

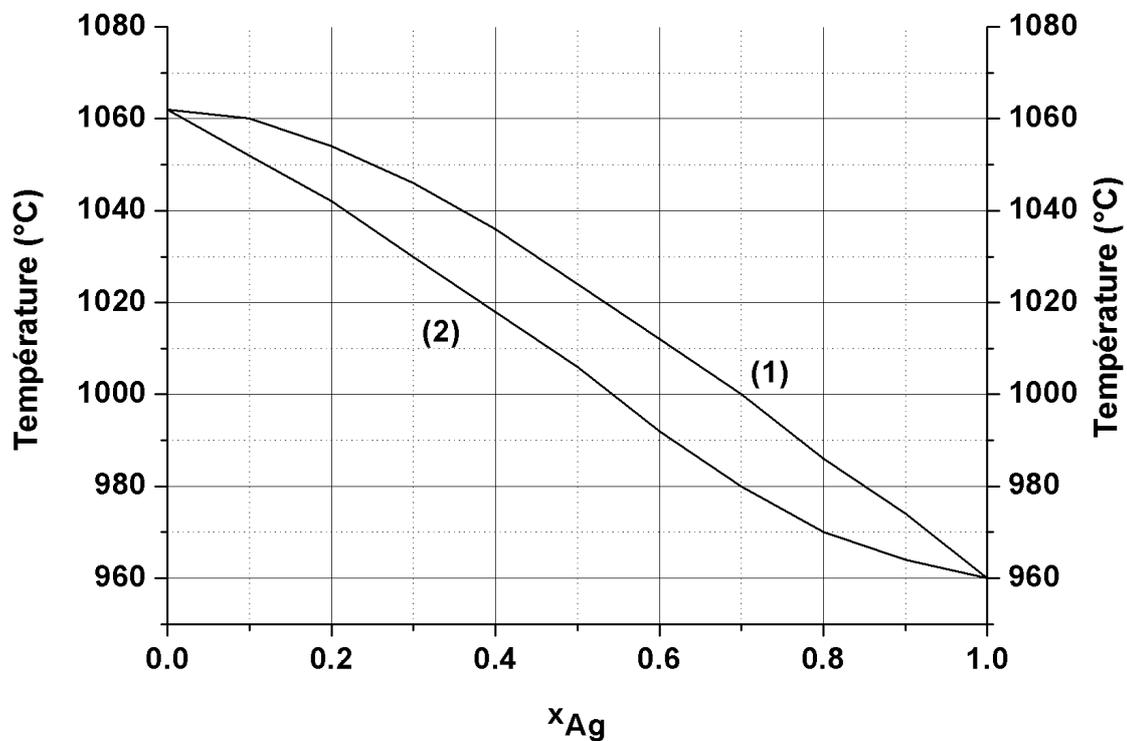
Devoir surveillé 2 – 12 octobre 2013 :

Chimie des solutions Chimie organique PCSI Diagrammes binaires

1. Diagramme binaire solide-liquide or-argent (CCP 2013)

Le diagramme binaire solide-liquide de l'alliage argent-or sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessous. La fraction molaire en argent est représentée en abscisse.

Diagramme binaire solide-liquide de l'alliage argent-or



- Quels sont les noms des courbes (1) et (2) de ce diagramme ? A quoi correspondent-elles ?
- L'argent et l'or sont-ils miscibles à l'état solide ? Justifier.
- Tracer et justifier l'allure de la courbe d'analyse thermique pour le refroidissement isobare d'un mélange initialement liquide, de fraction molaire en argent égale à 0,5.
- 100 g d'un mélange initialement solide de fraction massique en argent $w_{Ag} = 0,6$ est porté à la température de 1 000 °C sous 1 bar.
Quelle masse d'argent, exprimée en grammes, se trouve sous forme liquide ?
Quelle masse d'or, exprimée en grammes, reste-t-il dans le solide ?
Etait-il possible de prévoir que la phase liquide serait plus riche en argent que la phase solide ?

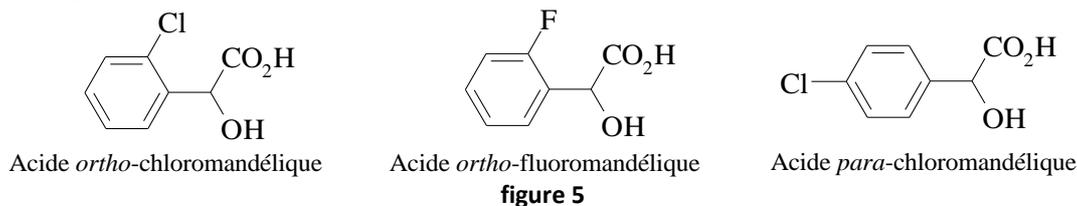
2. Dédoublément d'un racémique par cristallisation directe : utilisation des diagrammes binaires (Centrale PC 2012)

On envisage la séparation de deux énantiomères (« dédoublément ») E_d et E_l d'un même couple, à partir d'un mélange liquide de ces deux énantiomères.

On adopte les notations suivantes :

- x_d : fraction molaire en énantiomère E_d dans ce mélange liquide initial,
- T^* : température de fusion (commune) des deux énantiomères,
- T_R : température de fusion du mélange racémique
- $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$: enthalpie de fusion (commune) des deux énantiomères, supposée indépendante de la température.

On cherche à savoir s'il est possible d'obtenir un solide constitué d'un énantiomère seul, en présence d'un mélange liquide des deux énantiomères E_d et E_l .



Les dédoubléments étudiés concernent les acides *ortho*-chloromandélique, *ortho*-fluoromandélique et *para*-chloromandélique dont les structures sont données **figure 5** et les températures de fusion ci-dessous.

Acide	T^* (K)	T_R (K)
<i>ortho</i> -chloromandélique	393	359
<i>ortho</i> -fluoromandélique	363	390
<i>para</i> -chloromandélique	394	394

Pour un mélange binaire de deux énantiomères E_l et E_d , non miscibles à l'état solide, il existe deux principaux types de diagrammes solide-liquide à pression constante.

- **Diagramme type conglomérat** : présence d'un eutectique à l'abscisse $x_d = 0,50$ et à la température T_R .
- **Diagramme type racémique vrai** : existence d'un composé défini noté, E_{dl} , à l'abscisse $x_d = 0,50$, de température de fusion T_R et de deux eutectiques, à même température T_E et d'abscisses $x_d = a$ et $x_d = 1 - a$, où a dépend du composé étudié, avec $0 < a < 0,50$.

I.E.1) Représenter l'allure de ces deux types de diagrammes binaires solide-liquide et identifier les phases présentes dans les différentes zones, en précisant leur composition.

I.E.2) Cas du conglomérat

- Parmi les trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, un seul possède un diagramme binaire du type conglomérat : identifier lequel en justifiant brièvement.
- On dispose d'un mélange liquide contenant une quantité de matière $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_l = 0,15$ mol d'énantiomère E_l de l'acide identifié à la question précédente. Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_l . Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

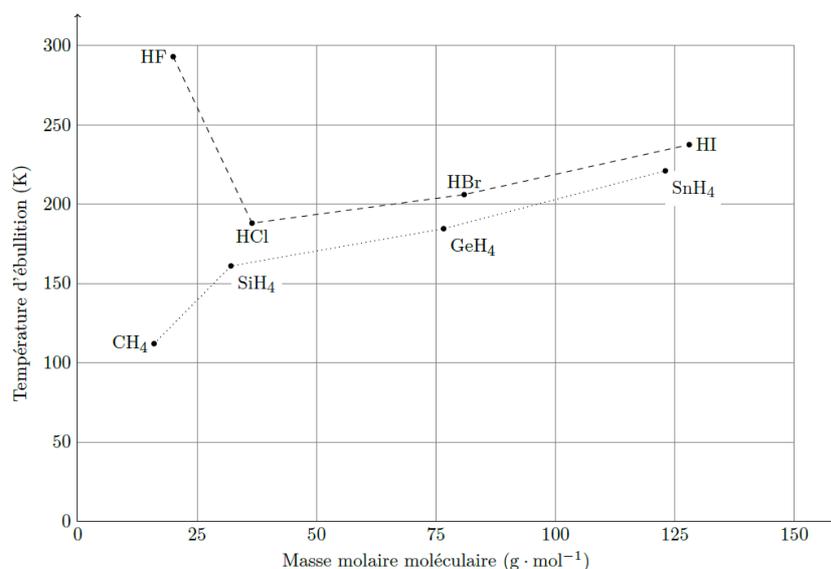
3) Cas du racémique vrai

- Pour un des trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, on trouve $T_E = 383$ K et $a = 0,19$. Identifier cet acide, en justifiant votre choix.
Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_l à partir d'un mélange contenant $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_l = 0,15$ mol d'énantiomère E_l de cet acide. Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.
- Pour le dernier des trois dérivés de l'acide mandélique étudiés dans cette partie, on trouve $T_E = 360$ K et $a = 0,05$.
Justifier si on peut isoler l'énantiomère E_d et/ou l'énantiomère E_l à partir d'un mélange contenant $n_d = 0,85$ mol d'énantiomère E_d et $n_l = 0,15$ mol d'énantiomère E_l de cet acide. Dans l'affirmative, déterminer quelle est la quantité de matière maximale qui peut être isolée.

4) Conclure sur la possibilité d'isoler un énantiomère pur par cette méthode et sur le rendement de cette opération, en fonction du type de diagramme binaire formé par le couple d'énantiomères considéré.

3. Interactions intermoléculaires (Centrale 2013)

Est représentée ci-dessous l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de la masse molaire moléculaire du composé.

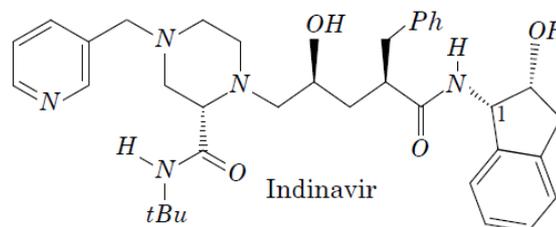


Températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 à 17

1. Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 ?
2. Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI ?
3. Interpréter l'« anomalie apparente » observée pour HF.

4. Synthèse de l'indinavir (Centrale 2009)

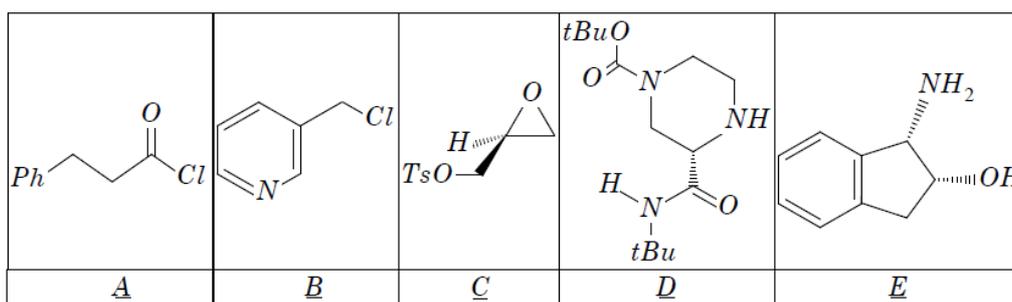
L'indinavir, dont le nom commercial est Crixivan, est un médicament anti VIH. C'est un composé qui doit être synthétisé en grande quantité (le traitement d'un patient nécessitant quasiment un kilogramme par an) tout en contrôlant parfaitement la stéréochimie de chacun des centres asymétriques.



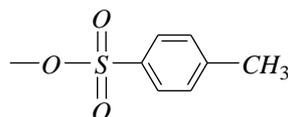
I. Stéréochimie de l'indinavir

- 1) Combien l'Indinavir compte-t-il d'atomes de carbone asymétriques et de stéréoisomères de configuration au total ?
- 2) Quel est le stéréodescripteur de l'atome de carbone asymétrique numéroté 1 sur la figure ci-dessus ?

La synthèse de l'Indinavir passe dans un premier temps par la synthèse de 5 molécules cibles appelées « synthons ». 5 synthons A, B, C, D et E représentés ci-dessous doivent être préparés. Nous nous intéresserons uniquement aux synthons B, C et E.

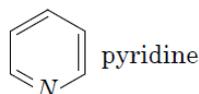


Les groupements *Ph*, *tBu* et **TsO** représentent respectivement les groupements phényle, *tertiobutyle* : $-(CH_3)_3$ et **paratoluènesulfonyle** (ci-dessous) :



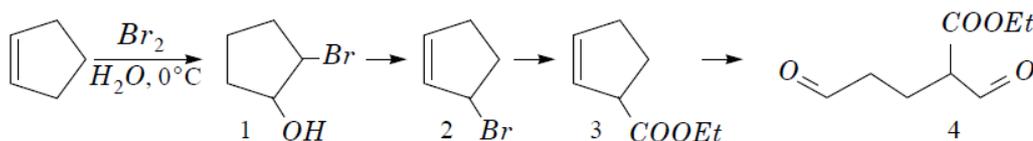
II. Etude du synthon B

La pyridine (composé aromatique) est représentée ci-contre :



1) Ecrire une (des) formule(s) mésomère(s) raisonnable(s) pour la pyridine. En déduire une structure pour l'hybride de résonance.

La stratégie de synthèse de la molécule **B** débute selon les étapes représentées ci-dessous :



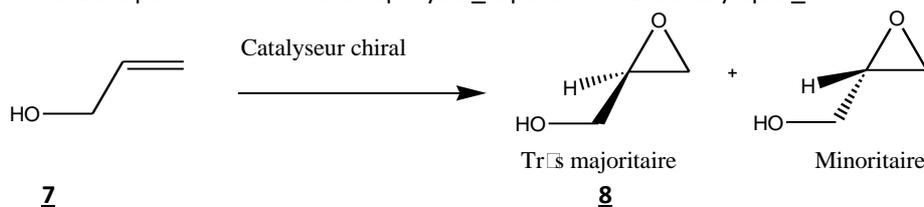
La réaction du dibrome sur le cyclopentène dans l'eau conduit au bromoalcool **1**.

- Nommer la molécule **1** sans préjuger de la stéréochimie des atomes de carbone asymétriques.
- Proposer un mécanisme pour cette réaction et préciser la stéréochimie du produit obtenu. Le produit obtenu est-il optiquement actif ?
- Préciser les conditions expérimentales raisonnables permettant de passer de **1** à **2**.
- Proposer une synthèse de **3** à partir de **2** et de n'importe quel réactif organique ou minéral. On rappelle que la transformation $RCOOH \rightarrow RCOOR'$ est une réaction d'estérification. Expérimentalement, il faut chauffer l'acide carboxylique $RCOOH$ en présence de l'alcool $R'OH$ et d'acide sulfurique. Il se forme l'ester correspondant et de l'eau comme sous-produit.
- Comment effectuer la transformation de **3** en **4** ? Proposer des conditions expérimentales raisonnables.

Les étapes permettant la transformation de **4** en **B** ne seront pas étudiées ici.

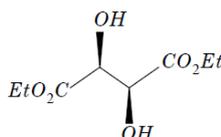
III. Etude du synthon C

La synthèse du synthon **C** débute par la formation d'un époxyde **8** à partir de l'alcool allylique **7** :



K.B. Sharpless a mis au point une méthode particulièrement efficace pour réaliser cette époxydation énantiosélective d'un alcool allylique en présence d'un catalyseur chiral : le tartrate de diéthyle. Avec cette méthode, on synthétise l'époxyde **8** ce qui permet de conduire à **C** avec la stéréochimie souhaitée.

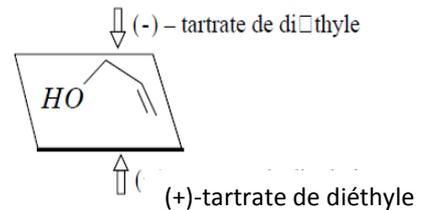
Le (+)-tartrate de diéthyle est représenté ci-dessous :



1) Représenter les autres stéréo-isomères de configuration du tartrate de diéthyle en convention de Cram topologique et préciser le signe de leur pouvoir rotatoire (justifier).

L'interprétation de la stéréochimie de la réaction d'époxydation de Sharpless peut se modéliser de la façon suivante.

En plaçant l'alcool allylique dans un plan comme sur la figure ci-contre, l'utilisation de (-)-tartrate de diéthyle permet une époxydation (formation du « pont oxygène ») par le dessus et c'est l'inverse avec le (+)-tartrate de diéthyle.



2) Doit-on utiliser le (+) ou (-) tartrate de diéthyle afin de synthétiser majoritairement le composé **8** selon la méthode Sharpless ? Justifier.

3) Dans cette réaction, l'excès énantiomérique atteint 94%. En notant $[R]$ et $[S]$ les concentrations respectives en énantiomères R et S dans le mélange, on définit l'excès énantiomérique ee par :

$$ee = 100 \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Quels sont les pourcentages d'époxydes R et S dans le mélange ?

8 est ensuite traité par du chlorure de tosylo dans la pyridine : il se forme le synthon **C**. L'intérêt de cette étape réside dans le fait que le groupe TsO^- est un excellent nucléofuge, contrairement à l'ion hydroxyde, ce qui favorisera une réaction de substitution nucléophile ultérieure lors de l'assemblage des divers synthons.

4) Justifier que l'ion tosylate TsO^- est un bon nucléofuge.

5. Complexes $\text{Ni}^{2+}/\text{EDTA}$ (Centrale 2005)

Les données numériques (à 25 °C) sont fournies au fur et à mesure des besoins. L'EDTA, acide « éthylène diamine tétraacétique » a pour formule :



C'est un tétraacide pour lequel $pK_{a1} = 2$, $pK_{a2} = 2,7$, $pK_{a3} = 6,2$ et $pK_{a4} = 10,3$.

Sa forme la plus basique, Y^{4-} , est un ligand hexadentate, formant avec les ions de nombreux éléments métalliques des complexes très stables. On se propose d'étudier différents titrages d'ions métalliques par complexation en recherchant notamment des conditions expérimentales satisfaisantes pour la réalisation de ces titrages. La solution titrante employée est une solution d'EDTA disodique, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (l'espèce titrante est donc H_2Y^{2-}).

On donne pour le complexe NiY^{2-} : $\lg \beta = 18,6$ où β est la constante de stabilité du complexe et \lg le logarithme décimal. On réalise les mélanges suivants à partir d'une solution d'EDTA disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, de concentration $C = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'une solution de nitrate de nickel(II) à titrer et d'eau permutée :

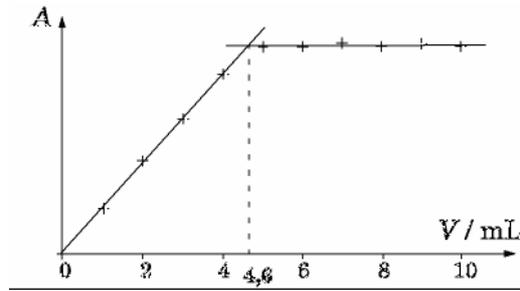
N° du mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Volume de Ni^{2+} (mL)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume d'eau (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

On mesure ensuite l'absorbance A , de chacune de ces solutions ; la cuve employée a pour longueur $\ell = 1 \text{ cm}$ et la longueur d'onde de travail est $\lambda = 570 \text{ nm}$.

Lors de la manipulation, on constate que :

- Tous les mélanges sont acides ; le premier mélange étant nettement moins acide que les suivants ;
- Un précipité peut se former pour les mélanges 9 à 11 ;
- La première solution est verte et les dernières sont bleues.

Dans le schéma ci-contre, on a tracé l'allure de la courbe A en fonction de V, où V est le volume de solution de Na₂H₂Y pour une des manipulations réalisées.



- I.A.1.** Expliquer le caractère hexadentate du ligand Y⁴⁻ à partir du schéma de Lewis de cet ion. Proposer un schéma pour le complexe.
- I.A.2.** À la longueur d'onde de travail, les formes acido-basiques libres de l'EDTA (H₄Y, H₃Y⁻, H₂Y²⁻, HY³⁻, Y⁴⁻) n'absorbent pas le rayonnement. Des espèces Ni²⁺ et NiY²⁻, quelle est celle qui absorbe la longueur d'onde λ = 570 nm ? On désigne par ε le coefficient d'absorption molaire de cette espèce. L'autre espèce n'absorbe pas de rayonnement à cette longueur d'onde.
- I.A.3.** Écrire l'équation de la réaction entre Ni²⁺ et H₂Y²⁻. Semble-t-elle quantitative compte tenu de l'allure de la courbe tracée au I.A.1 ? Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
- I.A.4.** Soit V_e la valeur de V pour laquelle le mélange Ni²⁺-H₂Y²⁻ est équimolaire. Déterminer les expressions de l'absorbance A, pour V < V_e et pour V > V_e : on exprimera A notamment en fonction de V, V_e, ε, C (concentration de la solution « mère » de Na₂H₂Y) et de ℓ.
- I.A.5.** En déduire la valeur de la concentration en ion nickel de la solution de nitrate de nickel.
- I.A.6.** Déterminer la valeur et l'unité de ε sachant que pour V = 8 mL, l'absorbance A vaut 0,21.
- I.A.7.** Expliquer l'acidité du premier mélange.
- I.A.8.** On constate que le pH est le plus faible dans les mélanges N° 5 et 6 ; comment peut-on le justifier ?
- I.A.9.** Quel est le précipité blanc susceptible d'apparaître dans les derniers mélanges ? On justifiera la réponse.