (trioxyde de chrome), en milieu aqueux acide ou en milieu anhydre, ou même avec KMnO_4 (permanganate de potassium) en milieu aqueux acide. Toutefois, ces oxydations chimiques ne seraient pas sélectives et les six fonctions alcool du sorbitol pourraient être oxydées : la fermentation bactérienne est, elle, **régiosélective**.

F3. Le D-glucose et le L-sorbose sont des isomères de **position** (en considérant les deux groupes carbonyles comme une même fonction). Le L-sorbose possède 5 fonctions **alcool** et une fonction **cétone**.

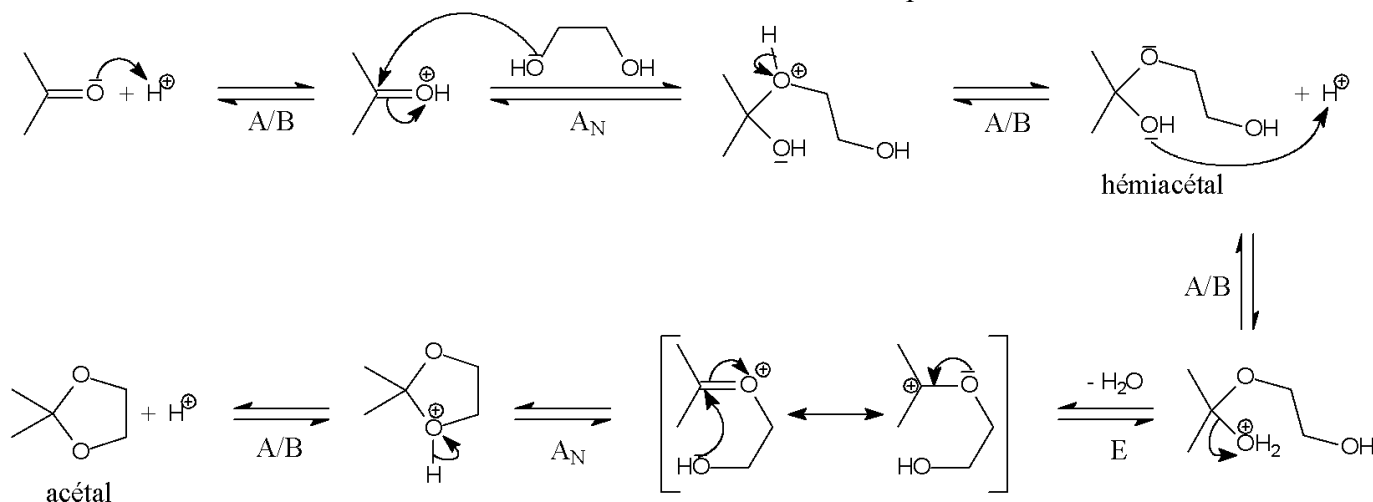
F4. Le passage de la forme linéaire **3** à la forme cyclique **4** est une **hémiacétalisation**. Le mécanisme est le suivant (*examiner 6 permettait de contrôler la stéréochimie*) :



F5. Pour réaliser cette **acétalisation**, il faut se placer en milieu organique acide, et on utilise pour cela l'acide *para*-toluènesulfonique (**APTS**). Afin de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du produit, l'eau est éliminée du milieu réactionnel par entraînement hétéroazéotropique grâce au montage de **Dean-Stark** représenté ci-contre. Le solvant utilisé est généralement le **toluène**.

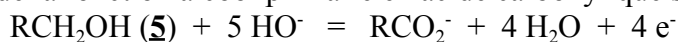


F6. Le mécanisme de formation de l'**acétal 5** est donné sous forme simplifiée :



La première ligne de ce mécanisme est redondante avec F4...

F7. Il s'agit de l'oxydation de la fonction alcool primaire en acide carboxylique selon la demi-réaction :



Une acidification est ensuite nécessaire pour former 6 !

Cette oxydation est envisageable avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou KMnO_4 en milieu aqueux acide... mais on risquerait alors d'hydrolyser les acétals et ainsi déprotéger les fonctions alcool.

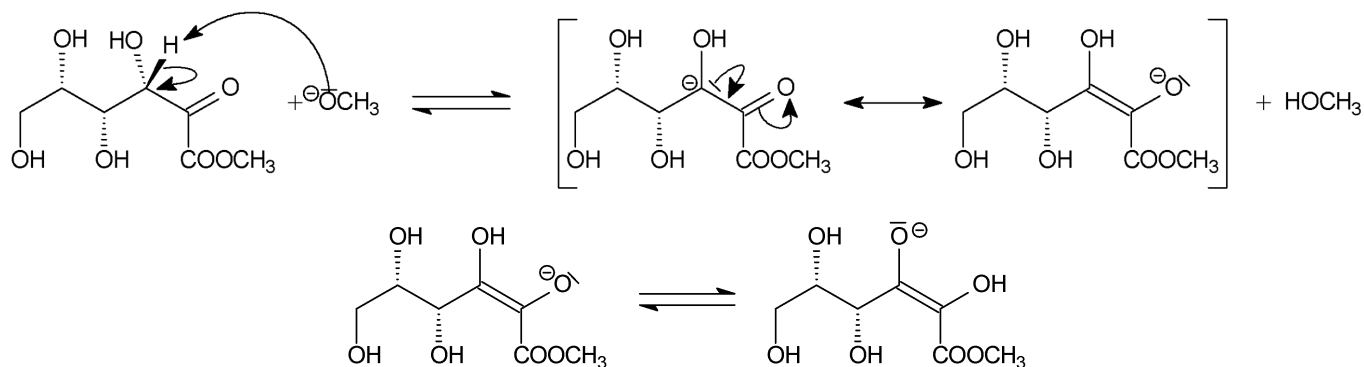
F8. Cette **protection** a permis d'**isoler** la fonction alcool primaire qui est ici la seule oxydée.

F9. On envisage d'abord la déprotection des fonctions alcool puis, comme indiqué, l'ouverture du cycle :

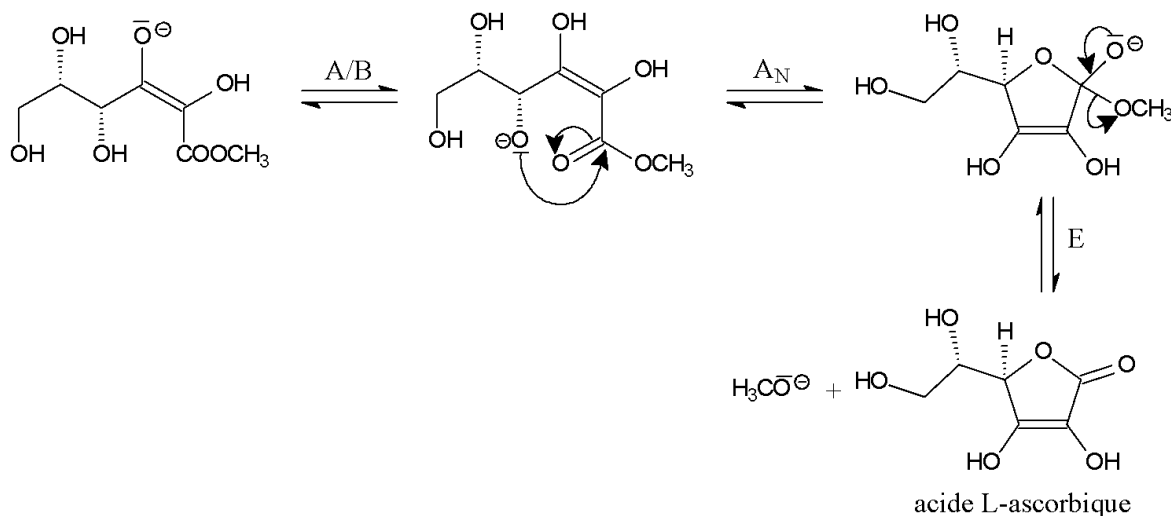


F10. Pour fabriquer une solution de méthanolate de sodium dans le méthanol, on utilise du **sodium métallique** mis à réagir directement avec le méthanol liquide.

F11. Il s'agit d'équilibres **acido-basiques** successifs :



F12. Il s'agit d'un mécanisme d'addition nucléophile suivie d'une élimination (transestérification) sur le carboxyle de **10** :



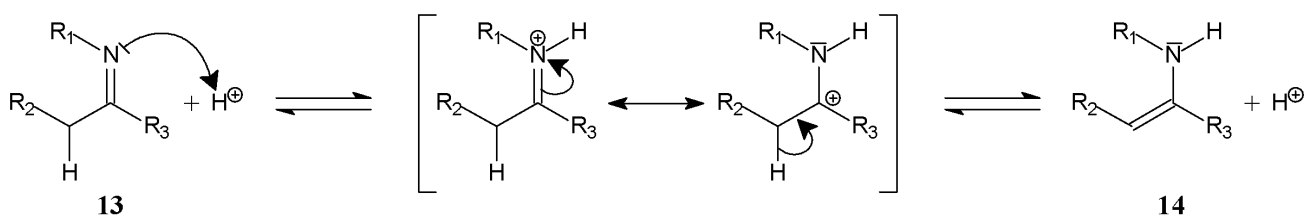
F13. Le solide obtenu est purifié par **recristallisation**. Compte tenu des solvants proposés, on utilisera l'**éthanol** : l'acide L-ascorbique est dissous dans l'éthanol porté à ébullition avant de recristalliser à froid puisqu'il est peu soluble dans ce solvant.

F14. Avec ses quatre groupes hydroxyles, l'acide ascorbique peut former des **liaisons hydrogène** : les interactions avec l'eau sont ainsi très fortes et l'acide ascorbique y est très soluble. Les interactions sont insuffisantes avec l'éther pour que l'acide ascorbique y soit soluble.

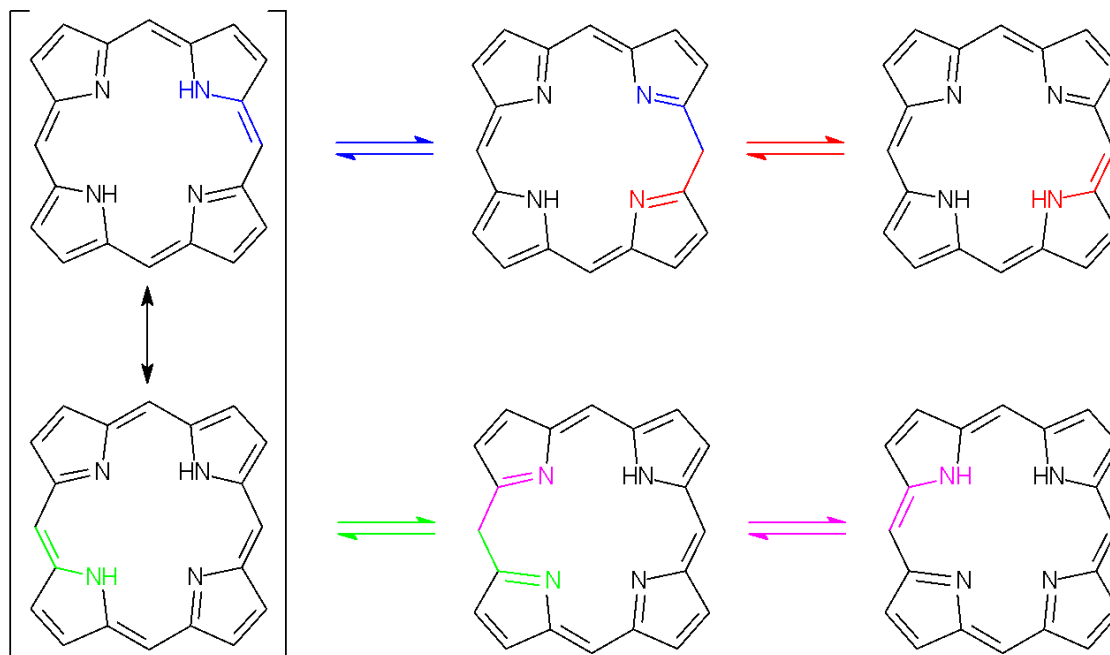
G. Fer hémique

G1. Sur la représentation de la figure 5, on n'observe aucune symétrie. On s'attend ainsi à ce que chaque proton donne son propre signal, soit **14** signaux au total.

G2. On peut écrire le mécanisme suivant :



G3. On peut écrire, entre autres, les équilibres de tautomérie (et la formule mésomère) suivants :



Les formes à la verticale l'une de l'autre sont équivalentes et montrent que les quatre cycles sont équivalents.

Bravo aux candidats qui y sont arrivés... s'il y en a eu !

G4. *En l'absence de données, l'attribution ne repose que sur l'intégration...*

Le signal à 8,8 ppm est attribué aux 8 protons portés par les carbones des cycles pyrroliques.

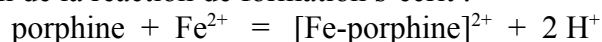
Le signal à 7,8 ppm est attribué aux 4 protons portés par les carbones assurant les liaisons entre les cycles pyrroliques.

Le signal à -2,6 ppm est attribué aux 2 protons portés par les azotes (protons à l'intérieur du cycle aromatique, d'où le déplacement chimique négatif).

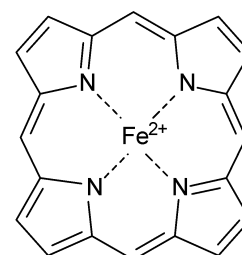
G5. À très basse température, les équilibres de tautomérie ne peuvent plus avoir lieu et un signal se dédouble. On peut supposer qu'il s'agit de celui des protons portés par les azotes.

G6. Le complexe $[\text{Fe-porphine}]^{2+}$ a (*évidemment !*) une structure (ci-contre) analogue à celle de l'hème de type b représenté figure 5.

L'équation-bilan de la réaction de formation s'écrit :



Puisque des protons sont libérés, on peut suivre cette réaction de complexation par **pH-métrie**. Pour ce type de réaction, la spectrophotométrie UV-visible est sans doute aussi utilisable.



G7. L'effet **chélate** (d'origine entropique) explique que la complexation de Fe^{2+} soit thermodynamiquement plus favorable par la porphine que par quatre molécules de pyrrole.

G8. Selon le critère de **Hückel**, le pyrrole est aromatique car il possède 6 électrons (de la forme $4n + 2$) délocalisés sur le cycle (deux doublets π et le doublet non liant de l'azote).

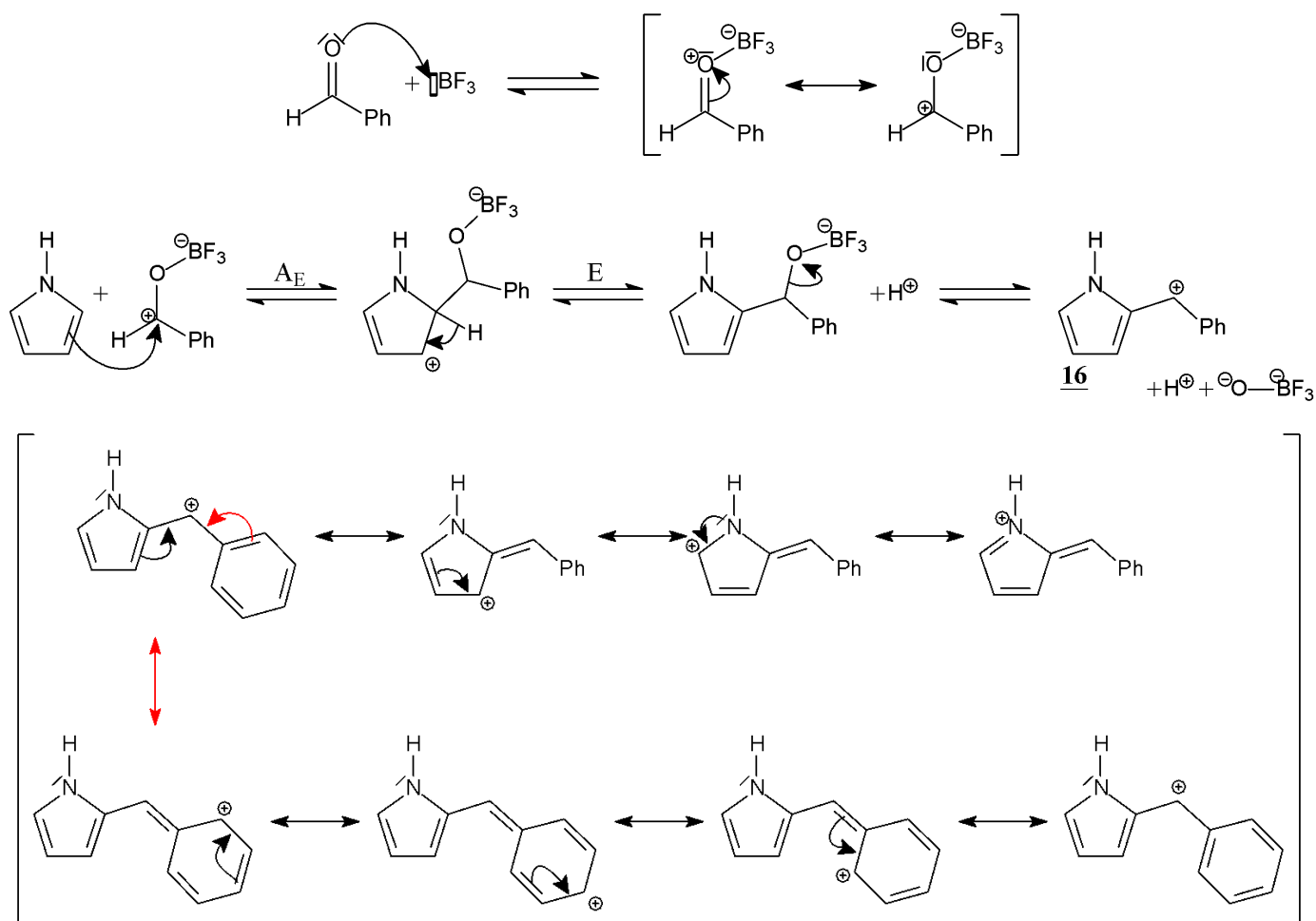
G9. Deux isomères peuvent être obtenus avec substitution en *ortho* ou en *méta* de l'atome d'azote. Pour savoir quel est l'isomère majoritaire, on compare les intermédiaires de Wheland : la réaction étant sous contrôle cinétique et la formation de cet intermédiaire étant endoénergétique (étape cinétiquement déterminante), l'intermédiaire le plus stable sera formé le plus rapidement (postulat de Hammond) et conduira au produit majoritaire.

	intermédiaire de Wheland	produit
<i>ortho</i>		
<i>méta</i>		

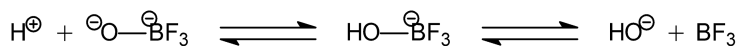
On en déduit que le produit de substitution en **ortho** est majoritaire.

G10. Acide de Lewis, le trifluorure de bore va se fixer à l'oxygène du benzaldéhyde et ainsi **activer** l'électrophilie du carbone de ce réactif.

G11. Après activation de l'électrophile, la substitution électrophile aromatique se déroule. Enfin, la liaison C-O est facilement rompue, le cation **16** étant assez stable en raison de la délocalisation électronique.

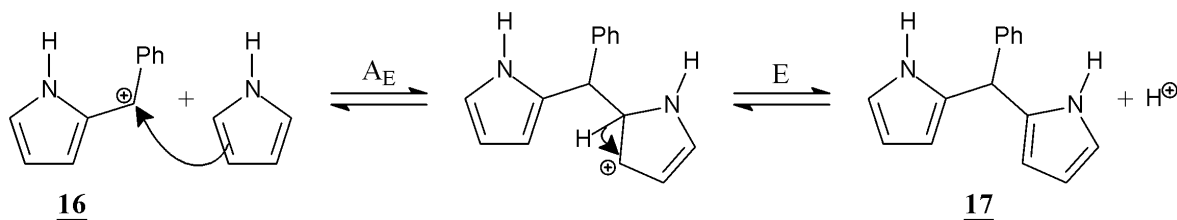


Le catalyseur peut être régénéré selon



G12. Les formules mésomères ci-dessus indiquent les sites électrophiles de **16** : le carbone entre les deux cycles et deux carbones du pyrrole, mais aussi trois carbones du phényle.

G13. Il se produit une nouvelle substitution électrophile aromatique, sur le second pyrrole :



Etait-il indispensable de demander à nouveau ce mécanisme (redondance avec G11) ? De plus, 17 n'est pas cationique...

G14. L'équation-bilan de cette oxydation s'écrit : 18 + 3 DDQ = 19 + 3 DDQH₂

G15. La **délocalisation** importante des électrons des porphyrines explique leur coloration.

G16. En solution plus concentrée, la cyclisation serait plus difficile à observer, remplacée par un allongement de la chaîne « pyrrole - CH₂Ph - pyrrole ».
