Devoir Surveillé n° 6
Option PC
le jeudi 24 mai 2018

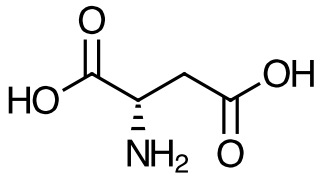
Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

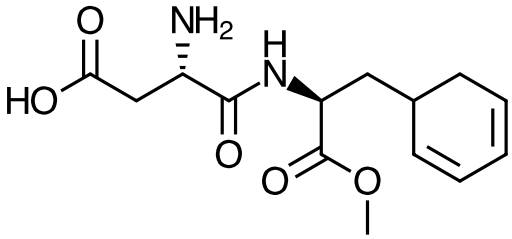
CORRIGÉ

Problème 1 : L'aspartame

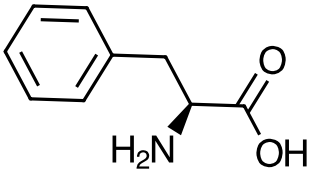
L'aspartame est un édulcorant artificiel découvert en 1965. C'est un dipeptide composé de deux acides aminés naturels, l'acide L-aspartique et la L-phénylalanine, le dernier sous forme d'ester méthylique.



acide L-aspartique



Aspartame

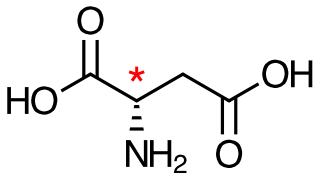


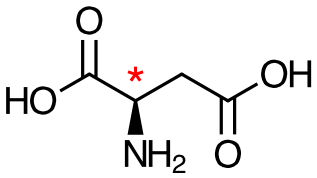
L-phénylalanine

Partie 1 – Propriétés acido-basiques de l'acide aspartique

1) Combien d'isomères l'acide aspartique possède-t-il ?

L'acide aspartique possède 2 stéréoisomères, car il possède 1 seul centre asymétrique (ou stéréogène) : ce sont **2 énantiomères**.





2) Définir un acide (une base) au sens de Brønsted.

Un acide de Brönsted est un **donneur de proton**,
Une base de Brönsted est un **accepteur de proton**

Les trois constantes d'acidité associées à l'acide aspartique sont notées : K_{a1}, K_{a2} et K_{a3}, numérotées par force décroissante de l'acide du couple. Pour déterminer ces constantes d'acidité, on réalise le titrage d'une solution d'acide aspartique sous sa forme la plus acide $C_4H_8NO_4^+,Cl^-$ par la soude. Cette forme la plus acide pourra être notée H_3A^+.

3) Écrire les équations bilan des réactions définissant K_{a1}, K_{a2} et K_{a3}.

La réaction qui définit la constante d'acidité est celle de l'hydrolyse partielle de l'acide :

$$\mathbf{AH + H_2O = A^- + H_3O^+ \quad K_a}$$

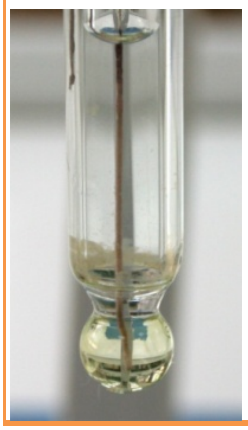
Ce qui nous donne donc ici :

$H_3A^+ + H_2O = H_2A + H_3O^+$ K_{a1}

$H_2A + H_2O = HA^- + H_3O^+$ K_{a2}

$HA^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+$ K_{a3}

4) Quel est le nom de l'électrode nécessaire au fonctionnement du pH-mètre, en plus de l'électrode de référence ?



Il faut utiliser une **électrode de verre**, qui est l'électrode qui permet de mesure l'activité des protons, que nous confondons avec leur concentration divisée par c°.

5) Comment procède-t-on à l'étalonnage du pH-mètre ?

Il faut pour cela **2 solutions tampon** car le pH est relié à la fém de la pile constituée par les 2 électrodes par la relation :

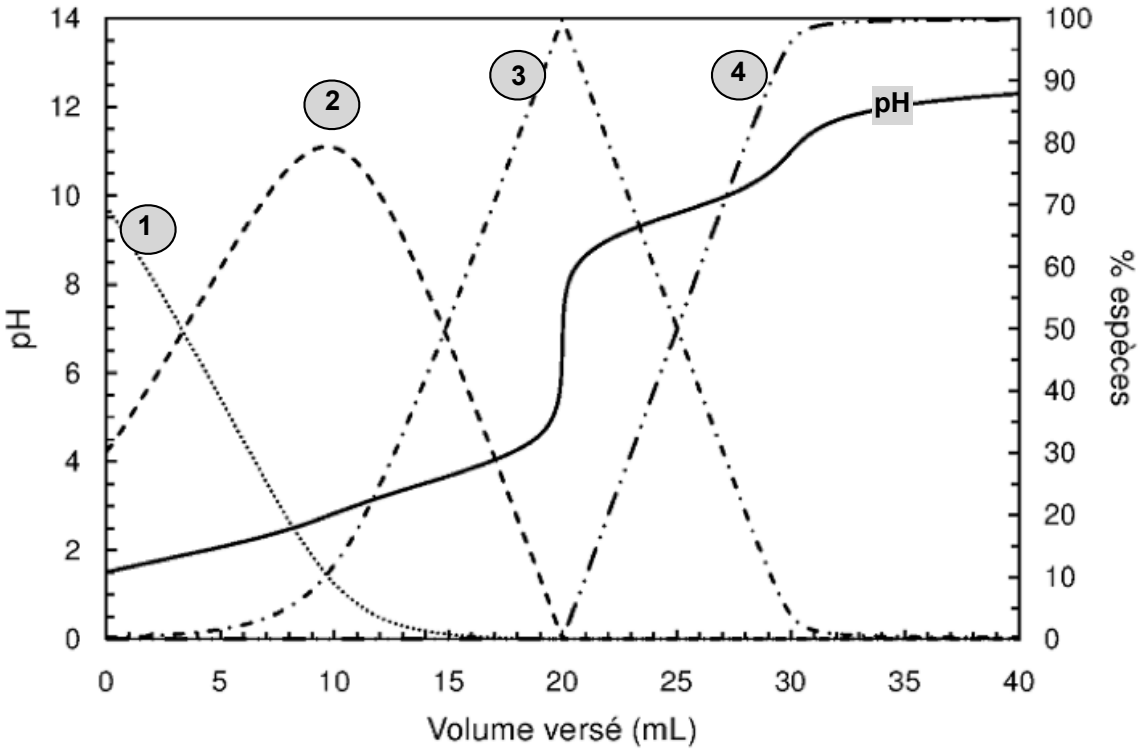
$$\mathbf{pH = a.\Delta E + b}$$

Ainsi, en utilisant 2 solution tampon, nous résolvons un système 2x2 en a et b :

$$\begin{cases} \mathbf{pH_1 = a.\Delta E_1 + b} \\ \mathbf{pH_2 = a.\Delta E_2 + b} \end{cases}$$

Généralement, la première solution utilisée est celle de pH = 7, puis la seconde celle de pH = 4.

Lors du tirage de v_a = 10 mL de solution d'acide aspartique de concentration c_a par la soude de concentration c_b = 0,1 mol.L^{-1}, on obtient les courbes suivantes :



Sur cette courbe de dosage, on a superposé le diagramme de distribution des différences espèces H_3A^+, H_2A, HA^- et A^{2-}.

6) Attribuer en justifiant les courbes de distribution des différentes espèces.

En milieu très acide, c'est la forme la plus protonée qui prédomine et lorsque le pH augmente, c'est au tour des formes les moins protonées. Cela donne les attributions suivantes :

Courbe ① : attribuée à $\mathbf{H_3A^+}$
Courbe ② : attribuée à $\mathbf{H_2A}$
Courbe ③ : attribuée à $\mathbf{HA^-}$
Courbe ④ : attribuée à $\mathbf{A^{2-}}$

7) Déterminer les pK_a associés à l'acide aspartique. Pourquoi ne peut-on pas appliquer la formule usuelle pour le premier pK_a ?

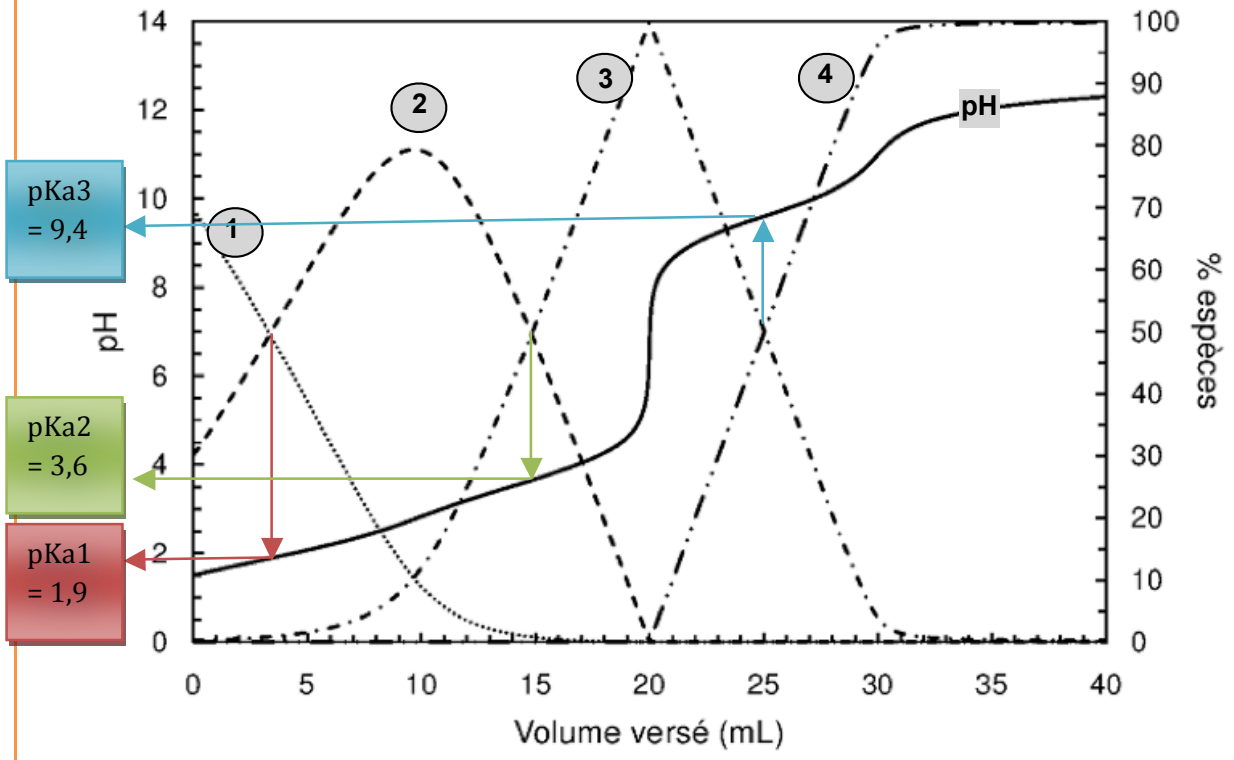
De l'expression de K_a, nous pouvons passer à la forme logarithmique :

$$\mathbf{pH = pK_a + Log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)}$$

Il apparaît ainsi clairement que nous déterminerons facilement le pH lorsque les deux

formes conjuguées seront présentes en même quantité (ou concentration) : en effet, nous aurons là pH = pK_a.
Pour cela, il faut se placer à l'intersection des courbes ① et ② par exemple pour déterminer pK_{a1} ; nous ferons de même pour les autres constantes pK_{a2} et pK_{a3}.

Attention, l'axe des abscisses ne donne pas le pH : c'est le volume !
Il faut utiliser la courbe donnant le pH et ensuite se déplacer sur l'axe gradué en unités pH, à gauche.



Entre v = 0 et v = 20 mL, la réaction de titrage est :

$H_3A^+ + 2\ HO^- = HA^- + 2\ H_2O$, de constante d'équilibre K°.

8) Exprimer K° en fonction de K_{a1}, de K_{a2}, et K_e.

$H_3A^+ + 2\ HO^- = HA^- + 2\ H_2O$

$$K° = \frac{[HA^-]c°^2}{[H_3A^+][HO^-]^2}$$

$$K° = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A\ ]c°}\frac{[H_2A\ ][H_3O^+]}{[H_3A^+]c°}\frac{c°^4}{[H_3O^+]^2[HO^-]^2}$$

$$\mathbf{K° = K_{a2}K_{a1}\frac{1}{K_e{}^2}}$$

$$K° = \frac{K_{a2}K_{a1}}{K_e{}^2}$$

A.N : $K° = 10^{-1,9}.10^{-3,6}/10^{-28}$

$$\mathbf{K° = 10^{22,5}}$$

Le saut de pH à 20 mL est le plus ample et le plus facile à utiliser.

9) Ecrire la relation établie à l'équivalence, et déduire la concentration de l'acide dosé.

A l'équivalence, **les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques** :

$$n\{HO^- \text{ versé}\} = 2.n\{H_3A^+ \text{ dosé}\}$$

$$c_b.v_E = 2.c_a.v_a$$

A.N : $c_a = (c_b.v_E/2.v_a)$

$$\mathbf{c_a = (0,1.20,0/2.10,0) = 0,1\ molL^{-1}}$$

10) L'amplitude du second saut de pH est très faible. Proposer une autre technique qui permettrait de mieux visualiser cette deuxième équivalence.

Un titrage **conductimétrique** conviendrait sans doute mieux.

Problème 2 : Autour de l'élément cérium et de la méthanotrophie

Partie A - Propriétés du cérium (Ce)

1) Donner la configuration électronique attendue du cérium (on pourra utiliser une notation simplifiée de type [X](...) où « [X] » est la configuration électronique du gaz rare précédant le cérium dans le tableau périodique et « (...) » désigne le remplissage des orbitales de valence).

D'après la classification périodique, nous pouvons écrire la configuration électronique du cérium sous la forme **$[_{54}Xe]\ 6s^2\ 4f^2$**.

C'est la sous-couche 6s qui est d'abord remplie, précédant le remplissage de la sous-couche 4f.

2) L'atome de cérium dans son état fondamental est-il dans ce cas paramagnétique ? Justifier.

La sous-couche 4f possède 7 orbitales atomiques de même énergie (elles sont associées aux nombres n = 4 ; l = 3 ; et ml varie de – 3 à + 3). D'après la règle de Hund, la configuration la plus stable est celle où le plus d'électrons occupent seuls des OA de même énergie, et en étant dans le même état de spin.
Conclusion : les électrons 4f sont tous les deux seuls dans 1 OA différente : le cérium possède donc des électrons non appariés, **il est donc paramagnétique**.

3) A quelle famille du tableau périodique appartient-il ?

Le cérium appartient au bloc f et plus précisément à la famille **des terres rares**.

4) Déduire de la question 1) le nombre d'oxydation maximal de l'élément cérium.

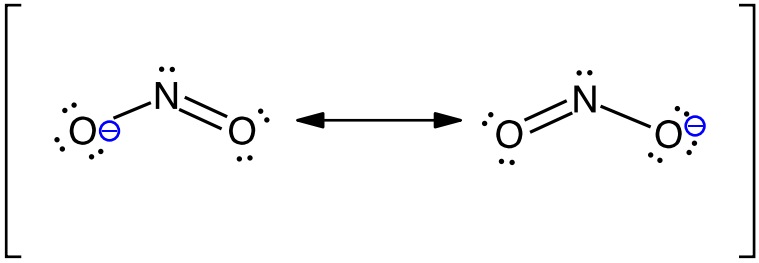
Le cérium possède **4 électrons de valence** : le degré maximal du cérium sera donc **+IV** : il aura cédé ses 4 électrons de valence.

Partie B - A propos de la méthanotrophie

5) Donner la structure de Lewis de l'ion nitrite ; proposer une géométrie pour cette espèce dans le cadre du formalisme VSEPR. Justifier.

NO_2^- : N possède 5 électrons de valence et O en possède 6. Ajoutons un électron :
5+2x6+1 = 18 18/2 = **9 doublets**

Proposons :



La règle de l'octet est suivie pour tous les atomes.

D'après la méthode VSEPR, l'environnement autour de N est de type **AX_2E_1** : c'est un ion coudé avec **un angle de liaison inférieur à 120°** car il y a une répulsion du doublet libre porté par l'atome d'azote central à prendre en compte.

6) Montrer explicitement que les processus décrits ci-dessus sont des procédés d'oxydoréduction.

CH_4 convertit en CO_2 : le nombre d'oxydation de C passe de **–IV à + IV** : c'est donc de la rédox.
De même le nombre d'oxydation de N varie de NO_2^- à NO_3^- et à N_2 : c'est donc bien aussi de la rédox.

7) Donner l'équation-bilan de la dégradation du méthane en dioxyde de carbone conjuguée à la réduction de l'ion nitrate en ion nitrite.

Equilibrons les demi-équations électroniques :

$CH_4 + 2\ H_2O = CO_2 + 8\ H^+ + 8\ e^-$ x[1]

$NO_3^- + 2\ H^+ + 2\ e^- = NO_2^- + H_2O$ x[4]

BILAN :

$$\mathbf{CH_{4(g)} + 4\ NO_3^- = CO_{2(g)} + 4\ NO_2^- + 2\ H_2O_{(l)}}$$

8) Donner l'équation-bilan de la dégradation du méthane en dioxyde de carbone conjuguée à la réduction de l'ion nitrite en diazote. Quel est, qualitativement, l'effet du pH sur l'avancement à l'équilibre de la réaction ?

Equilibrons les demi-équations électroniques :

$CH_4 + 2\ H_2O = CO_2 + 8\ H^+ + 8\ e^-$ x[5]

$2\ NO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^- = N_2 + 6\ H_2O$ x[4]

BILAN :

$$\mathbf{5\ CH_{4(g)} + 8\ NO_3^- + 8\ H^+ = 5\ CO_{2(g)} + 4\ N_{2(g)} + 14\ H_2O_{(l)}}$$

9) Appliquer la relation de Nernst aux deux couples rédox de la question n° 7).

$CO_{2(g)} + 8\ H^+ + 8\ e^- = CH_{4(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$

$$\mathbf{E\left(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}\right) = E°\left(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}\right) + \frac{0,06}{8}Log\left(\frac{P_{CO2}.[H^+]^8}{P_{CH4}.c°^8}\right)}$$

$NO_3^- + 2\ H^+ + 2\ e^- = NO_2^- + H_2O$

$$\mathbf{E(NO_3^-/NO_2^-) = E°(NO_3^-/NO_2^-) + \frac{0,06}{2}Log\left(\frac{[NO_3^-].[H^+]^2}{[NO_2^-].c°^2}\right)}$$

10) Toujours à propos de la réaction de la question n° 7), exprimer la constante d'équilibre $K°_7$ de la réaction en fonction des potentiels standard appropriés. La calculer à 25°C, avant de conclure. On prendra un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le méthane.

Utilisons l'unicité du potentiel d'électrode à l'équilibre :

$$\mathbf{E\left(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}\right) = E(NO_3^-/NO_2^-)}$$

$$\mathbf{E°\left(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}\right) + \frac{0,06}{8}Log\left(\frac{P_{CO2}.[H^+]^8}{P_{CH4}.c°^8}\right) = E°(NO_3^-/NO_2^-) + \frac{0,06}{2}Log\left(\frac{[NO_3^-].[H^+]^2}{[NO_2^-].c°^2}\right)}$$

$$E°(NO_3^-/NO_2^-) - E°(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) = \frac{0,06}{8} Log\left(\frac{P_{CO2}.[H^+]^8}{P_{CH4}.c^{o8}}\right)$$

$$= \frac{0,06}{2x4} Log\left(\frac{[NO_3^-]^4.[H^+]^8}{[NO_2^-]^4.c^{o8}}\right)$$

$$E°(NO_3^-/NO_2^-) - E°(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) = \frac{0,06}{8} Log\left(\frac{P_{CO2}.[H^+]^8}{P_{CH4}.c^{o8}} \frac{[NO_2^-]^4.c^{o8}}{[NO_3^-]^4.[H^+]^8}\right)$$

Dans la parenthèse, on reconnaît l'expression de la constante d'équilibre :

$$E°(NO_3^-/NO_2^-) - E°(CO_{2(g)}/CH_{4(g)}) = \frac{0,06}{8} Log(K°)$$

On en déduit :

$$Log(K°) = \frac{8}{0,06}\left(E°(NO_3^-/NO_2^-) - E°(CO_{2(g)}/CH_{4(g)})\right)$$

Calcul :

$$Log(K°) = \frac{8}{0,06}(0,80 - 0,20) = 80$$

La constante d'équilibre est égale à K° = 10^{80} : c'est une réaction totale.

Rem : il est aussi possible de répondre à cette question en utilisant les grandeurs y° et Y° associées aux demi-équations et à la réaction étudiée.

L'activation du méthane par certains organismes méthanotrophes commence par la transformation de cette molécule en méthanol, par réaction avec H_2O_2 (ce processus est catalysé par des enzymes de type MMO, *methane monooxygenases*).

11) Quel est le nombre d'oxydation de l'oxygène dans H_2O_2 ?

Dans H_2O_2, le nombre d'oxydation de O est égal à **– I** car il y a un enchaînement O-O.

12) Quel est le nom de cette espèce chimique et quel est le nom de sa solution commerciale ?

Cette espèce chimique est le **peroxyde d'hydrogène**, et sa solution aqueuse s'appelle **l'eau oxygénée**.

13) Ecrire la demi-équation du couple H_2O_2/H_2O en faisant apparaître si nécessaire des ions H^+.

$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$

14) Equilibrer la demi-équation électronique du couple faisant intervenir le méthane et le méthanol. Quel est l'oxydant ?

$CH_{4(g)} + H_2O_{(l)} = CH_3OH + 2\,H^+ + 2\,e^-$

Le méthanol CH_3OH est **l'oxydant**.

15) Donner l'équation-bilan de l'oxydation du méthane en méthanol par H_2O_2.

$CH_{4(g)} + H_2O_{2(l)} = CH_3OH + H_2O_{(l)}$

Problème 3 : chimie organique

Extrait 1 : CCP PC 2018

La (+)-lupinine est un alcaloïde quinolizidinique (**figure 1**). La (+)-lupinine est présente dans les plantes de la famille des Fabacées comme le lupin.

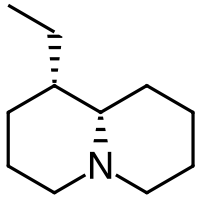
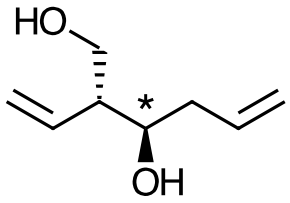


Figure 1

Le court passage proposé est extrait d'une synthèse asymétrique de la (+)-lupinine publiée en 2010, par les groupes de Bernhard Breit et André Mann (*Organic Letters* **2010**, *12* (3), 528–531).

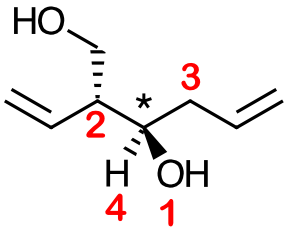
… / … La synthèse se poursuit à partir d'un composé **13** qui est transformé en (+)-lupinine selon la séquence réactionnelle suivante :

Notre réactif de départ est le composé 14, qui est redessiné ci-dessous.



1) Indiquer la configuration de l'atome repéré par l'astérisque, d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

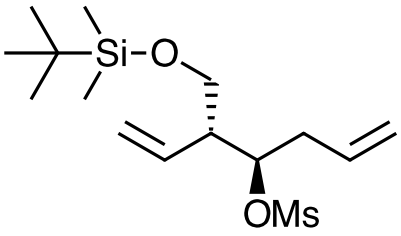
L'atome de carbone a la configuration ***R*** d'après la règle de **Cahn, Ingold et Prelog**.



2) Proposer une interprétation à l'excellente sélectivité observée lors de la monoprotection du diol **14** sous forme d'éther silylé **15**.

La sélectivité doit être due à l'**encombrement qui est plus faible** là où réagit le dérivé silylé. Nous avons une fonction alcool primaire tandis que l'autre est une fonction alcool secondaire. Cette sélectivité est d'autant plus facile à obtenir que le dérivé silylé est très encombré avec les deux groupes méthyle et surtout le groupe tertiobutyle.

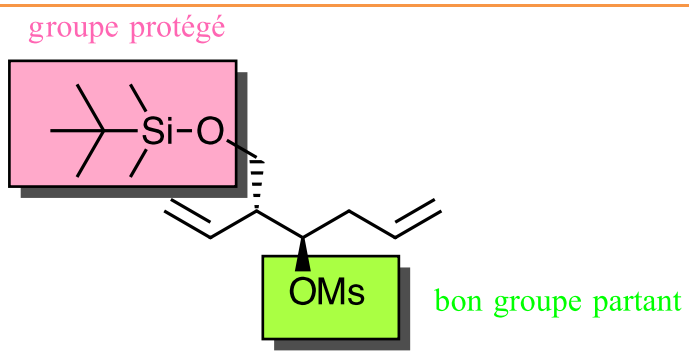
CH_3SO_2Cl est le chlorure de mésylate, noté aussi MsCl.
Le composé **16** est le suivant :



3) Quelle est l'utilité de transformation de **15** en **16**, avant le passage à **17** ?

Le groupe **OH** est un **mauvais groupe partant**. En le traitant par CH_3SO_2Cl, on va le **convertir en un bon groupe partant** qui pourra alors facilement subir une réaction de type S_N2.

Le composé **16** est donc le suivant :

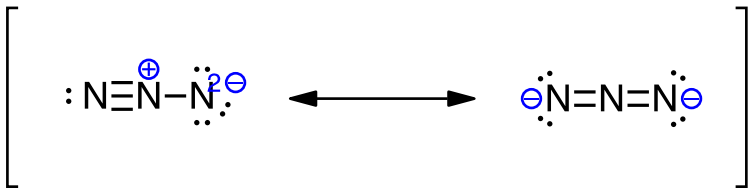


Ensuite se déroule la réaction S_N2.

La réaction du composé **16** avec l'azoture de sodium (NaN_3) a lieu selon un mécanisme S_N2.

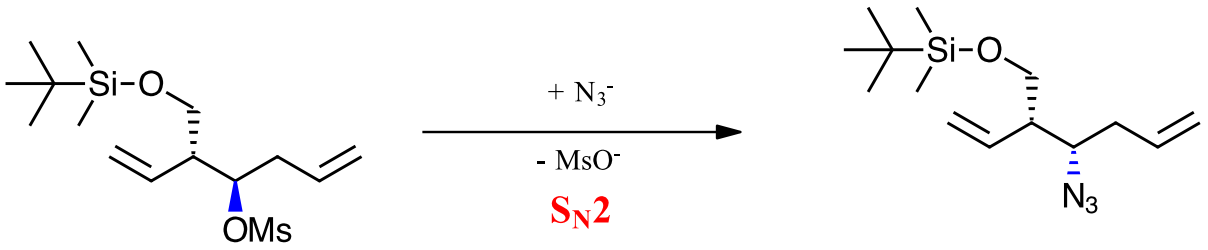
4) Proposer un schéma de Lewis de l'ion N_3^-.

N possède 5 électrons de valence.
Dans l'ion N_3^-, il faut donc répartir 3x5+1 = 16 électrons soit 8 doublets :



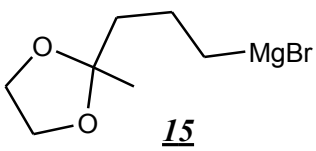
C'est un réactif nucléophile.

5) Représenter le produit **17** en justifiant la réponse.



Extrait 1 : Mines Ponts PC 2017

*… / … Un composé **14** est mis à réagir avec l'organomagnésien **15**.*



15

*Ce composé **15** est préparé à partir de la 5-bromopentan-2-one par **acétalisation** puis synthèse magnésienne.*

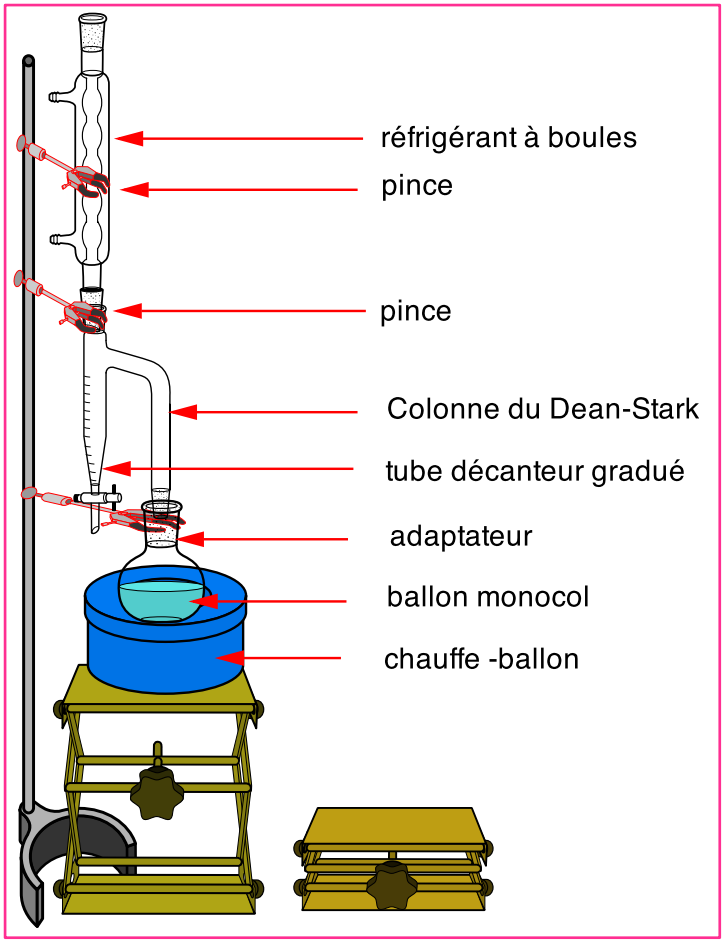
1) Quelle masse d'éthane-1,2-diol faut-il utiliser pour transformer 28g de 5-bromopentan-2-one en acétal ? On nommera également le dispositif expérimental à mettre en œuvre et on justifiera la quantité de catalyseur choisi. On utilisera les données suivantes :

Si l'on part de 28 g de 5-bromopentan-2-one , il faut une quantité stoechiométrique d'éthane-1,2-diol.
Or 28 de 5-bromopentan-2-one, cela représente 28/165 g

Il faudra donc (28/165)x62 g d'éthane-1,2-diol soit : **m(éthane-1,2-diol) = 10,5 g**.

Le catalyseur est ici l'APTS, il n'est pas nécessaire d'en utiliser une grande quantité. L'avantage de l'APTS, c'est qu'il s'agit d'un catalyseur solide, donc plus facile à manipuler que les solutions concentrées d'acide sulfurique ou chlorhydrique par exemple.

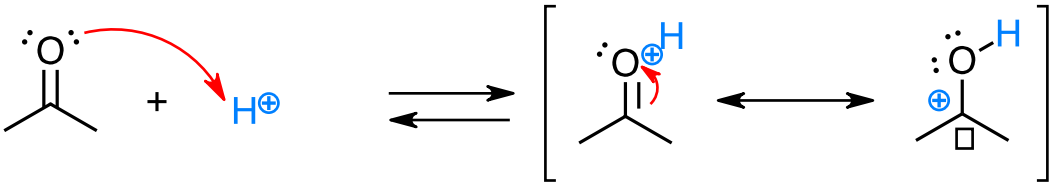
Le dispositif expérimental que l'on utilise est l'appareil de Dena-Stark, dont voici la description :



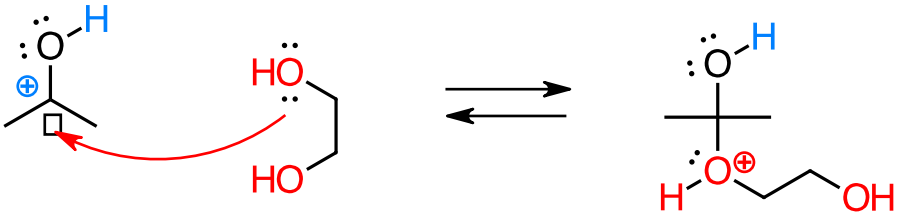
L'utilisation même du dispositif suppose que l'on utilise un solvant qui n'est pas miscible à l'eau, et qui forme avec l'eau une phase vapeur qui lorsqu'elle se condense, se sépare en deux phases : la phase aqueuse (l'eau) et la phase organique (le cyclohexane).

2) Donner le mécanisme de l'acétalisation de l'acétone par l'éthane-1,2-diol en milieu acide.

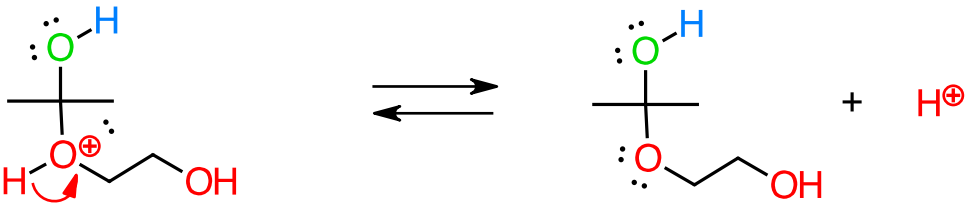
Activation électrophile du groupe carbonyle par protonation :

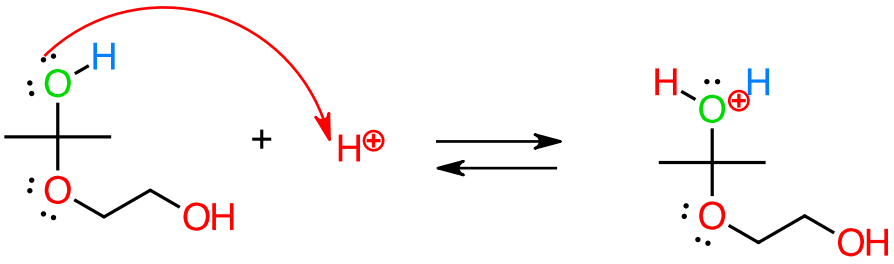


Addition nucléophile : l'atome de carbone voit donc son électrophilie augmentée, le groupe OH de l'alcool s'y additionne :

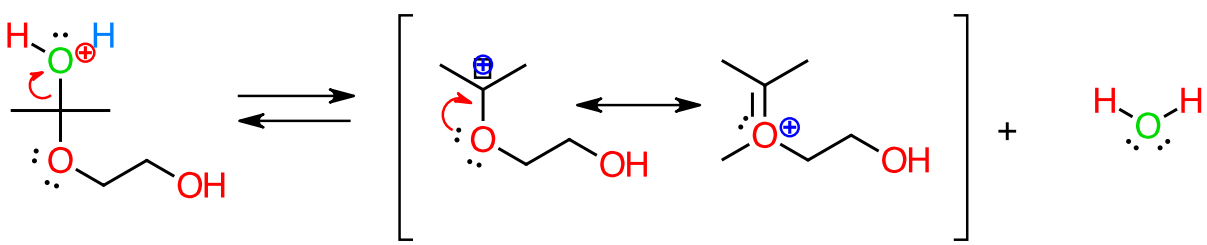


Prototropie : c'est une réaction acide base intramoléculaire :

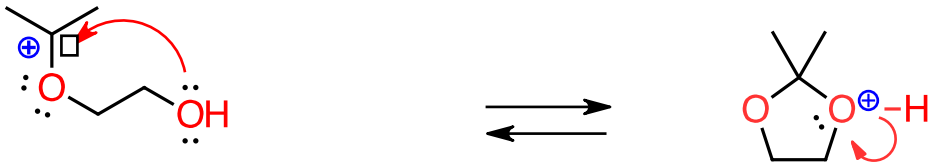




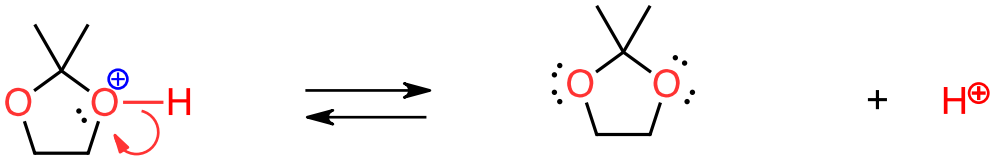
Le groupe OH est ainsi converti en H_2O, qui est un bon groupe partant :



Une nouvelle addition nucléophile a lieu sur le carbone électrophile, elle est intramoléculaire cette fois :



La déprotonation conduit à l'acétal et à la régénération du catalyseur :



acétal

3) Quelle différence notable observera-t-on entre le spectre IR de la 5-bromopentan-2-one et celui du produit obtenu après acétalisation ?

La différence notable est la **disparition de la bande d'absorption de la double liaison C=O de la cétone, aux alentours de 1720 cm^{-1}.**