

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Concours d'admission session 2014

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage des calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique est autorisé, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante.

* * *

Ce livret comprend 10 pages numérotées de 1 à 10.

Les parties et sous-parties sont largement indépendantes. Il est conseillé de lire attentivement l'énoncé dans sa globalité et de choisir pertinemment les questions à traiter.

Chimie et couleurs

A Couleurs

A.1 Notion de couleur

A.1.1. Qu'est-ce que la lumière ? La réponse doit être succincte.

A.1.2. Donner l'ordre de grandeur des énergies de la lumière visible en eV et en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en détaillant votre raisonnement.

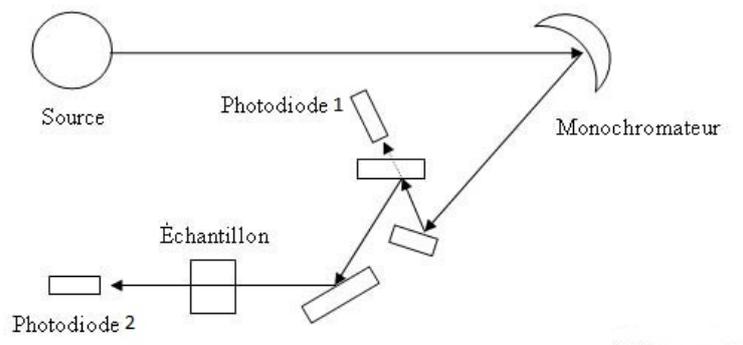
A.1.3. Rappeler ce que sont les phénomènes d'absorption et de réflexion lumineuse, en faisant un schéma pour chaque phénomène.

A.1.4. Expliquer alors pourquoi certains objets sont colorés.

A.2 Spectroscopie UV-Visible

A.2.1 Le spectrophotomètre

Les appareillages de spectroscopie UV-visible sont utilisés en transmission. L'image ci-dessous représente une vue schématique d'un spectrophotomètre mono-faisceau.



A.2.1. Il y a en réalité deux sources dans l'appareil : une au deutérium et une au tungstène. Quel est le rôle de chacune ?

A.2.2. Quel est la fonction du monochromateur ? De quel objet s'agit-il ? (utilisé actuellement)

A.2.3. Pourquoi y a-t-il une première photodiode 1 ? Quel est le rôle de la photodiode 2 ?

A.2.4. L'échantillon se trouve dans une cuve. Quels sont les différents types de cuve utilisés ? Donner les avantages et inconvénients de chaque type (en fonction du prix, de la fragilité mécanique, chimique et de la transparence).

A.2.2 Mesure de l'absorbance

A.2.5. Que mesurent précisément les photodiodes ?

A.2.6. Comment l'appareil indique-t-il l'absorbance de l'échantillon ?

A.2.7. A quelles autres grandeurs est liée l'absorbance, selon la loi de Beer-Lambert ?

A.2.8. Quelle est la limite de cette loi ? A quoi cela est-il dû ?

A.3 Fluorescence

Des molécules (quinine), des minéraux (fluorine) ou même des macromolécules (GFP, Green Fluorescent Protein) peuvent avoir la capacité de fluorescer. Nous allons considérer ce phénomène particulier lié à la capacité d'un composé à dissiper l'énergie acquise par absorption sous forme d'une conversion (que l'on considérera en première approximation comme une dissipation d'énergie) suivie d'une émission de photon.

A.3.1. Effectuer un bilan d'énergie pour le système en considérant les différentes énergies mises en jeu (dont celle du photon absorbé et celle du photon réémis).

A.3.2. Quel photon, de celui absorbé ou émis, a une longueur d'onde associée plus élevée ?

A.3.3. Souvent, le photon absorbé a une énergie correspondant au domaine Ultra-Violet (UV). Dans quel domaine doit-on trouver le photon émis ?

A.3.4. Sous quelle forme retrouve-t-on l'énergie dissipée lors de la conversion ?

B Un cristal fluorescent : la fluorine

B.1 Structure cristalline

La fluorine, ou fluorite, est un cristal associant des ions Ca^{2+} et F^- . Les cations forment un réseau cubique à faces centrées et les anions occupent tous les sites tétraédriques.

B.1.1. Quelle est la formule globale du cristal ? Justifier.

B.1.2. Représenter la maille élémentaire de la fluorine. Déterminer le nombre de motifs par maille.

B.1.3. Quelle est la coordinence du calcium et du fluor dans ce cristal ?

B.1.4. A l'aide des données en annexe, déterminer la compacité de ce réseau cristallin.

B.1.5. Calculer également la masse volumique de ce cristal.

B.2 Propriétés de fluorescence de la fluorine

Les fluorines ne réagissent pas toutes de la même manière à une irradiation UV. Certaines fluorescent dans le violet, d'autres dans le jaune, là où d'autres encore ne fluorescent pas du tout. Ce phénomène est dû aux impuretés contenues dans le cristal.

B.2.1. De quelle nature peuvent être les impuretés dans un cristal ?

B.2.2. En quoi des impuretés peuvent-elles permettre au minéral de fluorescer ?

B.2.3. Pourquoi les couleurs changent-elles également en fonction des impuretés ?

B.3 Solubilité de la fluorine

Une solution aqueuse saturée en fluorine présente une concentration en ions fluorure de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

B.3.1. Quel est son produit de solubilité à 25°C ?

B.3.2. Quelle masse est dissoute dans 250mL d'eau à cette température ?

B.3.3. Quelle est la solubilité de la fluorine dans une solution de fluorure de sodium à $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$?

C Titrages par colorimétrie

Les propriétés colorées de certains composés sont utilisées pour des dosages particuliers faisant intervenir des réactions chimiques. Les changements de couleur, faciles à mettre en évidence, indiquent l'équivalence pour la réaction lorsque les composés sont correctement choisis. On parle alors d'indicateurs colorés de fin de réaction.

C.1 Généralités

C.1.1. Qu'est-ce qu'un titrage ?

C.1.2. Qu'appelle-t-on un titrage par colorimétrie ?

C.1.3. Que doit faire un indicateur coloré lors d'un titrage donné ?

C.2 Réactions acido-basiques

C.2.1. Quelle propriété doit avoir un indicateur coloré lors d'un titrage acido-basique ?

C.2.2. Illustrer en notant IndH l'indicateur.

On considère le titrage d'une solution d'acide acétique par une solution d'hydroxyde de sodium.

C.2.3. Donner le bilan de cette réaction.

On considère la réaction de 20mL de vinaigre dilué précédemment 20 fois avec de l'hydroxyde de sodium $0,100\text{mol.L}^{-1}$. On détermine un volume à l'équivalence de 10,0mL.

C.2.4. Quelle est la concentration en acide acétique dans le vinaigre ?

C.2.5. En déduire l'indice d'acide de ce vinaigre, sachant qu'il s'agit de la masse d'acide contenue dans 100g de vinaigre (on considère la densité du vinaigre égale à celle de l'eau pure).

C.2.6. Quel est le pH à l'équivalence ?

C.2.7. Quel est le pH à la demi et à la double équivalence ?

C.2.8. Tracer l'allure de la courbe de dosage pH(V) à l'aide de ces points.

C.2.9. Parmi la liste des indicateurs colorés fournie en annexe, proposer un ou plusieurs indicateurs adaptés à ce titrage.

C.2.10. Placer la zone de virage sur la courbe de titrage pH(V) et indiquer alors quel(s) changement(s) de couleur apparaissent et à quel moment ?

C.2.11. Représenter la courbe donnant l'évolution de la conductivité en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé (pour une solution de grand volume). Commenter ce graphique.

C.3 Réactions de complexation

C.3.1. Quelle propriété doit avoir un indicateur coloré lors d'un titrage complexométrique ?

C.3.2. Illustrer en notant Ind l'indicateur et en considérant le titrage du zinc par l'EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)

On dissout un morceau d'environ 300mg de zinc dans 10mL d'acide chlorhydrique concentré. On étend cette solution à 250,0mL à l'aide d'une fiole jaugée. On dose 10mL de cette solution par de l'EDTA à $1,00.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ en présence de noir d'éryochrome T (NET).

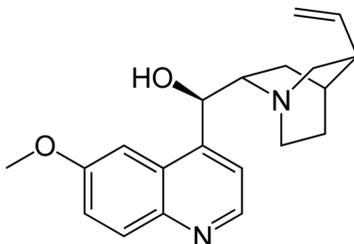
C.3.3. Donner le bilan de la réaction de titrage.

Le volume à l'équivalence est de 20,0mL.

C.3.4. En déduire la masse de zinc dans l'échantillon. Conclure.

D Synthèse organique d'un composé fluorescent : la quinine

D.1 La quinine

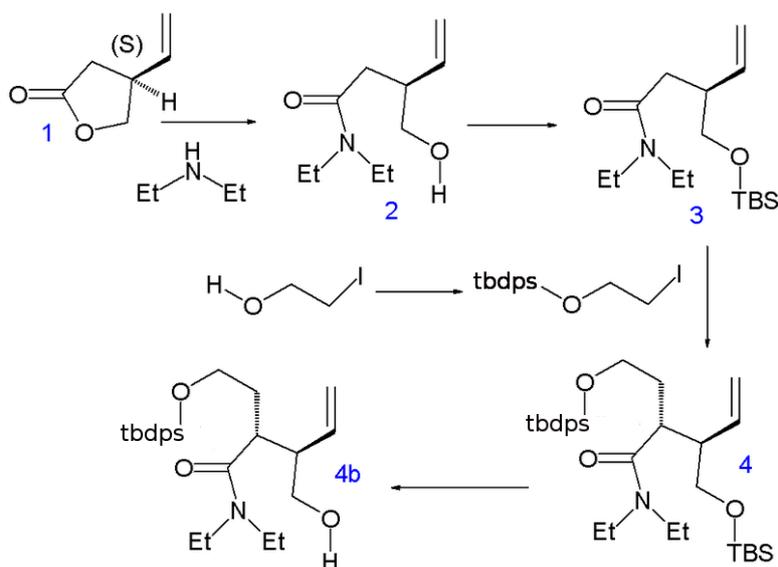


D.1.1. Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.

D.1.2. Identifier et nommer les fonctions chimiques remarquables de la quinine.

D.2 Premières étapes

On considère les premières étapes de la synthèse proposée par Stork et collaborateurs :



D.2.1. De quelle famille de composés est le produit 1 ?

D.2.2. Quel est le nom de la première étape ?

D.2.3. Donner son mécanisme.

D.2.4. Dessiner la structure chimique des groupements TBS (*t*-butyldiméthylsilyle) et tbdps (*t*-butyldiphénylsilyle). Préciser leur rôle ?

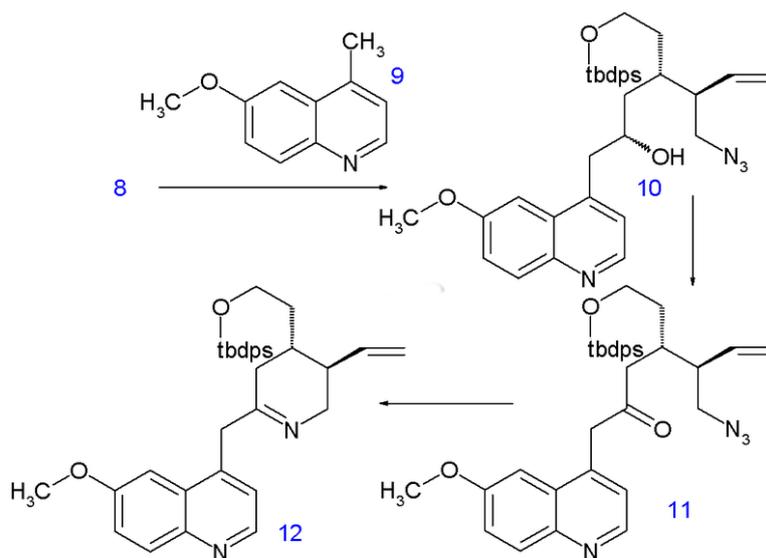
D.2.5. Quelle réaction a permis de faire la modification $2 \rightarrow 3$? Donner le nom du mécanisme ainsi que son bilan équilibré.

D.2.6. Dans quelles conditions est effectuée la transformation $3 \rightarrow 4$?

D.2.7. Donner le mécanisme de cette réaction.

D.3 Étapes intermédiaires

Quelques étapes plus tard, Stork propose la fermeture du premier cycle azoté :



D.3.1. A l'aide du bilan de la réaction $8 \rightarrow 10$, retrouver la structure du composé 8 (la réaction est similaire à $3 \rightarrow 4$).

D.3.2. Quelle(s) différence(s) peut-on attendre en spectroscopie infrarouge entre les composés 8 et 10 ?

D.3.3. En quoi consiste la transformation $10 \rightarrow 11$?

D.3.4. Proposer un réactif pour cette transformation.

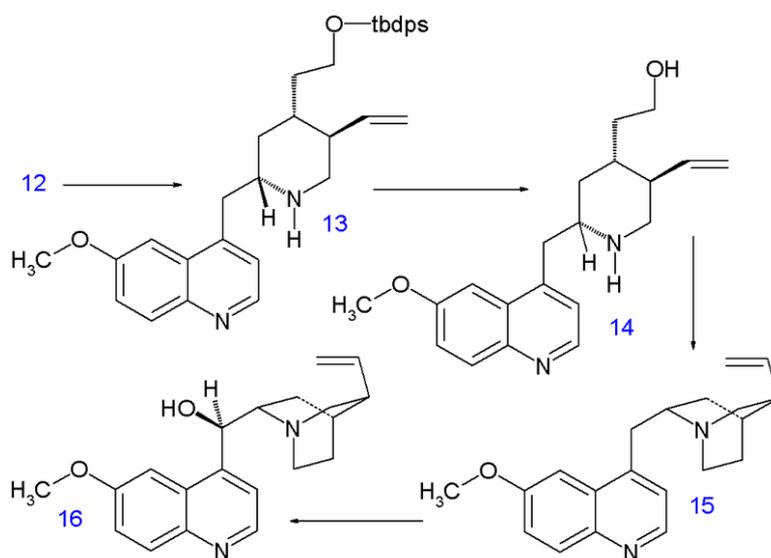
D.3.5. Comment se nomme la fonction $-N_3$?

D.3.6. De quel type est cette réaction de fermeture de cycle ?

D.3.7. Donner un bilan équilibré de cette réaction en précisant l'avantage d'utiliser $-N_3$ plutôt que $-NH_2$.

La fin de la synthèse consiste à créer le second cycle :

D.3.8. En quoi consiste la transformation $12 \rightarrow 13$?



D.3.9. Proposer un réactif pour effectuer cette transformation.

D.3.10. Qu'est-ce que la réaction **13** \rightarrow **14** ?

D.3.11. De quel type est l'étape **14** \rightarrow **15** ?

D.3.12. Proposer des conditions opératoires pour réaliser cette étape (ce peut être une réaction de type Mitsunobu).

D.3.13. Comment peut-on passer de **15** à **16** ?

D.3.14. Qu'est-ce qui permet d'obtenir le bon isomère ?

Annexe

Données physico-chimiques

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Charge de l'électron : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données cristallographiques : pour la fluorine, le paramètre de maille vaut : $a=5,463 \text{ \AA}$

Les rayons atomiques des ions sont : $r(\text{Ca}^{2+})=1,12 \text{ \AA}$, et $r(\text{F}^-)=1,31 \text{ \AA}$

Liste d'indicateurs colorés et pKa

Nom de l'indicateur	zone de virage (pH)	changement de couleur
Vert de malachite	0,1 - 2,0	jaune - vert
Jaune d'alizarine R	1,9 - 3,3	rouge - jaune
Bleu de bromophénol	3,0 - 4,6	jaune - bleu
Hélianthine	3,1 - 4,4	rouge - jaune
Rouge d'alizarine S	3,7 - 5,2	jaune - violet
Vert de bromocrésol	3,8 - 5,4	jaune - bleu
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2	rouge - jaune
Bleu de résorcine	4,4 - 6,2	rouge - bleu
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	jaune - bleu
Rouge de crésol	7,2 - 8,8	jaune - rouge
Phénolphtaléine	8,2 - 10,0	incolore - rose
Rouge d'alizarine S	10,0 - 12,0	violet - jaune
Jaune d'alizarine R	10,1 - 12,1	jaune - violet
Vert de malachite	11,5 - 13,2	vert - incolore
Carmin d'indigo	11,6 - 14,0	bleu - jaune

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption Infra-Rouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C-H	alcane	2850-2960	forte
C-H	alcène	3010-3100	moyenne
C-H	alcyne	3300	forte
C-C	alcane	600-1500	faible
C=C	alcène	1620-1680	forte à très faible
C≡C	alcyne	2100-2260	variable
C≡N	nitrile	2200-2300	variable
C-O	alcools, acides carboxyliques esters, éthers,	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques	1700-1725	forte
C=O	esters	1735-1750	variable
O-H	alcools libres	3590-3650	variable, fine
O-H	alcools liés	3200-3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques liés	2500-3000	variable, large

* *
*