

Devoir surveillé n°5

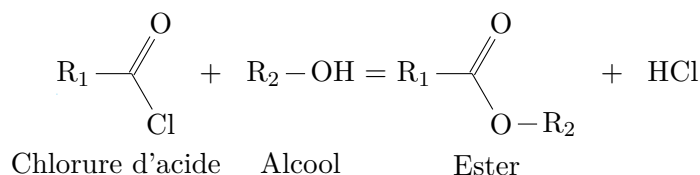
Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- | | |
|--|--|
| — Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | — $T_{fus}(\text{H}_2\text{SO}_4, 33\%) = -50^\circ\text{C}$ |
| — Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | — $T_{fus}(\text{H}_2\text{SO}_4, 20\%) = -15^\circ\text{C}$ |
| — Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ | — $T_{fus}(\text{H}_2\text{SO}_4, 10\%) = -8^\circ\text{C}$ |
| — $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ | — $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. | — $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0,13 \text{ V}$ | — $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\circ = 1,69 \text{ V}$ | — $M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 125,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — $\text{pKs}(\text{PbSO}_4) = 7,67$ | — $M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — $\text{pKs}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20,0$ | — $\mathcal{F} = 96500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — $d(\text{H}_2\text{SO}_4, 33\%) = 1,45$ | |

Bilan: Esterification par un chlorure d'acide



L'estérification est souvent réalisée en milieu basique en présence d'une amine.

I A propos de la synthèse de l'épothilone A

Exercice adapté du sujet CCINP 2023

Les épothilones constituent une nouvelle classe de molécules macrocycliques cytotoxiques à 16 chaînons au fort potentiel en chimiothérapie. Plusieurs épothilones sont actuellement en cours de développement clinique pour le traitement de divers cancers. Ce problème s'intéresse plus particulièrement à la synthèse supportée sur résine de l'épothilone A par l'équipe de K. C. Nicolaou (Journal of the American Chemical Society, 1997, 119, 7960 et Angewandte Chemie International Edition 1997, 36, 2097) à partir des fragments suivants (figure 1) :

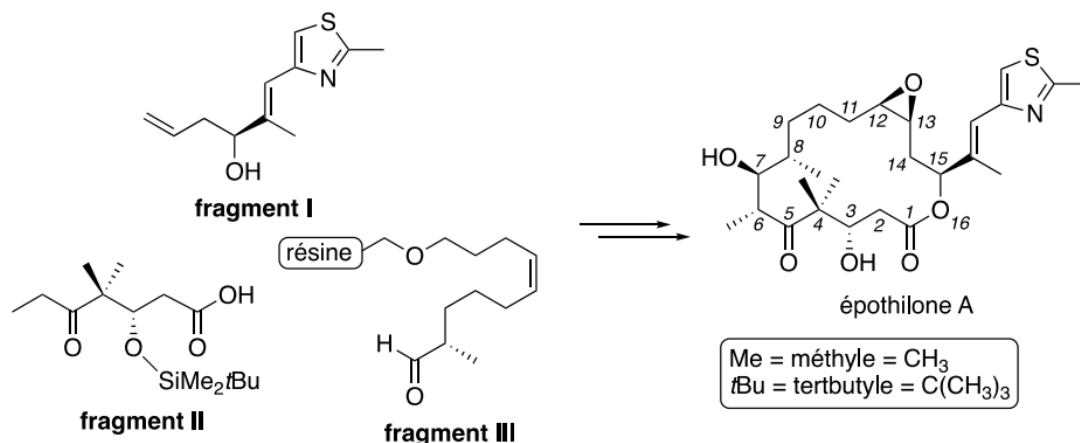
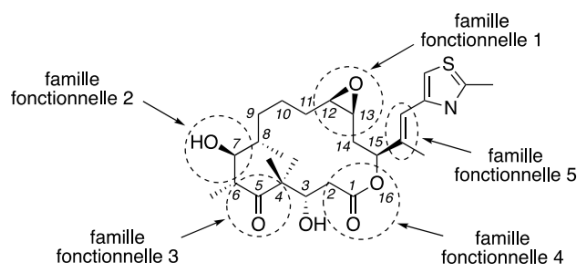


Figure 1

I.1 A propos de l'épothilone A

I.1 Nommer les cinq familles fonctionnelles entourées dans la structure de l'épothilone A (figure 2).



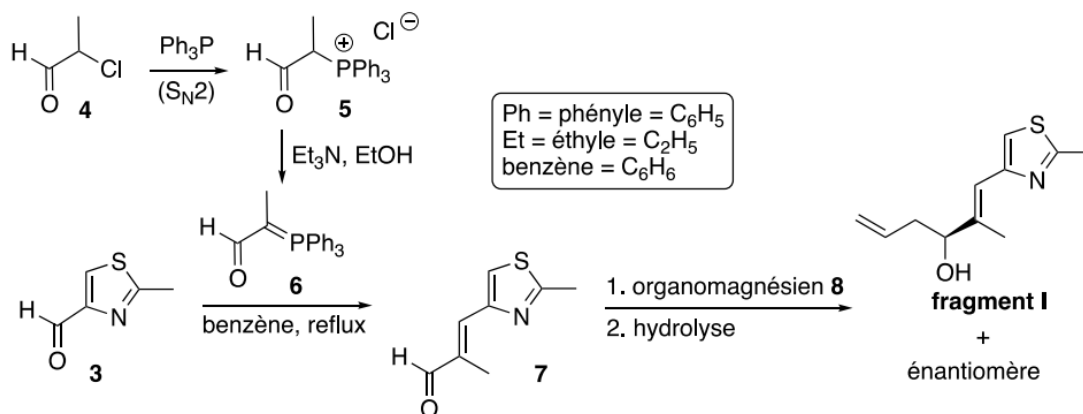
I.2 Attribuer le descripteur stéréochimique R ou S à l'atome de carbone asymétrique repéré par l'indice de position 7 sur la structure de l'épothilone A (figure 2). Justifier la réponse.

I.3 Attribuer le descripteur stéréochimique E ou Z à la double liaison C=C hors du cycle de l'épothilone A. Justifier la réponse.

I.4 Identifier tous les éléments stéréogènes de l'épothilone A et déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration différents de l'épothilone A. Justifier la réponse.

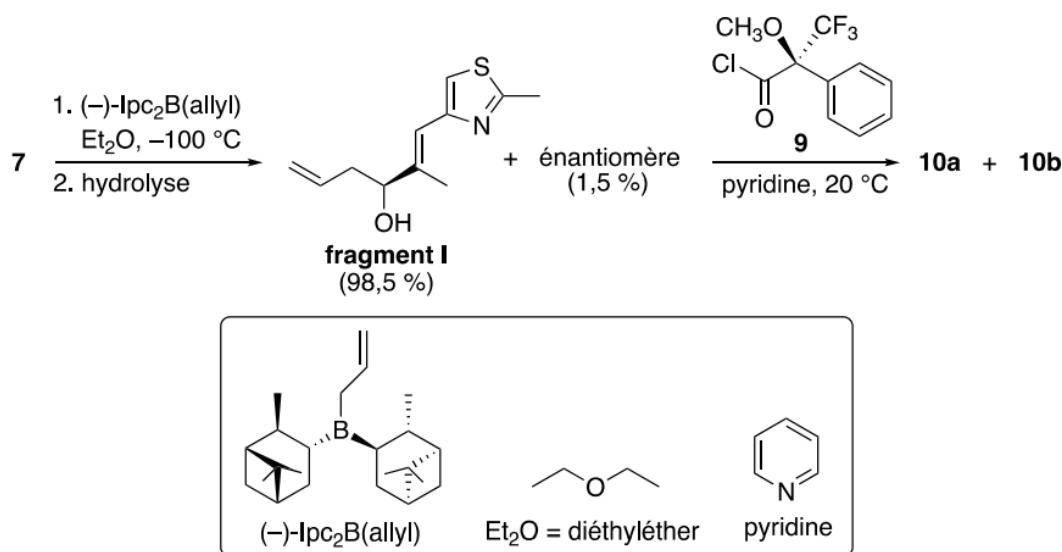
I.2 Synthèse du fragment I

La synthèse du fragment I repose sur la séquence suivante :



- I.5 Repérer le(s) site(s) électrophile(s) de l'espèce 4. Justifier la réponse. Donner le type VSEPR (AX_pE_q) de l'atome de phosphore de la triphénylphosphine (Ph_3P). Justifier le caractère nucléophile de cet atome.
- I.6 Proposer une structure pour l'organomagnésien 8. Proposer un mécanisme modélisant la réaction de l'espèce 7 avec l'organomagnésien 8. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction. Indiquer si le mélange du fragment I et de son énantiomère est optiquement actif. Justifier la réponse.

L'allylborane chiral $(-)-Ipc_2B(allyl)$ réagit comme un organomagnésien. En l'additionnant à basse température sur le composé 7, les auteurs sont parvenus à obtenir très majoritairement le fragment I. Ils ont pu déterminer les proportions du fragment I et de son énantiomère à l'aide de la méthode de dérivation de Mosher consistant à faire réagir quantitativement le mélange obtenu avec le chlorure d'acide chiral 9. Dans le schéma 3, l'espèce 10a provient de la réaction entre le chlorure d'acide 9 et le fragment I et l'espèce 10b de la réaction entre le chlorure d'acide 9 et l'énantiomère du fragment I :



Source : J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *The Journal of Organic Chemistry*, **1969**, *34*, 2543.

- I.7 Représenter l'espèce 10a.
- I.8 Indiquer la relation d'isomérisie qui lie les composés 10a et 10b. Expliquer pourquoi la réaction quantitative avec le chlorure d'acide 9 permet a priori de déterminer les proportions du fragment I et de son énantiomère par analyse en résonance magnétique nucléaire du proton.
- I.9 Le pouvoir rotatoire α du mélange obtenu lors de la réaction de l'espèce chimique 7 avec l'allylborane $(-)-Ipc_2B(allyl)$, composé de 98,5 % de fragment I et 1,5 % de son énantiomère, mesuré à $22\text{ }^{\circ}C$ à une concentration de $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le chloroforme ($CHCl_3$) avec une cuve de 1,00 dm en utilisant la raie D du sodium, est égal à $-0,202^{\circ}$. Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ du fragment I dans les mêmes conditions.

II Chimie du cuivre

On cherche dans cette partie à étudier différentes propriétés du cuivre ($Z = 29$). On rappelle que le cuivre est une exception à la règle de Klechkowsky.

II.1 Etude des propriétés atomiques

- II.1 Donner la configuration électronique du cuivre en la justifiant.
- II.2 Préciser la position du cuivre dans la classification périodique.
- II.3 Préciser le(s) ion(s) stable(s) attendu(s) pour le cuivre. Justifier.

II.4 L'énergie de première ionisation correspond à l'énergie minimale qu'il faut apporter pour arracher un électron à un atome selon la réaction :



On cherche à ioniser le cuivre en Cu^+ à l'aide d'un rayonnement électromagnétique. L'énergie de 1ere ionisation du cuivre vaut : $E_1(Cu) = 7,72638 \text{ eV}$

- Déterminer la longueur d'onde de ce rayonnement.
- Préciser la nature du rayonnement utilisé.

II.2 Acidité des ions Cu^{2+} en solution

Lorsqu'en solution aqueuse, l'ion cuivre Cu^{2+} s'entoure de six molécules d'eau pour former l'entité $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. La réaction est quantitative donc la notation $Cu_{(aq)}^{2+}$ est équivalente à $[Cu(H_2O)_6]_{(aq)}^{2+}$. Cette entité est un complexe de coordination. Chaque atome d'oxygène est lié au cuivre par une liaison de coordination, considérée ici comme une liaison covalente non décrite dans le modèle de Lewis. Cette liaison particulière a pour conséquence d'affaiblir la liaison O-H dans les molécules d'eau. Par conséquent, on observe que $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ est un acide faible et sa base conjuguée est $[Cu(H_2O)_5(HO)]^+$.

II.5 Déterminer la géométrie du complexe $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ centré autour de l'atome de cuivre.

II.6 On dissout 9,35 g de nitrate de cuivre dans un 0,50 L d'eau distillée puis on dilue par 10 la solution obtenue.

- Déterminer la concentration en complexe $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.
- Sachant que le pH de la solution est mesuré à 4,6, déterminer le pKa du couple $[Cu(H_2O)_6]^{2+} / [Cu(H_2O)_5(HO)]^+$.

II.3 Solubilité de $Cu(OH)_2$

II.7 Déterminer le pH d'apparition du 1er grain de solide pour une solution de concentration en Cu^{2+} de $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.8 Déterminer la solubilité du dihydroxyde de cuivre dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 10$.

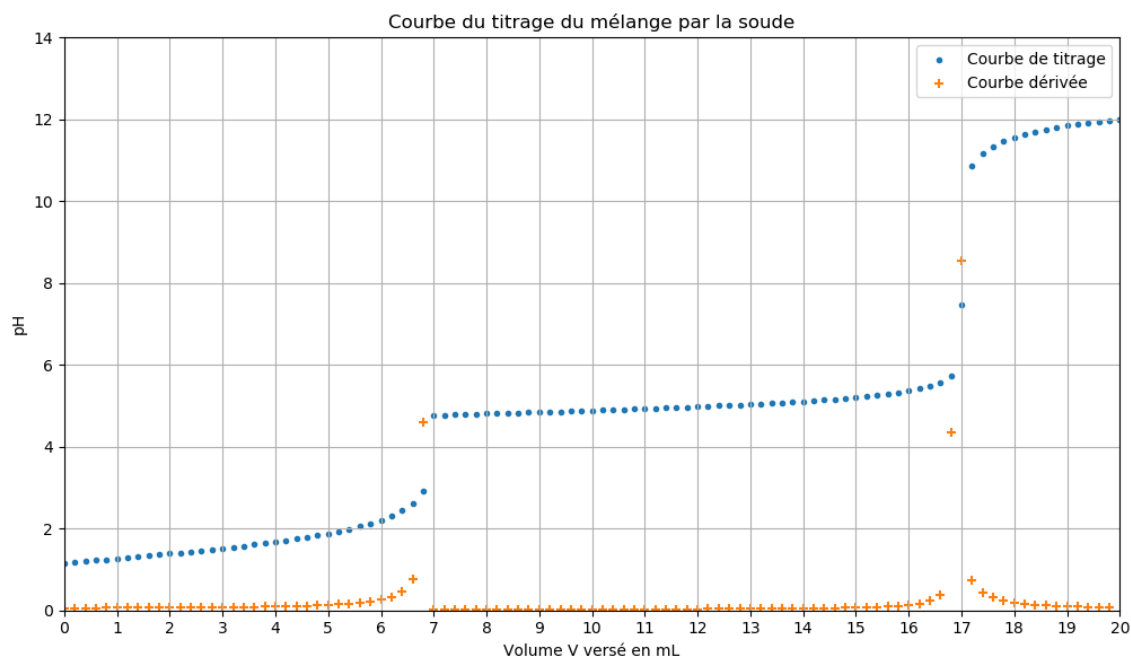
II.9 Rappeler la définition d'une solution tampon. Proposer, en le justifiant, le couple le plus adapté parmi les couples acido-basiques suivants pour faire une telle solution pour $\text{pH} = 10$. Préciser le mode de préparation d'une telle solution en une phrase.

Acide	CH_3COOH	HCN	NH_4^+	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
Base	CH_3COO^-	CN^-	NH_3	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
pKa	4,8	9,3	9,2	2,1	7,2	12,4

II.10 A 40 mL d'une solution de sulfate de cuivre à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute 10 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1,0 g de soude. Déterminer l'état final du système.

II.4 Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre (II)

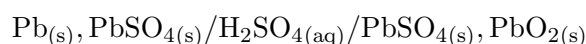
On réalise le titrage de pH-métrique de 10 mL d'une solution d'acide nitrique, acide fort, et de nitrate de cuivre (II) par une solution de soude à $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient la courbe de dosage donnée ci-dessous.



- II.11 Faire le bilan des espèces actives présentes à l'état initial dans la solution titrante et dans la solution titrée.
- II.12 Déterminer les équations des deux réactions se déroulant lors de ce titrage. On équilibrera ces deux réactions avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour les ions hydroxydes pour les deux. Déterminer la constante thermodynamique de ces deux réactions.
- II.13 Justifier que ces réactions sont adaptées à un titrage ou non. On admettra qu'elles sont successives.
- II.14 A l'aide des réponses aux questions précédentes, déterminer quelle réaction a lieu en 1er. Préciser le critère appliqué.
- II.15 A l'aide de schémas simples, préciser la composition qualitative de la solution titrée aux différents moments du titrage : $V = 0$ mL ; $0 < V < V_1$; $V = V_1$, $V_1 < V < V_2$, $V = V_2$, $V_2 < V$ où V_1 et V_2 sont les deux volumes équivalents. N'indiquer que les espèces pertinentes sur ces schémas.
- II.16 En déduire le tracé, sur le même graphique, des courbes $n_{H^+} = f(V)$, $n_{Cu^{2+}} = f(V)$, $n_{Cu(OH)_2} = f(V)$ et $n_{HO^-} = f(V)$.
- II.17 Calculer la concentration C_2 en acide nitrique et C_3 en ions Cu^{2+} de la solution initiale en exploitant le titrage.

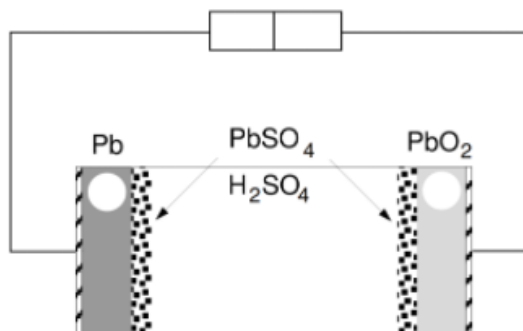
III Etude d'un accumulateur au plomb

La batterie d'une voiture est constituée de plusieurs accumulateurs au plomb. Un accumulateur, souvent appelé à tort « batterie » ou « pile rechargeable », est un dispositif électrochimique constitué de deux électrodes permettant de convertir réversiblement (contrairement à une pile) l'énergie chimique en énergie électrique. Les accumulateurs au plomb malgré leur toxicité et leur masse importante sont toujours très utilisés puisqu'ils permettent de délivrer des fortes intensités (nécessaires au démarrage de la voiture), sont efficaces et particulièrement robustes dans le temps. La représentation schématisée d'un accumulateur au plomb est donnée ci-dessous :



On considérera que les activités des espèces dissoutes sont assimilables aux concentrations et on étudiera l'accumulateur au plomb à une température de 25°C. L'acide sulfurique $H_2SO_{4(aq)}$ est un diacide. Sa première acidité est considérée comme forte et sa deuxième acidité a un $pK_a = 2,0$. La solution aqueuse a une

concentration initiale en acide sulfurique à 33% en masse de H_2SO_4 . On donne le schéma de principe d'un accumulateur au plomb ci-dessous. Le couple d'oxydoréduction mis en jeu dans la partie de gauche est le couple PbSO_4/Pb et celui dans la partie de droite est $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$.



III.1 Préciser le rôle joué par la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb.

III.2 Expliquer l'absence du pont salin.

III.3 Montrer que la concentration molaire de l'acide sulfurique 33% est égale à $4,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

III.4 Montrer que le pH de la solution d'acide sulfurique est de -0,69 (solution acide très concentrée) et montrer que la concentration en ions sulfates dans la solution est :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

III.5 Déterminer alors la concentration résiduelle en ions Pb^{2+} dans la solution d'acide sulfurique. Sachant que le seuil de tolérance de plomb dans l'eau potable est de $0,25 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, préciser si les accumulateurs au plomb risquent de polluer fortement l'environnement en cas de fuite de l'électrolyte.

III.6 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction associées aux deux couples ainsi que l'expression générale de leur potentiel de Nernst.

III.7 Exprimer $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^o$ en fonction de $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^o$ et K_{spPbSO_4} et montrer qu'il vaut -0,36 V.

III.8 Déterminer les potentiels de chaque électrode de l'accumulateur au plomb ainsi que sa force électromotrice.

III.9 En déduire la polarité de l'accumulateur, la cathode, l'anode, les réactions aux électrodes ainsi que l'équation de réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur lors de sa décharge.

III.10 Recopier le schéma et y indiquer les pôles, la cathode, l'anode, le mouvement de tous les porteurs de charge ainsi que le sens du courant lors de sa décharge.

III.11 Préciser si la réaction de fonctionnement de la pile est une dismutation, une médiamutation ou aucun des deux. Justifier.

III.12 Les batteries au plomb résistent à des températures de -40°C lorsqu'elles sont chargées mais sont plus sensibles lorsqu'elles commencent à se décharger. Expliquer précisément ce phénomène.

III.13 Une batterie de voiture délivre une tension d'environ 12 V. Préciser le nombre d'accumulateurs au plomb nécessaire et leur organisation électronique.

III.14 Une batterie au plomb laissée à l'air libre se dégrade lentement. Proposer une équation de réaction à l'origine de la dégradation et déterminer sa constante de réaction.

III.15 Deux désavantages des accumulateurs au plomb sont leurs rapports « Énergie/Masse » et « Charge/Masse ». Un accumulateur au plomb de 1 kg délivre au maximum une charge d'environ 20 A.h lors de sa décharge (contre environ 50 A.h pour un accumulateur Lithium-ion à tension égale). Déterminer le rapport charge/masse d'un accumulateur au plomb et commenter.

FIN DE L'ÉNONCÉ