

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE -- SESSION 2006
SÉRIE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE
SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS
Épreuve : PHYSIQUE - CHIMIE

CHIMIE

Durée 3 h

Coefficient 4

Calculatrice autorisée

DOSAGE POTENTIOMÉTRIQUE DU FER DANS UN MÉDICAMENT

Données (à 25 °C)

• **Potentiels standard d'oxydo-réduction**

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$$

• Masse molaire du fer : $M = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

• $\frac{RT \ln(x)}{F} = 0,06 \lg(x)$, en V

• Le pK_a du couple $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (acide ascorbique) / $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$ (ion ascorbate) est de 4,1

Le Tardyféron® est un médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence en fer. Le principe actif est le sulfate de fer II. L'étiquette indique qu'un comprimé de Tardyféron® contient 80 mg d'élément fer.

1. On souhaite déterminer la concentration en ions fer II dans un comprimé de Tardyféron®. On dissout un comprimé dans un minimum d'eau et on dose la solution obtenue par une solution de sulfate de cérium IV.

1.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

1.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des concentrations des espèces en solution.

1.3. Donner l'expression littérale des potentiels des deux couples mis en jeu lors du dosage.

1.4. Calculer K et expliquer pourquoi le dosage est possible.

2. La solution de sulfate de cérium IV a une concentration C_{Ce} égale à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume à l'équivalence, V_E , est égal à 14,3 mL.

2.1. Calculer la quantité de matière en ions fer II dans le comprimé, en expliquant le raisonnement suivi.

2.2. En déduire la masse en élément fer d'un comprimé et la comparer avec l'indication de l'étiquette.

3. Le comprimé de Tardyféron contient aussi de l'acide ascorbique, dont la formule brute est $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

3.1. Écrire la réaction de dissociation de l'acide ascorbique dans l'eau.

3.2. Calculer le pH d'une solution d'acide ascorbique de concentration molaire $C = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; justifier les approximations effectuées.

LES TROIS DEGRÉS D'OXYDATION DU FER

Les questions 1., 2. et 3. sont indépendantes.

Données (à 25°C)

• Conductivités molaires ioniques (λ°) à dilution infinie, en $S.m^2.mol^{-1}$
 $\lambda^\circ(\frac{1}{2} Fe^{2+}) = 5,4 \times 10^{-3}$ ou $\lambda^\circ(Fe^{2+}) = 10,8 \times 10^{-3}$ $\lambda^\circ(Cl^-) = 7,6 \times 10^{-3}$

• Masse molaire, en $g.mol^{-1}$

Fe	Cl	O	H
55,8	35,5	16,0	1,0

1. L'atome de fer a pour numéro atomique $Z = 26$.

1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de fer.

1.2. Indiquer les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

1.3. Préciser le nom de la famille à laquelle appartient le fer.

2. On dissout une masse m de chlorure de fer II ($FeCl_2, 4 H_2O$) dans 1,00 L d'eau. On note C la concentration molaire de la solution **S** obtenue.

La conductivité de la solution **S**, à 25°C, est égale à $0,13 S.m^{-1}$.

2.1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure de fer II.

2.2. Exprimer les concentrations en ions fer II et en ions chlorure dans la solution **S** en fonction de la concentration C .

2.3. Donner la relation permettant de calculer la conductivité γ de cette solution en fonction de C et des conductivités molaires ioniques à dilution infinie des espèces présentes en solution. Préciser les unités des différentes grandeurs.

2.4. Calculer C .

2.5. En déduire la masse m de chlorure de fer II dissoute.

3. On considère la réaction : $2 Fe^{3+}(aq) + 2 I^- (aq) \rightarrow 2 Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$

On mesure V_0 , vitesse initiale de formation du diiode à partir de deux solutions différentes (**A** et **B**) contenant des ions Fe^{3+} à la concentration initiale $C_0(Fe)$ et des ions I^- à la concentration initiale $C_0(I)$. La température est la même dans les deux expériences.

Solutions	$C_0(Fe) / mol.L^{-1}$	$C_0(I) / mol.L^{-1}$	$V_0 / mol.L^{-1}.h^{-1}$
A	$1,6 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-4}$
B	$1,6 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$

La loi de vitesse de la réaction est la suivante: $v = k.[Fe^{3+}].[I^-]^\alpha$.

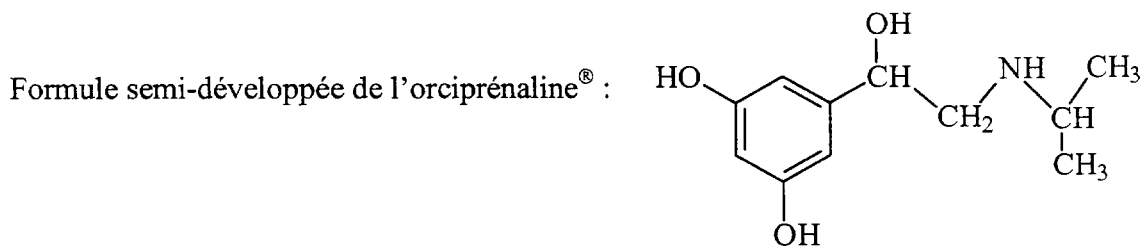
3.1. Définir la vitesse de formation du diiode.

3.2. En comparant les résultats correspondant aux solutions **A** et **B**, vérifier que $\alpha = 2$.

3.3. À partir d'une des expériences, calculer la valeur de la constante de vitesse k . Préciser son unité.

SYNTHÈSE DE L'ORCIPRÉNALINE®

L'orciprénaline® est une molécule utilisée, entre autres, comme bronchodilatateur en aérosol dans le traitement de l'asthme.



Données

Élément	H	C	N	O
Numéro atomique	1	6	7	8

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

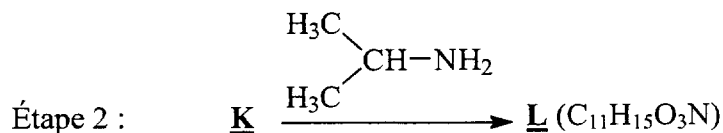
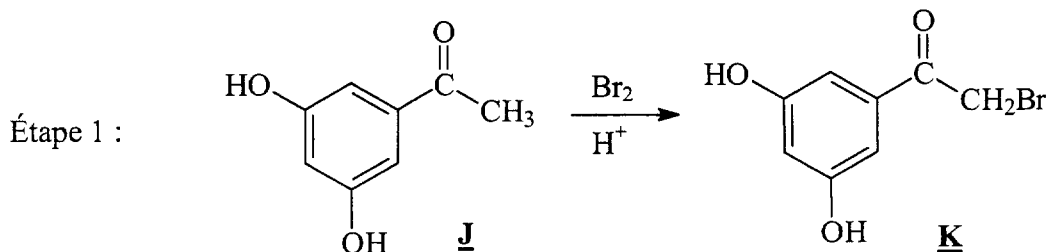
1. Étude de la molécule d'orciprénaline®.

1.1. Reproduire la formule semi-développée de l'orciprénaline® et indiquer par un astérisque le(s) atome(s) de carbone asymétrique(s). Justifier le choix effectué.

1.2. Dessiner un des stéréoisomères de l'orciprénaline® en représentation de Cram.

1.3. Donner la configuration absolue du (des) atome(s) de carbone asymétrique(s) de l'isomère représenté ; justifier la réponse.

2. Étude des premières étapes d'une synthèse possible de l'orciprénaline® à partir de la 3,5-dihydroxyacétophénone.



2.1. **Étape 1** : donner l'équation de la réaction de formation de **K**.

2.2. **Étape 2**.

2.2.1. Donner la formule semi-développée du composé **L**.

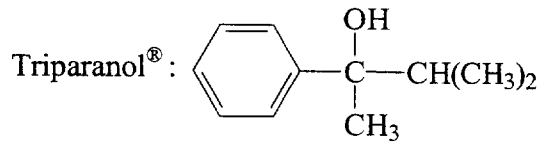
2.2.2. Préciser le type de la réaction de formation de **L**.

2.3. **Obtention de l'orciprénaline® à partir de L**.

Indiquer un réactif permettant d'obtenir l'orciprénaline® à partir de **L**. Préciser le type de réaction mise en jeu en choisissant un mot parmi les trois suivants : oxydation, réduction, substitution.

SYNTHÈSE DU TRIPARANOL®

Le triparanol® est une molécule qui inhibe la synthèse des stérols mais son utilisation comme médicament provoque des effets secondaires néfastes. Cette molécule et certains dérivés sont cependant encore étudiés.



Le triparanol® est obtenu par réaction de **A** avec **B**, composés qui seront au préalable étudiés séparément.

Données

Élément	H	C	O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0

Les parties 1. et 2. sont indépendantes.

1. Détermination de la nature du composé **A** et synthèse.

1.1. La détermination de la masse molaire de **A** donne une valeur très proche de 120 g.mol⁻¹.

L'analyse permet d'obtenir la composition massique en carbone : 80,0 %, en hydrogène : 6,7 % et en oxygène : 13,3 %.

Montrer que la formule brute de **A** est C₈H₈O.

1.2. On ajoute quelques gouttes d'une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine dans une solution de **A** dans l'éthanol, il y a formation d'un précipité orange.

A ne donne aucune réaction avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens).

Donner les conclusions de ces deux tests, en détaillant le raisonnement.

1.3. Donner la formule semi-développée de **A**, sachant que **A** possède un cycle benzénique.

1.4. On synthétise **A** par réaction du benzène avec l'anhydride éthanoïque, en présence d'un catalyseur.

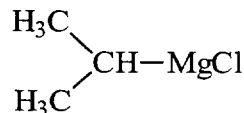
1.4.1. Écrire l'équation de la réaction, donner la formule d'un catalyseur possible.

1.4.2. Préciser le type de cette réaction.

1.4.3. Donner la formule de l'espèce électrophile intermédiaire.

2. Synthèse du composé **B**.

B est le chlorure d'isopropylmagnésium :



Proposer une synthèse de **B** à partir du propan-2-ol. Préciser les réactifs utilisés et les conditions réactionnelles (les équations des réactions ne sont pas exigées).

3. Synthèse du triparanol®.

L'obtention du triparanol® se déroule en fait en deux étapes :

- réaction de **A** avec **B**, conduisant à un produit **C** ;
- traitement de **C** par une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique pour obtenir le triparanol®.

Donner l'équation de la réaction de formation de **C** en utilisant les formules semi-développées.