

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Chimie

PC

2012

4 heures

Calculatrices autorisées

Depuis la découverte, par BIOT, de la rotation du plan de polarisation de la lumière par des cristaux de quartz en 1812 et par des solutions (de sucrose, de camphre et d'acide tartrique) en 1815 puis le premier dédoublement (du tartrate double de sodium et d'ammonium) réalisé par Pasteur en 1848, la stéréochimie n'a cessé de se développer : de l'identification en 1874 du « carbone asymétrique » comme cause de chiralité par LE BEL et VAN'T HOFF (premier prix Nobel de chimie en 1901), aux synthèses asymétriques les plus modernes (prix Nobel 2001 à KNOWLES, SHARPLESS et NOYORI pour le développement de catalyseurs d'hydrogénation et d'oxydation chiraux) qui sont exploités dans un large éventail de synthèses industrielles de produits pharmacologiques tels les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les cardiotoniques. Ainsi, la stéréochimie constitue aujourd'hui un domaine d'études central pour toute la chimie du vivant (chimie prébiotique, sucres, protéines, ADN, ...), la synthèse organique (synthèse sélective d'anantiomères) et la recherche de mécanismes de réactions.

Ce sujet aborde divers aspects de la stéréochimie. Une première partie sera consacrée aux applications de la stéréoisomérisation en chimie organique. Une seconde partie portera sur l'étude de quelques propriétés physico-chimiques de deux molécules stéréoisomères, l'acide maléique et l'acide fumarique. Ces deux parties sont indépendantes.

L'ensemble des données numériques est regroupé à la fin du sujet.

I Stéréoisomérisation en chimie organique

Cette partie est consacrée à la caractérisation de la stéréoisomérisation en chimie organique, puis à des synthèses et à des séparations de molécules chirales par trois méthodes : synthèse à partir d'un « réservoir chiral » (ensemble de molécules chirales aisément accessibles, souvent extraites de la nature), synthèse asymétrique et dédoublement par cristallisation directe.

I.A – Excès énantiomérique et pureté optique

I.A.1) Proposer une définition pour chacune des notions suivantes : une molécule chirale, deux molécules énantiomères l'une de l'autre et deux molécules diastéréoisomères l'une de l'autre. Illustrer ces définitions par des exemples concrets.

I.A.2) On définit l'excès énantiomérique (noté ee) d'un mélange de deux énantiomères E_d et E_ℓ d'un même couple par la relation :

$$ee = \frac{|n_d - n_\ell|}{n_d + n_\ell}$$

où n_d est la quantité de matière d'énantiomère dextrogyre E_d et n_ℓ la quantité de matière d'énantiomère lévogyre E_ℓ dans l'échantillon.

a) Entre quelles bornes l'excès énantiomérique ee peut-il varier ? Dans quels cas ces bornes sont-elles effectivement atteintes ?

b) On note $|\alpha_{\max}|$ le pouvoir rotatoire (en valeur absolue) d'une solution contenant un énantiomère pur d'une substance chirale à concentration massique c_m donnée. On définit la pureté optique po d'un mélange de deux énantiomères d'un même couple dont la somme des deux concentrations massiques est égale à c_m par la valeur absolue du rapport du pouvoir rotatoire α de ce mélange à celle d'un énantiomère pur à la concentration c_m :

$$po = \left| \frac{\alpha}{\alpha_{\max}} \right|$$

Établir le lien très simple entre po et ee .

Quel intérêt voyez-vous à avoir introduit ces deux grandeurs pour caractériser un mélange d'énantiomères ?

c) Pour le (*S*)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque énantiomériquement pur à la concentration massique $c_m = 11,9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans le chloroforme, on mesure un pouvoir rotatoire $\alpha = +3,0 \times 10^{-2} \text{ }^\circ$ dans une cuve de longueur $l = 1,00 \text{ dm}$, à la température de 22°C et à la longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$.

Représenter le (*S*)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque. Cet acide est-il dextrogyre ou lévogyre ?

d) Calculer la valeur de l'excès énantiomérique pour un mélange constitué de 75% de l'énantiomère *S* et 25% de l'énantiomère *R* du même acide et une somme des concentrations massiques des deux énantiomères toujours égale à $c_m = 11,9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

e) Expérimentalement, pour l'échantillon décrit à la question d), on mesure, dans les mêmes conditions qu'à la question c), $\alpha'_{\text{exp}} = +2,4 \times 10^{-2} \text{ }^\circ$. En déduire, à partir de cette mesure expérimentale, la valeur de la pureté optique de cet échantillon.

f) Un important écart est observé entre l'excès énantiomérique et la pureté optique mesurée pour des acides carboxyliques en solvants apolaires ou peu polaires ; ce phénomène est appelé « effet HOREAU ». Proposer une interprétation pour rendre compte de ce phénomène.

I.B – Augmentation de l'excès énantiomérique

L' α -pinène est un terpène présent dans de nombreux végétaux ou extraits de végétaux (menthe, lavande, essence de térébenthine...). Une de ses formes commerciales est le mélange des deux énantiomères enrichi en isomère dextrogyre (d - α -pinène) avec un excès énantiomérique de 91,0 %. On étudie une méthode pour augmenter l'excès énantiomérique de ce mélange.

I.B.1) Le d - α -pinène réagit avec le borane-diméthylsulfure H_3BSMe_2 dans le solvant tétrahydrofurane (THF) pour donner le diisopinocampphéylborane, noté Ipc_2BH , selon la réaction de la figure 1.

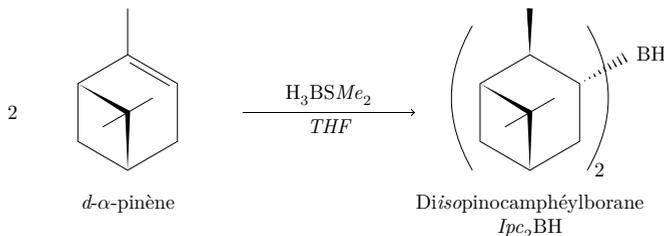


Figure 1

À partir des formules de LEWIS du borane BH_3 et du sulfure de diméthyle Me_2S , proposer une formule de LEWIS du composé H_3BSMe_2 faisant apparaître une liaison covalente entre l'atome de bore et l'atome de soufre et d'éventuels doublets libres, lacunes électroniques et charges formelles.

I.B.2) On considère un mélange des deux énantiomères de l' α -pinène de fraction molaire x en d - α -pinène et $(1-x)$ en l - α -pinène, tel que $x \geq 0,50$. Lorsqu'un excès de ce mélange réagit avec le complexe borane-diméthylsulfure par la même réaction qu'en I.B.1), il peut se former trois stéréoisomères de configurations différentes, que l'on note $(dl)BH$ lorsque l'atome de bore s'est associé à une molécule de pinène dextrogyre et une molécule de pinène lévogyre, $(dd)BH$ lorsque l'atome de bore s'est associé à deux molécules de pinène dextrogyre et $(ll)BH$ lorsque l'atome de bore s'est associé à deux molécules de pinène lévogyre. On admet que, dans les conditions expérimentales utilisées, $(dl)BH$ est totalement soluble dans le THF alors que $(dd)BH$ et $(ll)BH$ précipitent.

a) Exprimer l'excès énantiomérique du mélange initial, noté ee_i , en fonction de la fraction molaire x en d - α -pinène.

b) On suppose que le borane réagit de façon équiprobable avec les deux énantiomères de l' α -pinène et que la fixation de la seconde molécule de pinène sur un atome de bore ne dépend pas de la configuration de la première molécule de pinène fixée. Justifier le fait que la probabilité pour qu'un atome de bore soit relié à deux groupes d' α -pinène dextrogyre est égale à x^2 . En déduire la probabilité pour qu'un atome de bore soit relié à deux groupes d' α -pinène lévogyre et la probabilité pour qu'un atome de bore soit relié à deux groupes énantiomères différents.

c) Le précipité obtenu après la réaction avec le complexe borane-diméthylsulfure est constitué d'un mélange des deux énantiomères $(dd)BH$ et $(ll)BH$, d'excès énantiomérique noté ee_p . À l'aide de la question b), établir la relation donnant l'excès énantiomérique du précipité en fonction de celui du mélange initial :

$$ee_p = \frac{2ee_i}{1 + ee_i^2}$$

d) Comparer ee_p à ee_i . Justifier l'évolution de l'excès énantiomérique.

e) On peut obtenir les deux énantiomères de l' α -pinène par réaction du mélange de $(dd)BH$ et $(ll)BH$ avec du benzaldéhyde, avec rétention de configuration. HC BROWN (Prix Nobel 1979) l'a réalisé à partir du mélange des deux énantiomères de l' α -pinène d'excès énantiomérique 91,0 % : il a obtenu un mélange d'excès énantiomérique 99,6 %. Les hypothèses faites lors du calcul précédent vous semblent-elles correctes ?

I.C – Synthèse du phaséate de méthyle

Le phaséate de méthyle est un métabolite de l'acide abscissique, hormone favorisant les dormances des graines et des bourgeons l'hiver et intervenant dans la protection des plantes contre différents stress (fermeture des stomates lors de sécheresse). On étudie ici sa synthèse à partir du l - β -pinène, isomère du d - α -pinène, qui est également une espèce chimique rencontrée dans de nombreux végétaux odorants.

Les structures des espèces chimiques utiles pour la résolution de cette partie sont toutes fournies en figure 2.

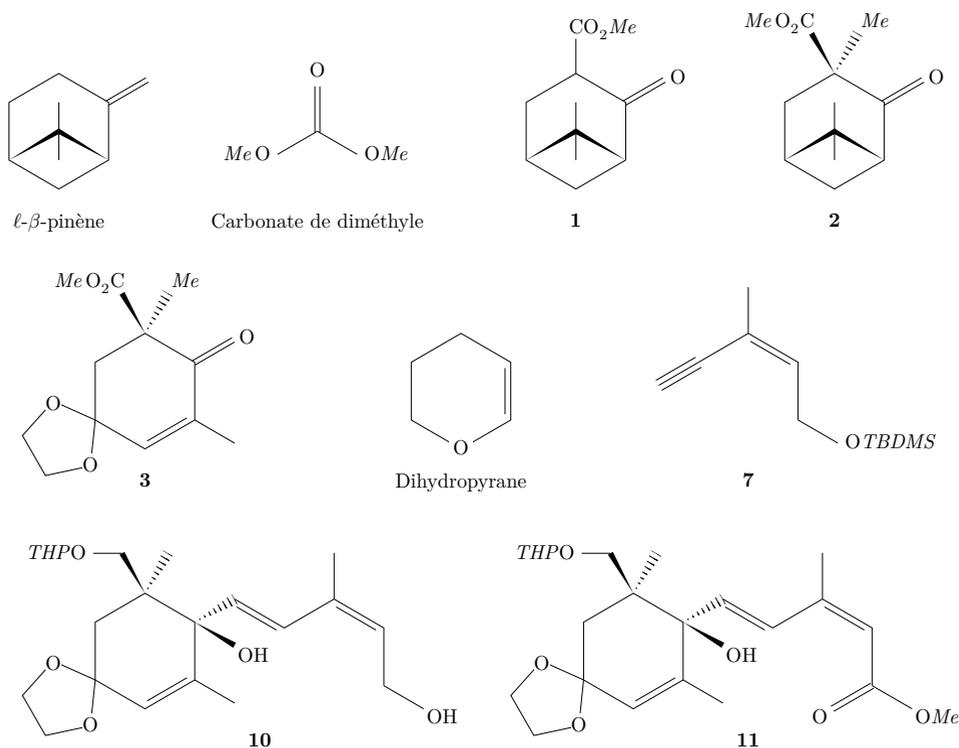


Figure 2

I.C.1) Donner la structure de la *d*-nopinone, obtenue par traitement du *l*-β-pinène par l’ozone dans le dichlorométhane, suivi d’une hydrolyse.

I.C.2) Traitée par du carbonate de diméthyle en présence d’hydrure de sodium (base forte), la *d*-nopinone conduit au céto-ester **1**. Proposer un mécanisme pour la réaction de formation de **1**, en notant la *d*-nopinone de façon simplifiée.

I.C.3) En présence de carbonate de potassium K_2CO_3 et d’iodométhane, **1** est alkylé en **2**. En raisonnant sur les $\text{p}K_a$ communément admis des couples mis en jeu, justifier la régiosélectivité de l’alkylation. Proposer également une justification pour la stéréosélectivité de la réaction.

L’ouverture d’un cycle, puis une suite de réactions non étudiées ici conduisent à **3**.

I.C.4) Le traitement de **3** par le tétrahydroaluminat de lithium LiAlH_4 , suivi d’hydrolyse prudente, conduit à **4** qui réagit à son tour avec le dioxyde de manganèse MnO_2 pour conduire à **5**, de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, dont le spectre infrarouge comporte, entre autres, une bande large vers 3400 cm^{-1} et une bande fine et intense à 1678 cm^{-1} . Le spectre de RMN ^1H montre que le composé **5** n’est pas un aldéhyde.

En déduire les structures de **4** et **5**, en les justifiant brièvement à l’aide des données spectroscopiques.

I.C.5) Par réaction avec le dihydropyran en milieu acide, le méthanol conduit à un acétal noté *MeOTHP*.

a) Expliciter la structure de cette espèce chimique et proposer un mécanisme pour sa synthèse, en justifiant la régiosélectivité de la réaction.

b) Le groupe hydroxyle de **5** est protégé de la même manière pour donner **6**. Représenter la formule topologique de **6**.

I.C.6) Un alcyne de type $R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ a des propriétés acides. L’espèce **7** (où le sigle *TBDMS* représente un groupe protecteur du groupe hydroxyle $-\text{OH}$) réagit avec le butyllithium dans le solvant *THF* à une température de $-20\text{ }^\circ\text{C}$, puis une solution de **6** dans le solvant *THF* est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est ensuite hydrolysé. Écrire la structure de l’espèce **8** ainsi obtenue, sachant qu’elle comporte un seul groupe hydroxyle $-\text{OH}$.

Le groupe $-\text{OTBDMS}$ est transformé en groupe hydroxyle $-\text{OH}$ permettant ainsi d’obtenir l’alcool **9**.

I.C.7) L’espèce **9** est ensuite transformé en espèce **10** par réaction avec un hydrure d’aluminium encombré, $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Quelle autre méthode pourrait être utilisée pour transformer une liaison acétylénique

(C≡C) en liaison éthylnique ? Pourquoi cette méthode ne conduirait-elle pas exclusivement à l'espèce chimique **10** souhaitée ?

I.C.8) Proposer un enchaînement réactionnel (sans spécifier les mécanismes) permettant d'obtenir **11** à partir de **10**.

I.C.9) Le traitement de l'espèce **11** par un mélange de tétrahydrofurane *THF* et d'acide chlorhydrique permet d'aboutir au phaséate de méthyle. Ce composé a pour formule brute $C_{16}H_{22}O_5$, son spectre infrarouge traduit la présence d'un unique groupe hydroxyle $-OH$, d'un ester conjugué et d'une cétone non conjuguée. Son spectre de RMN 1H montre qu'il n'a que trois protons éthylniques ; par ailleurs ce spectre présente quatre singulets correspondant à des groupes méthyle.

a) Expliciter le mécanisme de déprotection du cétal conduisant à une cétone, en notant la molécule de façon simplifiée.

b) Déterminer la structure du phaséate de méthyle.

I.D – Chiralité axiale et synthèse asymétrique

La chiralité axiale est une chiralité particulière liée à la répartition asymétrique de deux paires de substituants autour d'un « axe de chiralité ». Cette partie est consacrée à l'étude d'un exemple de ce type de chiralité.

I.D.1) La *N*-méthylpseudoéphédrine réagit avec le potassium métallique pour former un alcoolate de potassium.

a) La structure de la *l*-*N*-méthylpseudoéphédrine est donnée figure 3. Préciser les descripteurs stéréochimiques (configurations) des atomes asymétriques de cette molécule, en justifiant brièvement la méthode utilisée.

b) Le potassium K a pour numéro atomique $Z = 19$. En déduire la configuration électronique de l'atome de potassium dans son état fondamental. À quelle famille d'éléments le potassium appartient-il ? Citer un autre élément de cette famille.

c) Écrire l'équation de la réaction entre la *l*-*N*-méthylpseudoéphédrine et le potassium et justifier la nature de la réaction. On notera **B** le produit organique de cette réaction.

I.D.2) L'espèce chimique **12** réagit avec 2,5 équivalents de **B** dans le tétrahydrofurane *THF* pour conduire très majoritairement, après traitement du mélange réactionnel, à l'alcène **13** (cf figure 4).

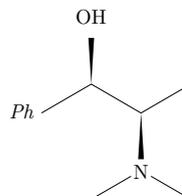


Figure 3

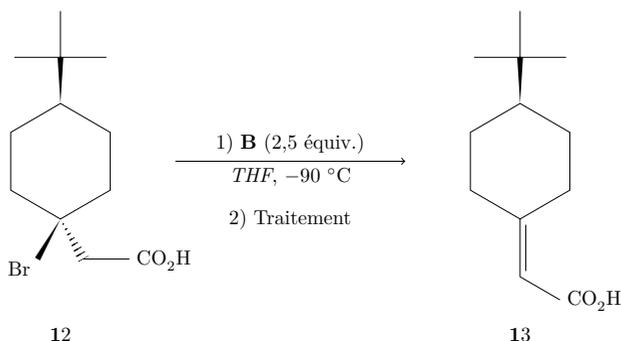


Figure 4

a) Quel est le type de réaction mis en œuvre ici ? Justifier brièvement sa régiosélectivité.

b) Quel est le rôle de **B** ? Pourquoi convient-il d'en utiliser au moins deux équivalents plutôt qu'un seul ? Quel traitement permet d'obtenir finalement la molécule **13** ?

c) La molécule **12** est-elle chirale ? Si tel est le cas dessiner son énantiomère. Mêmes questions pour la molécule **13**.

d) Représenter la conformation la plus stable de la molécule **12**.

e) Qu'aurait-on obtenu comme produit de réaction en remplaçant **B** par de l'éthanolate de potassium ?

I.E – Dédoublément par cristallisation directe : utilisation des diagrammes binaires

On envisage la séparation de deux énantiomères (« dédoublément ») E_d et E_ℓ d'un même couple, à partir d'un mélange liquide de ces deux énantiomères. On note x_d la fraction molaire en énantiomère E_d dans ce mélange, T^* la température de fusion (commune) des deux énantiomères, T_R la température de fusion du mélange racémique et $\Delta_{\text{fus}}H^0$ l'enthalpie de fusion (commune) des deux énantiomères, supposée indépendante de la température. On cherche à savoir s'il est possible d'obtenir un solide constitué d'un énantiomère seul, en présence d'un mélange liquide des deux énantiomères E_d et E_ℓ .

Les dédoublements étudiés concernent les acides *ortho*-chloromandélique, *ortho*-fluoromandélique et *para*-chloromandélique dont les structures sont données figure 5 et les températures de fusion en fin d'énoncé.

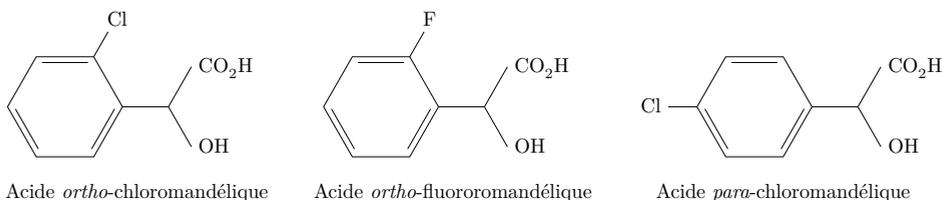


Figure 5

Pour un mélange binaire de deux énantiomères E_ℓ et E_d , non miscibles à l'état solide, il existe deux principaux types de diagrammes solide-liquide à pression constante.

- Diagramme type conglomérat : présence d'un eutectique à l'abscisse $x_d = 0,50$ et à la température T_R .
- Diagramme type racémique vrai : existence d'un composé défini noté, E_{dl} , à l'abscisse $x_d = 0,50$, de température de fusion T_R et de deux eutectiques, à même température T_E et d'abscisses $x_d = a$ et $x_d = 1 - a$, où a dépend du composé étudié, avec $0 < a < 0,50$.

I.E.1) Représenter l'allure de ces deux types de diagrammes binaires solide-liquide et identifier les phases présentes dans les différentes zones, en précisant leur composition.

I.E.2) Cas du conglomérat

a) Lorsque le solide E_d pur est en équilibre avec un mélange liquide de E_d et E_ℓ de fraction molaire $0,50 \leq x_d \leq 1$, supposé idéal, établir l'équation de la courbe du liquidus en déterminant la relation donnant x_d en fonction de T , R (constante des gaz parfaits), T^* et $\Delta_{\text{fus}}H^0$. En déduire l'expression de T_R en fonction de T^* , R et $\Delta_{\text{fus}}H^0$.

b) Parmi les trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, un seul possède un diagramme binaire du type conglomérat : identifier lequel en justifiant brièvement.

c) On dispose d'un mélange liquide contenant une quantité de matière $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_\ell = 0,15$ mol d'énantiomère E_ℓ de l'acide identifié à la question précédente. Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_ℓ . Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

I.E.3) Cas du racémique vrai

a) Pour un des trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, on trouve $T_E = 383$ K et $a = 0,19$. Identifier cet acide, en justifiant votre choix.

Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_ℓ à partir d'un mélange contenant $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_\ell = 0,15$ mol d'énantiomère E_ℓ de cet acide. Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

b) Pour le dernier des trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, on trouve $T_E = 360$ K et $a = 0,05$.

Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_ℓ à partir d'un mélange contenant $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_\ell = 0,15$ mol d'énantiomère E_ℓ de cet acide. Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

I.E.4) Conclure sur la possibilité d'isoler un énantiomère pur par cette méthode et sur le rendement de cette opération, en fonction du type de diagramme binaire formé par le couple d'énantiomères considéré.

II Étude de deux diastéréoisomères : acides maléique et fumarique

Les acides maléique (noté $MalH_2$) et fumarique ($FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



Figure 6

Préparé par hydrolyse de l'anhydride maléique (lui même obtenu par oxydation du benzène ou du butane), l'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylo-maléiques intervenant dans la formulation de certains détergents. Son isomérisation en milieu acide conduit à l'acide fumarique, produit naturellement présent dans les fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E 297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.

Cette partie est consacrée à l'étude de quelques propriétés de ces deux acides carboxyliques.

Les données numériques utiles sont regroupées à la fin du sujet.

II.A – Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères

II.A.1) Donner les noms des acides maléique et fumarique en nomenclature officielle.

II.A.2) Titrage de l'acide maléique seul

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration molaire C_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'acide maléique est représentée figure 7.

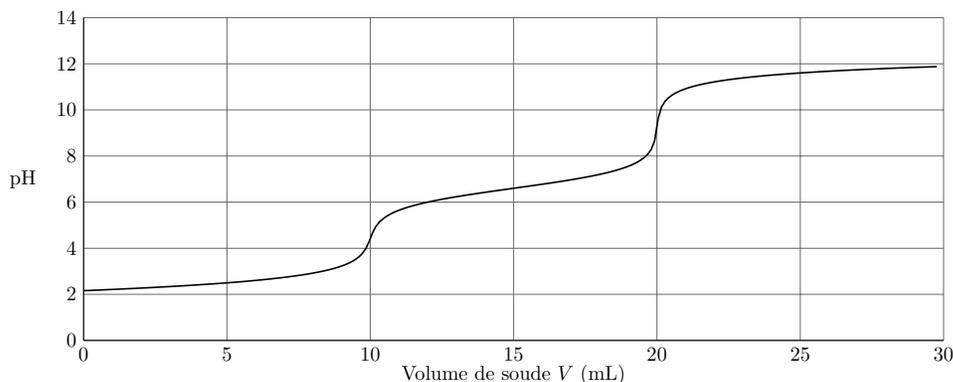


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

- Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire C_0 .
- Évaluer très simplement $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$ à l'aide de cette courbe.
- On donne $pK_{A1}(MalH_2/MalH^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$? Justifier.

II.A.3) Titrage de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée figure 8.

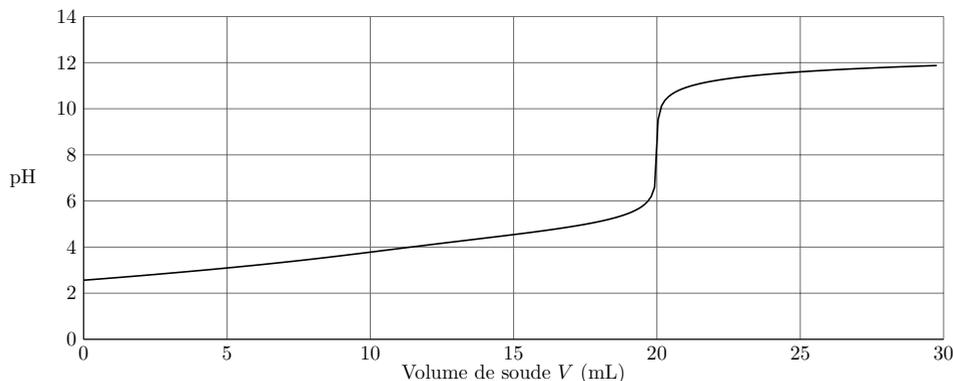


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

Interpréter cette courbe de titrage.

Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont $pK_{A1}(FumH_2/FumH^-) = 3,0$ et $pK_{A2}(FumH^-/Fum^{2-}) = 4,5$.

II.A.4) Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée figure 9. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 = 50,0$ mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100$ mol·L⁻¹.

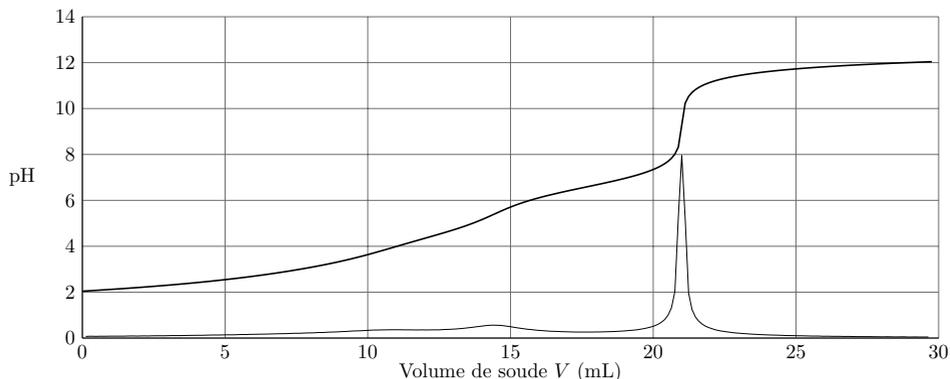


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

- Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F , en justifiant la méthode mise en œuvre.
- Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ? Justifier.

II.B – Solubilité des deux diastéréoisomères

L'objectif de cette partie est de purifier un échantillon d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau.

II.B.1) Rappeler très brièvement la mise en œuvre classique de la recristallisation d'un solide dans un solvant.

Les solubilités massiques dans l'eau de l'acide maléique, de l'acide fumarique et de l'acide benzoïque sont fournies dans les données à la fin de l'énoncé. Ces solubilités seront considérées comme indépendantes de la présence éventuelles d'autres espèces dissoutes.

II.B.2) La dissolution de ces acides dans l'eau est-elle exothermique ou endothermique? Justifier brièvement.

II.B.3) Quels paramètres sont à considérer pour rendre compte de la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau? Quels sont ceux qui diffèrent entre l'acide maléique et l'acide fumarique? Permettent-ils de prévoir quel est l'acide le plus soluble?

II.B.4) On envisage la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant 10,0 g d'acide fumarique et 1,0 g d'acide maléique.

a) Calculer V_{\min} , le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C.

b) Avec ce volume V_{\min} d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C. Cet acide obtenu est-il pur?

c) Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal nécessaire V_{\min} ?

II.B.5) On envisage à présent la recristallisation dans l'eau d'un échantillon, contenant de l'acide benzoïque et 10,0 g d'acide fumarique.

À quelle condition sur la masse m d'acide benzoïque présente dans l'échantillon la recristallisation dans le même volume V_{\min} d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C?

II.C – Propriétés complexantes de l'acide maléique et de ses dérivés

II.C.1) Les ions maléate Mal^{2-} forment le complexe $CuMal$ avec les ions Cu^{2+} . En revanche, le complexe analogue $CuFum$ n'existe pas avec les ions fumarate Fum^{2-} . Proposer une justification.

II.C.2) Les ions Cu^+ forment des complexes à un ligand avec $MalH_2$, $MalH^-$ et Mal^{2-} avec des constantes de formation du même ordre de grandeur. Que peut-on en déduire en ce qui concerne le site de complexation du ligand avec Cu^+ ?

La corrosion bactérienne se produit quand des produits organiques libérés par des microorganismes peuvent stabiliser des états oxydés de métaux. C'est le cas avec l'acide maléique qui complexe les ions Cu^+ . La corrosion

du cuivre, en présence d'une solution aqueuse contenant de l'acide maléique, peut être étudiée à l'aide de microélectrodes.

II.C.3) Première phase : dépôt de cuivre sur une microélectrode

Une microélectrode de platine est plongée dans une solution acidifiée de sulfate de cuivre (II), de concentration molaire $C = 0,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Son potentiel est imposé à la valeur $E = 0,15 \text{ V}$ (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) pendant une durée $\Delta t = 30,0 \text{ s}$. Pendant cet intervalle de temps, un courant d'intensité constante $i = 0,84 \text{ mA}$ est mesuré.

- Écrire la réaction électrochimique mise en jeu à la surface de la microélectrode. Calculer la quantité de cuivre déposée au cours de cette expérience (en admettant un rendement maximal pour cette transformation).
- La surface de la microélectrode est $S = 1,25 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. En déduire l'épaisseur e de la couche de cuivre ainsi déposée.
- Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées. Dessiner la maille conventionnelle et calculer le rayon R de l'atome de cuivre dans cette structure en utilisant le modèle des sphères dures.
- On admet que le cuivre se dépose en formant des couches au sein desquelles chaque atome est entouré par six autres atomes formant un hexagone régulier. Calculer la distance d entre deux couches parallèles consécutives.
- La microélectrode ainsi recouverte se comporte-elle comme une simple surface de cuivre ou comme du cuivre massif ?

II.C.4) Seconde phase : anodisation du cuivre

On impose à la microélectrode recouverte de cuivre un potentiel de valeur $E' = -0,03 \text{ V}$ (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) et on la place dans une solution aqueuse contenant de l'acide maléique de concentration molaire $C' = 0,255 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH de la solution est amené à 5,0 par ajout de soude, sans variation de volume, puis maintenu à cette valeur. Lorsque l'équilibre électrochimique est établi au voisinage de la microélectrode, la concentration en complexe contenant du cuivre (I) est mesurée grâce au « courant limite d'oxydation » sur une autre électrode (en platine). La valeur obtenue est égale à $4,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Déduire des conditions expérimentales la formule du complexe formé contenant du cuivre (I).
- On suppose que la concentration en ions Cu^+ est imposée par le potentiel de NERNST ($-0,03 \text{ V}$) de la microélectrode de cuivre. En déduire la constante de formation (β) du complexe du cuivre (I) étudié, en justifiant brièvement le calcul.
- On trouve dans la littérature la valeur $\beta = 10^{4,3}$ pour ce complexe. Proposer une justification de l'écart entre la valeur tabulée et la valeur obtenue expérimentalement.

Données numériques

Masses molaires atomiques, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Cu : 63,5 ; H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

Masse volumique du cuivre métallique : $\rho = 8,92 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de FARADAY : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentils standard, à 298 K : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$

On prendra $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 298 K.

Gammes de nombres d'onde (exprimés en cm^{-1}) caractéristiques de vibration de quelques liaisons en spectroscopie infrarouge.

O—H	3300 — 3500	C=O (cétone non conjuguée)	1700 — 1730
C=O (cétone conjuguée)	1670 — 1700	C=O (ester conjugué)	1700 — 1730

Températures de fusion d'un énantiomère (T^*) et du mélange racémique (T_R) pour quelques acides.

Acide	T^* (K)	T_R (K)
<i>ortho</i> -chloromandélique	393	359
<i>ortho</i> -fluoromandélique	363	390
<i>para</i> -chloromandélique	394	394

Solubilités, exprimées en grammes d'espèce chimique par litre d'eau pure.

	Acide maléique	Acide fumarique	Acide benzoïque
25 °C	790	7,0	2,4
100 °C	4000	100	75

• • • FIN • • •