

Devoir Non Surveillé n°5 - PC (Confinement)

28/03/2020

CHIMIE ORGANIQUE ET CHIMIE DES SOLUTIONS

Éliminations, additions nucléophiles des organomagnésiens et équilibres acido-basiques

***** Calculatrices autorisées *****

Remarques générales

Si vous utilisez un résultat du cours pour la première fois, vous devez le redémontrer.

Toutes les réponses doivent être justifiées.

Les applications numériques doivent être accompagnées d'unités sinon les points ne seront pas comptés.

N'oubliez pas de compter les atomes de carbone.

Ne laissez pas de blancs sur votre copie. À la fin du DS, numérisez votre copie et déposez UN FICHER PDF UNIQUE avec votre NOM sur le cloud à l'adresse : <https://cloud.cpge-brizeux.fr/index.php/s/x8kzfMJHqsS6iHE>

Données :

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

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

1. **Exercice 1 : Étude du pH de l'eau potable**

d'après Agro Vétô TB 2014

Données :

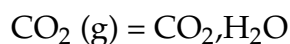
Électronégativité dans l'échelle de Pauling : $\chi(H) = 2,2$; $\chi(O) = 3,5$

L'accès à l'eau potable est un enjeu vital pour une grande partie de la population terrestre. Un défi majeur pour les sciences physiques et chimiques est de trouver des réponses face aux difficultés d'approvisionnement en eau dans de nombreuses régions du globe et pour assurer une eau de qualité alimentaire aux être humains.

- 1.1. Représenter le modèle de Lewis de la molécule d'eau, de formule chimique H_2O et justifier à l'aide de la théorie VSEPR la forme géométrique de la molécule d'eau.
- 1.2. Justifier le caractère polaire de l'eau.

La molécule d'eau appartient à deux couples acide base : H_3O^+ / H_2O et H_2O / HO^- .

- 1.3. L'eau pure est un solvant ionisé. Expliciter cette affirmation.
- 1.4. L'eau potable n'est pas pure mais contient un grand nombre de corps dissous. C'est le cas du dioxyde de carbone gazeux qui se dissout dans l'eau selon l'équilibre chimique suivant :



- 1.5. Écrire l'équation de la réaction de l'eau avec CO_2, H_2O qui donne des ions hydrogénécarbonate HCO_3^- et déduire que CO_2 est un acide de Brønsted (capable de libérer des protons H^+).
- 1.6. On appelle $K_{A,1}$ la constante d'équilibre de cette réaction. Donner l'expression de $K_{A,1}$ en fonction des concentrations des espèces impliquées.
- 1.7. Déterminer le pH d'une eau dont la concentration apportée en dioxyde de carbone dissous est $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On prendra pour la constante de cet équilibre la valeur $K_{A,1} = 10^{-6}$ à 25°C .
- 1.8. L'ion hydrogénécarbonate est aussi un acide qui peut réagir à son tour avec l'eau selon un équilibre chimique dont la constante $K_{A,2}$ est de $10^{-10,3}$ à 25°C . Justifier par un calcul le fait qu'on peut négliger cet équilibre lorsqu'on calcule la valeur de pH.

2. **Problème 2 : Quelques aspects de la réaction de saponification**

d'après Agro Vétô TB 2012

2.1. Étude du mécanisme de la réaction

La réaction de saponification est l'hydrolyse basique des esters d'acides carboxyliques. On peut envisager quatre mécanismes réactionnels pour interpréter cette réaction. Les deux premiers font intervenir une coupure acyle CH_3CO-O , les deux autres une coupure allyle $O-R$. Pour chacun de ces mécanismes, on supposera que la première étape est l'étape cinétiquement déterminante et on notera k la constante de vitesse de cette étape.

- 2.1. Écrire l'équation bilan de la réaction commune à ces quatre mécanismes.

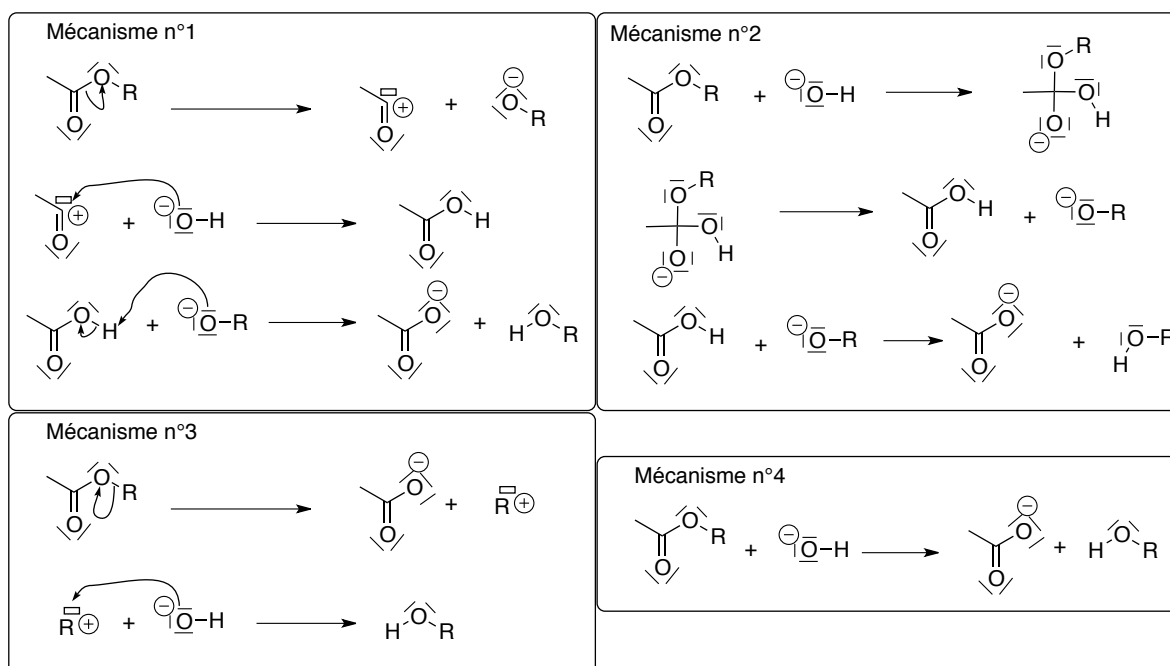


Figure 1 – 4 mécanismes possibles de la saponification d'un ester

2.2. Recopier sur la copie les mécanismes n°2 et n°4 et les compléter en représentant les flèches modélisant le déplacement des doublets électroniques.

La bibliographie donne les constatations expérimentales suivantes :

- L'utilisation de $^{18}\text{OH}^-$ conduit à retrouver l'oxygène marqué (^{18}O) dans l'anion éthanoate et non dans l'alcool.
- La saponification des esters contenant un atome de carbone asymétrique dans le groupe noté R et lié à l'atome d'oxygène se fait avec rétention de configuration (un carbone asymétrique qui était de configuration R reste de configuration R).
- L'ordre globale de la réaction est 2 (1 pour l'ester, 1 pour la base).

- 2.3. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la première constatation expérimentale? Argumenter brièvement.
- 2.4. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la deuxième constatation expérimentale? Argumenter brièvement.
- 2.5. Qu'est-ce que l'ordre global d'une réaction?
- 2.6. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la troisième constatation expérimentale? Argumenter brièvement.
- 2.7. En conclusion, quel est le seul mécanisme qui satisfait aux constatations expérimentales?

2.2. Stœchiométrie de la réaction de saponification

On prépare un volume $V_a = 100 \text{ mL}$ d'une solution de soude notée **S** de concentration voisine de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un mélange équimolaire éthanol/eau. On prélève un volume $V_b = 50,0 \text{ mL}$ de cette solution **S** que l'on place dans un ballon monocol surmonté d'un réfrigérant. Sous agitation, on introduit un volume $V_c = 2,00 \text{ mL}$ d'éthanoate d'éthyle ($M = 88,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $d = 0,902$), puis on chauffe à reflux pendant 30 min.

- 2.8. Faire le schéma annoté du montage.
- 2.9. Quel est l'intérêt du chauffage à reflux?

- 2.10. Quelle est l'équation de la réaction qui a lieu lors du chauffage?
- 2.11. Calculer les quantités de matière d'ester et d'ion hydroxyde introduites initialement. En déduire le réactif limitant.
- On introduit le volume $V_d = 50,0$ mL restant de la solution **S** dans un bécher et on ajoute un volume $V_e = 100$ mL d'eau. On dose le mélange résultant par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,00$ mol.L⁻¹ en réalisant un suivi pH-métrique. On obtient la courbe de dosage n°1 où, en abscisse, on porte le volume V (exprimé en mL) de la solution de soude versée et où, en ordonnée on superpose le pH et sa dérivée par rapport au volume.
- 2.12. Quelles électrodes sont utilisées lors d'un suivi pH-métrique? Préciser le rôle de chacune d'entre elles.
- 2.13. Indiquer l'équation de la réaction de dosage qui a lieu et dans quel domaine de volume d'acide versé elle a lieu.
- 2.14. Calculer la concentration précise en ion hydroxyde dans la solution **S**.

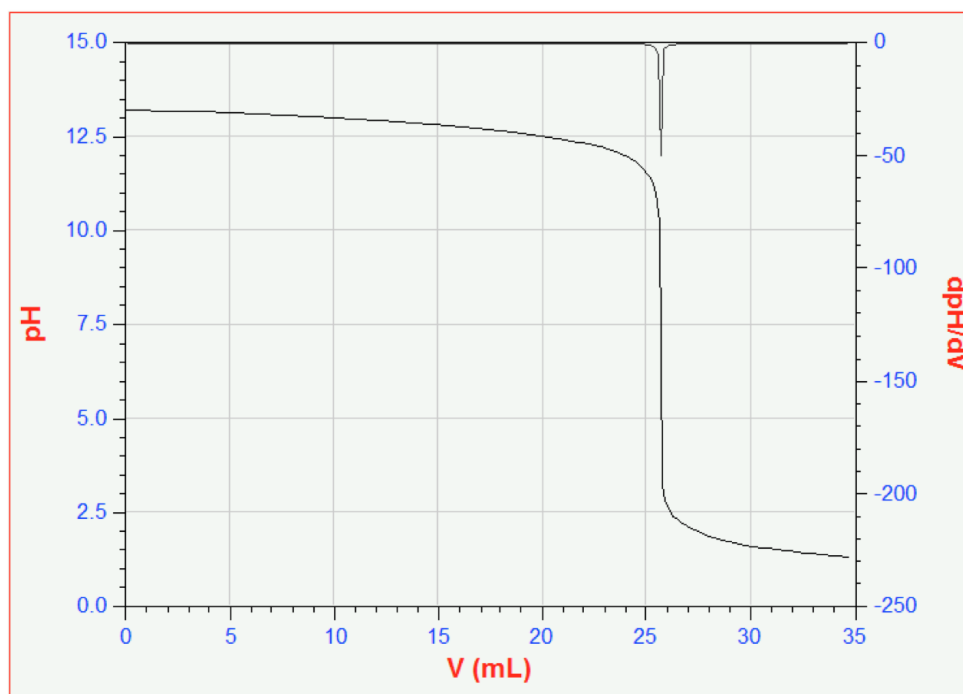


Figure 2 – Dosage n°1 : dosage de la solution **S** par une solution d'acide chlorhydrique

À l'issue du chauffage à reflux, on transfère le mélange dans un bécher auquel on ajoute 100 mL d'eau et on dose le mélange obtenu par la même solution d'acide chlorhydrique que précédemment. On obtient la courbe de dosage n°2 qui adopte le même système d'axes que la courbe n°1.

- 2.15. Indiquer les équations des réactions de dosage qui ont lieu en précisant dans quel domaine de volume d'acide versé.
- 2.16. Calculer la quantité de matière d'anion éthanoate formé.
- 2.17. En déduire le rendement de la réaction de saponification. Conclure quant au caractère quantitatif ou non de cette réaction.

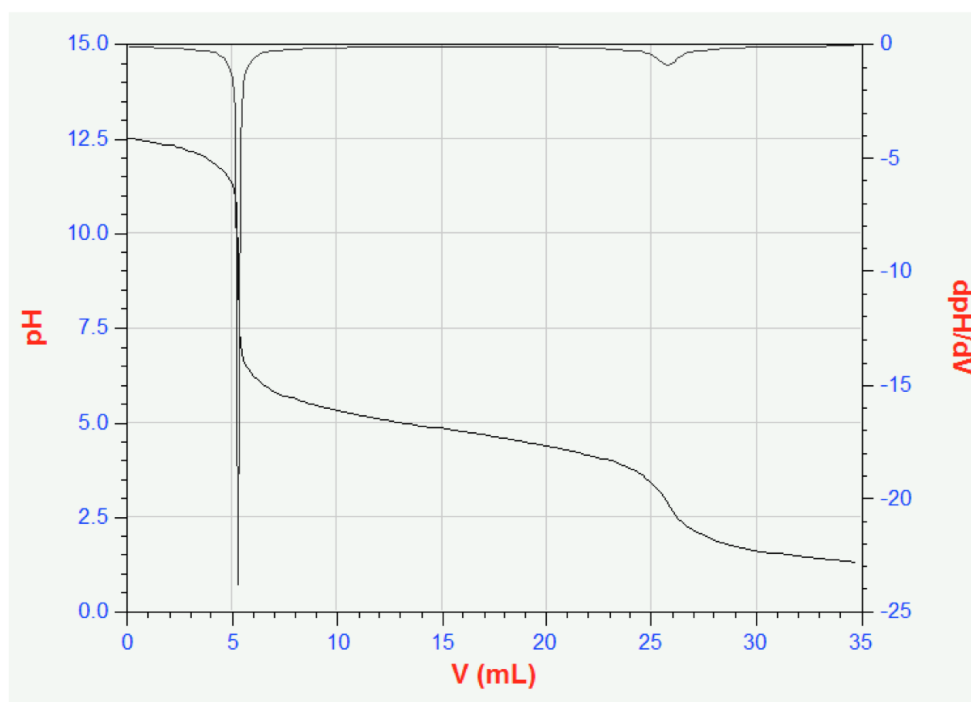
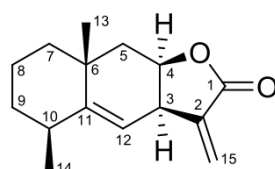


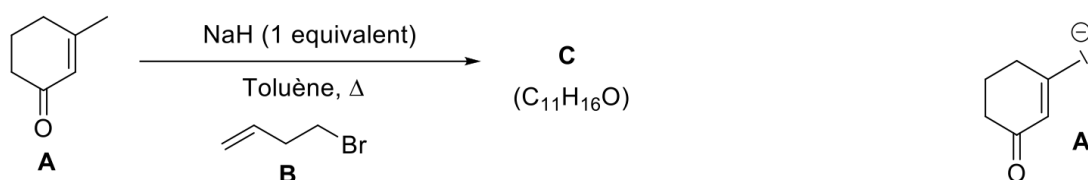
Figure 3 – Dosage n°2 : dosage du milieu réactionnel à la fin de la réaction de saponification par une solution d'acide chlorhydrique

3. Exercice 3 : Synthèse de l'alantolactone

La molécule d'alantolactone est l'un des constituants d'une plante, l'élécampe, et fait partie de la famille des lactones (esters cycliques) sesquiterpéniques connues entre autres pour leurs propriétés anti-inflammatoires et pour leurs activités anticancéreuses.

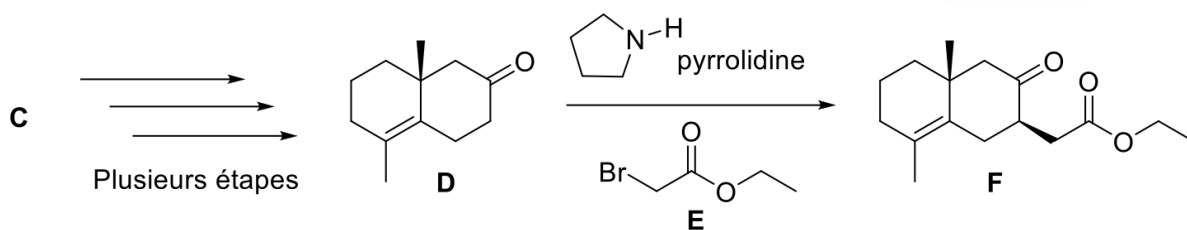


La première étape de la synthèse est la suivante. On observe en solution l'intermédiaire ionique **A'**.



- 3.1. Quel rôle joue NaH?
- 3.2. Justifier la stabilité particulière de l'ion **A'**.
- 3.3. Quel type de réactivité présente **A'**?
- 3.4. Donner le produit **C** de la réaction entre **B** et **A'**.

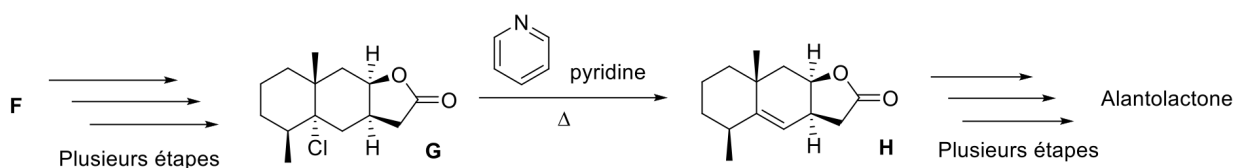
C est transformé en **D** en plusieurs étapes. **D** est transformé en **F** en présence de pyrrolidine et de **E**.



3.5. Donner le nom systématique de E.

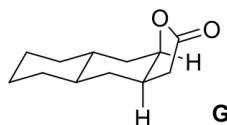
3.6. Quel type de sélectivité présente la réaction D \rightarrow F?

F est transformé en plusieurs étapes en G. G réagit ensuite avec la pyridine à chaud pour donner H.



3.7. Quel type de réaction est le transformation de G en H?

3.8. Recopier et compléter la représentation de G en chaise (figure ci-dessous) avec les groupes manquants et les H en position β par rapport au chlore.



3.9. À l'aide de votre réponse à la question précédente, justifier la régiosélectivité de la réaction G \rightarrow H.

Le spectre RMN de l'alantolactone enregistré à 400 MHz fait apparaître les signaux suivants :

- un doublet à 1,07 ppm intégrant pour 3H ($J = 7,6$ Hz)
- un singulet à 1,17 ppm intégrant pour 3H
- un triplet à 1,45 ppm intégrant pour 2H
- un triplet de triplet à 1,48 ppm intégrant pour 2H
- un triplet à 1,50 ppm intégrant pour 2H
- un multiplet à 2,43 ppm intégrant pour 1H
- un doublet à 5,12 ppm intégrant pour 1H ($J = 4,1$ Hz)
- plusieurs autres signaux intégrant au total pour 6H ne sont pas détaillés

3.10. Attribuer les signaux à 1,07 ppm, 1,17 ppm et 5,12 ppm en justifiant.

3.11. À quel écart en ppm correspond la constante de couplage de 4,1 Hz mesurée pour le signal à 5,12 ppm ?

3.12. Proposer une attribution pour les 3 signaux entre 1,40 et 1,50 ppm.

3.13. Le signal à 2,43 ppm peut être attribué au H porté par le carbone 10. Quelle serait la multiplicité de ce signal si la résolution de l'appareil de RMN était suffisante ?

4. Problème 4 : Acido-basicité des acides aminés et utilisation en synthèse

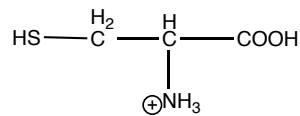
d'après G2E BCPST 2016

4.1. Acido-basicité de la cystéine

La cystéine est un acide aminé jouant un grand rôle dans le métabolisme humain du fait de sa chaîne latérale particulière qui contient une fonction thiol (-SH).

Données :

La forme totalement protonée de la cystéine a la formule ci-dessous. Cette forme, l'ion cystéinium, est notée LH_3^+



Propriétés acido-basiques de la cystéine :

La première acidité de LH_3 est liée au groupe carboxyle -COOH, la deuxième est liée au groupement-SH et la troisième est liée au groupement $-\text{NH}_3^+$. On notera les $pK_{A,i}$ des couples comme suit :

$pK_{A,1}$ pour le couple LH_3^+ / LH_2 ; $pK_{A,2}$ pour le couple LH_2 / LH^- ; $pK_{A,3}$ pour le couple LH^- / L^{2-}

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$

Calculs d'incertitude L'incertitude absolue $U(A)$ (encore notée ΔA) sur une grandeur A peut se calculer à l'aide des formules :

$$U(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{U(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{U(Z)}{Z}\right)^2} \text{ si } A = \frac{X \times Y}{Z}$$
$$U(A) = \sqrt{(U(X))^2 + (U(Y))^2 + (U(Z))^2} \text{ si } A = X + Y - Z$$

- 4.1. Donner les formules topologiques de LH_2 , LH^- et L^{2-} . Pour toute la suite, on n'utilisera pas les formules topologiques mais les notations simplifiées.
- 4.2. Placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de prédominance des espèces dérivant de la cystéine.
- 4.3. Quelle particularité a l'espèce LH_2 ? Quel nom donne-t-on à cette propriété?

On donne ci-après :

- la courbe de titrage pH-métrique d'un volume $V_0 = 10,0$ mL d'une solution de chlorure de cystéinium (à laquelle on a ajouté 10 mL d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,200$ mol.L⁻¹ (figure 4)
 - la courbe issue de la simulation de ce même dosage, sur laquelle figure également les courbes de répartition des différentes espèces chimiques dérivées de la cystéine au cours du dosage (figure 5).
- 4.4. Combien de sauts de pH observe-t-on ici? Interpréter la courbe en donnant les équations des réactions de dosage dans les différents domaines de volume versé.
 - 4.5. Attribuer, sur la courbe de la simulation du titrage ci-dessous, chaque courbe de distribution à l'espèce correspondante.

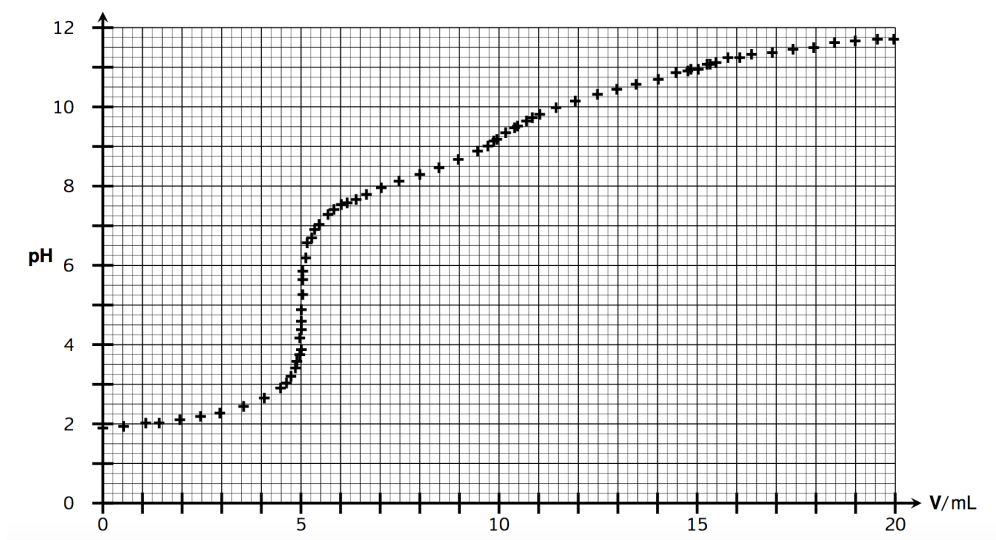


Figure 4 – Évolution du pH lors du titrage d'un volume $V_0 = 10,0$ mL de la solution de chlorure de cystéinium de concentration C_0 (additionnée de 10 mL d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$

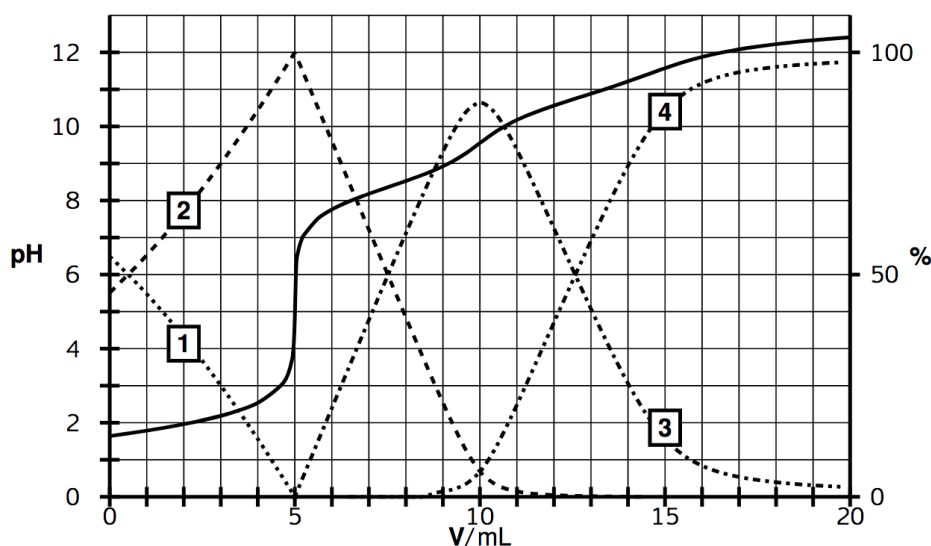


Figure 5 – Simulation du titrage avec courbes de répartition des différentes espèces chimiques en fonction du volume de soude versée au cours du titrage

- 4.6. Déterminer, en justifiant, les pK_A correspondant à chacun des couples acido-basiques de la cystéine.
- 4.7. En déduire la valeur des constantes d'équilibre des équations écrites à la question 4.4 et justifier que les sauts de pH soient plus ou moins marqués.
- 4.8. En justifiant la démarche, calculer la concentration en chlorure de cystéinium C_0 .

On recherche un intervalle de confiance à 95 % pour l'estimation de la valeur de C_0 . On commence par rechercher l'incertitude-type u_{C_0} sur l'estimation de C_0 . Les incertitudes-types intervenant dans le calcul de u_{C_0} sont :

- pour V_0 : $u_{V_0} = 0,015 \text{ mL}$
- pour C : $u_C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$
- pour le volume à la première équivalence : $u_{V_{E1}} = 0,05 \text{ mL}$

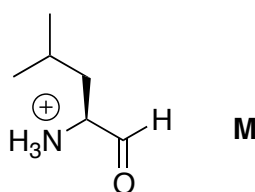
- 4.9. Donner l'expression de u_{C_0} en fonction des incertitudes-types u_{V_0} , u_C et $u_{V_{E1}}$ ainsi que de C , V_0 et V_{E1} .

- 4.10. Faire l'application numérique et déterminer u_{C_0} . Indiquer sur quels facteurs il conviendrait d'agir pour améliorer la précision du dosage.
- 4.11. En prenant un facteur d'élargissement de 2, donner l'intervalle de confiance à 95% pour l'estimation de C_0 .

4.2. Synthèse et utilisation d'un catalyseur dérivant de la leucine

Les acides aminés présentent naturellement des carbones asymétriques et un seul énantiomère est présent dans la nature. Leur utilisation en synthèse permet donc d'exploiter cette stéréochimie particulière.

On cherche à synthétiser un catalyseur à partir d'un dérivé de la leucine. La première étape de la synthèse consiste à ajouter du bromure de phénylmagnésium (C_6H_5MgBr) sur la molécule **M** représentée ci-dessous.



Le protocole est le suivant :

- Dans un ballon bicol, introduire 50 mmol de **M** et 50 mL d'éthoxyéthane, adapter un réfrigérant et une ampoule de coulée. Refroidir à 0-5 °C. Introduire 83 mL de la solution de bromure de phénylmagnésium à 3,0 mol.L⁻¹ dans l'ampoule de coulée. Ajouter goutte à goutte cette solution en 10 min, tout en agitant.
 - Agiter le mélange à froid, puis à température ambiante pendant une nuit.
 - Refroidir, puis ajouter doucement 150mL d'une solution aqueuse à 10% de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ + Cl^-$).
 - Le solide formé est dissous par ajout d'éthanoate d'éthyle.
 - Les phases aqueuse et organique (solvant : éthanoate d'éthyle) sont séparées, la phase aqueuse est extraite 2 fois par 100 mL d'éthanoate d'éthyle.
 - Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium ($Na^+ + HCO_3^-$), puis à l'eau, puis à l'eau salée ($Na^+ + Cl^-$).
 - La phase organique est traitée par du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, elle est passée à l'évaporateur rotatif : un solide jaune, noté **N**, est obtenu.
- 4.12. Proposer un protocole pour synthétiser le bromure de phénylmagnésium à partir de bromobenzène (C_6H_5Br) en précisant le(s) autre(s) réactif(s) éventuels et le solvant choisi.
- 4.13. Donner les précautions expérimentales à suivre lors de la synthèse du bromure de phénylmagnésium.
- 4.14. Donner la structure du produit **N** ainsi que le mécanisme permettant son obtention.
- 4.15. Expliquer pourquoi la quantité de bromure de phénylmagnésium doit être au moins 3 fois plus importante que celle de **M**.
- 4.16. Expliquer le rôle de la solution de chlorure d'ammonium.