

1^{ère} partie : Autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

A1 Atomistique

- A1.1** Préciser la composition du noyau de l'atome de calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.
- A1.2** Écrire la configuration électronique du calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ dans son état fondamental. Énoncer les règles utilisées. En déduire le nombre d'électrons de valence du calcium et sa position (colonne et période) dans la classification périodique.

A2 Supprimé**A3 Cristallochimie**

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_a , de paramètre de maille a .

- A3.1** Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur côte, exprimée en fraction du paramètre de maille a , sur un axe perpendiculaire à cette face.
- A3.2** Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_a . Écrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium $R(\text{Ca})$.
- A3.3** Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_a . Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.
- A3.4** Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? La réponse à cette question nécessite une argumentation qui s'appuie sur le calcul de grandeurs pertinentes réalisé à l'aide des données numériques regroupées en fin de sujet.

A4 Supprimé**A5 Solubilité du carbonate de calcium (cf. document 2)**

- A5.1** Les longueurs des liaisons CO de l'anion carbonate sont identiques. Interpréter ce résultat et prévoir la géométrie autour de l'atome central.
- A5.2** Écrire 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.
- A5.3** Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.
- A5.4** 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.

A5.5 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.

Données numériques

Rayon métallique en pm : $R(\text{Mg}) \approx 150$; $R(\text{Ca}) \approx 200$
Paramètre de maille : $a = 560$ pm pour la structure $\text{Ca}\square$
Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24 ; Ca : 40
Nombre d'Avogadro : $N_a \approx 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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 :

$$K_{a1} = 10^{-6,4} \text{ et } K_{a2} = 10^{-10,3}$$

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Document 2 - Le carbonate de calcium

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 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 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.

Extraits de l'article Wikipédia *Carbonate de calcium* (décembre 2014)

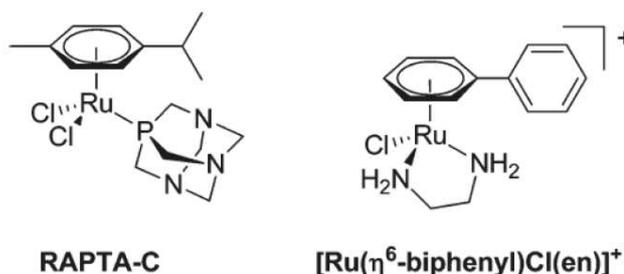
<http://fr.wikipedia.org/wiki/Carbonate%20de%20calcium?oldid=109635585>

2^{ème} partie : Cinétique

IV. Étude de réactions de substitution de ligands dans des complexes de ruthénium

Depuis la découverte en 1965 de l'activité anti-tumorale du complexe *cis*-platine $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ de nombreux complexes métalliques ont été testés, avec pour objectif de trouver ceux ayant une bonne activité thérapeutique, induisant peu de résistance, produisant moins d'effets secondaires et offrant un spectre d'action plus large. Ces complexes doivent être également suffisamment stables et solubles dans le sang.

Parmi les complexes testés, les complexes de ruthénium paraissent très prometteurs comme par exemple les deux complexes présentés ci-dessous :



Dans l'organisme on observe des réactions de substitution de ligands. L'objet de cette partie est d'étudier la cinétique de la réaction de substitution ci-dessous afin d'en déterminer le mécanisme. L'évolution de la concentration de **I** est suivie au cours du temps par RMN du fluor.

2.9- Pour les 5/2 : On obtient expérimentalement une entropie d'activation de $37,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. En assimilant en première approximation l'entropie standard de l'étape cinétiquement déterminante à cette entropie d'activation, ce résultat numérique confirme-t-il *a priori* la nature du mécanisme de substitution ?

3^{ème} partie : Complexes

Titration d'ions métalliques par l'EDTA

Les données numériques (à 25°C) sont fournies au fur et à mesure des besoins.

L'EDTA, acide « éthylène diamine tétraacétique » a pour formule $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. On le notera H_4Y .

C'est un tétraacide pour lequel $\text{pK}_{a1} = 2$, $\text{pK}_{a2} = 2,7$, $\text{pK}_{a3} = 6,2$ et $\text{pK}_{a4} = 10,3$.

Sa forme la plus basique, Y^{4-} est un ligand hexadentate, formant avec les ions de nombreux éléments métalliques des complexes très stables. On se propose d'étudier différents titrages d'ions métalliques par complexation en recherchant notamment des conditions expérimentales satisfaisantes pour la réalisation de ces titrages. La solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique, (l'espèce titrante est donc H_2Y^{2-}).

On donne pour le complexe $[\text{NiY}]^{2-}$: $\lg \beta = 18,6$ où β est la constante de stabilité du complexe et \lg le logarithme en base 10. On réalise les mélanges suivants à partir d'une solution d'EDTA disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de nickel à titrer et d'eau permutée :

N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(Volume de Ni^{2+})/mL	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(Volume de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)/mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(Volume d'eau)/mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

On mesure ensuite l'absorbance A , de chacune de ces solutions ; la cuve employée a pour longueur $\ell = 1 \text{ cm}$ et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570 \text{ nm}$.

Lors de la manipulation, on constate que :

- tous les mélanges sont acides ; le premier mélange étant nettement moins acide que les suivants ;
- un précipité peut se former pour les mélanges 9 à 11 ;
- la première solution est verte et les dernières sont bleues.

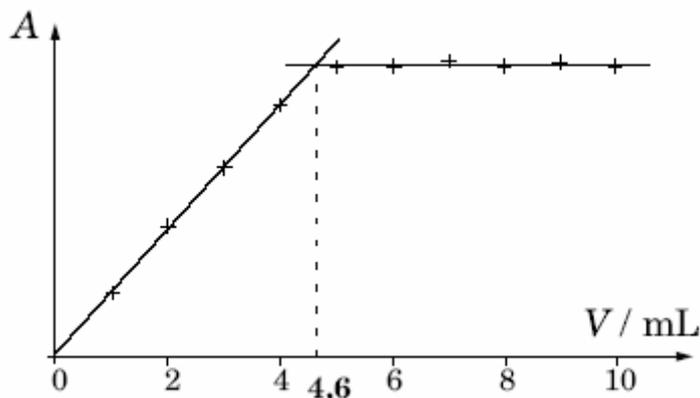
Dans le schéma ci-contre, on a tracé l'allure de la courbe A en fonction de V , où V est le volume de solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pour une des manipulations réalisées.

I.A.1) Expliquer le caractère hexadentate du ligand Y^{4-} et proposer un schéma pour le complexe.

I.A.2) À la longueur d'onde de travail, seuls Ni^{2+} et $[\text{NiY}]^{2-}$ sont susceptibles d'absorber le rayonnement ; quelle est l'espèce qui absorbe à la longueur d'onde de travail $\lambda = 570 \text{ nm}$? On désigne par ϵ le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de cette espèce.

I.A.3) Écrire l'équation de la réaction entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} . Semble-t-elle quantitative compte tenu de l'allure de la courbe tracée au I.A.1 ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

I.A.4) Soit V_e la valeur de V pour laquelle le mélange $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ est équimolaire, déterminer les expressions de l'absorbance A , pour $V < V_e$ et pour $V > V_e$: on exprimera A notamment en fonction de V , V_e , ϵ , C (concentration de la solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) et de ℓ .



I.A.5) En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.

I.A.6) Déterminer la valeur et l'unité de ϵ sachant que pour $V = 8 \text{ mL}$, l'absorbance A vaut 0,21.

I.A.7) Expliquer l'acidité du premier mélange.

I.A.8) On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges N° 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ?

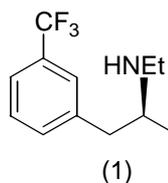
Quel est le précipité susceptible d'apparaître dans les derniers mélanges ?

On justifiera la réponse.

4^{ème} partie : Chimie organique

Synthèse de la (S)-fenfluramine

La fenfluramine est une molécule active utilisée lors de traitement contre l'obésité car elle empêche la digestion des sucres. Mais seul le stéréoisomère (1) possède ces propriétés. Nous allons étudier une possibilité de synthèse de cette molécule.



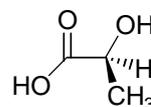
Et = C_2H_5

1. Étude de la molécule de fenfluramine :

1. L'atome d'azote peut-il être un centre stéréogène ? Cette molécule est-elle chirale ? Préciser la configuration du ou des centres chiraux.
2. La (S)-fenfluramine est dextrogyre, expliquer brièvement ce que cela signifie. Existe-t-il une relation entre ce renseignement et le fait que le descripteur stéréochimique du centre d'asymétrie soit S ?

Si nous envisageons une synthèse non stéréosélective, nous obtenons un mélange racémique de (S)-fenfluramine et de (R)-fenfluramine.

Nous avons à notre disposition un stéréoisomère de l'acide lactique



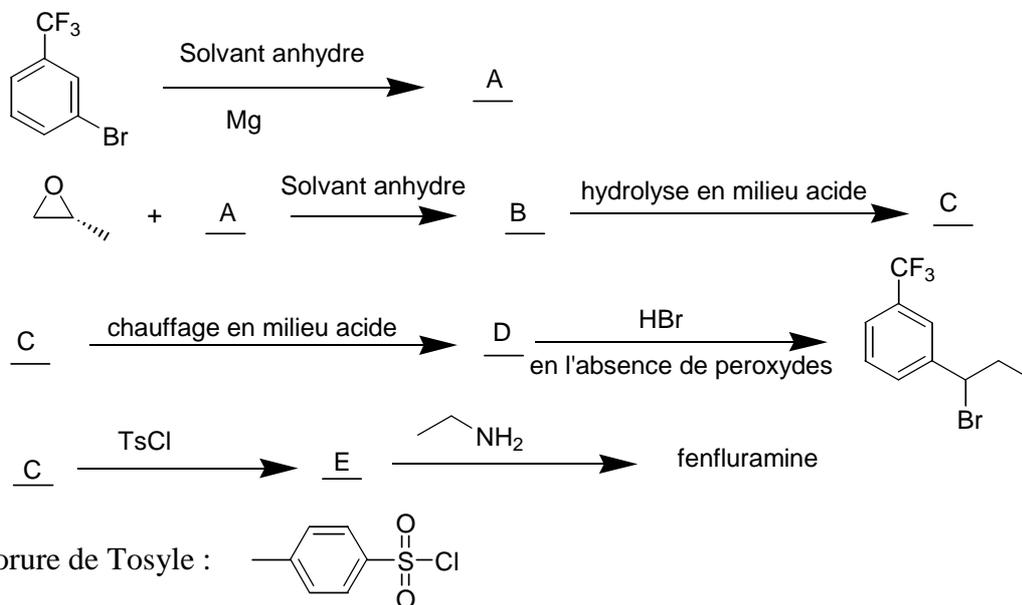
ainsi que des solutions concentrées d'acide chlorhydrique et de soude.

3. Donner la configuration du carbone asymétrique de la molécule d'acide lactique.

- Lorsque l'on fait réagir l'acide lactique sur la fenfluramine quelle réaction observe-t-on ? En déduire une méthode expérimentale pour séparer du mélange racémique la (S)-fenfluramine.
- Qui a réalisé la première séparation de deux énantiomères d'un mélange racémique ?

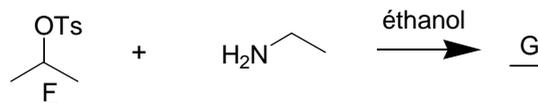
2. Synthèse de la fenfluramine :

On réalise la séquence de réactions suivantes :



- Justifier le type de solvant choisi pour la formation de A. Donner un exemple. Citer les précautions à prendre lors de cette synthèse.
- Pour 5/2** Rappeler le mécanisme de l'addition de H_2O sur l'exemple du propène, en milieu acide ; justifier soigneusement la régiosélectivité de la réaction.
- Le passage de C à D se fait par un chauffage à reflux. Faire un schéma légendé du montage expérimental utilisé. Quels sont les intérêts d'un chauffage à reflux ?
- La molécule d'époxypropane (qui réagit sur A) est-elle chirale ? Donner la configuration de son (ses) centre(s) de chiralité.
Pour 5/2 Proposer une méthode pour synthétiser l'époxypropane à partir du propène. Écrire l'équation-bilan de sa synthèse.
- Donner le mécanisme de l'action de A sur l'époxypropane. Justifier la régiosélectivité de cette réaction, préciser la stéréochimie du produit C. L'obtention de C à partir de B se fait par hydrolyse acide. Proposer des conditions expérimentales en les justifiant.
- Représenter les formules topologiques de B, C, D, E.

Pour étudier la dernière étape de la synthèse de la fenfluramine, on étudie la cinétique de la réaction suivante :



- Quelle propriété de l'éthylamine met-on en jeu lors de cette réaction ? Déterminer G. Pourquoi ne peut-on pas utiliser le propan-2-ol comme réactif ? Comment forme-t-on F à partir du propan-2-ol ; proposer des conditions expérimentales et écrire un mécanisme ?
- On constate expérimentalement que la vitesse de cette réaction possède un ordre 1 par rapport à l'éthylamine et un ordre 1 par rapport à F. Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- La fenfluramine obtenue se présente-t-elle sous la forme d'un mélange racémique ?