

Devoir surveillé n°2 : Chimie

Samedi 16 Novembre 2024

4h00

L'usage d'une calculatrice est autorisé.

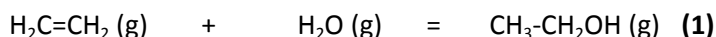
CONSEILS

- Vous êtes invités à porter une attention toute particulière à la rédaction : toute réponse doit être justifiée.
- Soignez votre copie : soyez lisible et encadrez vos résultats. Soyez précis et concis.
- N'oubliez pas les unités des grandeurs dimensionnées. Un résultat sans unité adaptée est faux.
- Lorsque l'on demande la formule d'une molécule, il faut donner la formule entière. Sauf mention contraire, les écritures topologiques sont recommandées. Il est possible d'utiliser des versions simplifiées des molécules, mais dans les mécanismes uniquement.
- Les différents problèmes sont indépendants. Il est fortement recommandé de lire l'ensemble du sujet pour ne pas passer à côté de questions que vous savez faire.

Problème 1 : Synthèse de l'éthanol (d'après CCP 2008 et e3a MP 2017)

L'éthanol est un réactif mais aussi un solvant couramment utilisé en chimie organique. Cet alcool peut être obtenu par fermentation, ce n'est donc qu'assez tardivement qu'on l'obtient par synthèse.

Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre noté **(1)**, de constante d'équilibre $K^{\circ}_1(T)$:



On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On se place dans l'approximation d'Ellingham. On donne, à 298 K :

Composé	$\Delta_f H^{\circ}$ (en kJ.mol ⁻¹)	S_m° (en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
H ₂ C=CH ₂ (g)	52,3	220
CH ₃ -CH ₂ OH (g)	-235,1	283
H ₂ O (g)	-241,8	189

1. Calculer la variance pour un système siège de l'équilibre **(1)**. L'expérimentateur peut-il fixer indépendamment la valeur de la température et de la pression pour ce système sans risquer une rupture d'équilibre ?
2. Énoncer l'approximation d'Ellingham.
3. Écrire l'équation de formation de l'éthylène gazeux en précisant les états physiques des espèces chimiques mises en jeu.
4. Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction, pour la réaction **(1)**. Commenter le signe de ces deux grandeurs.
5. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^{\circ}_1(T)$ à 400 K.
6. Prévoir le sens d'évolution du système à 400 K, les pressions partielles initiales en éthylène et eau étant de 0,5 bar et la pression partielle en éthanol de 10⁻³ bar.
7. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α , la fraction d'éthylène transformée à l'équilibre (dans cette question, il est possible de négliger la quantité initiale d'éthanol dans le système).
8. La résolution de l'équation précédente donne à 400 K : $\alpha = 0,10$. A quelle température faut-il travailler pour avoir $\alpha = 0,95$? Pourquoi ne travaille-t-on pas à cette température pour former de l'éthanol ?
9. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre **(1)** à pression et composition fixées ? On justifiera soigneusement la réponse.
10. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre **(1)** à température et composition fixées ? On justifiera soigneusement la réponse.

On souhaite évaluer la température maximale, $T_{\max}$, pouvant être atteinte à l'intérieur du réacteur. Ce réacteur est supposé adiabatique, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction (1) est supposée dans cette partie comme étant **totale**.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C_{p,\text{réacteur}}^\circ$ vaut 500 J.K^{-1} , la capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol, $c_{p,\text{éthanol}}^\circ$, étant prise égale à $65 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

11. Exprimer littéralement la température maximale $T_{\max}$. Faire l'application numérique.

Données à 298 K :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Problème 2 : Mise en évidence du phénomène d'osmose par fluorescence (d'après G2E 2017)

On se propose dans ce problème d'étudier une expérience innovante mettant en évidence le phénomène d'osmose rencontré notamment dans les milieux biologiques. L'expérience est décrite dans le document ci-dessous.

Document 1 : Description de l'expérience

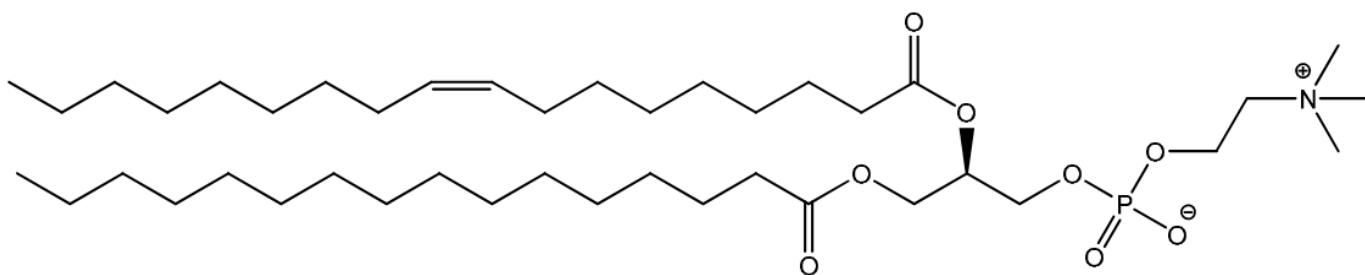
Étape 1 : Synthèse de vésicules contenant une solution de NaCl et un fluorophore.

Des vésicules contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ et un fluorophore (molécule capable de fluorescer) sont synthétisées à partir du 1-palmitoyl-2-oléoyl-sn-glycéro-3-phosphocholine (POPC) dont la structure est donnée dans le **document 2**. Cette molécule amphiphile est capable de former une membrane pouvant modéliser la paroi cellulaire en s'autoassemblant.

Étape 2 :

Les vésicules synthétisées dans l'étape 1 sont isolées puis placées dans différents tubes à essai contenant des solutions aqueuses de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires : $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque les tubes à essai sont éclairés par une lampe UV, certains émettent une lumière verte issue d'un phénomène de fluorescence alors que d'autres restent noirs. Tant que la vésicule reste formée et que le fluorophore est piégé à l'intérieur, la fluorescence n'est pas observée. En revanche, si la vésicule se casse, le fluorophore peut se répandre dans l'ensemble de la solution contenue dans le tube à essai et la fluorescence est observée.

Document 2 : Structure du POPC



Dans cet exercice, **on ne néglige pas l'influence de la pression** sur le potentiel chimique des phases condensées.

1. La molécule POPC présente un carbone asymétrique. Indiquer, en justifiant, sa configuration absolue.
2. La molécule de POPC présente deux zones ayant des interactions différentes avec l'eau. Identifier chacune d'entre elles en précisant son affinité avec l'eau et en justifiant brièvement. Comment se nomme une telle molécule ? En proposer une schématisation usuelle et légendée.
3. Proposer une schématisation de la membrane formée par ces molécules (d'après la phrase écrite en gras dans le document 1) puis des vésicules formées en faisant apparaître le milieu intra et le milieu extra-vésiculaire.

On cherche à présent à modéliser le phénomène observé lorsque les vésicules sont mises dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. La membrane de la vésicule est semi-perméable. Des échanges de solvant sont possibles entre les milieux intra et extra-vésiculaires, contrairement au soluté pour lequel la membrane est imperméable.

On note x_s^{intra} la fraction molaire de l'eau à l'intérieur de la vésicule et x_s^{extra} la fraction molaire de l'eau dans le milieu extra-vésiculaire.

4. Proposer une expression pour le potentiel chimique de l'eau à l'intérieur de la vésicule en fonction de x_s^{intra} . De même, proposer une expression pour le potentiel chimique de l'eau à dans le milieu extra-vésiculaire en fonction de x_s^{extra} . On se place dans le modèle des mélanges.
5. Exprimer la fraction molaire de l'eau x_s en fonction de la fraction molaire des ions sodium x_{Na^+} et chlorure x_{Cl^-} . On négligera la fraction molaire en fluorophore.
6. Écrire la relation entre les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane lorsque l'équilibre est atteint.

La pression à l'intérieur de la vésicule est notée P_{intra} et la pression dans le milieu extra-vésiculaire est notée P_{extra} .

La pression osmotique est définie comme :

$$\Pi = P_{intra} - P_{extra}$$

7. Rappeler l'identité thermodynamique sur G, pour un système de composition variable.
8. Montrer que :

$$\left. \frac{\partial \mu_{eau}^*}{\partial p} \right|_{T,n} = V_{m,eau}$$

9. En déduire une expression du potentiel chimique de l'eau pure en fonction de P, de $V_{m,eau}$ et de $\mu^o(T)$. Il est possible de négliger l'influence de la pression sur le volume molaire de l'eau.
10. Montrer que la pression osmotique peut se mettre sous la forme :

$$\Pi = \frac{RT}{V_{m,eau}} (2x_{Cl^-}^{intra} - 2x_{Cl^-}^{extra})$$

On rappelle le développement limité au premier ordre lorsque $x \rightarrow 0$: $\ln(1-x) \approx -x$.

11. En déduire que

$$\Pi = 2RT(C^{intra} - C^{extra})$$

avec C la concentration en chlorure de sodium.

12. Proposer une explication au fait que sous certaines conditions les vésicules formées dans l'étape 1 de l'expérience éclatent lorsqu'elles sont mises en présence d'une solution de chlorure de sodium.

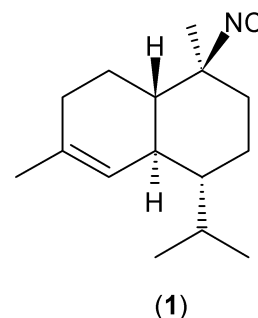
En présence d'une lampe UV, l'un des tubes à essai reste noir alors que les autres présentent une lumière verte plus ou moins intense.

13. Identifier le tube restant noir.
14. Classer les tubes à essai par intensité croissante de la lumière verte émise en proposant une explication.

Problème 3 : Synthèse énantiosélective d'un agent « antifouling » naturel

Si on ne les protège pas, les coques des navires, les bouées, les cages d'aquacultures... sont rapidement colonisées par les organismes marins comme les crustacés, les algues ou les mollusques. Les agents "antifouling" ou anti-biosalissures tels que le cuivre (dès le début de notre ère) et les composés organoétain (dès les années 1950) ont largement été utilisés. Ces derniers se sont révélés toxiques et sont totalement interdits depuis 2008.

En 1996, un sesquiterpène **(1)**, le 10-isocyano-4-cadinène a été isolé par un groupe de chercheurs à partir d'une espèce de nudibranche (mollusque gastéropode marin) et ses propriétés "antifouling" ont été mises en évidence. La suite de réaction étudiée ici est inspirée de la première synthèse énantiosélective du 10-isocyano-4-cadinène par Nishikawa K. et al. (Org. Lett., vol12, N°5, 210, 904-907).

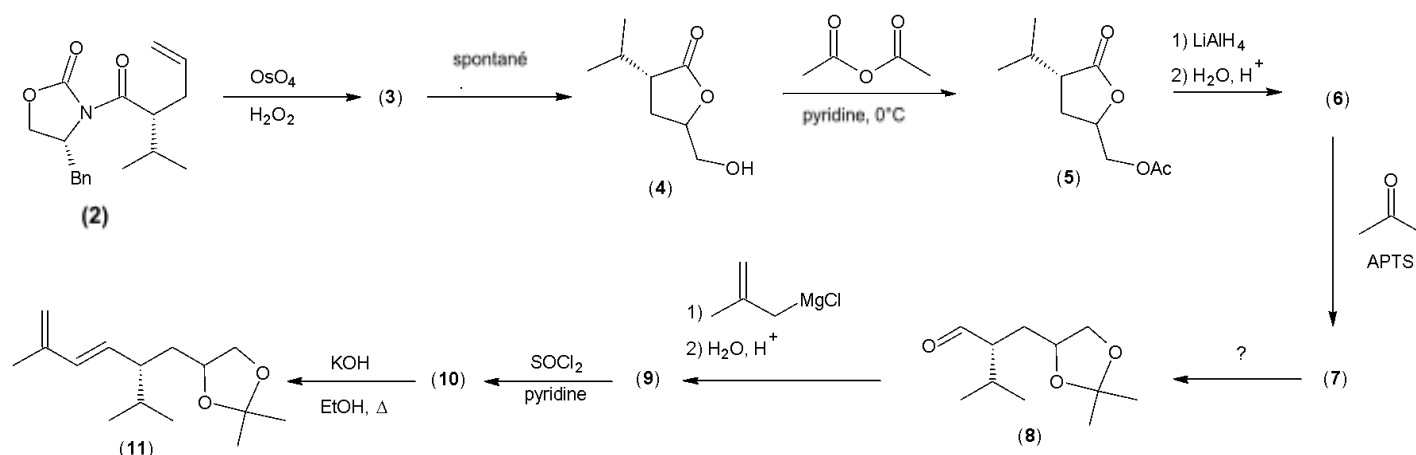


Aspect stéréochimique.

- Repérer par un astérisque les carbones asymétriques du composé **(1)**. Combien de stéréoisomères de configuration possède le composé **(1)** ?
- Donner la configuration de la double liaison du composé **(1)**, en détaillant le raisonnement utilisé.
- Indiquer la signification du (+) dans le nom du (+)-10-isocyano-4-cadinène.

Formation de l'intermédiaire (11).

Le composé **(5)** est préparé en deux étapes selon la séquence réactionnelle suivante :



L'abréviation Ac désigne le groupe acétyle :

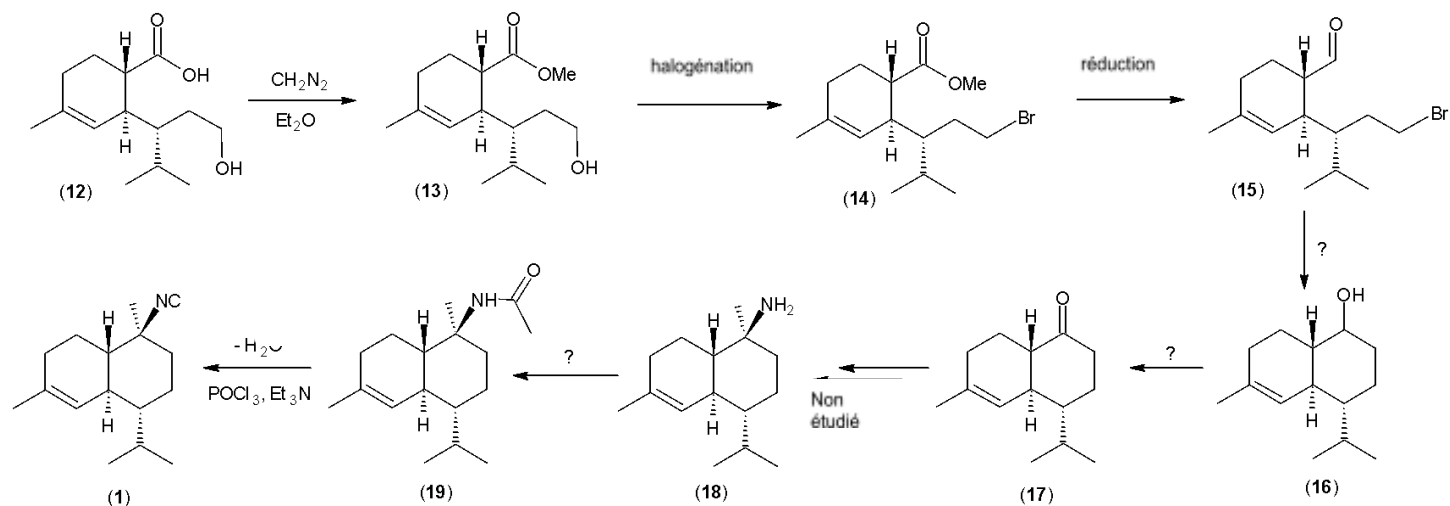
L'abréviation Bn désigne le groupe benzyle

- Le réactif {OsO₄, H₂O₂} permet de réaliser une dihydroxylation *syn* d'un alcène. En déduire la formule du composé **(3)**. Montrer que cette transformation correspond à une oxydation d'un alcène.
- Proposer les réactifs à utiliser si on avait voulu réaliser une dihydroxylation *anti* d'un alcène.
- Proposer un mécanisme pour la réaction intramoléculaire **(3)** → **(4)**. Quelle est la force motrice de cette transformation ?
- Écrire le mécanisme de la réaction **(4)** → **(5)**.
- Proposer un mécanisme simplifié pour l'action de LiAlH₄ sur un ester. En déduire la formule du composé **(6)** sachant que LiAlH₄ est ajouté en excès au composé **(5)** de façon à pouvoir réagir avec les 2 fonctions esters de **(5)**.
- Donner la formule du composé **(7)**. Détailler les conditions opératoires (catalyseur, montage, solvant) à utiliser pour maximiser le rendement de cette transformation. Donner le mécanisme.
- A quel grand type de réaction appartient la transformation **(7)** → **(8)** ? Quel réactif permet de réaliser cette réaction ?

- Donner la formule du composé **(9)** sachant que les conditions d'hydrolyse permettent de conserver la fonction acétal de **(8)**. Proposer un mécanisme pour cette transformation.
- Écrire l'équation-bilan équilibré pour la transformation **(9)** $\rightarrow$ **(10)**. Quel est le rôle de la pyridine ?
- Écrire le mécanisme de la réaction **(10)** $\rightarrow$ **(11)**. De quel type de transformation s'agit-il ? Justifier la régiosélectivité de cette réaction avec soin.

Le composé **(11)** est transformé en composé **(12)** par une suite de réactions non étudiées ici.

Fin de la synthèse.



- Donner le schéma de Lewis de la molécule de diazométhane CH_2N_2 . Dessiner ses 2 formes mésomères les plus représentatives.
- Quel est le proton le plus acide de la molécule **(12)** ? La première étape de la réaction de **(12)** avec CH_2N_2 est une réaction acide base entre **(12)** et le diazométhane. Écrire l'équation de cette première étape sachant que c'est le carbone du diazométhane qui est protoné.
- Proposer un mécanisme pour la formation de **(13)** sachant que l'on observe un dégagement gazeux lors de la réaction. Quel est ce gaz formé ?
- Proposer un réactif permettant de réaliser la réduction du composé **(14)** afin d'obtenir **(15)**. Déterminer le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel de l'ester dans le composé **(14)** et de l'aldéhyde dans **(15)**, afin de montrer qu'il s'agit bien d'une réduction.
- Proposer un (des) réactif(s) pour réaliser la transformation **(15)** $\rightarrow$ **(16)** en une ou plusieurs étapes.
- Proposer un réactif pour réaliser la transformation **(16)** $\rightarrow$ **(17)**. Indiquer comment il serait possible de vérifier à l'aide d'une technique spectroscopique que la transformation désirée a bien eu lieu.
- Proposer un réactif pour réaliser la transformation **(18)** $\rightarrow$ **(19)**. Écrire le mécanisme de cette transformation.

Le composé **(19)** est ensuite transformé en 10-isocyano-4-cadinène **(1)** par une dernière étape dont le protocole est fourni ci-dessous :

« 6,3 mg du composé **(19)** sont dissous dans 2,5 mL de dichlorométhane, et l'ensemble est refroidi à 0°C sous atmosphère inerte. Un excès de POCl_3 et de Et_3N est ajouté au mélange réactionnel qui est agité 30 minutes. L'agitation est poursuivie 1 heure à température ambiante, puis le mélange est refroidi avec de l'eau froide et extrait à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution de chlorure de sodium à 10%, puis séchées. Après extraction du solvant à l'évaporateur rotatif, la purification de **(1)** par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétate d'éthyle 99 : Éthanol 1) donne 5,5 mg de **(1)** qui se présente sous l'aspect d'une huile incolore de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20} = +59,8^\circ\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}$. »

- Calculer le rendement de cette dernière étape de synthèse.

22. Déterminer la géométrie du réactif POCl_3 . Discuter de l'existence éventuelle d'un moment dipolaire.
23. Rappeler le principe d'une extraction liquide-liquide. Quelle différence existe-t-il entre une extraction et un lavage ? Pourquoi le dernier lavage est-il réalisé à l'aide d'une solution de chlorure de sodium à 10% ?
24. Avant de réaliser une chromatographie sur colonne de silice, une chromatographie sur couche mince de silice est réalisée en utilisant le même éluant. Rappeler le principe d'une telle technique expérimentale, ainsi que son intérêt. Comment peut-on conclure que le brut réactionnel n'est pas pur ?
25. Quel appareil utilise-t-on pour la détermination expérimentale d'un pouvoir rotatoire ?
26. Proposer deux autres méthodes afin de caractériser le produit (**1**) obtenu.

Données pour le problème de chimie organique

Masse molaire :

Élément	H	C	N	O	P	Cl
M (g/mol)	1	12	14	16	31	35,5

Électronégativités sur l'échelle de Pauling :

Élément	O	P	Cl
Électronégativité	3,4	2,2	3,2

IR (gamme de nombres d'onde)* :

Groupe fonctionnel	σ (cm^{-1})	Intensité
O-H acide	2 500 – 3 300	Intense et large
C=O ester saturé	1 735 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 700 – 1 710	Intense
C=O acide saturé	1 700 – 1 725	Intense
C=O acide conjugué	1 690 – 1 715	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 – 1 690	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques)* :

Protons	δ (ppm)
$-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}$ $\text{H}-$	1,5 – 2,4
	2,3 – 2,8
$-\text{CH}-\text{N}-$	3,5 – 4,2
$-\text{CH}-\text{O}-$	3,5 – 4,2
$\text{R}-\text{CO}_2-\text{CH}-$	3,5 – 4,5
$\text{RCH}=\text{CHR}'$	4,6 – 7,0
	7,2 – 7,9
	9,1 – 10,3