

I-Acide citrique et ions citrate

II-Le chitosane-détermination de son degré d'acétylation

III-Catalyseurs complexes dans le procédé Wacker

L'énoncé est constitué de trois parties totalement indépendantes.

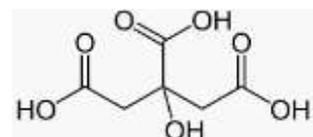
L'utilisation de la calculatrice est autorisée

Les résultats doivent être mis en évidence (soulignés)

Vous êtes invités à porter une attention toute particulière à la clarté et concision dans les explications ainsi qu'à la présentation et à la propreté de la copie. **gardez le sourire !**

I-Acide citrique et ions citrate

Nommé ainsi car il est présent en abondance dans le citron, l'acide citrique, de formule indiquée ci-contre, est largement utilisé comme exhausteur de goût, comme régulateur alimentaire de pH et comme chélateur.



Noté H_3Ci , il est caractérisé par trois pK_a valant respectivement 3,1 4,8 et 6,4

Sa température de fusion est de $153^\circ C$ sous 1 bar et sa masse molaire $M = 192,12 \text{ g.mol}^{-1}$

Sa solubilité dans l'eau à $20^\circ C$ vaut 592 g.L^{-1}

1-Pourquoi s'agit-il d'un triacide ?

2-Etablir le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques associées.

3-Repérer sur la structure proposée ci-dessus l'acidité la plus forte parmi les trois, en justifiant votre réponse.

Comparer la 1^{ière} acidité de l'acide citrique avec l'acidité de l'acide acétique CH_3COOH dont $pK_a = 4,8$.

4-Déterminer le pH d'une solution aqueuse d'ions citrate à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Toute hypothèse devra être justifiée.

Citrate d'ammonium

Le citrate d'ammonium de formule $(NH_4)_3Ci$ est, entre autres, utilisé comme agent tampon et émulsifiant dans l'industrie alimentaire.

On considère une solution aqueuse obtenue en dissolvant totalement $0,1 \text{ mol}$ par litre de citrate d'ammonium.

5-Déterminer le pH de cette solution. On supposera la réaction prépondérante peu avancée et on validera l'hypothèse à posteriori.

On donne à $25^\circ C$: $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ $pK_e = 14,0$

Tampon au citrate-résolution de problème

On souhaite préparer 100 mL d'une solution dite de tampon citrate de pH égal à 4,8 par dissolution d'acide citrique dans une solution de soude à la concentration $C = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$

6-Proposer un mode opératoire, en précisant à la fois la verrerie utilisée, ainsi que la masse d'acide citrique à dissoudre dans la soude. Les réponses doivent être justifiées.

II- Le Chitosane - la détermination de son degré d'acétylation

La chitine est un polymère extrait des carapaces de crevettes qui, transformée en chitosane, peut complexer sélectivement des cations métalliques ou emprisonner des polluants organiques et permettre ainsi leur élimination dans le but de dépolluer l'eau.

Le chitosane est un polymère linéaire de D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine liés entre eux. Ce polysaccharide est obtenu par la désacétylation partielle de la chitine.

Le degré d'acétylation est une caractéristique essentielle du chitosane. Il représente la fraction de motifs N-acétylglucosamine, c'est-à-dire de motifs comportant le groupe-NHCOCH₃, par rapport au nombre total de motifs. Cette grandeur sera notée x_A .

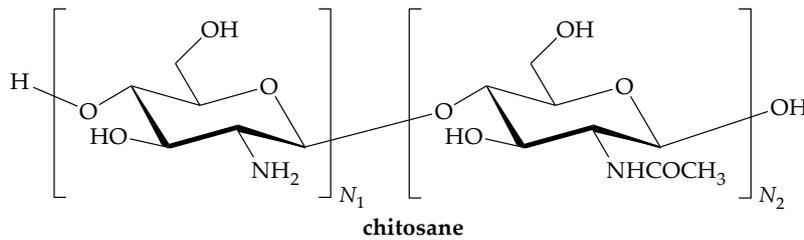


FIGURE 1 — Structure de l'hétéropolymère chitosane. Le groupe acétyle représente le substituant -COCH₃ lié à l'azote de l'unité N-acétylglucosamine.

Sur la représentation de la figure 1, N_1 et N_2 représentent respectivement le nombre moyen d'unités glucosamine (-NH₂) et N-acétylglucosamine (-NHCOCH₃) qui constituent l'hétéropolymère chitosane.

On propose une méthode pour mesurer le degré d'acétylation x_A : le dosage pHmétrique

1-Donner l'expression de x_A en fonction de N_1 et N_2 .

Protocole

Dans un bécher de 50 mL, on dissout une masse $m = 0,099$ g de chitosane par ajout d'un excès d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$, $V_A \approx 1,2$ mL, $C_A = 1,00$ mol·L⁻¹). De l'eau distillée est ajoutée au contenu du bécher, afin d'y plonger les électrodes et permettre la mesure du pH.

Une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$, $C_B = 0,100$ mol·L⁻¹) est ajoutée goutte à goutte dans le mélange à l'aide d'une burette. Le pH de la solution est mesuré pour chaque ajout de soude.

Les volumes équivalents, repérés sur la courbe de titrage, sont $V_1 = 7,6$ mL et $V_2 = 12,4$ mL.

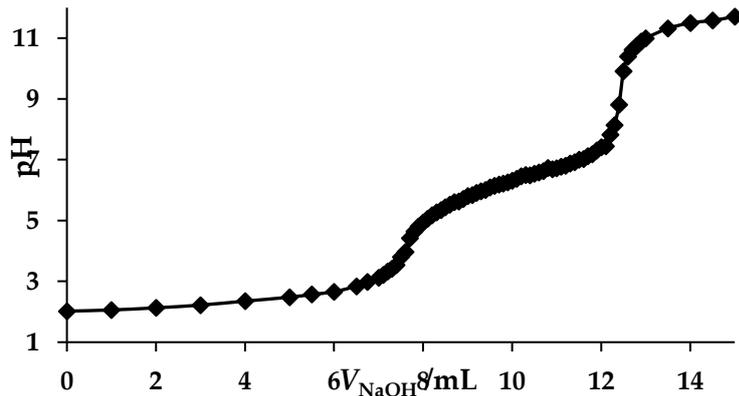


FIGURE 2 — Dosage pH-métrique par la soude d'une solution de chitosane dissous dans un excès d'acide chlorhydrique.

On précise que dans le cadre de ce titrage, la fonction amine $-NH_2$ de l'unité glucosamine du chitosane a les propriétés d'une base faible et la fonction amide $-NHCOCH_3$ de l'unité N-acétylglucosamine n'a pas de propriété acide ou basique. De manière à simplifier l'écriture des réactions, on adoptera une notation ne laissant apparaître que la fonction amine de l'unité glucosamine et amide de l'unité N-acétylglucosamine :

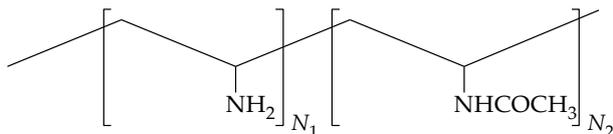


FIGURE 3 — Représentation simplifiée du chitosane.

2-Comment peut-on justifier que la fonction amine présente des propriétés basiques contrairement à la fonction amide ?

3-Exprimer la quantité de matière n en chitosane ajouté en fonction de la masse m introduite, des nombres N_1 et N_2 , et des masses molaires M_1 et M_2 . $M_1 = 161 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_2 = 203 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ représentent respectivement les masses molaires des unités glucosamine et N-acétylglucosamine du chitosane.

4-En utilisant la représentation simplifiée du chitosane présentée ci-dessus, écrire l'équation ajustée se produisant entre le chitosane et la solution d'acide chlorhydrique lors de l'étape de dissolution du chitosane.

5-À quelle condition, portant sur C_A , V_A , n et N_1 , l'acide chlorhydrique est-il introduit en excès lors de cette étape ?

6-Toujours à partir de la représentation simplifiée du chitosane, écrire les équations des réactions de support de titrage à l'origine des deux sauts de pH observés sur la courbe.

7-Déterminer graphiquement la valeur du pK_a pouvant être attribué au couple impliquant la fonction amine du chitosane ? Justifier la réponse. Conclure quant à la nature des titrages.

8-Établir les deux relations portant sur les grandeurs n , C_A , C_B , V_A , N_1 , V_1 , et V_2 .

9-En déduire une valeur numérique du degré d'acétylation x_A de l'échantillon de chitosane.

III- Complexation dans le groupe des platinoïdes-Application au procédé Wacker

Les éléments du groupe du platine, ou platinoïdes, sont six métaux voisins dans le tableau de Mendeleïev, le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Ces éléments sont parmi les plus rares de l'écorce terrestre.

On considère le rhodium au degré III, soit l'ion rhodium Rh^{3+} en solution aqueuse ; il est en réalité complexé par 6 molécules d'eau.

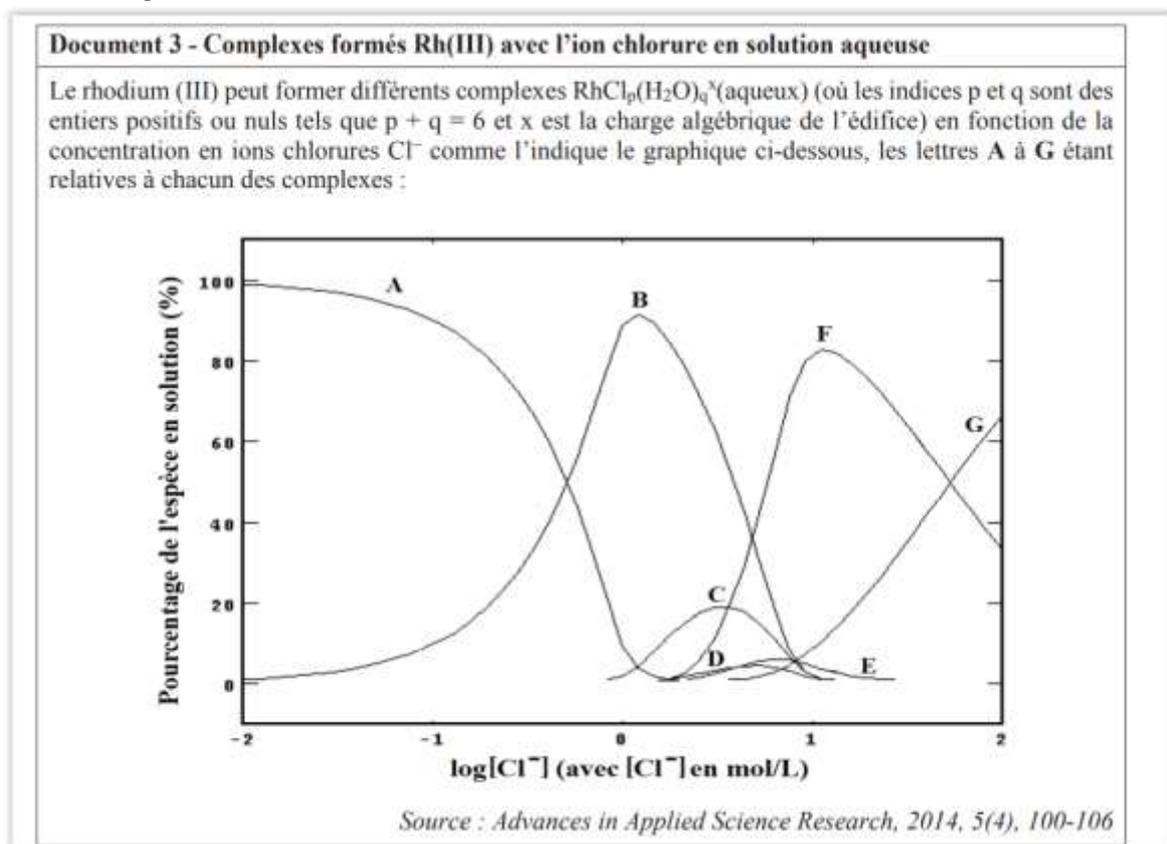
1-Le représenter dans l'espace ; quel est le nom de sa géométrie ?

Des réactions de substitutions successives du ligand H_2O par le ligand Cl^- peuvent avoir lieu et mener à la formation des complexes notés $Rh(Cl)_p(H_2O)_q^x$ où p et q sont des entiers naturels avec $p + q = 6$ et où x représente la charge algébrique de l'édifice.

2-Quel est le nom du complexe pour lequel $p = 6$?

3-Pour $p = 2$, dénombrer et dessiner tous les stéréoisomères correspondant. Préciser, en justifiant si ces stéréoisomères sont chiraux.

4-Indiquer, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces A à G intervenant dans le diagramme du **document 3** suivant.



5-Ecrire la réaction de formation du complexe **B** à partir du complexe **A** puis estimer graphiquement, en expliquant votre méthode, la constante d'équilibre de cette réaction.

Le palladium est un élément chimique faisant partie des platinoïdes. Il s'agit d'un métal noble dont l'utilisation majeure aujourd'hui concerne les convertisseurs catalytiques. Le principal

secteur consommateur de palladium est l'industrie automobile ; le palladium intervient en effet, avec d'autres composés, dans les pots catalytiques.

Le palladium est un métal blanc argenté mou semblable au platine. Les états d'oxydation usuels du palladium sont 0, +1, +2 et +4.

Ce métal possède la capacité rare d'absorber jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène à température ambiante.

6-Ecrire la configuration électronique de l'ion au degré d'oxydation +II (Pd^{2+}).

7-Qu'entend-on par métal noble ? A quelle grandeur relative à l'atome peut-on relier cette propriété ? Expliquer.

8-Pourquoi le palladium est-il semblable au platine ?

9-Citer une application du palladium en lien avec la capacité d'absorption du dihydrogène.

Le cuivre (II) est complexé par les ions chlorure, pour donner les espèces CuCl^+ et CuCl_2

10-Etablir le diagramme de prédominance des espèces du cuivre dans une solution contenant des ions chlorure. Commenter.

On considère l'ion palladium Pd^{2+} complexé par 4 équivalents de chlorure.

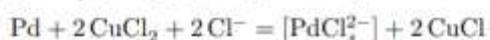
11-Etablir le diagramme de prédominance pour les espèces du couple correspondant.

Soit une solution dans laquelle on introduit des ions Pd^{2+} à la concentration $C_0 = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ et des ions chlorure à la concentration $0,10 \text{ molL}^{-1}$.

12-Déterminer la composition du système à l'équilibre, en calculant, entre autres, la concentration résiduelle en cation libre Pd^{2+} dans le milieu.

Le procédé Wacker est utilisé industriellement pour produire en fort tonnage l'acétaldéhyde (ou éthanal, précurseur de l'acide acétique) à partir d'éthylène, en utilisant un catalyseur à base de complexes de palladium et de cuivre, en solution aqueuse, et par action du dioxygène à 130°C et sous 4 bars.

On peut décrire le cycle catalytique de la manière suivante :



13-Ecrire l'équation-bilan de la réaction modélisant la transformation de l'éthylène en éthanal selon le procédé Wacker

14-Quelles sont les transformations subies par les espèces du palladium et du cuivre aux cours des différentes étapes ?

15-Analyser le procédé en termes de « chimie durable » (deux à trois arguments sont attendus).

Données

$Z(\text{Rh}) = 45$ $Z(\text{Pd}) = 46$ $Z(\text{Pt}) = 78$

Constantes de formation de complexes

	$\text{Log}\beta_1$	$\text{Log}\beta_2$	$\text{log}\beta$
cuivre	0,1	-0,5	
palladium			10,0

