

Devoir surveillé 1 – 21 septembre 2013 :

Chimie des solutions
Chimie organique PCSI
Potentiel chimique

1. Solubilité du diiode dans l'eau (CCP 2013)

1. Ecrire l'équation de la réaction de mise en solution du diiode solide dans l'eau pure et exprimer sa solubilité s_{I_2} en fonction de K_s , la constante associée à cet équilibre.
2. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{A,s}^*$ d'un constituant A, solide pur, à la température T et sous la pression P, en fonction du potentiel standard $\mu_{A,s}^\circ$ et du volume molaire du solide $V_{m,A,s}$, supposé indépendant de P.
3. Exprimer, dans l'échelle des concentrations molaires, le potentiel chimique $\mu_{A,sol}$ d'un constituant A, soluté supposé infiniment dilué, à la température T et sous la pression standard P° , en fonction de $\mu_{A,sol}^\circ$, potentiel standard du soluté infiniment dilué dans l'échelle des concentrations. On note c° la concentration molaire standard et c_A , la concentration molaire du soluté A.
4. Exprimer s_{I_2} , puis K_s en fonction des potentiels chimiques standard $\mu_{A,s}^\circ$ et $\mu_{A,sol}^\circ$ à la température T sous une pression P° .

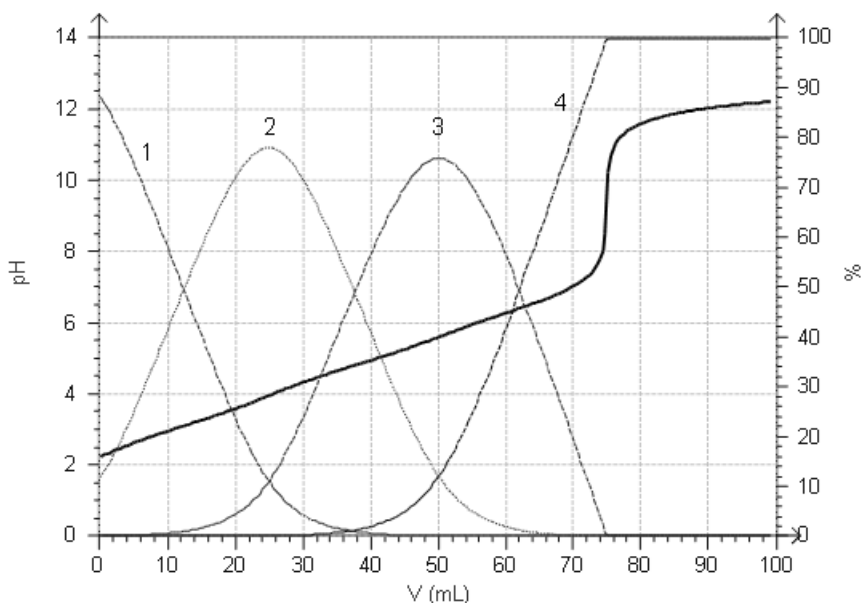
2. Dosage de l'acide citrique dans la limonade (CCP 2007)

Le polyéthylènetéréphtalate (PET) est très utilisé pour la fabrication de bouteilles transparentes servant à contenir des boissons gazeuses, comme la limonade. La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme H_3A .

Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : « A l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50 mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire ».

Remarque : une solution est qualifiée de « molaire » si sa concentration est de 1 mol.L^{-1} .

1. A quoi sert le dégazage ?
2. Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50 mL de limonade ?
3. La simulation du dosage de 50 mL d'acide citrique H_3A de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentés.
 - a) Déterminer graphiquement les pK_a des différents couples. Justifier.
 - b) Donner la (les) réaction(s) de dosage.
 - c) Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.
4. Lors du dosage des 50 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent $v_e = 12 \text{ mL}$.
 - a) Ecrire la condition réalisée à l'équivalence.
 - b) En déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.



3. La peau et le soleil

Données :

- Constantes physiques**

Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s
 Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹
 Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

- Numéros atomiques – Masse molaire atomique**

atome	H	C	O	atome	Cl
Z	1	6	8	A / g.mol ⁻¹	35,5

- Constantes d'acidité à 298 K**

Produit ionique de l'eau $pK_e = 14,0$
 Acide chromique H₂CrO₄ $pK_{a1} = 0,8$ $pK_{a2} = 6,5$
 Acide 4-aminobenzoïque $pK_{a1} = 2,5$ $pK_{a2} = 4,9$

Le rayonnement solaire est souvent synonyme de santé (il est indispensable à la synthèse de la vitamine D essentielle pour la croissance) mais son caractère nocif est aussi reconnu et on prend progressivement conscience de la nécessité de s'en protéger. On sait depuis longtemps que le rayonnement solaire brûle la peau, on sait maintenant que le rayonnement UV est responsable du vieillissement prématuré et des cancers de la peau.

Les produits solaires agissent préventivement : ils contiennent des filtres ou des écrans protecteurs.

Le rayonnement solaire comprend :

- le rayonnement infrarouge, responsable de l'échauffement cutané,
- le rayonnement visible,
- le rayonnement ultraviolet.

Le rayonnement UV se décompose en UV A (315-380 nm), UV B (280-315 nm) et UV C (10-280 nm).

Les UV C sont arrêtés par la couche d'ozone (là où elle existe).

Les UV B permettent le bronzage (fabrication de la mélanine) et sont aussi responsables des coups de soleil et de certains cancers de la peau : les mélanomes.

Les UV A pénètrent beaucoup plus profondément dans la peau, ils participent à la formation de peroxydes et de radicaux libres qui accélèrent le vieillissement de la peau et favorisent l'apparition de cancers cutanés (en particulier les carcinomes).

A) Les filtres et les écrans solaires

Les filtres minéraux (écrans inorganiques) sont constitués d'oxyde de zinc ou d'oxyde de titane sous forme de particules ; ils sont stables et ne provoquent pas d'allergie.

Leur fonction principale est d'absorber et de diffuser les rayons UV. On utilise des particules de petite taille : 40 à 50 nm (nanoparticules) car elles ne diffusent que le bleu (les particules plus grosses diffusent aussi les autres longueurs d'onde du visible, ce qui donne un aspect blanc).

1. Sachant que la transition entre les niveaux d'énergie correspond à environ 3,3 eV, déterminer la valeur correspondante de la longueur d'onde absorbée par un écran d'oxyde de zinc et préciser le domaine de la longueur d'onde calculée.

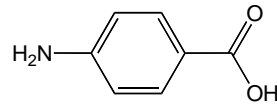
Les filtres organiques sont des substances dont l'action photoprotectrice est due à leur capacité à absorber une partie du rayonnement UV.

L'acide 4-aminobenzoïque (ou acide paraaminobenzoïque) est nommé PABA dans la nomenclature internationale des constituants cosmétiques. Il absorbe à 296 nm. Il existe une grande famille des dérivés du PABA qui présentent un spectre étroit d'absorption aux environs de 300 nm.

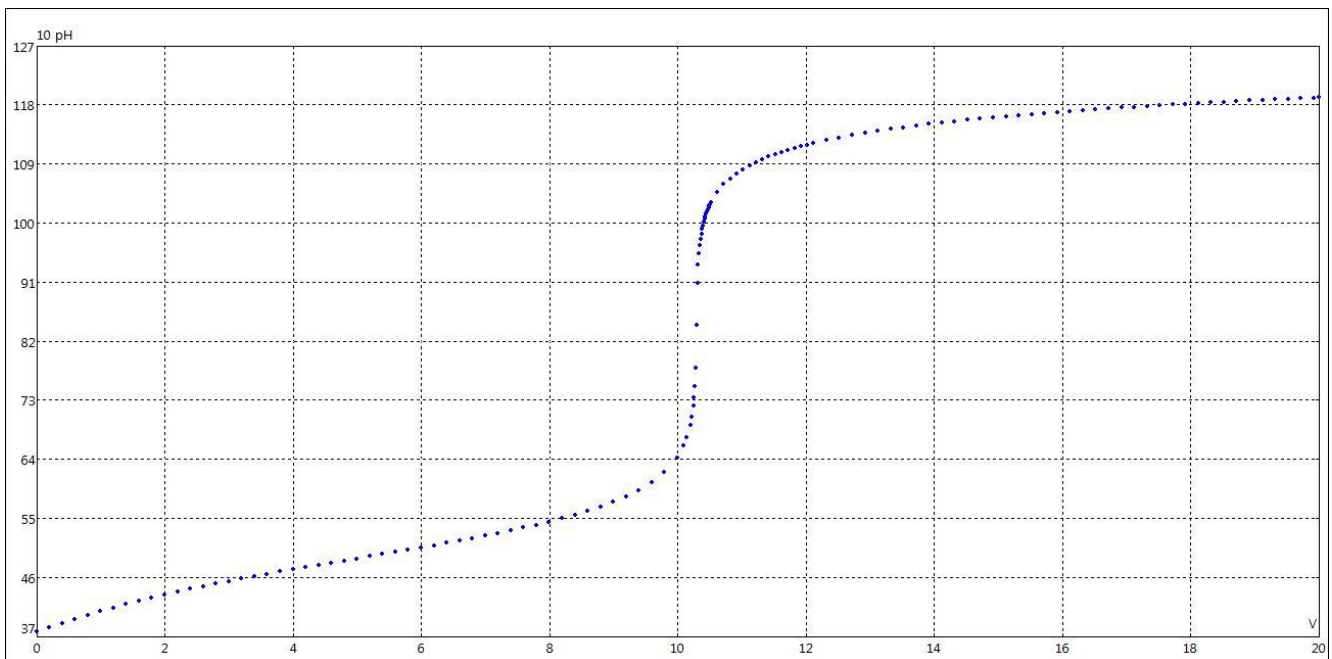
Ces filtres organiques dérivés du PABA ne sont pas tous stables (dégradation dans le temps) et peuvent aussi provoquer des allergies.

2. Titration acidobasique d'une solution de PABA

L'acide 4-aminobenzoïque est un acide aminé ; il contient un groupe aux propriétés acides et un groupe aux propriétés basiques.



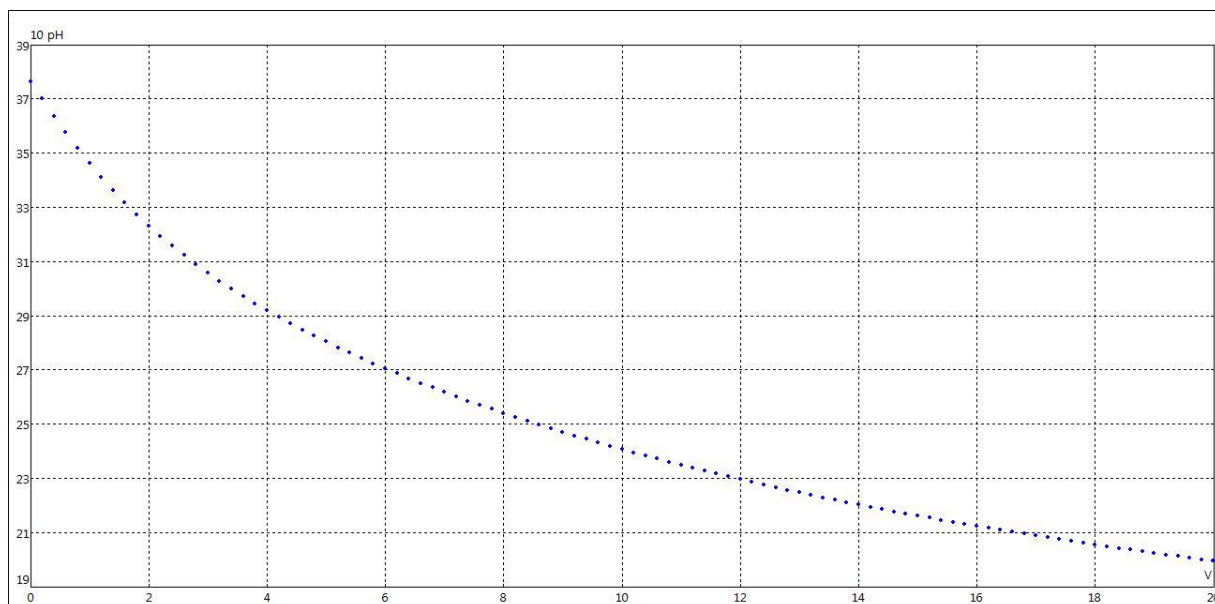
On réalise le titrage de $V_A = 100$ mL d'une solution d'acide 4-aminobenzoïque de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pHmétrie. La courbe de suivi obtenue est représentée ci-après. L'ordonnée indique « 10 pH », l'abscisse, le volume V de soude versée en mL.



Une réflexion sur les phénomènes est demandée en évitant toute dérivation calculatoire.

- 2.a. Indiquer les électrodes nécessaires à la réalisation d'un titrage pH-métrique, en précisant le rôle de chacune.
- 2.b. Donner la formule de l'entité obtenue par la réaction acido-basique intramoléculaire entre les deux groupes à propriétés acido-basiques lors de la mise en solution.

- 2.c. Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH ; préciser les formules semi développées de chaque espèce dans son domaine de prédominance.
- 2.d. Quelle est la concentration de la solution d'acide 4-aminobenzoïque ? Toutes les étapes du raisonnement seront précisées.
- 2.e. Justifier le caractère basique du pH à l'équivalence.
- 2.f. Quelle est la valeur approchée du pH de la solution à la demi-équivalence ?
- 2.g. Lorsqu'on titre un volume $V_A = 100$ mL de la même solution d'acide 4-aminobenzoïque par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient la courbe de suivi pH-métrique suivante. Justifier la décroissance du pH et l'absence de saut.



B) Le vieillissement de la peau.

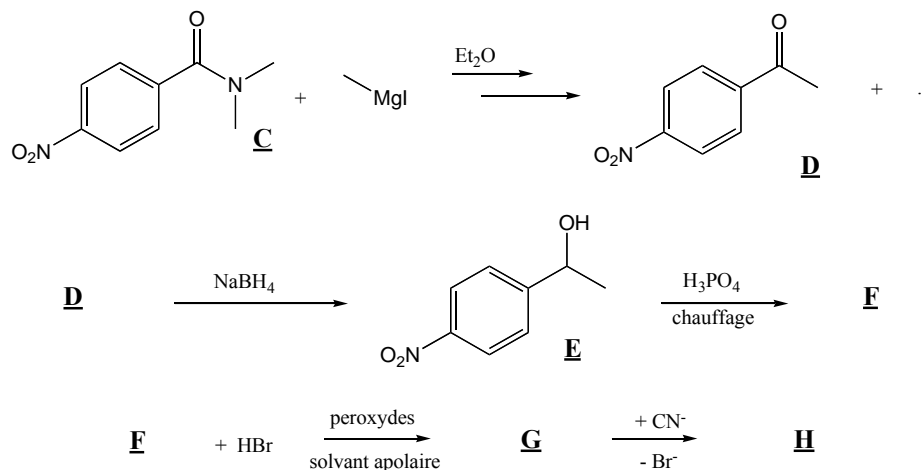
En vieillissant, la peau se pigmente de façon plus ou moins harmonieuse. Cette pigmentation est due à la formation de mélanine dont on essaie de prévenir la formation.

La synthèse de la mélanine se fait à partir d'un acide aminé : **la tyrosine** ; en présence d'une enzyme, la tyrosinase et d'ions cuivre et sous l'influence des UV B, la tyrosine se transforme en dihydroxyphénylalanine (DOPA), cette dernière est ensuite oxydée en DOPAquinone. La DOPAquinone se cyclise en indole-5,6-quinone. La mélanine est un polymère de l'indole-5,6-quinone.

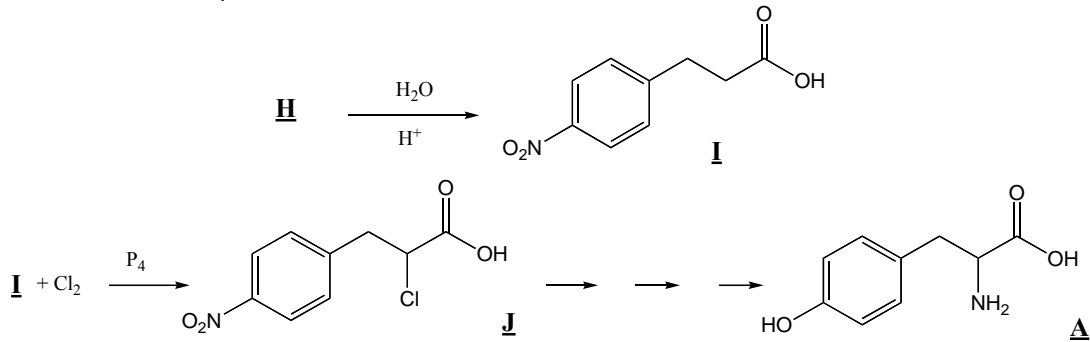
Synthèse de la tyrosine

Au laboratoire, on peut synthétiser la tyrosine (**A**) à partir d'un dérivé du benzène : (**C**). La synthèse de ce dérivé (**C**) est réalisée à partir du benzène, mais elle ne sera pas évoquée ici.

La suite des réactions est la suivante :



Les réactions suivantes ne seront pas étudiées ici.



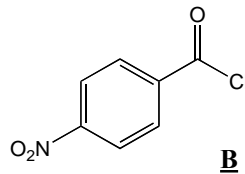
3. Le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la tyrosine naturelle **A** est S. Représenter dans l'espace cette molécule. Justifier.

4. Étude de la transformation **C** → **D**

La réaction de synthèse de l'iodure de méthylmagnésium s'effectue dans l'éther anhydre (ou éthoxyéthane anhydre). Écrire l'équation de formation de l'organomagnésien. Pourquoi cette synthèse doit-elle être faite dans un solvant anhydre ?

Parmi les solvants disponibles dans le laboratoire, on trouve, outre l'éther, l'éthanol, le cyclohexane, l'éthylamine (ou éthanamine), l'acide acétique, le trichlorométhane et le THF. Dire pour chacun de ces solvants, en justifiant votre réponse, s'il convient ou non en remplacement de l'éther pour la synthèse de l'iodure de méthylmagnésium.

5. Quel serait le produit obtenu, après hydrolyse acide, en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium en large excès sur le chlorure d'acyle **B** ? Donner le schéma réactionnel.



6. La transformation **E** → **F** est une déshydratation.

Proposer un mécanisme pour cette réaction. Préciser la formule semi développée de **F**. Quel est le rôle de l'acide phosphorique ?

Sachant que la réaction de déshydratation est endothermique, tracer le profil énergétique de la réaction.

7. Réaction **F** → **G**.

Proposer un mécanisme pour la réaction **F** → **G**. Préciser la formule semi-développée de **G**.

Justifier la régiosélectivité observée. Quel serait le produit majoritaire de la réaction en l'absence de peroxydes et en milieu polaire ?

8. Proposer un mécanisme pour la réaction **G** → **H**. Comment se nomme ce type de réaction ? Quel est le mécanisme le plus probable ?

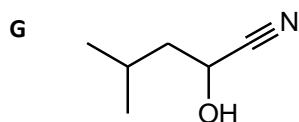
4. Chimie organique

On s'intéresse ici à la synthèse du *calacorène*, molécule odorante à 15 atomes de carbone, qui est notamment présente dans le clou de girofle.

La synthèse débute avec la molécule **A**, nommée 1-bromo-4-méthylbenzène, représentée ci-dessous.

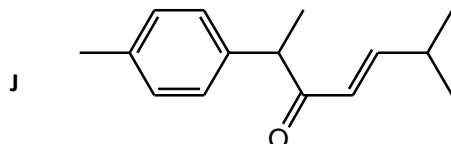


1. Une première réaction permet de transformer **A** en **B**. Proposer une méthode d'obtention de **B** à partir de **A** et de tout solvant et molécule organique nécessaire, en envisageant deux étapes successives. Aucun mécanisme n'est exigé.
2. On traite ensuite la molécule **B** par PBr_3 . Donner la formule topologique de la molécule **C** obtenue.
3. **C** est ensuite traité par du magnésium en présence d'éther anhydre. On forme **D** : donner sa formule topologique.
4. Parallèlement, on traite de la même manière le 2-bromopropane par du magnésium en présence d'éther anhydre. La molécule **E** formée est ensuite opposée au 1,2-époxyéthane (époxyde le plus simple) ; à l'issue de la réaction, le milieu réactionnel est hydrolysé en présence d'acide. On note **F** le produit de la réaction.
 - a) Représenter les molécules **E** et **F** en formule topologique.
 - b) Donner le mécanisme de la réaction permettant de former **F** à partir de **E**.
 - c) A quoi sert l'hydrolyse acide finale ? Quels sont les sous-produits de la réaction ?
 - d) Quelle réaction parasite pourrait se dérouler si l'hydrolyse était menée en milieu acide trop concentré ? Quel acide proposez-vous afin d'éviter cette réaction ?
5. A l'issue de l'hydrolyse acide, le milieu réactionnel est composé de deux phases. On isole la molécule **F** par une série de manipulations incluant des décantations, relargages, lavages et extractions à l'éther.
 - a) Quelles sont les deux phases en présence dans le milieu réactionnel ?
 - b) Expliquer le principe de l'extraction liquide-liquide.
 - c) Expliquer le principe du relargage.
6. Par une suite de réactions que nous n'étudierons pas ici, **F** est transformé en composé **G**, représenté ci-dessous :



G est chauffé en présence d'acide sulfurique ; on obtient un mélange de deux composés **H**₁ et **H**₂ de même formule brute $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$, dont l'un (**H**₁) est majoritaire.

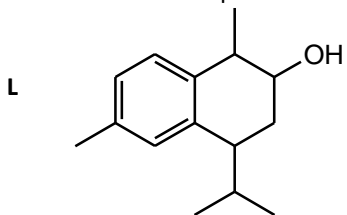
- a) Représenter les deux composés **H**₁ et **H**₂ en formule topologique.
 - b) Expliquer pourquoi on obtient deux composés en quantités différentes, et pourquoi **H**₁ est majoritaire.
7. **D** et **H**₁ sont mis à réagir ensemble, et à l'issue d'une longue hydrolyse acide, on obtient la molécule **J** représentée ci-dessous :



- a) Quels types de réactions se produisent lors de l'obtention de **J** ? Aucun mécanisme n'est demandé.
 - b) Combien de stéréoisomères la molécule **J** possède-t-elle ? Les désigner à l'aide de la nomenclature adaptée (R, S, Z, E) en indiquant la relation de stéréoisomérisation entre eux (on ne demande ni de les nommer, ni de les représenter).
8. On traite la molécule **J** par de l'acide chlorhydrique en solvant polaire et à l'obscurité. On forme deux composés **K**₁ et **K**₂, isomères de constitution l'un de l'autre. **K**₁ est obtenu majoritairement.

- a) Représenter les deux composés K_1 et K_2 en formule topologique.
- b) Donner le mécanisme de formation de l'un des deux isomères au choix.
- c) Dessiner le profil énergétique de la réaction. Pourquoi K_1 est-il obtenu majoritairement ?

9. Une suite de réactions non étudiée ici permet de former le composé **L** représenté ci-dessous à partir de K_1 :



Le traitement de **L** à chaud en milieu acide sulfurique permet de former deux isomères de constitution M_1 et M_2 , de formule brute $C_{15}H_{20}$. Le composé majoritaire, M_1 , est le calacorène.

- a) Représenter ces deux molécules en formule topologique.
- b) Identifier le calacorène et expliquer les raisons de son obtention majoritaire.