TB1 DS2	Chapitre C	Configuration + RMN + Chimie des solutions

Banque « Agro-Veto »
A TB – 0425

PHYSIQUE-CHIMIE
RÉSOLUTION DE PROBLÈME
Durée : 1,5 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 6 pages numérotes de 1 à 6.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repéré ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené a prendre.

Note : les données importantes pour chaque partie sont situées à la fin des parties.

Normalement ici vous trouver un contexte qui vous met en lumière pourquoi ce sujet est important et s'articule bien dans votre formation en tant que scientifiques. Mais comme ici on a peu de connaissances on a pas grand contexte a fournir donc juste on va faire des trucs.

Ce problème est constitue de trois parties indépendantes :
Partie A : Étude des principaux acides gras présents dans l'huile de colza
Partie B : Autour de l'élément iode
Partie C : Les acides-aminés

Partie A : Étude des principaux acides gras présents dans l'huile de colza

Les huiles sont constituées de triglycérides. Ce sont des triesters du glycérol et d'acides carboxyliques appelés acides gras. La figure 1 explicite le schéma de structure des triglycérides. La composition d'une huile est généralement donnée par les proportions d'acides gras qu'elle renferme

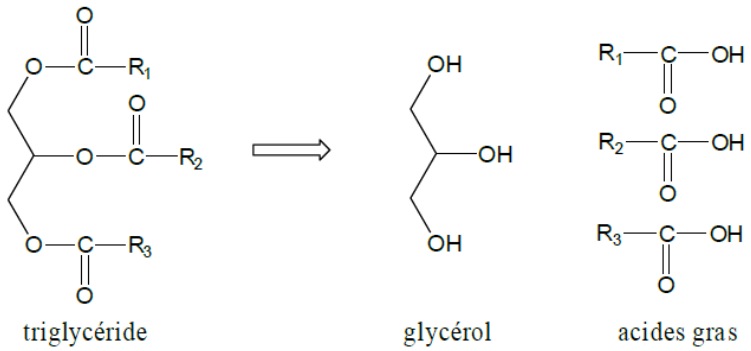


Figure 1 : structure générale des triglycérides

L'huile de colza est très utilisée comme matière première pour la formation de biodiesel. L'huile de colza est constituée de nombreux acides gras, les deux principaux étant l'acide oléique (62 %) et l'acide linoléique (19 %). Le tableau 1 présente quelques propriétés physiques et structurales de trois acides gras. Lorsque l'acide gras est insaturé, une mention ω-z indique la position des insaturations C=C **en partant du côté opposé au groupe acide carboxylique**.

	acide oléique	acide linoléique	acide stéarique
Formule brute	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$
Saturation	mono insaturé ω - 9	polyinsaturé ω - 6,9	Saturé
T_{fus} (°C)	13	-9	69
Densité	0,898	0,902	0,941
Solubilité dans l'eau ($mg.L^{-1}$)	0,012	0,139	0,597
Solubilité dans le méthanol	Totale	Totale	Totale

Tableau 1 : Propriété physiques de trois acides gras

A1. A l'aide des formules brutes, calculer le nombre d'insaturations présentes dans les acides oléique, linoléique et stéarique.

On souhaite déterminer la stéréoisomérie de la double liaison C=C de l'acide oléique.

A2. Le spectre RMN ^1H de l'acide oléique pressente à 5,3 ppm un signal d'intégration 2, de type triplet avec une constante de couplage de 7 Hz. Montrer que ces informations ne permettent pas de déterminer la stéréoisomérie de la double liaison C=C.

A3. A l'aide du spectre infrarouge de l'acide oléique donne sur la figure 2, indiquer s'il est possible de déterminer la stéréoisomérie de la double liaison C=C.

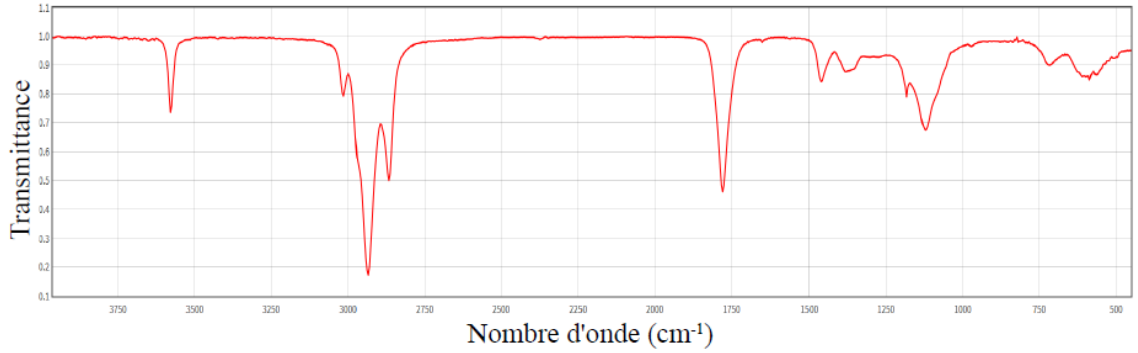


Figure 2 : Spectre infrarouge de l'acide oléique

A4. Représenter la formule topologique de l'acide oléique en tenant compte de la stéréochimie déterminée précédemment.

A5. En admettant que la stéréoisomérie des doubles liaisons de l'acide linoléique est identique à celle de l'acide oléique, représenter la formule topologique de l'acide linoléique, ainsi que celle de l'acide stéarique.

A6. Commenter et expliquer les différences de temperature de fusion des trois acides données dans le tableau 2.

A7. Commenter et expliquer les différences de solubilités des trois acides entre l'eau et le méthanol données dans le tableau 2.

Données utiles à la partie A :

Numéro atomique :

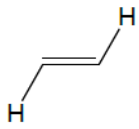
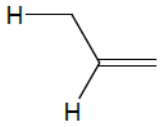
Z(H) = 1 ;
Z(C) = 6 ;
Z(O) = 8

Données infrarouge :

Déformation	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité
H-C=C-H (E)	960-970	Forte
H-C=C-H (Z)	670-730	Moyenne

Données RMN ^1H :

Constantes de couplages :

Environnement			
Constante de couplage J (Hz)	0 à 12	12 à 18	4 à 11

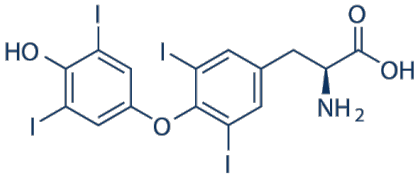
Déplacements chimiques :

Environnement	C=C-H	CH-C=C
Déplacements chimiques (ppm)	4,5 à 8,0	1,5 à 2,0

Partie B : Autour de l'élément iode

Cet élément a été découvert en 1811 par Bernard Courtois, à Dijon. Il a été ensuite nommé iode par Gay-Lussac, du grec « iodes » (de la couleur de la violette) en raison des vapeurs violettes observées lorsqu'on chauffe légèrement du diode solide (noir et brillant).

Chez l'homme. l'excès et la carence en iode sont associées à des pathologies sévères. Par exemple, le manque d'iode inhibe la croissance ou peut causer divers désordres mentaux. L'iode est nécessaire à la synthèse des hormones thyroïdiennes, comme la thyroxine représentée ci-contre:



L'iode 131, en raison de sa radioactivité B, est l'un des produits de fission nucléaire les plus cancérogènes qui soit, s'il est absorbé par l'organisme et utilisé dans la thyroïde. Les « comprimés d'iode » utilisés pour saturer la thyroïde en cas de contamination à l'iode 131 lors d'un accident nucléaire contiennent typiquement 65 ou 130 mg d'iodure de potassium; ils doivent être absorbés rapidement après l'accident.

B1. Donner la configuration électronique de l'iode

B2. Quels sont les électrons de cœur et les électrons de valence

B3. Quel ion peut former l'iode pour être stable ? Justifier votre réponse.

Partie N°1: Le corps pur et sa dissolution dans différentes solutions

Le diode est faiblement soluble dans l'eau selon la réaction de bilan :

$$I_{2\,(s)} = I_{2\,(aq)} \quad (1)$$

La constante de cette réaction est notée $K_1°$. On cherche à déterminer la valeur de cette constante $K_1°$, à partir de la solubilité massique s du diode dans l'eau pure (quantité de diode que l'on peut dissoudre par litre d'eau pure). Dans les tables, on lit que la solubilité du diode dans l'eau pure à 298 K est égale à $330 mg.L^{-1}$

B4. Déterminer la valeur de la constante $K_1°$, de la réaction de dissolution à 298 K.

Le diode est bien plus soluble dans une solution aqueuse contenant des ions iodure (I^-) de concentration $C = 0{,}500 mol.L^{-1}$. En effet, le diode dissous réagit avec les ions iodure selon la réaction de bilan :

$$I_{2\,(aq)} + I^-_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} \quad (2)$$

La constante de cette réaction, notée $K_2° = 460$ à 298 K. On dissout 0,100 mol de diiode (I_2) dans le volume V = 1,00 L de cette solution. La dissolution n'entraîne pas de variation de volume.

B5. L'équilibre évoqué précédemment s'établit. Déterminer les concentrations de toutes les espèces dissoutes présentes dans la solution, à l'équilibre.

Grâce à la présence d'ion iodure on peut dissoudre une plus grande quantité de diiode solide dans l'eau, par la réaction :

$$I_{2\,(s)} + I^-_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} \quad (3)$$

B6. Donner la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre $K_3°$, de l'équilibre ci-dessus, en fonction de $K_1°$ et $K_2°$.

B7. Exprimer alors la quantité maximale de diode solide que l'on pourrait dissoudre dans le volume V = 1,00 L de la solution d'ions iodure de concentration C = 0,500 mol/L en fonction de cette concentration et des deux constantes d'équilibre $K_1°$, et $K_2°$.

B8. Calculer cette quantité maximale de diode et comparer avec la solubilité du diode dans l'eau pure

Partie N°2 : Le corps pur et la formation de vapeurs

Si on chauffe légèrement des cristaux de diode, on observe la formation de vapeurs violette, caractéristiques du diode gazeux, selon la réaction de bilan :

$$I_{2\,(s)} = I_{2\,(g)} \quad (4)$$

Le diiode gazeux est assimilé à un gaz parfait. A 373 K, la constante d'équilibre associée à l'équilibre précédent vaut $K_4° = 6{,}3\ 10^{-2}$.

B9. Comment se nomme une telle transformation d'un solide en un gaz ?

Dans un réacteur fermé, de volume V_1 = 5,0 L préalablement vidé d'air, on introduit n moles de diiode solide. La température du récipient est maintenue constante et égale à la valeur T = 373 K et le volume du réacteur ne change pas.

B10.a). Si on introduit n = 0,030 mol de diode solide, calculer les quantités de matière en diode solide et en diode gazeux dans l'état final

B10.b). Si on introduit $n = 5{,}0\ 10^{-3}$ mol de diode solide, calculer les quantités de matière en diode solide et en diode gazeux dans l'état final.

Pour l'expérience décrite précédemment (question **C7. a)**): une fois l'équilibre établi (volume V_1), on augmente progressivement le volume V du réacteur en maintenant toujours la température constante égale à 373 K.

B11.a). Calculer le volume V_2, du réacteur quand le diode solide disparaît.

B11.b). Calculer la pression finale régnant dans le récipient quand le volume du réacteur atteint la valeur V_3 = 20,0 L.

Partie N°3: Décomposition de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse

Des vapeurs de diode peuvent se former, par décomposition spontanée d'iodure d'hydrogène gazeux à haute température. selon la réaction de bilan :

$$2\ HI_{(g)} = H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \quad (5)$$

Cette réaction est effectuée à la température de 400°C dans une enceinte fermée de volume constant. On introduit une quantité n d'iodure d'hydrogène (HI). Après avoir attendu le temps nécessaire pour que l'équilibre s'établisse, à partir d'iodure d'hydrogène pur, on constate que 20 % de l'iodure d'hydrogène initial s'est décomposé.

B12. Calculer la valeur de la constante d'équilibre $K_5°$. de cet équilibre.

B13. Comment a évolué la pression au cours de la transformation

Données utiles à la partie B :

A propos de l'iode :

Z (I) = 53.

M (I) =126,9 $g.mol^{-1}$

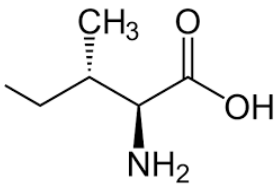
Il n'existe qu'un seul isotope naturel de l'iode.

Constante des gaz parfait :

R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Partie D : Les acides-aminés

Dans la nature il existe de nombreux acides aminés ayant des propriétés essentiels pour le corps. Dans cette partie on se propose d'en faire une étude rapide. Ci-dessous on pourra retrouve la formule topologique de l'isoleucine :



C1. Donner le nom de cette molécule en nomenclature officielle.

C2. Combien cette molécule possède-t-elle de centre stéréogènes ?

C3. Combien de stéréoisomères de configuration possède cette molécule ?

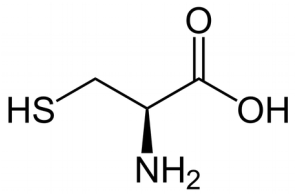
C4. Cette molécule est-elle chirale ?

C5. Donner la configuration absolue des centres stéréogènes.

C6. Cette molécule possède-t-elle des énantiomères ? Si oui, les dessiner.

C7. Cette molécule possède-t-elle des diastéréoisomères ? Si oui, les dessiner.

On s'intéresse maintenant à d'autres acide aminés tels que la cytosine :



C8. Donner la configuration du centre stéréogène

C9. Cette molécule possède-t-elle des énantiomères ?

C10. Cette molécule possède-t-elle des diastéréoisomères ?

C11. Cette molécule et son stéréoisomère sont ils facilement séparables ? Pourquoi ?

C12. Quel peut-être le problème de ne pas réussir à séparer la molécule de son stéréoisomère ?

C13. Représenter la molécule en représentation de Newman, avec la séparation entre les carbones 2 et 3 (la numérotation est celle de la chaîne principale en nomenclature)

On suppose dans la suite que le groupement NH_2 à un encombrement identique à celui d'un hydrogène.

C14. Faire l'analyse conformationnelle de la molécule en expliquant la démarche. Quelle est la conformation la plus favorable ?