

Les travaux pratiques de chimie aux écrits

Corrigé

Tout pour CPGérer

Liste des exercices

1	Exercice (Contrôle qualité du produit commercial, <i>d'après Centrale PC 2024</i>)	1
2	Exercice (Analyse d'un protocole en anglais, <i>d'après Centrale PC 2024</i>)	6
3	Exercice (Synthèse d'un solide, <i>d'après Centrale PC 2020</i>)	9
4	Exercice (Hydrodistillation et CCM, <i>d'après Lyon 2015</i>)	10
5	Exercice (Chimie des solutions, <i>d'après G2E 2002</i>)	13

A Exercices classiques

Exercice 1 (Contrôle qualité du produit commercial, *d'après Centrale PC 2024*) ★★☆☆☆

Cette partie porte sur un contrôle qualité d'un comprimé commercial d'ibuprofène dont une des indications de la notice est la suivante :

« La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé »

Dans l'optique de vérifier la conformité de la notice, un expérimentateur (expérimentateur A) souhaite estimer la masse d'ibuprofène contenue dans un comprimé et l'incertitude-type associée. Le protocole mis en oeuvre est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit un comprimé d'ibuprofène ainsi que de la soude en excès. Après agitation vigoureuse durant 15 minutes, le comprimé est dissous puis le contenu de l'erlenmeyer filtré à l'aide d'un dispositif de type Büchner. La solution obtenue est transférée dans un bécher de 200 mL. La fiole à vide est soigneusement rincée avec de l'eau distillée, l'eau de rinçage étant ensuite additionnée à la solution précédente.

Soit (S) la solution contenue dans le bécher. On suit par pH-métrie le titrage de la solution (S) par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe de titrage et sa dérivée première sont données sur la figure 1.

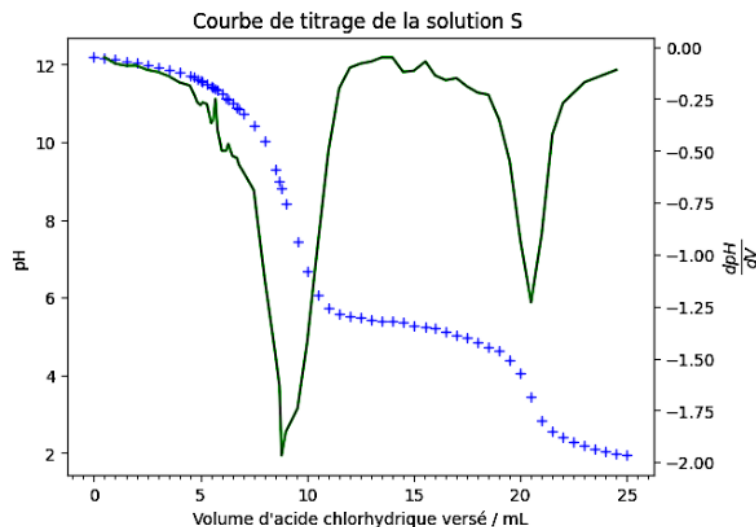


FIGURE 1 – Courbe de titrage pH-métrique de la solution (S) par l'acide chlorhydrique et dérivée première

Q.1. Indiquer l'intérêt de filtrer la solution à titrer avant le titrage.

Solution : La filtration permet de retirer les espèces insolubles du comprimé, appelées excipients, cela évitant éventuellement de les doser.

Rapport du jury

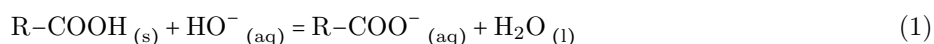
On attend dans cette question une référence aux excipients présents dans le comprimé d'ibuprofène.

Remarque

Cela ne veut pas dire que l'on enlève tout sauf l'ibuprofène, mais tout ce qui n'est pas soluble. On montre en effet plus tard que d'autres molécules que l'ibuprofène sont solubilisées.

Q.2. En adoptant une représentation simplifiée, écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre la substance active et la soude lors de la dissolution du comprimé. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique et conclure.

Solution : On note l'ibuprofène $R-COOH$. L'équation est alors :



$K^o = \frac{K_a}{K_e} = 10^{pK_e - pK_a} = 10^{14 - 4.4} = 10^{9.6}$. La déprotonation est totale.

Rapport du jury

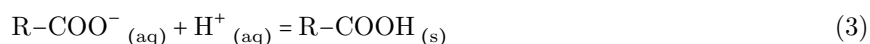
REMARQUE DU PROFESSEUR : Ne pas oublier de conclure, cela vaut autant de points que le calcul.

Q.3. En supposant que les autres substances contenues dans le comprimé ne présentent pas de réactivité acido-basique, exploiter le titrage afin de déterminer une valeur de la masse d'ibuprofène contenue dans le comprimé.

Solution : Le premier saut est dû au dosage de la soude excédentaire, il ne va pas nous intéresser.



Le deuxième saut est celui de l'ibuprofène selon l'équation



Remarque

A la demi-équivalence du dosage de l'ibuprofène, donc vers 15 mL, on peut à peu près lire le pK_a de l'ibuprofène : preuve que c'est bien le dosage de l'ibuprofène qui est réalisé entre $V_{eq,1}$ et $V_{eq,2}$.

A l'équivalence de la seconde réaction, les réactifs ont été introduits en proportion stœchiométrique : $n_{ibu} = n_{H^+} = C_2(V_{eq,2} - V_{eq,1})$.

On lit le volume équivalent au maximum de la dérivée :

$$V_{eq,1} = 9 \text{ mL}; \quad V_{eq,2} = 20.5 \text{ mL}$$

On a alors $m_{ibu} = C_2(V_{eq,2} - V_{eq,1})M_{ibu} = 237 \text{ mg}$

Rapport du jury

De nombreux candidats exploitent le premier saut de pH, pourtant associé au titrage des ions hydroxyde en excès dans l'étape précédente, ce qui traduit une lecture trop superficielle de l'énoncé ou une analyse insuffisante du protocole.

Par une analyse de sa procédure, l'expérimentateur est amené à considérer les données suivantes :

- précision des solutions fournies par les techniciens : 1% ;
- indication sur la burette graduée : $\pm 0.03 \text{ mL}$;
- demi-étendue associée aux volumes équivalents estimée à $\pm 0.05 \text{ mL}$;
- la variabilité des différentes grandeurs est simulée à l'aide d'une loi uniforme.

En s'appuyant sur ces indications et sur le recueil de données expérimentales, l'expérimentateur estime l'incertitude-type sur la masse en ibuprofène en mettant à l'épreuve une simulation de type Monte-Carlo codée en langage Python. Lors de l'exécution du script, la console renvoie : $u_m = 0.0019126 \text{ g}$.

Q.4. Écrire, en langage Python, la série d'instructions permettant de compléter la partie « simulation Monte-Carlo » du programme dont le début et la fin sont détaillées ci-dessous. On supposera les grandeurs expérimentales pertinentes déjà définies en amont dans le programme. ⁽¹⁾

Solution :**Rapport du jury**

On attend donc l'utilisation des données relatives aux tolérances à travers la création de tableaux de grandeurs simulées pour C_2 , V_{eq1} et V_{eq2} , et la création d'un tableau de masses simulées, calculées à l'aide des tableaux précédent.

Les spécifications relatives à la fonction `random.uniform` n'étant pas fournies, une grande tolérance a été appliquée vis-à-vis de la syntaxe utilisée par les candidats pour l'application d'une loi uniforme dans la simulation.

#Données

```

Veq1 = 9.0
Veq2 = 20.5
u_Vb = 0.03/np.sqrt(3)
u_Veq = 0.05/np.sqrt(3)

```

Simulation des différentes grandeurs

```

C2_sim = rd.uniform(C2 - u_C2, C2 + u_C2, N)
Veq1_sim = Veq1 + rd.uniform(-u_Vb, u_Vb, N) + rd.uniform(-u_Veq, u_Veq, N)
Veq2_sim = Veq2 + u_Vb*rd.uniform(-1, 1, N) + u_Veq*rd.uniform(-1,1,N) #Ecriture
    donnant la meme chose qu'au-dessus

```

Calcul des masses d'ibuprofène correspondantes

```

m_sim = C2_sim*(Veq2_sim-Veq1_sim)*M

```

(1). Par souci d'homogénéité des notations, elles sont ici définies.

Remarque

Une autre technique est de calculer l'incertitude-type « globale » sur le volume équivalent :

$$u(V_{eq}) = \sqrt{(u(V_{eq, \text{burette}}))^2 + (u(V_{eq, \text{méthode}}))^2} = \sqrt{(0.03/\sqrt{3})^2 + (0.05/\sqrt{3})^2} = 0.034 \text{ mL}$$

On aurait alors écrit :

```
Veql_sim = Veql + rd.uniform(-u_Veqtot, u_Veqtot, N)
```

Q.5. Présenter la masse déterminée par titrage à la question **Q.3** munie de son incertitude-type puis évaluer la compatibilité avec l'indication figurant dans la notice.

Solution :

Rapport du jury

Les candidats doivent être capables d'écrire le résultat de la mesure de la masse et son incertitude-type associée avec un nombre adapté de chiffres significatifs (en conservant de préférence 2 chiffres significatifs pour l'incertitude-type et en adaptant le nombre de décimales de la masse).

On a :

$$m_{ibu} = 237.2 \pm 2.0 \text{ mg}$$

Pour vérifier la comptabilité, on va calculer un z-score :

$$z = \frac{|m_{ibu, \text{exp}} - m_{ibu, \text{comprimé}}|}{u(m_{ibu, \text{exp}})} = \frac{237.2 - 200}{2.0} \simeq 19$$

Le z-score n'est pas inférieur à 2, les deux résultats ne sont pas compatibles.

Rapport du jury

Les rares candidats ayant réalisé ce calcul ont mis en évidence une incompatibilité évidente entre les deux valeurs.

Remarque

Deux sources :

- On ne dose pas uniquement l'ibuprofène (cf question suivante), donc on surestime $m_{ibu, \text{exp}}$.
- On sous-estime (beaucoup) les incertitudes, notamment sur les volumes équivalents. La demi-étendue associée aux volumes équivalents a été prise à 0.05 mL, alors que d'après la figure 1, on observe que la demi-largeur des pics de la dérivée est plutôt d'environ 0.5 mL.

La description complète de la composition de l'excipient du comprimé commercial d'ibuprofène est la suivante :
« La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé. Les autres substances sont :

- Acide stéarique, silice colloïdale anhydre, croscarmellose sodique, citrate de sodium, laurylsulfate de sodium.
- Enrobage : gomme arabique, talc, carmellose sodique, saccharose, macrogol 6000, dioxyde de titane (E171).
- Encre d'impression rouge : gomme laque (Shellac), oxyde de fer rouge (E172), propylène glycol (E1520), hydroxyde d'ammonium (E527), siméthicone. »

Q.6. Proposer une interprétation détaillée de la réponse apportée à la **Q.5**.

Solution : Cherchons les espèces pouvant être dosées simultanément à l'ibuprofène, c'est à dire de différence de pK_a inférieure à 4 avec l'ibuprofène :

- Acide stéarique
- Acide citrique
- Pas l'ion ammonium

Ainsi, la masse d'ibuprofène trouvée est logiquement supérieure à celle donnée par le constructeur car on dose, en plus de l'ibuprofène, l'acide stéarique et citrique.

Le titrage a été réalisé quatre autres fois dans des conditions identiques par un autre expérimentateur (expérimentateur B). Pour chacun des titrages, la masse de principe actif a été calculée puis consignée dans le tableau 1 ci-dessous.

Titrage	1	2	3	4
m en mg	232	228	231	235

TABLEAU 1 – Masses de substance active déterminée par l'expérimentateur A et B

Q.7. Comparer les résultats des deux expérimentateurs A et B. Commenter succinctement.

Solution :

Rapport du jury

Le calcul de la moyenne des masses obtenues par le second expérimentateur est rarement fait, et l'incertitude-type associée est très rarement calculée, et le plus souvent fausse.

Pour l'expérimentateur B, on a :

- une moyenne $m_{\text{ibu,B}} = 231.5$ mg
- un écart-type expérimental $s_x = 2.9$ mg, soit une incertitude-type $u(m_{\text{ibu,B}}) = \frac{s_x}{\sqrt{N}} = 1.4$ mg
- Ainsi, l'expérimentateur B a pour résultat : $m_{\text{ibu}} = 231.5 \pm 1.4$ mg.

Remarque

Attention à ne pas confondre écart-type (mathématique) σ et écart-type expérimental s_x , et à diviser par $\sqrt{N}$.

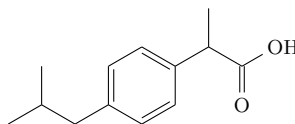
Afin de vérifier que les deux résultats expérimentaux soient compatibles, il faut calculer un écart normalisé :

$$E_n = \frac{|m_{\text{ibu,A}} - m_{\text{ibu,B}}|}{\sqrt{u(m_{\text{ibu,A}})^2 + u(m_{\text{ibu,B}})^2}} = \frac{237.2 - 231.5}{\sqrt{1.9^2 + 1.4^2}} = 2.4 > 2$$

Les deux résultats sont légèrement incompatibles.

Données :

- A propos de l'ibuprofène :
 - Formule topologique :



- Masse molaire : $M = 206.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'acidité : $pK_a = 4.4$
- Constantes d'acidité de l'acide citrique noté H_3Cit : $pK_{a1} = 3.1$; $pK_{a2} = 4.8$; $pK_{a3} = 6.4$ ⁽²⁾
- Constante d'acidité de l'acide stéarique noté RCO_2H : $pK_a = 4.8$
- Constante d'acidité de l'ion ammonium NH_4^+ : $pK_a = 9.2$
- Constante d'autoprotolyse de l'eau : $pK_e = 14.0$
- Spécifications Python ⁽³⁾

(2). L'énoncé originel a écrit $pK_{a3} = 12.3$, ce qui est faux. Sûrement un copier-coller ...

(3). Non rappelée par le sujet originel, le jury s'en est excusé.

Fonction `rd.uniform(min, max, N)` : crée un tableau d'un tirage de N valeurs suivant une loi uniforme dans l'intervalle [min, max].

Exercice 2 (Analyse d'un protocole en anglais, d'après Centrale PC 2024) ★★☆☆☆

Le composé **10** est préparé à partir du composé **6** en 4 étapes détaillées dans la séquence réactionnelle présentée sur la figure 2.

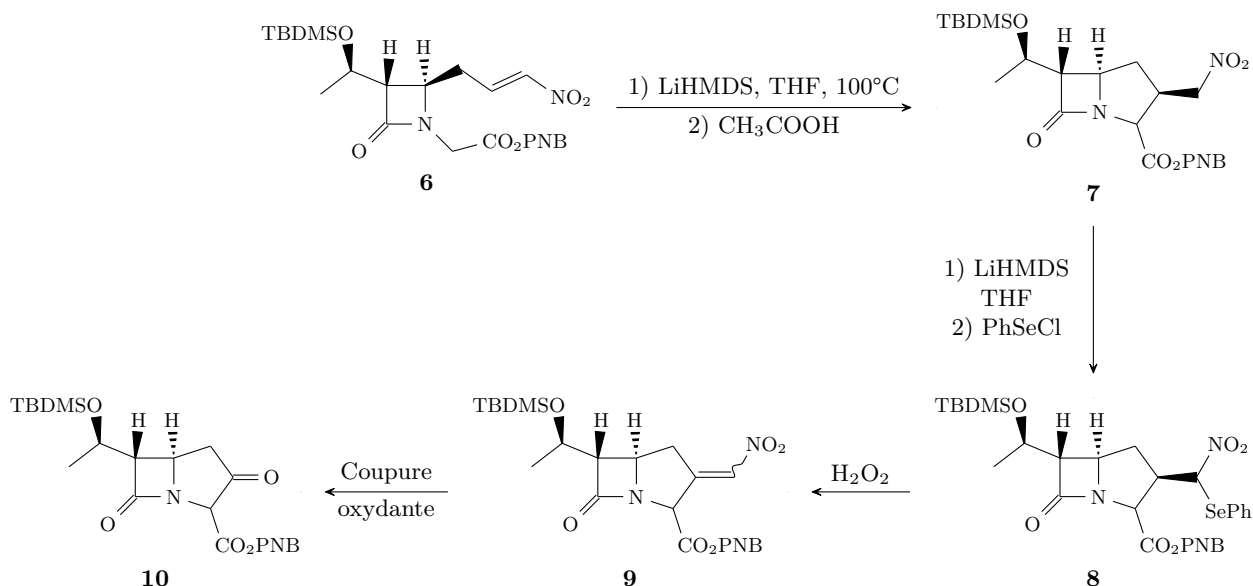


FIGURE 2 – Synthèse du composé **10**

Le composé **7** est préparé en traitant d'abord le composé **6** par de l'hexaméthylsilazane de lithium puis en neutralisant le milieu réactionnel avec de l'acide éthanóïque.

Q.1. Proposer un mécanisme pour la cyclisation du composé **6** en composé **7** sans justifier la stéréosélectivité.

Solution :

1. Déprotonation en α du CO_2PNB , qui est un groupement attracteur.
2. Attaque sur le carbone de gauche de l'alcène, qui est très électrophile par la présence du groupement nitro.
3. Protonation par l'acide éthanóïque.

Remarque

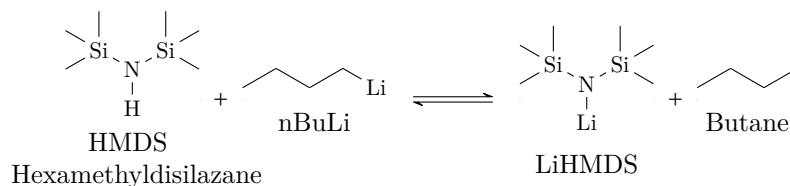
- Le $\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2$ est analogue à une α -énone
- Les protons en γ du groupement nitro sont aussi relativement acides, mais cela ne mène à aucune réaction.

Le protocole de la transformation **7** $\longrightarrow$ **8** décrit dans la publication est le suivant :

To a solution of 69 mg of hexamethyldisilazane ($M = 161.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in 1.0 mL of THF at 0°C under argon was added 0.32 mL of $1.29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *n*BuLi in hexane and the mixture was stirred⁽⁴⁾ at 0°C for 20 min. The solution was cooled at -100°C and treated with 198 mg of compound **7** ($M = 495.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in 6 mL of THF at -78°C . After being stirred at -100°C for 15 min, the solution was slowly warmed to -80°C and treated with 90 mg of phenylselenenyl chloride PhSeCl ($M = 191.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in 2 mL of THF. The mixture was warmed to -40°C , acetic acid was added until pH = 5, and then, the solution was diluted with 30 mL of saturated NaCl solution. The aqueous layer was extracted with $2 \times 25 \text{ mL}$ of EtOAc; the organic layer⁽⁵⁾ was treated in the usual manner, followed by chromatography on silica gel using a mixture of 10 : 2 hexane/EtOAc as eluant gave 184 mg of product **8** ($M = 650.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) as an oil.

Q.2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation décrite dans la phrase en italique. Indiquer l'intérêt de cette étape.

Solution : On a formation in situ du LiHMDS par réaction acide-base :



On forme ici une base forte non nucléophile car encombrée (aucun risque d'addition nucléophile).

Q.3. Expliquer le rôle de l'ajout de 30 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium ainsi que l'intérêt d'extraire deux fois la phase aqueuse avec 2×25 mL d'acétate d'éthyle.

Solution : L'ajout d'une solution saturée de chlorure de sodium permet de diminuer la solubilité des composés organiques en phase aqueuse. Cette opération est appelée le relargage.

L'extraction à l'acétate d'éthyle permet d'extraire le produit de la phase aqueuse afin qu'il passe en phase organique (ici l'acétate d'éthyle). On effectue cette opération deux fois afin d'augmenter le rendement d'extraction.

Rapport du jury

L'ajout de chlorure de sodium dans une solution aqueuse contenant des molécules organiques (appelé relargage) a pour but d'augmenter la force ionique de la phase aqueuse pour diminuer la solubilité des molécules organiques en phase aqueuse, afin qu'elles soient relarguées en phase organique.

Peu de candidats ont écrit le mot « relargage ».

Q.4. Décrire succinctement les étapes implicitement évoquées dans la phrase « the organic layer was treated in the usual manner ».

Solution : Il faut :

- Sécher la phase organique avec un desséchant (comme MgSO_4)
- Évaporer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Rapport du jury

Certains candidats évoquent le séchage de la phase organique mais n'envisagent pas l'élimination du solvant d'extraction.

Q.5. Déterminer le rendement de la transformation **7** $\longrightarrow$ **8**.

Solution :

- Quantité de HMDS : $n_{\text{HMDS}} = \frac{m}{M} = \frac{69 \times 10^{-3}}{161.4} = 4.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- Quantité de BuLi : $n_{\text{BuLi}} = C \times V = 0.32 \times 10^{-3} \times 1.29 = 4.13 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- Quantité de **7** : $n_7 = \frac{m}{M} = \frac{0.198}{495.1} = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- Quantité de PhSeCl : $n_{\text{PhSeCl}} = \frac{m}{M} = \frac{0.090}{191.5} = 4.70 \times 10^{-4} \text{ mol}$

(4). To stir : agiter

(5). The organic layer : la phase organique

— Quantité de **8** : $n_8 = \frac{m}{M} = \frac{0.184}{650.1} = 2.83 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Le réactif limitant est le composé **7**, donc $r = \frac{n_8}{n_7} = 71\%$.

Rapport du jury

Le rendement doit être évalué en déterminant le réactif limitant, ce qui n'est pas toujours justifié.

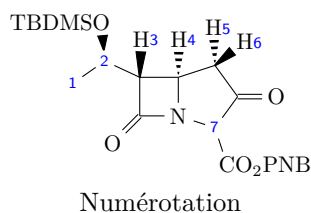
REMARQUE DU PROFESSEUR : Ainsi, il fallait déterminer toutes les quantités de matière, même si le fait que 7 soit le réactif limitant n'est pas surprenant.

Le spectre de RMN du composé **10** est totalement décrit ci-après, à l'exception des signaux associés aux noyaux d'atomes d'hydrogène des groupes CO₂PNB et TBDMSO. Chacun des signaux est ainsi présenté sous le format : δ (ppm) (multiplicité, intégration, couplage). Les abréviations utilisées sont les suivantes : singulet s, doublet d, triplet t, multiplet m.

- 4.75 (s, 1H) ;
- **4.31** (m, 1H, $^3J = 6 \text{ Hz}$) ;
- **4.14** (td, 1H, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J = 1.9 \text{ Hz}$) ;
- **3.15** (dd, 1H, $^3J = 5.1 \text{ Hz}$, $^3J = 1.9 \text{ Hz}$) ;
- 2.89 (dd, 1H, $^2J = 18.8 \text{ Hz}$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$) ;
- 2.45 (dd, 1H, $^2J = 18.8 \text{ Hz}$, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$) ;
- **1.28** (d, 3H, $^3J = 6 \text{ Hz}$) ;

Q.6. Attribuer les signaux du spectre RMN repérés en **gras** et dont les déplacements chimiques (en ppm) sont 4.31 ; 4.14 ; 3.15 et 1.28.

Solution :



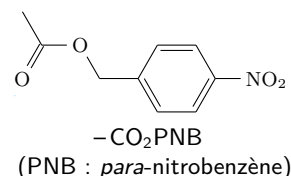
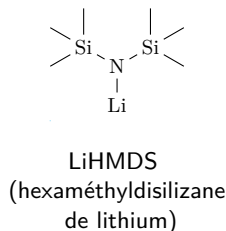
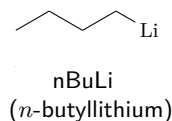
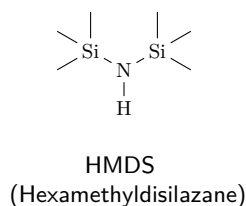
δ (ppm)	Multiplicité	J (Hz)	Attribution
1.28	doublet avec 2	Couplage ^3J avec 2	1
3.15	doublets avec 2 et 4	Deux couplages ^3J	3
4.14	triplet avec 5 et 6, doublet avec 3	Pareil	4
4.31	quadruplet avec 1, doublet avec 3	Pareil	2

Remarque

L'attribution des autres signaux est :

- 4.75 $\rightarrow$ 7 : singulet intégrant pour 1H
- 2.89 $\rightarrow$ 6 : couple avec 4 (^3J) et 5 (^2J), mais a un couplage plus faible avec 4 que l'hydrogène 5 n'a avec 4.
- 2.45 $\rightarrow$ 5 : Couplage ^3J plus fort avec 4, que 6 avec 4.

Données :



- $pK_a(\text{LiHMDS} / \text{HMDS}) = 30$
- NB : Pour la RMN, aucune constante de couplage classique n'était dans les données. Seules quelques valeur de déplacement chimique (peu utile en réalité).

Exercice 3 (Synthèse d'un solide, d'après Centrale PC 2020) ★★☆☆☆

Dans tout cet exercice, on notera HP la 2-hydroxypyridine.

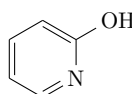


FIGURE 3 – Formule de la 2-hydroxypyridine

A - Synthèse de la 2-méthoxypyridine

Le protocole de la synthèse mis en œuvre au laboratoire est décrit ci-après.

Dans un ballon de 50 mL, introduire 200 mg de HP (2,1 mmol), 580 mg de carbonate d'argent, Ag₂CO₃ (2,1 mmol), et 10 mL d'hexane (716,1 mmol). Ajouter deux millilitres d'iodométhane et adapter un réfrigérant. Agiter le contenu du ballon à l'obscurité pendant 24 heures puis chauffer pendant quelques minutes à 50°C pour chasser l'excès d'iodométhane. Filtrer le carbonate d'argent sur Büchner garni de célite. Ajouter de l'eau et traiter trois fois le milieu au dichlorométhane puis au sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, 43,5 mg de 2-méthoxypyridine (0,4 mmol) sont recueillis sous forme d'un liquide incolore.

Q.1. Préciser le rôle de chaque espèce chimique présente dans le ballon. Montrer que l'iodométhane est introduit en excès.

Solution :

- HP : réactif
- iodométhane : réactif
- Ag₂CO₃ : base servant à déprotoner le H de l'alcool de la 2-hydroxypyridine (HP)
- Hexane : solvant

$$\text{On a : } n_{\text{CH}_3\text{I}} = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho_{\text{eau}} dV}{M} = \frac{1 \times 2,28 \times 2}{12 + 3 + 126,9} = 32 \text{ mmol} \gg 2,1 \text{ mmol.}$$

car $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Donc l'iodométhane est bien en excès par rapport à la 2-hydroxypyridine (HP).

Q.2. Expliquer le rôle des traitements au dichlorométhane et au sulfate de magnésium anhydre.

Solution :

- Extraction au dichlorométhane : passage du composé de la phase organique composée d'hexane à la phase organique composée de dichlorométhane (permet une évaporation plus simple).
- Séchage de la phase organique.

Rapport du jury

- Trop de candidats confondent « extraction par un solvant organique » et « lavage ».
- L'utilisation d'un sel anhydre pour « sécher » une phase organique

Citer les bons mots permettait de récupérer les points.

Q.3. Déterminer la valeur du rendement de synthèse de la 2-méthoxypyridine. Commenter.

Solution : Vu que HP est le réactif limitant, on a : $r = \frac{n_{\text{pdt}}}{n_{\text{HP}}} = \frac{0.4}{2.1} = 19\%$ de rendement.

Ce rendement est très faible, la O-méthylation semble peu favorisée, en tout cas en utilisant ce protocole.

B - Synthèse d'un ligand

La synthèse du ligand Rim₄ s'effectue à partir du tétra(alcool)cavitand **5** selon le protocole opératoire suivant.

Sous atmosphère inerte et à 0°C, dissoudre 420 mg (soit 0,45 mmol) de tétra(alcool)cavitand **5** dans 8 mL de DMF anhydre (figure 4). Ajouter goutte-à-goutte la solution obtenue à une suspension de 544 mg d'hydru de sodium à 60% dans le DMF anhydre. Agiter pendant 30 min à 0°C puis pendant 2 h à température ambiante. Ajouter, à 0°C et à 15 min d'intervalle, 606 mg (soit 3,6 mmol) de 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole (figure 4) en quatre fractions. Agiter la suspension orange obtenue à température ambiante pendant toute une nuit. Après hydrolyse puis diverses opérations de lavage et de purification, on obtient 389 mg d'un solide blanc cassé, soit un rendement de 64%.



FIGURE 4 – Structure du DMF (à gauche) et du 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole (à droite)

Q.4. Rappeler les caractéristiques du solvant DMF et justifier son utilisation lors de cette étape de la synthèse du ligand Rim₄.

Solution : Le DMF est un solvant polaire mais aprotique. Il permet ici de solubiliser l'hydru de sodium afin de faciliter la réaction acide-base entre l'alcool et l'ion hydru de.

Rapport du jury

Les caractéristiques du DMF sont généralement connues, mais de nombreux candidats ont qualifié le DMF de solvant anhydre, ce qui est peu pertinent. Son rôle quant à l'utilisation de l'hydru de n'a été que rarement précisé.

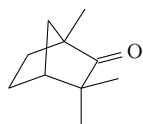
Q.5. La dernière étape dans le traitement du produit de la synthèse consiste en la recristallisation du solide obtenu dans un mélange éthanol/eau dans les proportions 50/50 en volume. Préciser l'objectif ainsi que le principe de la recristallisation.

Solution : La recristallisation sert à purifier un produit solide. Elle se base sur le fait que le produit soit soluble à chaud, mais insoluble à froid, alors que les impuretés sont solubles à froid (et forcément à chaud), ce qui permet alors de retirer les impuretés.

Données :

- Densité sous 1 bar de l'iodométhane (à 298 K) : $d = 2.28$
- Masses molaires : H : 1 ; C : 12 ; I : 126.9

Exercice 4 (Hydrodistillation et CCM, d'après Lyon 2015) ★★★★★☆



(d)-fenchone

Les huiles essentielles sont utilisées depuis des millénaires pour leur parfum, leur arôme ou leurs propriétés médicinales. Elles sont obtenues majoritairement par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur de matières premières végétales. Très prisées par les industries cosmétiques, pharmaceutiques ou agro-alimentaires, les huiles essentielles sont des mélanges complexes de molécules volatiles comprenant en particulier des hydrocarbures terpéniques, des molécules aromatiques, ainsi que des dérivés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, ester). C'est notamment le cas de l'huile essentielle de graines de fenouil comprenant entre autres la (d)-fenchone ou (d)-1,3,3-triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one, un composé

monoterpénique odorant qui va nous intéresser dans ce problème.

- Q.1.** La (d)-fenchone est une molécule chirale possédant différents stéréoisomères. Donner le nom d'un scientifique français, chimiste, physicien et microbiologiste qui a étudié et introduit la notion de stéréoisomérisation en précisant quels stéréoisomères il a particulièrement étudiés.

Solution : Il s'agit de Louis Pasteur (19e siècle) qui a étudié les cristaux d'acide tartrique.

- Q.2.** Proposer une méthode expérimentale permettant de mesurer le pouvoir rotatoire de la (d)-fenchone en donnant la signification de (d).

Solution : On mesure le pouvoir rotatoire à l'aide d'un polarimètre de Laurent.

Le « d » signifie dextrogyre, c'est-à-dire que cette molécule dévie le plan de polarisation de la lumière vers la droite.

- Q.3.** Préciser et justifier le nombre de stéréoisomères de la (d)-fenchone qui peuvent exister. Préciser quelle(s) relation(s) de stéréochimie il existe entre eux.

Solution : La (d)-fenchone possède deux carbones asymétriques, mais ils ne sont pas indépendants à cause du cycle. Ainsi, il n'existe qu'un seul stéréoisomère de la (d)-fenchone qui est son énantiomère.

- Q.4.** Rappeler brièvement (5 lignes maximum) le principe de l'hydrodistillation.

Solution : L'hydrodistillation est une technique d'extraction utilisée pour isoler des molécules non miscibles à l'eau, notamment provenant de plantes. Les plantes sont immergées dans de l'eau puis chauffées. La vapeur d'eau entraîne les molécules volatiles, qui sont ensuite condensées et collectées sous forme d'un mélange huile-eau.

- Q.5.** Faire un schéma légendé d'un montage d'hydrodistillation.

Solution : Cf fiche

La (d)-fenchone et l'eau forment un binaire avec une solubilité nulle des deux composés à l'état liquide à température et pression ambiante.

Température d'ébullition de la (d)-fenchone	193°C
Température de l'hétéroazéotrope eau-(d)-fenchone	96°C
Fraction massique en fenchone de l'hétéroazéotrope	0.65

TABLEAU 2 – Données

- Q.6.** En supposant que l'huile essentielle de graines de fenouil ne comporte qu'un seul constituant, la (d)-fenchone, représenter le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-(d)-fenchone. Indiquer dans chaque domaine quelles sont les phases en présence et en nommer les courbes. Le diagramme binaire sera tracé en fonction de la fraction massique en eau.

Solution :

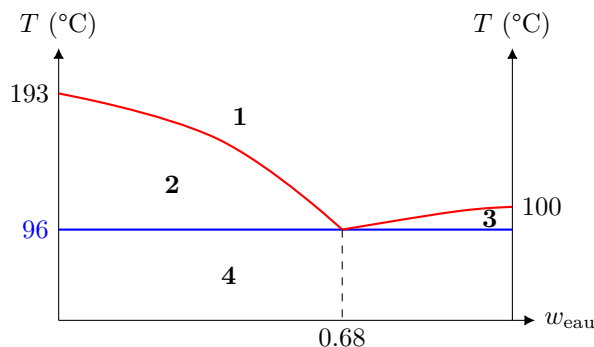


FIGURE 5 – Diagramme binaire à miscibilité nulle eau - (d)-fenchone (Courbe d'ébullition, Courbe de rosée)

Description des phases :

- 1 : eau liquide pur + (d)-fenchone liquide pur
- 2 : (d)-fenchone liquide pur + vapeur
- 3 : eau liquide pur + vapeur
- 4 : vapeur

En réalité, l'huile essentielle de graines de fenouil n'est pas composée que de (d)-fenchone. En analysant par chromatographie sur couche mince (CCM) de gel de silice l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, on met en évidence après révélation à l'aide d'une solution de *para*-anisaldéhyde, plusieurs produits dont deux majoritaires : le *trans*-anethol (*trans*-1-méthoxy-4-(prop-1-enyl)benzène) et la (d)-fenchone dont les rapports frontaux sont respectivement $R_f(\text{anethol}) = 0.84$ et $R_f(\text{fenchone}) = 0.67$ dans le cas où l'éluant utilisé est un mélange de 6/4 de cyclohexane/acétate d'éthyle.

Q.7. Après avoir rappelé succinctement le principe de la CCM, représenter la plaque de CCM obtenue en précisant quel est le composé le plus polaire entre le *trans*-anéthol et la (d)-fenchone.

Solution :

La Chromatographie sur Couche Mince est une technique d'analyse qualitative basée sur la différence d'affinité des composés entre une phase stationnaire (plaque de silice) et une phase mobile (un éluant).

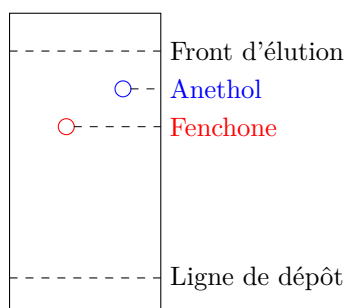
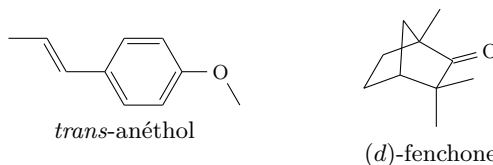


FIGURE 6 – Plaque CCM obtenue avec un rapport 6 :4 cyclohexane :acétate d'éthyle

La fenchone possède un rapport frontal plus faible que l'anéthol, car la fenchone a plus interagit avec la silice qui est polaire, donc la fenchone est plus polaire que l'anéthol.

Remarque

On retrouve de raisonnement à l'aide des molécules : à cause du cycle aromatique, l'anéthol est moins polaire que la fenchone.

Q.8. Proposer, en justifiant, un nouveau ratio du mélange d'éluant cyclohexane/acétate d'éthyle qui permettrait d'abaisser les rapports frontaux obtenus. Préciser si la technique de CCM permettrait de différencier les différents stéréoisomères de la fenchone.

Solution : Pour diminuer les rapports frontaux, il faut que l'éluant soit moins polaire afin qu'il « pousse » moins les composés organiques polaires.

Vu que le cyclohexane est apolaire et que l'acétate d'éthyle est polaire, un nouveau ratio serait 8/2 cyclohexane/acétate d'éthyle afin de diminuer la polarité de l'éluant.

Cette technique ne permet pas de distinguer des énantiomères, car ils ont les mêmes propriétés physiques et chimiques en l'absence de chiralité, qui est ici notre cas.

Q.9. Proposer une technique expérimentale qui permettrait de séparer la fenchone des autres composés présents dans l'huile essentielle.

Solution : Une distillation fractionnée est une méthode permettant de séparer des composés miscibles dans un mélange.

Remarque

On pourrait aussi penser à la chromatographie sur colonne vu l'étude que l'on vient de faire.

Exercice 5 (Chimie des solutions, d'après G2E 2002) ★★☆☆☆

Le nitrate d'ammonium pur est trop hygroscopique pour pouvoir être utilisé en agriculture. Les ammonitrates sont obtenus par fixation du nitrate d'ammonium sur un support inerte et se présentent sous forme de granulats existant à différentes teneurs de l'ordre de 20 à 34.5% en élément azote.

Dans la suite du problème, on étudie quelques méthodes de dosages d'un engrais commercial.

Pour cela, on prépare une solution notée A, contenant 6.3456 g/L d'ammonitrate commercial.

Le dosage des ions ammonium de la solution A par une solution titrée d'hydroxyde de sodium (solution B) de concentration exacte égale à $0.096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est étudié en premier. Ce dosage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.

Q.1. Quelles électrodes sont nécessaires à la mesure du pH d'une solution aqueuse ?

Solution : Il faut deux électrodes :

- Une électrode de référence, comme l'électrode au calomel saturé
- Un électrode de mesure : l'électrode de verre

Q.2. Faire un schéma clair d'une cellule de conductimétrie. Préciser la grandeur mesurée grâce à cette cellule. En quoi consiste l'étalonnage d'un conductimètre ? Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?

Solution : Il s'agit de deux plaques de platine platiné parallèles. On mesure la conductance G de la solution. On lit cependant la conductivité de la solution σ , que l'on obtient via la relation :

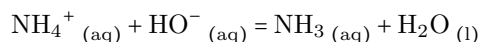
$$G = \frac{S}{d} \sigma = \frac{\sigma}{K} \quad (4)$$

avec S la surface des électrodes, d la distance entre elles, et K la constante de la cellule. L'étalonnage de ce conductimètre consiste en la détermination de la constante de cellule. Cette détermination est faite à l'aide d'une solution de conductivité connue.

L'étalonnage de la cellule n'est indispensable que lorsqu'on veut faire des mesures absolues de conductivité de solutions. Dans un dosage, seules les variations relatives de conductivité de la solution sont importantes (et plus particulièrement les ruptures de pente de la courbe de conductivité), et l'étalonnage préalable n'est pas nécessaire.

Q.3. Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydroxydes et les ions ammonium.

Solution : On a une réaction acide-base :



Dans un bécher, sont placés :

- les électrodes du pH-mètre,
- la cellule de conductimétrie,
- 10 mL de solution A,
- 90 mL d'eau distillée.

Un volume V_b de la solution B de soude est versé avec une burette graduée et la mesure simultanée de la valeur du pH et de la valeur de la conductivité σ (en mS/cm) de la solution est effectuée pour chaque ajout de soude. Les résultats obtenus ont été reportés sur le graphe (figure 7).

Q.4. Pourquoi un grand volume d'eau distillée est-il initialement ajouté dans le bécher ? Quelles autres méthodes pourrait-on utiliser ?

Solution : On ajoute un grand volume d'eau à la solution afin de pouvoir négliger les effets de la dilution sur la conductivité.

On aurait pu aussi ne pas diluer la solution et tracer la conductivité corrigée définie par :

$$\sigma_{\text{corr}} = \sigma \times \frac{V_0 + V}{V} \quad (5)$$

Q.5. Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie et exprimer les coefficients directeurs des segments de droite en fonction des conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ° présents dans les données.

Solution : On applique la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ C_i \quad (6)$$

Avant l'équivalence :

En ajoutant de la soude, on ajoute des ions sodium à la solution et on consomme les ions ammonium. Les ions nitrates restent constants.

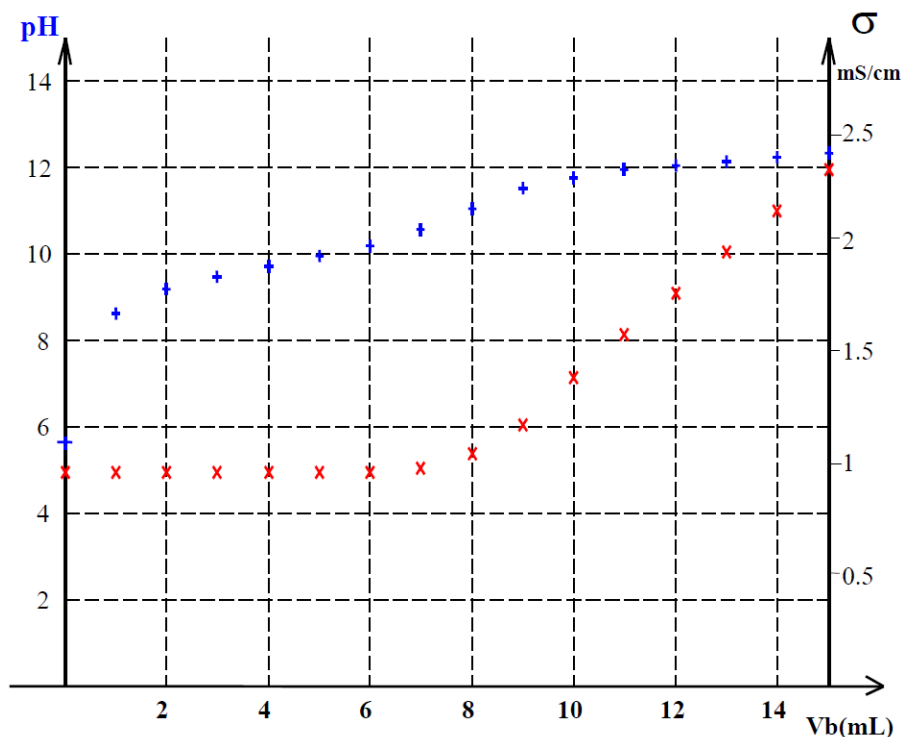


FIGURE 7 – Dosages pH-métrique (+) et conductimétriques (x) de la solution d'ammonitrate

Espèce	NH_4^+	HO^-	NO_3^-	Na^+
Concentration	$\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_0}$	négligeable	$\frac{C_a V_a}{V_0}$	$\frac{C_b V_b}{V_0}$

Par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = (\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{NH}_4^+)) \frac{C_b}{V_0} V_b + (\lambda^\circ(\text{NH}_4^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)) \frac{C_a V_a}{V_0} \quad (7)$$

La pente est donc $p_1 = -2.237 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-4}$.

Après l'équivalence :

La soude est ajoutée en excès.

Espèce	NH_4^+	HO^-	NO_3^-	Na^+
Concentration	négligeable	$\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_0}$	$\frac{C_a V_a}{V_0}$	$\frac{C_b V_b}{V_0}$

Par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = (\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{HO}^-)) \frac{C_b}{V_0} V_b + (\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{HO}^-)) \frac{C_a V_a}{V_0} \quad (8)$$

La pente est donc $p_1 = +23.35 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-4}$.

Remarque

Une justification beaucoup plus rapide, mais sujette à des erreurs est de faire un tableau avec les variations de la quantité d'ions.

Q.6. A partir des courbes, déterminer le volume équivalent de la solution B. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.

Solution : Le saut de pH est peu marqué, donc on utilisera le suivi conductimétrique. On trace les portions de droites, et on lit $V_{eq} = 7.9$ mL.

Q.7. Donner la concentration en ions ammonium de la solution A en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer l'écart relatif à la valeur initiale.

Solution : Les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques à l'équivalence donc :

$$C_a V_a = C_b V_{eq} \Leftrightarrow C_a = \frac{C_b V_{eq}}{V_a} = \frac{0.096 \times 7.9}{10} = 0.076 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Théoriquement, on a $C_{a,th} = \frac{6.3456}{4 + 2 \times 14 + 3 \times 16} = 0.079$.

L'écart relatif est donc :

$$e = \frac{|C_{a,th} - C_{a,exp}|}{C_{a,th}} = 3.8 \%$$
