

Devoir surveillé de Chimie – PCSI (40 points)

Durée de l'épreuve : 2 heures

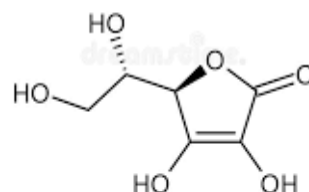
Usage des calculatrices : autorisé

Consignes : Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées et les principaux résultats doivent être encadrés ou soulignés.

Le sujet est constitué de 4 exercices indépendants répartis sur 3 pages

Exercice 1 : L'acide ascorbique – 8 points

La vitamine C est le nom de l'acide L-(+)-ascorbique (figure ci-contre). Cette vitamine est très connue pour ses divers effets sur le métabolisme et se retrouve dans de nombreux fruits et légumes. Elle est facilement assimilée car hydrosoluble. Cependant, elle s'oxyde très rapidement sous l'effet de la chaleur et d'agents oxydants, ce qui rend difficile son stockage par l'organisme et impose un apport régulier pour contrer sa dégradation.



Données : $M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. L'analyse élémentaire de la vitamine C, de masse moléculaire $M = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a donné les pourcentages suivants : 40,92% de carbone, 4,54% d'hydrogène et 54,54% d'oxygène. En déduire la formule brute de l'acide ascorbique.
2. Identifier les atomes de carbone stéréogènes que présente la vitamine C. Indiquer le descripteur stéréochimique associé à chacun des ces centres stéréogènes.
3. Indiquer ce que représente le (+) dans la dénomination de l'acide L-(+)-ascorbique. Nommer la grandeur physique qui y est associée et citer la loi de Biot.
4. Dénombrer et représenter les stéréoisomères de configuration possibles pour la vitamine C. Préciser les relations de stéréoisomérisie qui relient ces stéréoisomères.

Exercice 2 : Quelques propriétés des alcools – 17 points

Les alcools sont des composés organiques possédant le groupe caractéristique hydroxyle OH. De très nombreux alcools existent à l'état naturel, le plus connu d'entre eux étant l'éthanol. On le trouve dans les boissons « alcoolisées » et il est bien connu pour ses effets déprimeurs pour le système nerveux central... s'il n'est pas consommé avec modération !

A - L'éthanol

1. Écrire la formule de Lewis de la molécule d'éthanol, puis sa formule semi-développée et ensuite sa formule topologique.
- 2*. L'éthanol possède un moment dipolaire total $\mu_{\text{tot}} = 1,7 \text{ D}$. En considérant, en première approximation, que la liaison C-O et la liaison O-H ont des moments dipolaires de même norme, estimer quelle est la valeur commune de ce moment dipolaire μ de liaison. *Détailler le raisonnement et estimer au besoin les valeurs manquantes.*

B - Oxydation des alcools



molécule A
 molécule B

4. Le manganèse (symbole Mn) a pour numéro atomique $Z = 25$. En déduire la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental, et préciser quels sont ses électrons de valence. Déterminer la position du manganèse dans la classification périodique des éléments.
5. Écrire la représentation de Lewis des formes mésomères de l'ion permanganate MnO_4^- , qui rendent compte de l'équivalence des liaisons Mn-O.
6. Étudier la géométrie de l'ion permanganate avec la méthode VSEPR.

La permittivité relative de l'eau vaut : $\epsilon = 78$, et celle de l'éthanol vaut : $\epsilon' = 25$.

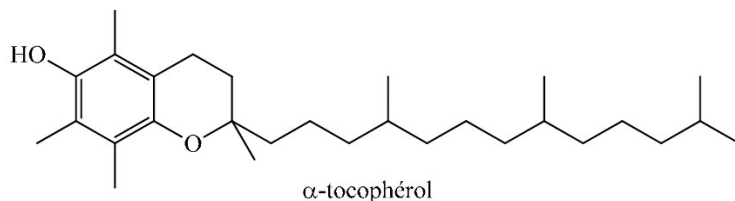
7. Rappeler la définition de la permittivité relative d'un solvant.
8. Écrire l'équation de dissolution du permanganate de potassium KMnO_4 dans l'eau ou dans l'éthanol. Dans quel solvant le permanganate de potassium KMnO_4 est-il a priori le plus soluble ?
9. Quelle fonction chimique (groupe caractéristique) apparaît dans la molécule B ? Donner le nom de B en nomenclature systématique.
10. L'éther est un solvant organique de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, de moment dipolaire 1,30 D, de permittivité relative 4,3. Expliquer pourquoi la molécule B est beaucoup plus soluble dans l'éther que dans l'eau. Cette propriété peut être mesurée par une grandeur appelée constante de partage P . Donner la définition de cette grandeur. P est-elle supérieure ou inférieure à 1 ?
11. À la fin de la transformation de A en B, on obtient dans un ballon une solution aqueuse de volume approximativement $V = 20 \text{ mL}$ contenant les restes de permanganate de potassium et d'acide sulfurique (ions K^+ , MnO_4^- , H^+ , HSO_4^-) ainsi que le soluté B. Proposer un mode opératoire pour extraire efficacement B de cette solution aqueuse, afin de le récupérer pur, après évaporation du solvant d'extraction.

Exercice 3 : Analyse conformationnelle – 7,5 points

1. Représenter la courbe d'énergie potentielle molaire du 1,2-dibromoéthane en fonction d'un angle de torsion judicieusement choisi.
2. Représenter sur cette courbe les différentes conformations particulières du 1,2-dibromoéthane en projection de Newman et préciser leur nom.
3. Justifier de manière détaillée les maxima et minima d'énergie.

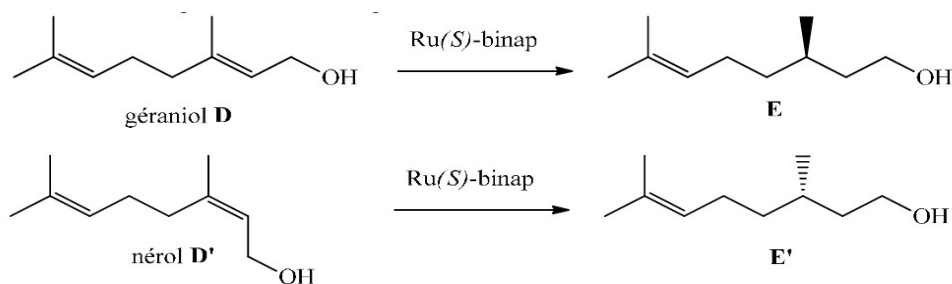
Exercice 4 : La vitamine E – 7,5 points

La vitamine E fait partie des principaux agents oxydants naturellement présents dans les huiles ou ajoutés pour leur conservation. Elle correspond à une famille de substances dont la plus active biologiquement est l' α -tocophérol.



1. On étudie quelques étapes de synthèse d'un stéréoisomère de l' α -tocophérol, dans lequel tous les centres asymétriques sont de descripteurs *R*. Représenter le stéréoisomère étudié.

2. La synthèse de la vitamine E met en jeu une hydrogénation du géraniol **D** par catalyse organométallique à l'aide d'un complexe chiral du ruthénium noté Ru(*S*)-binap. On représente aussi le produit obtenu, par le même procédé, à partir du nérol **D'**.



a) Quelle relation de stéréoisomérisme lie le géraniol **D** et le nérol **D'** ? Préciser le descripteur stéréochimique du centre stéréogène.

b) Quelle relation de stéréoisomérisme lie les composés **E** et **E'** ? Justifier.

3. La synthèse fait aussi intervenir le synthon **A** représenté ci-contre, qui peut être obtenu par la méthode de *résolution du mélange racémique*.

a) Déterminer le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone stéréogène de **A**.

b) Qu'appelle-t-on mélange racémique ? De quoi est constitué le racémique de **A** ? Le représenter.

c) Qu'appelle-t-on *résolution du mélange racémique* ou *dédoublage racémique* ? Décrire brièvement le principe et quel en est l'intérêt dans la synthèse ?

