CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2006

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Classes de Terminales STL-CLPI

DEUXIEME PARTIE

Durée : 6 heures

AUTOUR DE L'ELEMENT FER

Le fer est l'élément le plus abondant de notre planète, car le noyau de la Terre est uniquement constitué de fer et de nickel mais l'abondance du fer est moindre dans la croûte terrestre (5 %).
Ce métal n'existe que très rarement à l'état natif. Le fer se trouve fréquemment combiné à l'oxygène dans les oxydes anhydres ou hydratés (l'hématite Fe_2O_3, la magnétite Fe_3O_4, la wüstite FeO), en raison de la nature oxydante de l'atmosphère terrestre.
C'est l'élément fer qui a aidé l'humanité à se hisser hors de l'âge de pierre et l'a conduit à la révolution industrielle. L'acier, alliage de fer et de carbone, a été à l'origine de la société moderne (90 % des métaux élaborés).
Le fer est un des éléments de transition les plus importants pour le métabolisme des êtres vivants. Le corps humain contient environ 4 grammes de fer, dont 3 grammes dans l'hémoglobine (protéine contenue dans les globules rouges du sang qui transporte le dioxygène des poumons aux cellules).
Il est également présent dans d'autres composés organiques comme le ferrocène (premier complexe organo-métallique à avoir été synthétisé en 1951). L'introduction d'un groupe ferrocényle dans les molécules présentant une activité contre le cancer, les bactéries et le paludisme augmenterait leur efficacité. Des recherches sont actuellement en cours pour vérifier ces hypothèses. Pour greffer le ferrocène sur une molécule existante, on peut procéder à une substitution aromatique.

PARTIE A : CHIMIE ORGANIQUE
Acylation du ferrocène

PARTIE B : CHIMIE INORGANIQUE
Détermination de la teneur en fer d'un minerai : la minette lorraine

PARTIE A

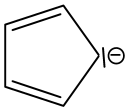
CHIMIE ORGANIQUE

Acylation du ferrocène

I. Présentation

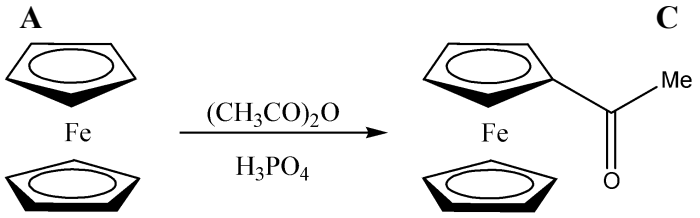
Le ferrocène **A** est un complexe métallocène dans lequel un ion fer(II) est inséré entre deux anions cyclopentadiènyle **B** disposés dans deux plans parallèles :

A **B**



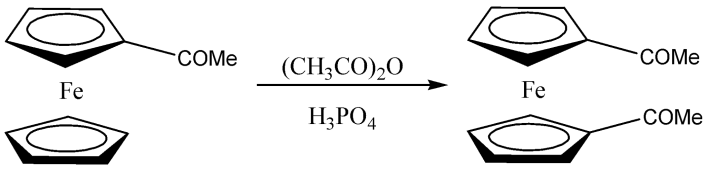
Les deux cycles, plans et conjugués, possèdent six électrons Π délocalisés. Ils sont donc aromatiques et peuvent par conséquent donner lieu à des réactions de substitution électrophile aromatique.

Si l'acylation du benzène, selon la méthode de Friedel et Crafts, requiert l'utilisation du chlorure d'aluminium comme catalyseur, le ferrocène peut être acylé selon des conditions beaucoup plus douces avec l'emploi d'acide phosphorique comme catalyseur ; on obtient alors l'acétylferrocène **C**.

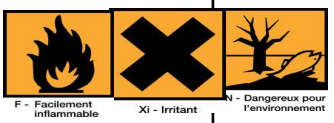


Comme le groupe acétyle est désactivant, l'addition d'un second groupe acétyle ne peut pratiquement se produire que sur le cycle cyclopentadiényle non acétylé pour donner le 1,1'-diacétylferrocène **D**.

C **D**


COMe
Fe
(CH3CO)2O
H3PO4
COMe
Fe
COMe

II. Données physico-chimiques et sécurité

Produits	Données physico-chimiques	Sécurité
Ferrocène	M = 186,04 g.mol^{-1} Tf =173-176 °C insoluble dans l'eau soluble dans l'éthanol soluble dans le dichlorométhane soluble dans le cyclohexane	 Xn - Nocif R22
Acide phosphorique 85% en masse	M = 98,00 g.mol^{-1} d = 1,68 $T_{éb}$ = 158 °C	 C - Corrosif R34 - S26 45
Anhydride acétique	M = 102,09 g.mol^{-1} d = 1,09 Teb =140 °C S'hydrolyse facilement	 C - Corrosif R10- 20/22 34 S26 36/37/39 -45
Cyclohexane	M = 84,16 g.mol^{-1} $T_{éb}$ = 80,7 °C	 F - Facilement inflammable Xi - Irritant N - Dangereux pour l'environnement R11- 38-50/53-65-67 S9-16-33-60-61-62
Acétylferrocène	M = 228 g.mol^{-1} insoluble dans l'eau à froid légèrement soluble dans l'eau à chaud soluble dans l'éthanol peu soluble dans le cyclohexane à froid soluble dans le cyclohexane à chaud soluble dans le dichlorométhane	 Xn - Nocif
Dichlorométhane	d = 1,32 Teb =39-40 °C M =84,93 g.mol^{-1}	 Xn - Nocif

		RS40-S23-23/25-36/37

Phrases de risques et de sécurité données en annexe

III. Mode opératoire

1. Synthèse de l'acétylferrocène

- Préparer un montage réactionnel composé d'un réacteur de 250 mL équipé d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux surmonté d'une garde à chlorure de calcium. La verrerie doit être parfaitement sèche.
- Introduire 3,0 g de ferrocène puis ajouter 10 mL d'anhydride acétique et, avec précaution, 1,5 mL d'acide phosphorique à 85 % en masse tout en assurant une agitation efficace.
- Chauffer au bain-marie (θ = 60 °C) sous forte agitation pendant 20 minutes. Attention, ne pas dépasser 60 °C car alors on observerait la formation du produit diacétylé.

2. Isolement du produit brut

- Retirer le bain-marie puis ajouter, avec précaution, 50 g de glace pilée au milieu réactionnel.
- Introduire ensuite 20 mL d'éthanol et 30 mL d'eau au contenu du réacteur.
- Chauffer à nouveau au bain-marie jusqu'à ce que la température du milieu réactionnel atteigne 60 °C (attention à ne pas dépasser 80 °C), filtrer alors immédiatement sur filtre plissé. Pendant toute la filtration maintenir la température du milieu réactionnel à une température environ égale à 60 °C. Pour cela, placer au préalable un entonnoir en verre à l'étuve (température de l'étuve : 150 °C)
- Refroidir l'erlenmeyer contenant le filtrat précédemment obtenu, y introduire 30 mL de dichlorométhane et agiter vigoureusement le mélange biphasique.
- Séparer la phase organique et la phase aqueuse.
- Procéder à deux extractions du contenu de la phase aqueuse avec deux volumes de dichlorométhane égaux à 30 mL
- Les phases organiques sont réunies puis lavées une première fois avec 30 mL d'eau, une deuxième fois avec 30 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de potassium à 10 % et une troisième fois avec 30 mL d'eau.
- Sécher la phase organique à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.
- Éliminer le solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif ; refroidir le ballon dans un bain de glace, le produit brut cristallise spontanément.
- Peser la masse de produit brut obtenu.
- Réserver quelques cristaux pour la chromatographie.

3. Purification du produit brut

- Recristalliser le produit brut dans le cyclohexane.

4. Analyse du produit purifié

- Par chromatographie sur couche mince (C.C.M) :
  - dissoudre dans du dichlorométhane les produits suivants : produit brut, produit purifié, ferrocène commercial, acétylferrocène de référence
  - éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle (90/10)

- Par mesure de la température de fusion

IV. Questions

1. **Synthèse et purification de l'acétylferrocène**

1.1. Donner le schéma de Lewis de l'électrophile se substituant sur le ferrocène.

1.2. Qu'aurait-on pu utiliser à la place de l'anhydride acétique pour obtenir le même produit ?

1.3. Préciser le rôle de l'acide phosphorique.

1.4. Indiquer l'intérêt que présente l'utilisation d'une garde à chlorure de calcium et écrire l'équation de la réaction susceptible de se produire en l'absence de ce dispositif.

1.5. Préciser le rôle de l'ajout du mélange eau-éthanol en fin de réaction, ainsi que celui de la filtration à chaud.

1.6. Quel est le but de l'extraction au dichlorométhane ?

1.7. Quel est le rôle du lavage avec la solution d'hydrogénocarbonate de potassium ? Quelles réactions se produisent lors de ce lavage ?

2. **Rendement de la synthèse**

Calculer la valeur du rendement de la préparation.

3. Chromatographie sur couche mince

3.1. Quel est, du ferrocène et de l'acétylferrocène, le composé le plus polaire ? Justifier ~~votre~~ la réponse à l'aide de l'observation de la plaque CCM après élution et de l'analyse de la structure de ces deux molécules.

3.2. Interpréter la plaque C.C.M après élution.

4. Recristallisation

4.1. Donner le principe d'une recristallisation.

4.2. Expliquer comment, dans le protocole mis en œuvre, elle permet de purifier l'acétylferrocène.

5. Contrôle de la pureté du produit

5.1. Repérer la bande caractéristique qui permet en spectroscopie I.R. d'identifier le produit de réaction.

5.2. Que peut-on en conclure lorsque la mesure d'une température de fusion différente de la valeur tabulée ?

V. ANNEXES

Annexe 1 : feuille de résultats

Annexe 2 : spectre IR de l'acétylferrocène

Annexe 3 : table de spectroscopie IR

Annexe 1

à rendre avec la copie

Numéro du candidat : **Nom et prénom :**

FEUILLE DE RESULTATS DE CHIMIE ORGANIQUE

- **Masse de produit pur sec :**

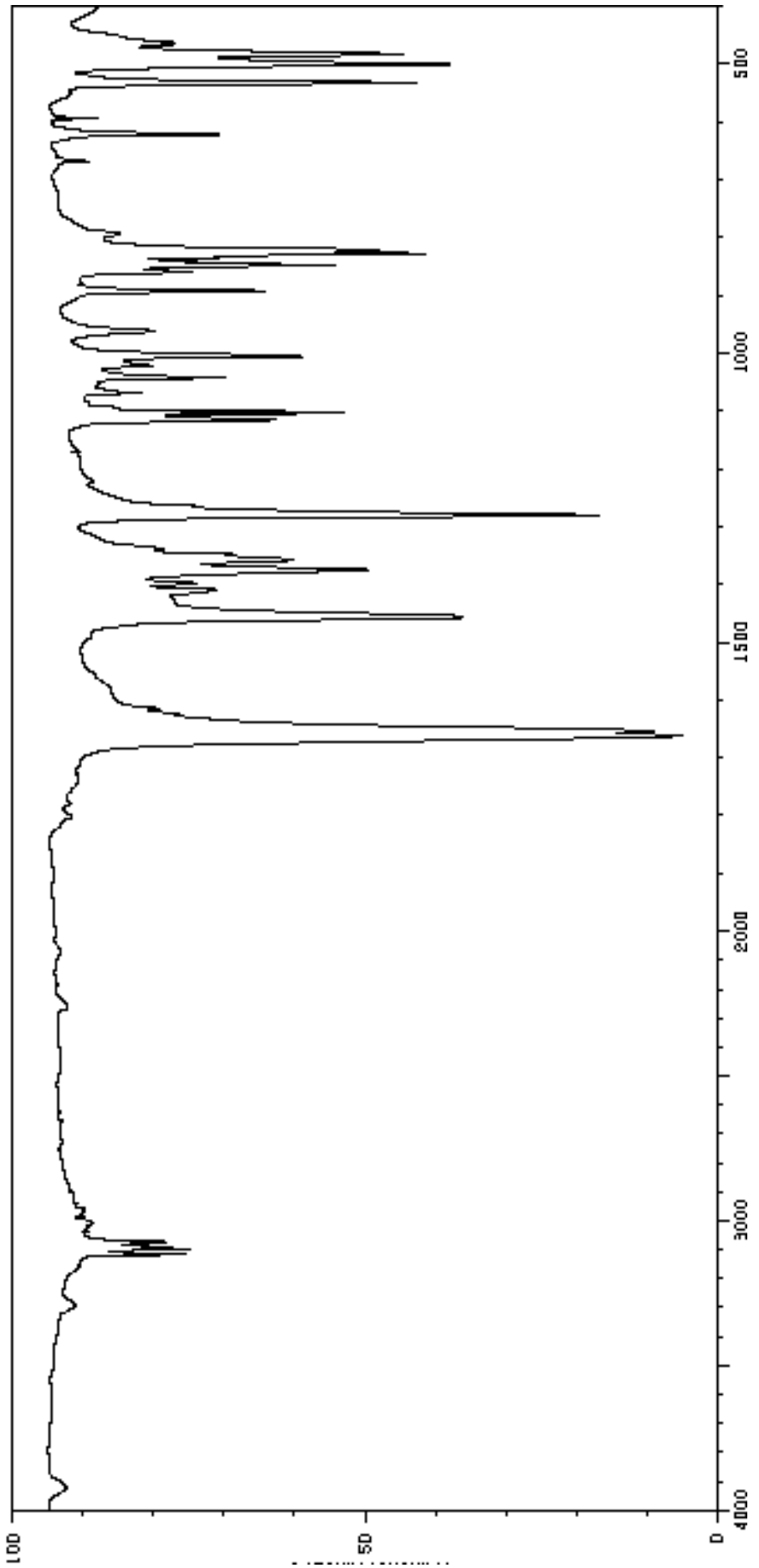
- **Rendement de la préparation :**

- **Température de fusion mesurée :**

- **Plaque CCM obtenue :**

Coller la plaque CCM

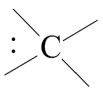
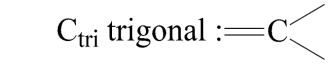
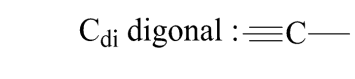
Annexe 2 : spectre IR de l'acétylferrocène


100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500

Annexe 3 : table de spectroscopie IR

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
O-H	Alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H	Alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H 2 bandes	Amine primaire	Valence	3300-3500	m
N-H 1 bande	Amine secondaire	Valence		
C_{di}-H	Alcyne	Valence	≈ 3300	m ou f
C_{tri}-H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C_{tri}-H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C_{tet}-H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C_{tri}-H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Alcyne	Valence	2100-2260	f
C=O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C=O	Acide carboxylique	Valence	1725-1700	F
C=C	Alcène	Valence	1620-1690	m
C=C	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N-H amine	Amine	*Déformation*	1560-1640	F ou m
C_{tet}-H	Alcane	*Déformation*	1430-1480	F
C_{tet}-H (CH_3)	Alcane	*Déformation*	1370-1390	F ; 2 bandes
C_{tet}-O	Alcool	Valence	1010-1200	F
C_{tet}-N	Amine	Valence	1020-1250	m
C_{tri}-H de	Alcène	*Déformation*	960-970	F
-HC=CH- (*E*)		*Déformation*	670-730	m
(*Z*)				
C_{tri}-H	Aromatique monosubstitué	*Déformation*	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C_{tri}-H	Aromatique 1,2-disubstitué	*Déformation*	735-770	F
		Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
	Aromatique 1,3-disubstitué	*Déformation*	800-860	F
	Aromatique 1,4-disubstitué			
				F:fort ; m:moyen : ; f: faible

C_{tet} tétraèdrique :  C_{tri} trigonal :  C_{di} digonal : 

PARTIE B

CHIMIE INORGANIQUE

Détermination de la teneur en fer d'un minerai : la minette lorraine

La réduction du minerai de fer dans les hauts fourneaux est la transformation à la base de la sidérurgie ; elle conduit à la production de fonte et d'acier.

Au début du XX° siècle, la Lorraine était une des toutes premières régions industrielles du monde. En 1914, 35 000 mineurs extraient 41 millions de tonnes de minerai et produisent 8 millions de tonnes d'acier.

Le minerai lorrain appelé « minette » est caractérisé par une gangue siliceuse ou argilo-calcaire alliée à du phosphore ; sa teneur massique en fer (28 à 34 %) est faible. Il renferme des oolithes (du grec oo : petit œuf et lithos : pierre) de petite taille (200 à 500 µm) en forme d'œuf plus ou moins allongé. Le procédé THOMAS, qui élimine le phosphore en le transformant en phosphates de calcium stables, a été exploité industriellement depuis 1877-1882 pour traiter le minerai et ce, jusque dans les années 1997.

Actuellement la France est le troisième producteur européen d'acier avec 21 millions de tonnes soit 2,5 % de la production mondiale.

La détermination de la teneur massique en fer de la minette lorraine (contenant uniquement de ions Fe^{3+}) se fera à partir d'une solution (S) préparée de la manière suivante :
Après broyage et séchage à l'étuve, on pèse exactement une masse m = 8,4054 g de minerai que l'on solubilise à chaud avec de l'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on transvase dans une fiole jaugée de 500,0 mL et on complète avec de l'eau distillée.

TRAVAIL A EFFECTUER

I. Étalonnage d'une solution d'EDTA disodique par une solution d'ions Zn^{2+}
II. Dosage potentiométrique des ions Fe^{3+} de la solution (S) par la solution d'EDTA disodique
III. Dosage des ions Fe^{3+} de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

DONNÉES À 298 K

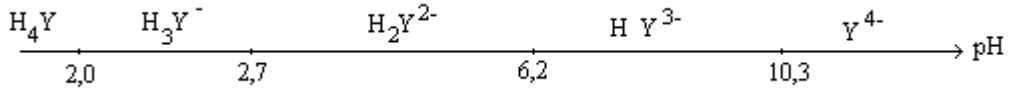
Masses molaires atomiques

$M_{Fe} = 55,85\ g.mol^{-1}$ $M_{Zn} = 65,39\ g.mol^{-1}$

Potentiels standard

$E°\ (Fe^{3+}/\ Fe^{2+}) = 0,77\ V$ $E°(\ N_2/^{+}NH_3OH) = -\ 1,87\ V$

Constantes d'acidité de l'EDTA



Constantes K_D de dissociation des complexes

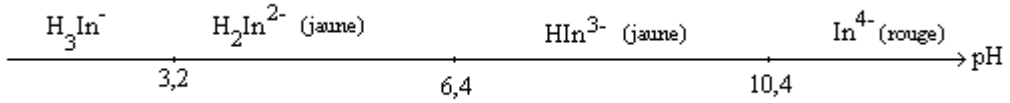
$[ZnY]^{2-}$ $pK_D = 16,5$
$[FeY]^{-}$ $pK_D = 25,1$
$[FeY]^{2-}$ $pK_D = 14,3$

Indicateurs colorés de complexométrie (noté In) :

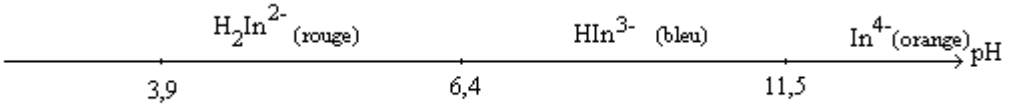
Complexes $ZnIn^{2-}$ (couleur pourpre) : $pK_d = 8$ à 12 selon l'indicateur.

Domaines de prédominance des différentes formes des indicateurs colorés :

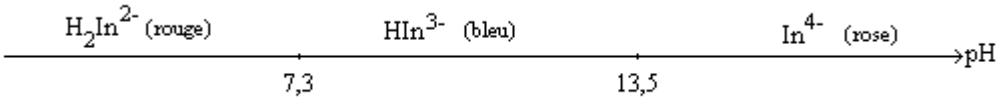
- Orangé de xylénol (pK_A des différentes formes de In) :



- Noir ériochrome T (pK_A des différentes formes de In) :



- Bleu noir ériochrome R (pK_A des différentes formes de In) :



MANIPULATIONS ET QUESTIONS

I. Étalonnage d'une solution d'EDTA disodique (noté Na_2H_2Y)

I. 1 Mode opératoire

La solution d'EDTA disodique est à une concentration molaire environ égale à 0,05 mol.L^{-1}.

Préparation de 250,0 cm^3 de solution d'ions zinc (S_{Zn}) de concentration connue

- Dans un bécher de 100 mL, peser exactement une masse m_1 voisine de 1 g de zinc en aiguilles de pureté garantie.
- Attaquer sous la hotte par environ 15 mL d'acide nitrique à 50 % jusqu'à ce que le zinc ait complètement réagi.
- Porter à ébullition sur une plaque chauffante, en agitant, pour éliminer les oxydes d'azote. Refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 250,0 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Dosage de la solution d'EDTA disodique

- Dans un erlenmeyer introduire :
  - E_1 = 10,00 mL de solution S_{Zn} préparée,
  - 25 mL de solution tampon pH = 5,5 (vérifier le pH),
  - une pointe de spatule d'orangé de xylénol.
- Chauffer jusqu'à une température comprise entre 70 °C à 80 °C.
- Remplir la burette avec la solution d'EDTA disodique à doser.
- Verser la solution d'EDTA disodique dans l'erlenmeyer jusqu'au virage de l'indicateur.
- Soit V_1 le volume à l'équivalence.
- Faire deux essais concordants.

I.2. Questions

I.2.1. Écrire les équations des différentes réactions mises en jeu lors de ce dosage et expliciter le fonctionnement de l'indicateur coloré de complexométrie.

I.2.2. Justifier le choix de l'indicateur coloré à pH=5,5 (valeur du pH de la solution pendant le dosage).

I.2.3. Etablir la relation donnant la concentration molaire de la solution d'EDTA disodique, notée C_{EDTA}, en fonction de E_1, V_1, m_1 et M_{Zn}.

Remplir la feuille de résultats en annexe 4 et effectuer le calcul de la concentration molaire C_{EDTA} en EDTA disodique.

II. Dosage potentiométrique des ions Fe^{3+} de la solution (S) par la solution d'EDTA disodique

II.1. Mode opératoire

- Introduire E_2 = 10,00 mL de solution (S) dans un bécher de 150 mL.
- Ajouter environ 100 mL d'eau déminéralisée et un ou deux cristaux de sel de Mohr.
- Brancher l'électrode au calomel saturé et l'électrode de verre à l'appareil de mesure, réglé sur la fonction pH mètre. Etalonner le pHmètre.
- Mesurer le pH de la solution (S) ; selon le résultat obtenu, ajuster le pH de la solution S à une valeur comprise entre 1,5 et 2 par addition goutte à goutte d'une solution d'ammoniac diluée au 1/2 ou par addition d'une solution d'acide nitrique diluée au 1/2.
- Substituer ensuite une électrode de platine à l'électrode de verre et sélectionner la fonction millivoltmètre.
- Verser la solution d'EDTA disodique précédente. Bien attendre que la tension ΔE mesurée se stabilise au voisinage de l'équivalence pour relever la valeur.
- Tracer la courbe représentant l'évolution de la tension ΔE mesurée en fonction du volume V_{EDTA} de solution d'EDTA disodique versée : ΔE = f (V_{EDTA}).
- Déterminer le volume V_2 à l'équivalence.

II.2. Questions

II. 2.1. Indiquer le rôle de l'électrode de platine et celui de l'électrode au calomel saturée.

II.2.2. Expliquer pourquoi il est nécessaire d'ajouter initialement un peu de sel de Mohr.

II.2.3. Écrire l'équation de la réaction mise en œuvre lors de ce dosage.

II.2.4. Établir l'expression littérale donnant la concentration molaire en ions Fe^{3+}, notée C_{Fe3+}, de la solution (S) en fonction de E_2, V_2 et C_{EDTA}.

II.2.5. Est il possible d'utiliser cette méthode pour doser les ions Fe^{2+} ?

Remplir la feuille de résultats en annexe 4 et effectuer le calcul de C_{Fe3+}.

III. Dosage des ions Fe^{3+} de la solution (S) par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Pour effectuer cette opération, il faut d'abord réduire les ions fer(III) en ions fer(II) puis former avec ces derniers un complexe qui absorbe dans le visible.

III.1. Mode opératoire

On dispose d'une solution étalon d'ions Fe^{2+} de concentration molaire $\boldsymbol{C_E}$ égale à $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

- Diluer 100 fois la solution (S) ; soit (S') la solution ainsi obtenue.
- On mesurera simultanément l'absorbance des fioles de la gamme d'étalonnage, puis celles des solutions X_1 et X_2.
- Préparer la gamme d'étalonnage suivante :

Fiole de 50,0 mL	***0***	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***
Solution étalon d'ions Fe^{2+} / mL	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Acide chlorhydrique à 6 mol.L^{-1} / mL	2	2	2	2	2	2
Solution de chlorure d'hydroxylammonium / mL	4	4	4	4	4	4
Solution d'éthanoate de sodium / mL	2	20	20	20	20	20
Orthophénanthroline / mL	4	4	4	4	4	4
Eau distillée	Ajuster à 50,0 mL					

- Laisser réagir 15 minutes.
- Préparer deux fioles de volume V_f = 50,0 mL, notées X_1 et X_2, à partir de la solution **(S')**, de telle sorte que leurs absorbances se situent dans la gamme d'étalonnage.
- Introduire pour cela, dans deux erlenmeyers de 50 mL :
  - un volume $\mathbf{v_1}$ = 2,0 mL de solution **(S')** pour le premier erlenmeyer,
  - un volume $\mathbf{v_2}$ = 4,0 mL de solution **(S')** pour le deuxième erlenmeyer,
  - 2 mL d'acide chlorhydrique à 6 $mol.L^{-1}$,
  - 4 mL de solution de chlorure d'hydroxylammonium.
- Chauffer au bain-marie bouillant pendant 20 minutes.
- Après chauffage, ajouter 20 mL de solution d'éthanoate de sodium et 4 mL de solution d'orthophénantroline.
- Laisser réagir 15 minutes.
- A température ambiante, transvaser le contenu de chaque erlenmeyer respectivement dans la fiole (X_1) et dans la fiole (X_2) puis ajuster au trait de jauge avec l'eau distillée. Soit C_{X1} (resp. C_{X2}) la concentration en fer dans la fiole X_1 (resp. X_2).
- Relever l'absorbance A des solutions de la gamme puis celle des solutions (X_1) et (X_2) pour la longueur d'onde λ = 510 nm.
- Tracer le graphe A = f(C_{Fe2+}) et déterminer graphiquement les concentrations molaires C_{X1} et C_{X2}.

Remplir la feuille de résultats en annexe 4.

III.2. Questions

III.2.1. Quel réactif a permis de réduire les ions Fe^{3+} ? Lequel a complexé les ions Fe^{2+} ?

III.2.2. Énoncer la loi de Beer-Lambert en précisant le nom et l'unité de chaque grandeur physique intervenant dans cette relation.

III.2.3. Établir l'expression littérale permettant de calculer la concentration $C_{Fe^{2+}}$ de chaque fiole de la gamme d'étalonnage (on donnera un seul exemple de calcul).

III.2.4. Établir la relation qui permet de calculer la concentration molaire Cs' en ions fer (III) de la solution (S') en fonction de $C_{X1,}$ v_1 et V_{fiole} et de $C_{X2,}$ v_2 et V_{fiole}.

III.2.5. En déduire l'expression de la concentration molaire Cs des ions fer(III) dans la solution (S).

Remplir la feuille de résultats en annexe 4 et effectuer le calcul de la concentration molaire $C_{S'}$, en ions fer(III) dans la solution (S') puis celui de la concentration molaire C_S, en ions fer(III), dans la solution (S).

IV. Conclusion

IV.1. Comparer les résultats obtenus par les deux méthodes pour la concentration molaire en ions Fe^{3+} dans la solution (S).

IV.2. A partir du dosage potentiométrique des ions Fe^{3+}, déterminer la teneur en fer du minerai étudié et l'exprimer en pourcentage massique.

Remplir la feuille de résultats en annexe 4.

Annexe 4

à rendre avec la copie

Numéro du candidat : **Nom et prénom :**

FEUILLE DE RÉSULTATS DE CHIMIE INORGANIQUE

I. Étalonnage de la solution d'EDTA disodique

(précision : 0,8 %)

Masse pesée : m_1 =

	Volume V_1	Concentration
Essai 1		
Essai 2		

C_{EDTA} = ±

II. Dosage potentiométrique des ions Fe^{3+}

(précision : 1 %)

Volume à l'équivalence : V_2 =

C_{Fe3+} = ±

III. **Dosage des ions Fe^{3+} par spectrophotométrie d'absorption moléculaire**

(précision : 3 %)

Fiole	0	1	2	3	4	5
C_{Fe2+}						
Absorbance						

Solution X_1 : C_{X1} =

Solution X_2 : C_{X2} =

Solution (S') : $C_{S'}$ = ±

Solution (S) : C_S = ±

IV. Teneur massique en fer du minerai de minette lorraine

% Fe =