

*** Révisions cinétique chimique**

Exercice 1 : Cinétique d'une réaction de réduction (d'après Mines-Ponts MP 2010, sans calculatrice)

On s'intéresse à la réaction : $2 Fe^{2+} + 2 Hg^{2+} = Hg_2^{2+} + 2 Fe^{3+}$

On supposera que la loi de vitesse suit la forme : $v = k \cdot [Fe^{2+}]^p [Hg^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie à une température de 298 K avec différentes concentrations initiales $[Fe^{2+}]_0$ et $[Hg^{2+}]_0$, on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées).

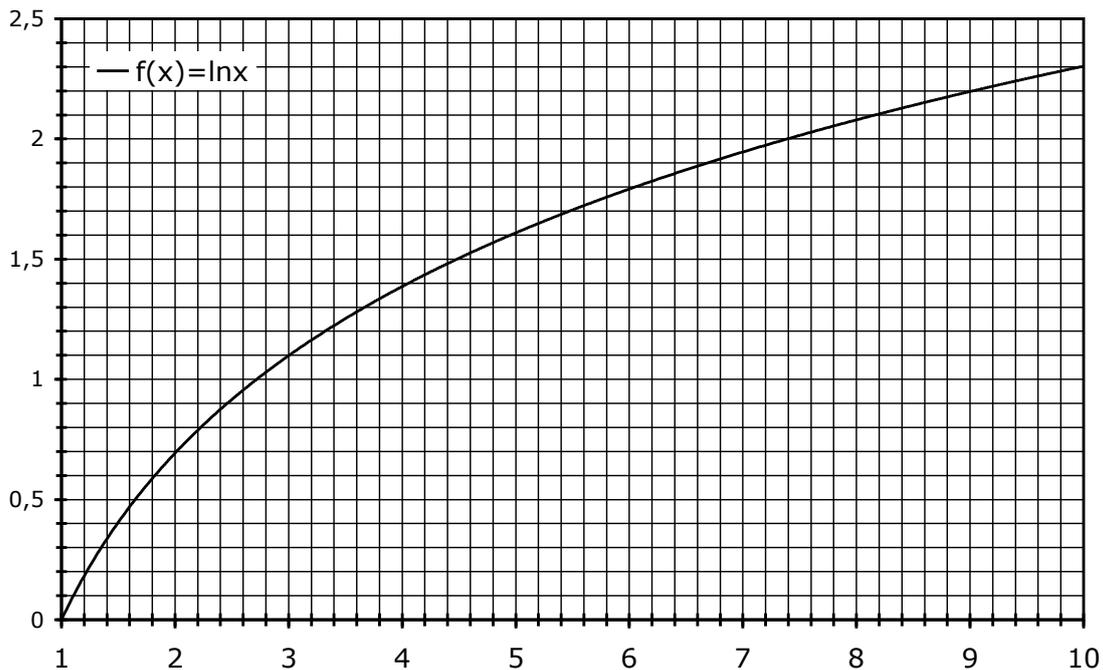
Expérience n°1 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[Hg^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,

t(u.a.)	0	1	2	3	∞
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,

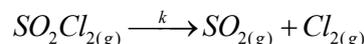
t(u.a.)	0	1	2	4	∞
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

1. Expliquer l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 = [Hg^{2+}]_0$ dans la première expérience, et l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 \gg [Hg^{2+}]_0$ dans la seconde.
2. Montrer que l'ordre *global* est égal à 2 ; que les ordres *partiels* vérifient $p = q = 1$.
3. Estimer la constante de vitesse k . Peut-on avoir également une estimation de l'énergie d'activation de cette réaction ?



Exercice 2 : étude de la décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable thermiquement qui commence à se dissocier dès sa température d'ébullition (69°C) en dioxyde de soufre et en dichlore. Au-delà de 500K, la dissociation du chlorure de sulfuryle devient quasi-totale à pression atmosphérique. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction non renversible :



1. L'étude de la pression totale d'un mélange gazeux de composition initiale ($C_0 = [SO_2Cl_2]_0$), confiné dans une enceinte de volume et de température ($T = 573.15 \text{ K}$) fixes, a permis de suivre l'augmentation du taux de conversion (ou taux de dissociation) du réactif au cours du temps.

Les résultats expérimentaux suivants ont été obtenus :

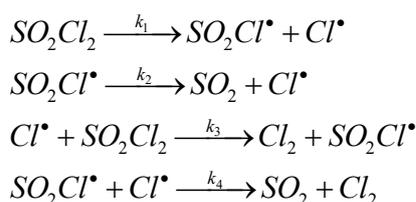
Temps (min)	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
Taux de conversion α (%)	18.1	32.7	45.0	54.7	63.0

- Dresser le tableau d'avancement en mol.L^{-1} de la réaction en choisissant le taux de conversion $\alpha(t)$ comme paramètre mesurant l'évolution de la composition.
 - Dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre : $v = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$, écrire l'équation vérifiée par le taux de conversion $\alpha(t)$. La résoudre et en déduire la relation $t = f(\alpha)$.
 - Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi de vitesse et en déduire une valeur de la constante de vitesse.
2. Le temps de demi-réaction prend, à deux températures différentes, les valeurs suivantes :

$T_1 = 552.3 \text{ K}$	$T_2 = 602.4 \text{ K}$
$\tau_1 = 189.7 \text{ min}$	$\tau_2 = 4.213 \text{ min}$

En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

3. On admet pour la réaction étudiée, l'intervention d'un mécanisme radicalaire en quatre étapes :



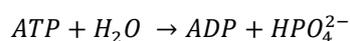
- Quels sont les intermédiaires réactionnels mis en jeu ?
- Définir la vitesse de la réaction en fonction de la dérivée temporelle de $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ et l'exprimer en fonction des constantes de vitesse des étapes du mécanisme et des concentrations des espèces intervenant (réactifs et intermédiaires réactionnels).
- Etablir l'expression des concentrations des intermédiaires réactionnels en fonction de celle du réactif et des constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 et k_4 . On appliquera l'AEQS aux intermédiaires réactionnels.
- En déduire l'expression de la vitesse v de la réaction.
- Cette réaction admet-elle un ordre ? Retrouve-t-on la loi de vitesse expérimentale ?

Donnée :

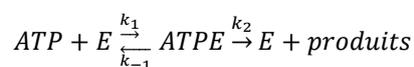
$$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice 3 : réaction enzymatique

On étudie la transformation de l'adénosine triphosphatée (ATP) en adénosine diphosphatée (ADP) selon la réaction :



Une enzyme, l'adénosine triphosphatase, catalyse cette réaction chez les êtres vivants, avec le schéma cinétique :



- En appliquant l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel ATPE, exprimer la vitesse de formation v des produits en fonction de $[\text{ATP}]$ et $[\text{E}]_0$ (concentration initiale en enzyme), et de la constante de Michaelis : $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$.
- Montrer que $K_M = \frac{[\text{ATP}].[E]}{[\text{ATPE}]}$.
- On fixe $[\text{E}]_0$, et on choisit une concentration initiale en ATP grande par rapport à K_M . Exprimer la vitesse initiale v_0 en fonction de $[\text{E}]_0$.
- Exprimer v en fonction de $[\text{ATP}]$, K_M et v_0 . Déduire graphiquement K_M et v_0 des données suivantes.

$v \text{ (mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	9,1	28,6	44,5	59,9	66,7
$[\text{ATP}] \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	0,100	0,400	0,800	1,500	2,000

* Révisions chimie des solutions

Exercice 1 : Dosage de l'acide citrique dans la limonade

La limonade est une boisson gazeuse gazéifiée au dioxyde de carbone contenant également un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme H_3A .

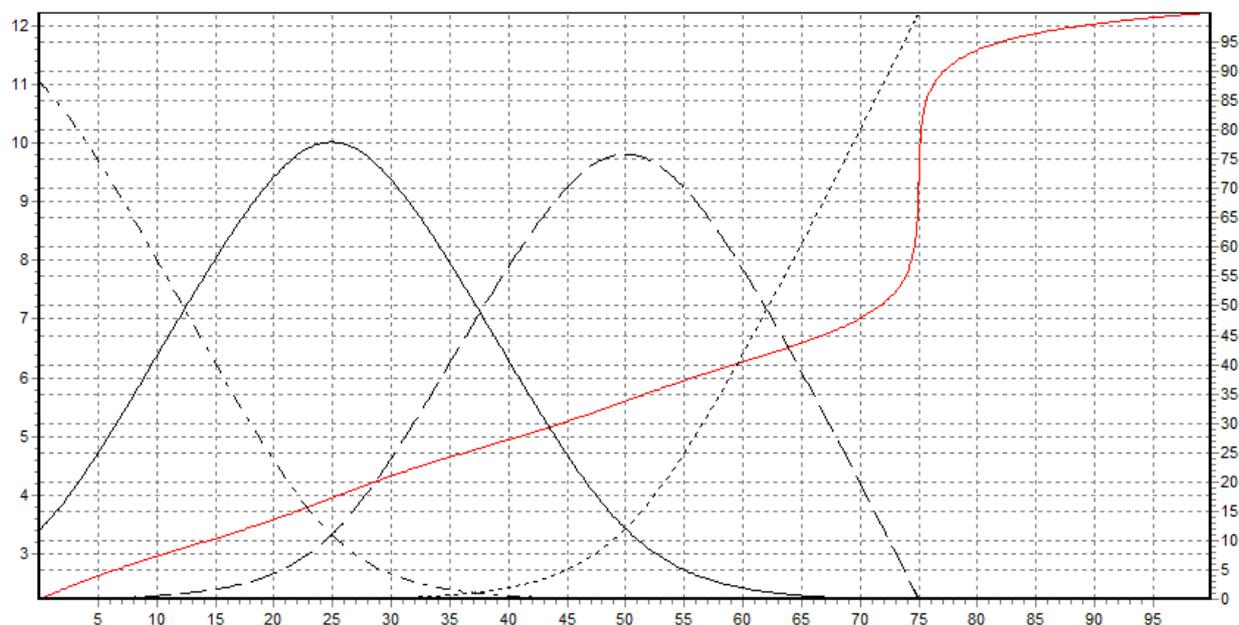
Données : $pK_A(CO_2/HCO_3^-) = 6,4$
 $pK_A(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé :

« A l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50,0 mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. »

1. Donner les structures de Lewis du dioxyde de carbone et de ses deux bases conjuguées.
2. Donner la géométrie VSEPR de ces composés autour de l'atome central (carbone).
3. A quoi sert le dégazage ?
4. Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50,0 mL de limonade ?
5. Dessiner le schéma du montage expérimental pour réaliser le dosage pHmétrique de la limonade.

La simulation du dosage pHmétrique de $V_A = 50 \text{ mL}$ l'acide citrique de concentration $C_A = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude à $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ est représentée ci-dessous. Les pourcentages des différentes espèces H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-} y sont également représentés. (Le pH est gradué sur l'échelle de gauche et les pourcentages sur l'échelle de droite.)



6. Déterminer graphiquement les pK_A des différents couples.
7. Donner la (les) réaction(s) de dosage.
8. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.

Lors du dosage des 50,0 mL de limonade par de la soude à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ on trouve un volume équivalent $V_e = 12,0 \text{ mL}$.

9. Calculer la concentration en acide citrique dans la limonade.

Exercice 2 : La bétadine (d'après Mines-Ponts PC 2015)

Le diiode possède des propriétés redox (et électrophiles) avec pour conséquence une activité antibactérienne.

Différents antiseptiques iodés existent :

- la teinture d'iode (solution alcoolique de diiode) ou la solution de Lugol (ions I_3^- dans l'eau) ;
- les molécules iodées organiques (par exemple, le iodoforme CHI_3) ;
- les iodophores.

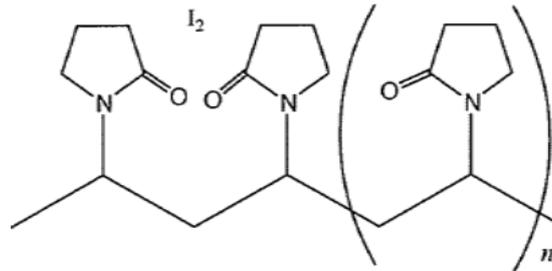
La solubilité s du diiode I_2 à 298 K dans l'eau et divers solvants organiques est donnée dans le tableau suivant :

solvant	eau	éthanol	éther	cyclohexane	heptane
$s(g.L^{-1})$	0,33	210	250	27	15

1. Pourquoi le diiode est-il si peu soluble dans l'eau ?

Un iodophore est un complexe formé de diiode (sous forme de I_2 , I_3^- ou I_5^-) et d'une molécule polymérique transporteuse qui augmente la solubilité des molécules de diiode dans la phase aqueuse tout en permettant leur libération lente, prolongeant ainsi l'effet antibactérien. Ces iodophores ne présentent pas les inconvénients thérapeutiques des solutions classiques d'iode à savoir : irritation, brûlures et coloration de la peau.

La polyvinylpyrrolidone iodée (PVP-I, polyvidone ou povidone iodée) présente dans la Bétadine® est un complexe de polyvinylpyrrolidone et de diiode. Ce polymère de synthèse est le transporteur de diiode le plus utilisé depuis 1952. En fait, suivant la méthode de préparation du complexe, l'iode est lié à la polyvinylpyrrolidone sous forme de molécule I_2 ou d'ions I_3^- . Dans les deux cas, seule une faible quantité de diiode n'est pas complexée et est présente dans la solution sous forme libre (0,04%).



Représentation simplifiée de la PVP-I. Entre parenthèses, on retrouve une entité monomérique de masse molaire égale à 111 g/mol.

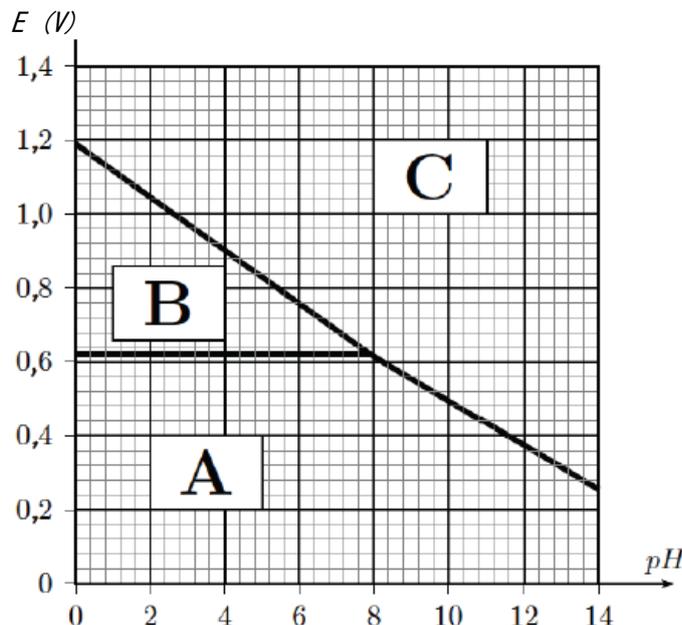
La povidone iodée peut être considérée comme un réservoir de diiode.

L'étiquette d'un flacon de Bétadine® dermique à 10% donne la composition suivante :

- povidone iodée 10 g/100 mL,
- nonoxinol 9 (tensioactif non ionique, stabilise la solution),
- acide citrique monohydraté, hydroxyde de sodium, phosphate disodique dihydraté (fixe la valeur du pH autour de 5,5).

Un brevet récent propose la synthèse suivante de la polyvinylpyrrolidone iodée. On prépare dans 1,00 L d'eau distillée une solution contenant 100 g de polyvinylpyrrolidone ($M_{PVP} = 58000 \text{ g.mol}^{-1}$), 15,26 g d'iodure de potassium KI (91,9 mmol) et 3,93 g d'iodate de potassium KIO_3 (18,4 mmol), puis on acidifie le mélange avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir pH = 4. À la fin de la réaction, la solution aqueuse donne un test négatif aux ions iodure. La solution est laissée 24 h au repos, puis l'eau est partiellement évaporée et le complexe rouge est filtré.

On donne ci-après le diagramme potentiel en fonction du pH (diagramme E - pH) de l'iode dans lequel les espèces physico-chimiques prises en compte sont : $I_{(aq)}^-$, $IO_3^-_{(aq)}$ et $I_{2(aq)}$. Convention aux frontières : toute espèce a une activité égale à l'unité, à l'exception des ions H_3O^+ .



2. Affecter aux lettres de ce diagramme les espèces iodées prédominantes des domaines considérés en justifiant votre réponse.

- Calculer la valeur du potentiel standard du couple $\text{IO}_3^-/(\text{aq})/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ noté E_3^0 . On utilisera les potentiels standard donnés pour les autres couples.
- Ecrire les demi-équations électroniques pour chaque couple redox en milieu acide et préciser les expressions de leur potentiel en fonction du pH .
- Interpréter le protocole expérimental à l'aide du diagramme fourni et indiquer la nature et l'équation de la réaction mise en jeu.
- Calculer la valeur du pH à partir duquel le mélange d'ions iodate et iodure considéré ici devient thermodynamiquement instable.

Nous allons à présent chercher à titrer le diiode total dans la Bétadine® commerciale. Le protocole est le suivant :

Dans un bécher de 10 mL, prélever un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution de Bétadine® commerciale et titrer à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration molaire $c_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (quelques gouttes d'empois d'amidon seront ajoutées vers la fin du titrage). L'équivalence est obtenue pour un volume de solution aqueuse de thiosulfate de sodium égal à 16,4 mL.

- Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? Ecrire l'équation de réaction du titrage réalisé. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K.
- Quelle est la concentration molaire en diiode dans la solution commerciale de Bétadine® ?
- En supposant que la Bétadine® contient exactement 10,0 g de PVP-I pour 100 mL de solution, estimer le nombre d'entités monomériques par molécule de diiode I_2 .
- Proposer un protocole expérimental permettant d'extraire sélectivement le diiode de la solution de Bétadine®.

Données :

Couples	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	IO_3^-/I_2	I_2/I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E^0 (V)	1,77	1,19	0,62	0,08

Exercice 3 : Solubilité du carbonate de calcium. (d'après CCINP PC 2015)

Document extrait l'article Wikipédia Carbonate de calcium (décembre 2014) :

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Le carbonate de calcium est très faiblement soluble dans l'eau pure (de l'ordre de 15 à 20 mg.L^{-1} à 25 °C) mais beaucoup plus soluble dans l'eau chargée en dioxyde de carbone. Une part importante du dioxyde de carbone libéré dans l'atmosphère par la combustion d'énergies fossiles, en se dissolvant dans l'océan, entraîne une diminution du pH . Cette évolution du pH est nocive pour les organismes marins et notamment les récifs coraliens. Elle conduit ainsi à une dégradation de tout un écosystème.

Données :

Masse molaire en g.mol^{-1} :

C : 12 ; O : 16 ; Ca : 40

Constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K :

$$K_s = 10^{-8.4}$$

Constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ à 298 K :

$$K_{A1} = 10^{-6.4} \text{ et } K_{A2} = 10^{-10.3}$$

- Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant dans cette question les propriétés basiques des ions carbonate.
- Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium et en déduire sa valeur à 298 K exprimée en mg.L^{-1} . Commenter.
- Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.
- En tenant compte dans cette question des propriétés basiques des ions carbonate, exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.
- En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

* Révisions - Chimie Organique

Synthèse énantiosélective d'un agent « antifouling » naturel (d'après CAPES 2012)

Données :

Numéros atomiques (Z) et masses molaires atomiques (M)

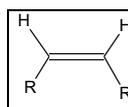
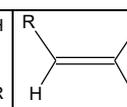
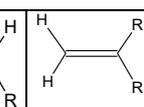
éléments	H	C	N	O	Cl	P
Z	1	6	7	8	17	15
M (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	31,0

Données spectroscopiques

- RMN ¹H: ordre de grandeur des déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène

CH ₃ - C : 0,9 - 1,1	C - CH ₂ - C : 1,2 - 2,7	C - CH ₂ COOR : 2,4
-CH - O - COR : 4,8	-CH - COOR : 2,7	CH ₃ - O - COR : 3,7
CH ₃ - COOR : 2,0	C=CH ₂ : 5,3	-C=CH-CO : 5,9

- RMN ¹H: ordre de grandeur des couplages (J en Hz) de quelques types d'hydrogène

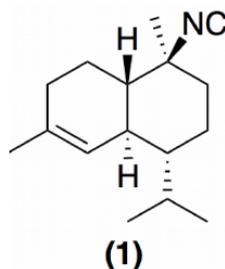
		
6-14 Hz	13-18 Hz	1-3 Hz

- IR: ordre de grandeur des nombres d'ondes en cm⁻¹ de quelques liaisons

C=O ester	C=O cétone	C=C	C-H	C-O
1700-1740	1650-1730	1625-1685	2800-3000	1050-1450

Si on ne les protège pas, les coques des navires, des bouées, les cages d'aquaculture, etc. sont rapidement colonisées par les organismes marins comme les crustacés, les algues ou les mollusques. Les agents « antifouling » ou anti-biosalissures tels que le cuivre (dès le début de notre ère) et les composés organoétain (dès les années 1950) ont largement été utilisés. Ces derniers se sont révélés toxiques et sont totalement interdits depuis 2008.

En 1996, un sesquiterpène (**1**) ci-contre, le 10-isocyano-4-cadinène a été isolé par un groupe de chercheurs à partir d'une espèce de nudibranche (mollusque gastéropode marin) et ses propriétés « antifouling » ont été mises en évidence. On s'intéresse ici à la première synthèse énantiosélective du 10-isocyano-4-cadinène.



Des représentations simplifiées des molécules pourront être utilisées pour l'écriture des mécanismes réactionnels, à condition de les définir sur la copie.

Autour du composé (1)

- Le composé (**1**) appartient à la classe des isonitriles organiques dont la formule générale est R-NC, ou R est un groupe alkyle connecté à l'atome d'azote. Ecrire les deux formules mésomères les plus représentatives de l'isocyanure organique le plus simple : CH₃-NC.
- Donner les descripteurs stéréochimiques associés aux atomes de carbone asymétriques du composé (**1**). Combien possède-t-il de stéréoisomères de configuration ?

Début de la synthèse énantiosélective

La synthèse démarre (Figure 1) en faisant réagir du chlorure de mésyle CH₃SO₂Cl et de la triéthylamine avec le composé (**4**), conduisant au produit (**5**). L'action de l'acétate de potassium conduit ensuite au composé (**6**) de formule brute C₁₀H₁₆O₄.

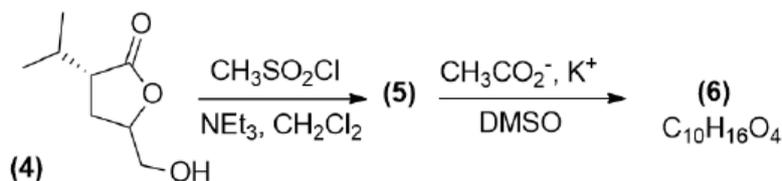


Figure 1 – 1^{ère} partie de la synthèse

- Donner la structure du composé (5). Préciser le rôle de la triéthylamine NEt_3 et celui de CH_2Cl_2 , dont on donnera le nom en nomenclature systématique.
- Donner la structure du composé (6) et son mécanisme de formation à partir de (5). Justifier le mécanisme choisi. Préciser l'intérêt de l'étape précédente.

La réaction de Parikh-Doering

La réaction de Parikh-Doering est une procédure pour convertir les alcools en aldéhydes ou en cétones. Elle utilise le diméthylsulfoxyde (DMSO) de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ activé par le trioxyde de soufre. Le mécanisme est donné sur la Figure 2.

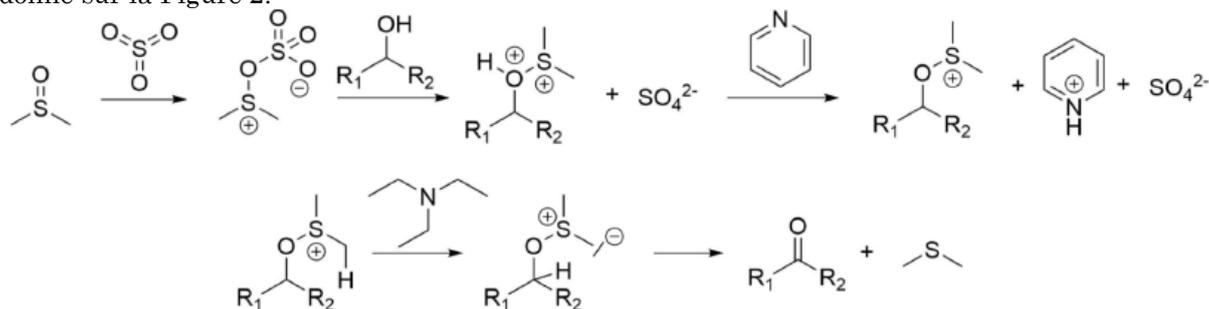
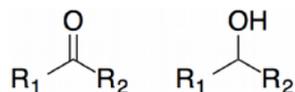


Figure 2 – Mécanisme de la réaction de Parikh-Doering

- A quelle période appartient le soufre ? Combien possède-t-il d'électrons de valence ? En déduire une formule de Lewis et une géométrie pour le DMSO.
- Reproduire le mécanisme de la Figure 2 sur la copie et le compléter en ajoutant en couleur les doublets non liants et les flèches courbes manquants.
- En déterminant le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel dans les deux édifices ci-dessous, déterminer la nature de la réaction que subit le substrat organique. On supposera que R_1 et R_2 sont des groupes alkyles.



- Identifier les rôles respectifs du DMSO, de SO_3 et de SO_4^{2-} dans ce mécanisme. Justifier clairement.

Cette réaction est mise à profit dans la suite de la synthèse, présentée Figure 3. Le composé (6) est ensuite réduit en triol (7) par LiBH_4 , lui-même transformé en (8). Une réaction de Parikh-Doering conduit ensuite au composé (9) (dont le spectre infra-rouge est donné Figure 4), qui sera transformé en (10) par une réaction de Wittig. Une suite de réactions conduira ensuite en (11).

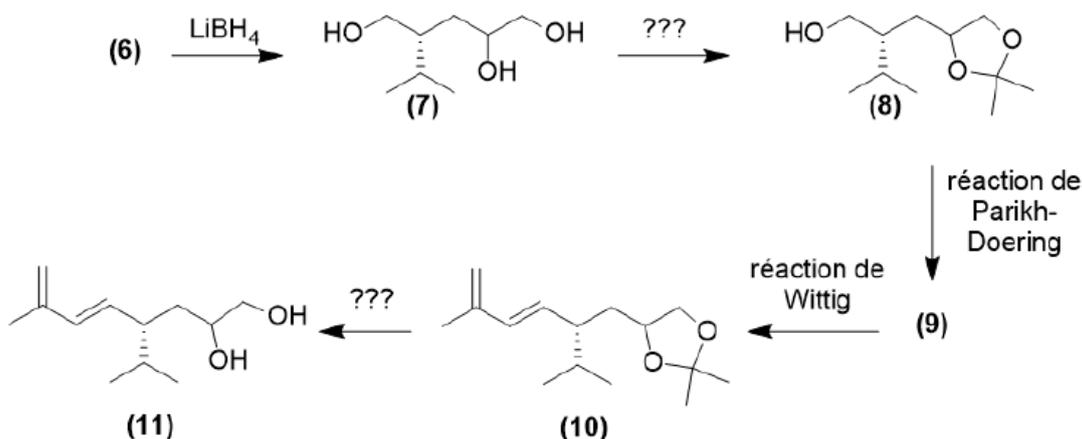


Figure 3 – 2^{ème} partie de la synthèse

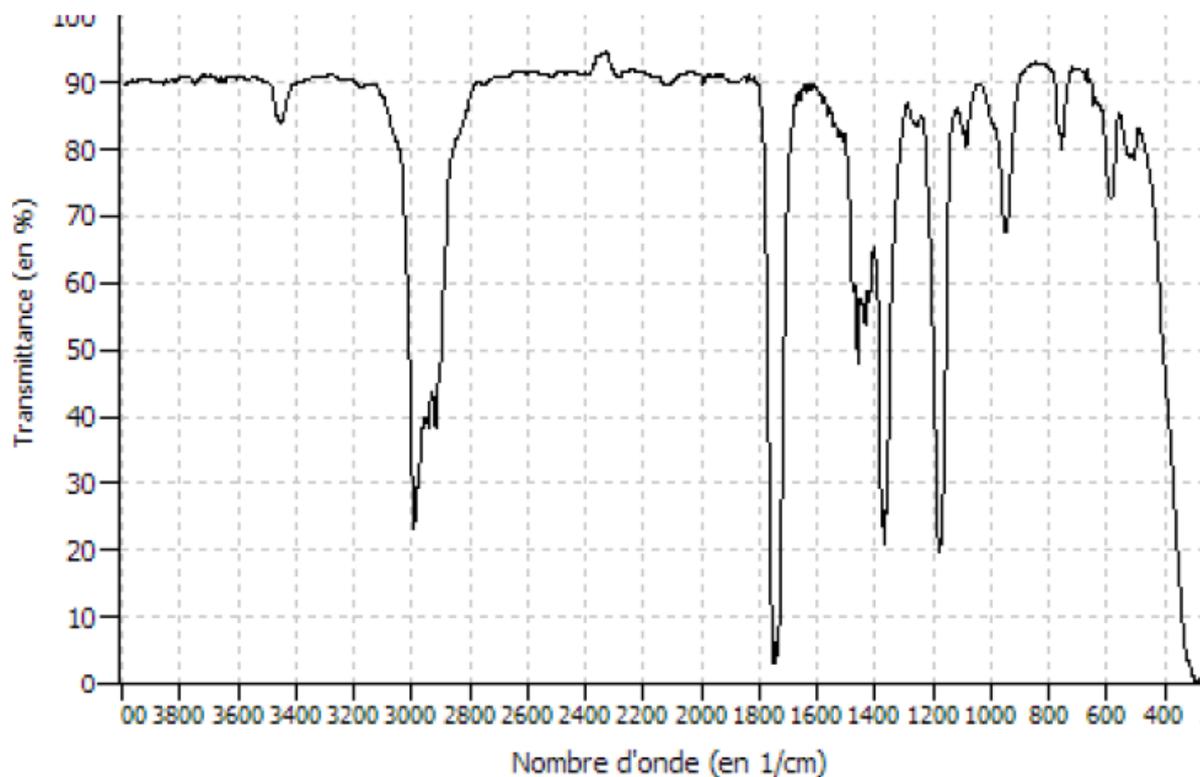
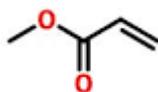


Figure 4 – Spectre infra-rouge du composé (9)

9. Donner le nom de la transformation de (7) en (8). Donner les constituants chimiques qu'il faut introduire en plus du composé (7) pour la réaliser.
10. Donner la structure du composé (9). Les données spectroscopiques sont-elles cohérentes avec la transformation ?
11. Proposer une réaction (réactif + solvant) permettant d'obtenir (11) à partir de (10). Représenter le mécanisme réactionnel.

Le composé (11) est converti en composé (12) par une réaction de Diels-Alder (étudiée en spé) en utilisant le réactif (12') représenté ci-dessous :



Le spectre RMN du ^1H du composé (12'), réalisé dans CDCl_3 donne plusieurs signaux regroupés dans le tableau suivant :

Signal	déplacement chimique	intégration	allure du signal	Constantes de couplage
a	3,76 ppm	3H	singulet	
b	5,83 ppm	1H	doulet de doublet	1,5 Hz ; 10,6 Hz
c	6,14 ppm	1H	doulet de doublet	10,6 Hz ; 17,4 Hz
d	6,40 ppm	1H	doulet de doublet	1,5 Hz ; 17,4 Hz

Le spectre infrarouge de (12') possède, entre autres bandes, les bandes caractéristiques suivantes : 1636 cm^{-1} et 1732 cm^{-1} .

12. Attribuer à chaque signal RMN le (ou les) proton(s) correspondant de (12') en prenant soin de justifier la multiplicité des signaux. Interpréter les données infrarouges.

La 3^{ème} partie de la synthèse est détaillée Figure 5. Une suite de réactions permet d'obtenir le composé (12). (12) fournit l'ester méthylique (13) par réaction avec le diazométhane CH_2N_2 . Au cours de cette réaction, on constate un dégagement gazeux. Le mécanisme de la réaction avec le diazométhane se déroule en deux étapes élémentaires : il commence par une étape acido-basique, suivie d'une substitution nucléophile bimoléculaire. On rappelle à toutes fins utiles qu'un couple acide carboxylique RCOOH / ion carboxylate RCO_2^- a un pKa voisin de 5, et que le couple alcool ROH / alcoolate RO^- a un pKa voisin de 16.

Ensuite, l'halogénéation de (13) en présence d'iodure d'hydrogène HI conduit au composé iodé (14) qui est ensuite transformé en l'aldéhyde (15) par une séquence non détaillée. La cyclisation de (15) conduit à (16), qui pourra ensuite être transformé en (17) par une séquence réactionnelle de plusieurs étapes.

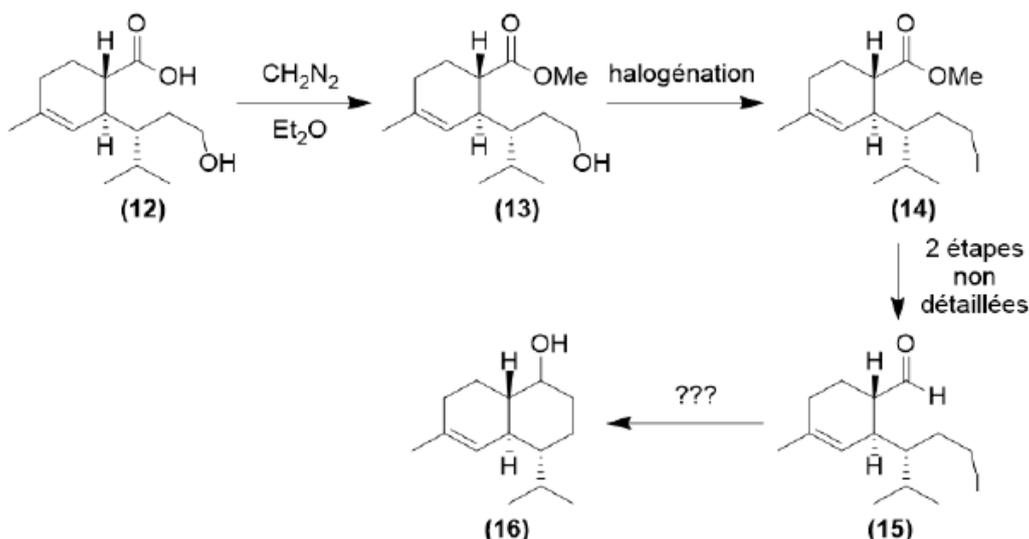


Figure 5 – 3^{ème} partie de la synthèse

- Représenter les deux formules mésomères les plus représentatives du diazométhane CH_2N_2 , sachant que la molécule est acyclique.
- A l'aide des informations de l'énoncé, proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation (12) → (13). Identifier la nature du dégagement gazeux. Justifier la chimiosélectivité de la réaction.
- Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de (13) en (14) en présence de HI. Aurait-on pu remplacer HI par de l'iodure de sodium (Na^+ , I^-) ?
- A partir du composé (15) comme seul réactif organique, des solvants (potentiellement organiques) et des réactifs inorganiques nécessaires, proposer une séquence réactionnelle (réactifs, solvants, conditions opératoires à respecter) pour la transformation de (15) en (16). Ecrire le mécanisme réactionnel de l'étape de cyclisation. Préciser les stéréoisomères de configuration de (16) que l'on peut obtenir ici, leur relation de stéréoisomérisation, et s'ils sont produits en proportion identique ou non.
- A partir du composé (16), des solvants et des réactifs organiques ou inorganiques nécessaires, proposer une séquence réactionnelle en plusieurs étapes pour la transformation de (16) en (17). Les mécanismes ne sont pas demandés ici.

La fin de la synthèse conduit au composé (1) à partir de (17) en trois étapes (Figure 6).

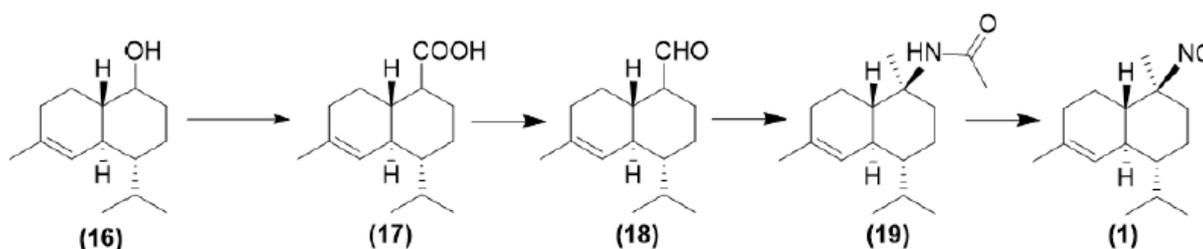


Figure 6 – Fin de la synthèse

Le protocole opératoire de la dernière étape ((19)→(1)) est donné ci-dessous :

« 6,3 mg du composé (19) sont dissous dans 2,5 mL de dichlorométhane, et l'ensemble est refroidi à 0°C sous atmosphère inerte. Un excès de POCl_3 et de Et_3N est ajouté au mélange réactionnel qui est agité 30 minutes. L'agitation est poursuivie 1 heure à température ambiante, puis le mélange est refroidi avec de l'eau froide et extrait à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution de chlorure de sodium à 10%, puis séchées. Après extraction du solvant à l'évaporateur rotatif, la purification de (1) par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétate d'éthyle 99 : éthanol 1) donne 5,5 mg de (1) qui se présente sous l'aspect d'une huile incolore de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +59,8^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$. »

- Calculer le rendement de cette étape.
- Quel réactif peut-on utiliser pour sécher la phase organique ?
- Rappeler en quelques lignes le principe de la séparation par chromatographie sur colonne.
- Quel appareil de mesure utilise-t-on pour la détermination expérimentale d'un pouvoir rotatoire ?

* Révisions - Cristallographie

Exercice : Etude d'un cristal de fullerène (d'après Olympiades Internationales de chimie)

Les fullerènes ont été découverts dans les années 85. Leur identification a valu à H. Kroto l'obtention du prix Nobel de Chimie.



Ces composés dont le représentant le plus connu est le *footballène* de formule C_{60} , sont des assemblages d'atomes de carbone, particulièrement stables. En première approximation, ces molécules peuvent être considérées comme quasi sphériques. Le footballène cristallise, dans les conditions usuelles, dans une structure *cubique faces centrées*.

1. Décrire clairement en une phrase la structure cubique faces centrées.
2. Représenter la maille (chaque molécule de footballène sera représentée par une sphère). L'arête du cube, notée a , a pour longueur $a = 1,42$ nm.
3. Quelle est la multiplicité de la maille ?
4. Quelle est la plus courte distance entre les centres de deux molécules ?
5. Définir la compacité de la structure. Montrer que la valeur maximale de la compacité d'une structure cubique faces centrées est $C = \pi\sqrt{2}/6$.
6. Les molécules de footballène peuvent être assimilées à des sphères de rayon $R = 0,5$ nm. Le cristal est-il compact ?

Il est possible de définir dans le cristal des interstices tétraédriques.

7. Indiquer pour une structure cubique faces centrées la position et le nombre de ces sites par molécule de footballène. Calculer la valeur maximale du rayon d'une sphère qui pourrait être insérée dans un tel site sans déformation du cristal.

De même, il est possible de définir dans le cristal des interstices octaédriques.

8. Indiquer pour une structure cubique faces centrées la position et le nombre de ces sites par molécule de footballène. Calculer la valeur maximale du rayon d'une sphère qui pourrait être insérée dans un tel site sans déformation du cristal. Que pouvez-vous conclure de cette valeur ?

En exposant le solide C_{60} (sous forme de poudre) à une atmosphère de vapeur de potassium, on obtient un composé de formule K_3C_{60} .

9. Quelle est la propriété chimique essentielle du potassium ? Que peut-on en déduire sur la nature de ce cristal ?
10. Quel est le taux d'occupation par le potassium des sites de la structure du footballène ?