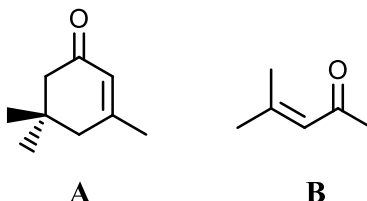


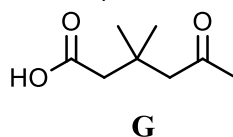
DM4 à rendre le 6 janvier 2020

1. Synthèse organique

On étudie une partie de la synthèse de l'isophorone **A**, à partir du composé **B**.



1. Nommer l'espèce **B** en nomenclature officielle.
2. En présence d'éthanoate de sodium, un mélange équimolaire de **B** et de propanedioate de diéthyle conduit, après hydrolyse, à un composé **E** de formule brute $C_{13}H_{22}O_5$. Son spectre *IR* présente deux bandes fines et intenses, à $\sigma = 1715$ et 1735 cm^{-1} .
 - a) Montrer par l'écriture de formules mésomères que l'espèce **B** présente deux sites électrophiles.
 - b) Donner le mécanisme de la réaction, en vous aidant des données *IR* pour identifier le site électrophile ayant réagi. Représenter le produit **E**.
3. On dissout **E** et de l'hydroxyde de potassium dans un mélange eau-éthanol. Après chauffage, on isole un composé **F** de formule brute $C_9H_{12}K_2O_5$. Nommer cette réaction et donner son mécanisme.
4. Le mélange réactionnel est ensuite acidifié, puis chauffé. Le produit isolé est **G** : expliquer sa formation.

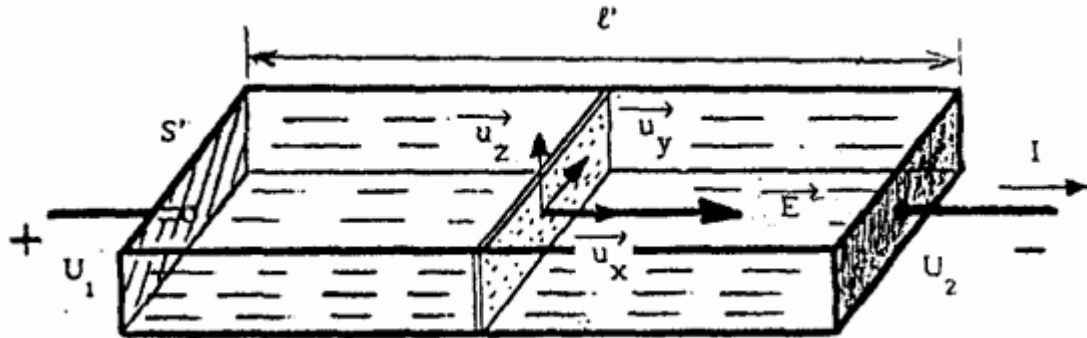


5. **G** réagit ensuite à chaud avec du diazométhane dans l'éther pour donner **H** ($C_9H_{16}O_3$). Représenter **H** et donner le mécanisme de sa formation.
6. En présence d'un excès de méthanoate de sodium, le composé **H** subit une réaction intramoléculaire. Après hydrolyse acide, on isole la 5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione **I**.
 - a) En vous basant sur la réactivité des esters vis-à-vis des nucléophiles vue en début d'année, proposer un mécanisme pour la formation de **I**.
 - b) Montrer que le méthanoate de sodium devrait a priori être utilisé en quantité catalytique.

2. Phénomènes de transport : étude d'une électrophorèse

De nombreuses substances en solution, des protéines par exemple, se chargent électriquement soit par ionisation directe, soit par fixation d'ions présents dans la solution. La technique consistant à séparer les espèces chargées dissoutes dans un liquide électriquement conducteur, en fonction de leurs vitesses de migration dans un champ électrique, est appelé électrophorèse.

Une procédure possible consiste à déposer le mélange de substances à séparer dans une zone très étroite d'une colonne de solution électrolytique aux extrémités de laquelle est appliquée une différence de potentiels continue (voir figure).



Les substances à séparer, chargées électriquement, sont mises en mouvement sous l'action du champ électrique avec des vitesses de migration différentes.

Au cours d'une expérience d'électrophorèse, la zone étroite initiale se sépare au cours du temps en plusieurs zones contenant chacune des espèces moléculaires pures.

Les éventuels mouvements de convection de l'électrolyte constituent un phénomène parasite qu'il convient d'éliminer. On stabilise donc le liquide du point de vue mécanique en l'incluant dans une structure poreuse telle que du papier par exemple. De plus, les inévitables phénomènes de diffusion constituent une cause d'élargissement des zones au cours du temps.

Le problème proposé étudie les conditions de la séparation en zones distinctes des différentes espèces moléculaires d'un mélange.

Partie I : Modélisation de la colonne poreuse

- On réalise une colonne poreuse de section $S' = 3,0 \text{ cm}^2$ et de longueur $l' = 30 \text{ cm}$ constituée de fibres de cellulose dont la masse volumique vaut $\rho = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La masse de la colonne poreuse est $M = 53 \text{ g}$. L'espace libre entre les fibres est ensuite imprégné d'un électrolyte de conductivité $\gamma = 1,51 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ qui le remplit complètement. Une différence de potentiel $V_1 - V_2 = 120 \text{ V}$ est appliquée aux extrémités de la colonne. On constate qu'elle est alors parcourue par un courant d'intensité $I = 100 \text{ mA}$.
 - Rappeler l'expression de la loi d'Ohm locale.
 - On appelle x la direction selon laquelle la différence de potentiels est appliquée. En considérant que le potentiel électrique ne dépend que de x et que le régime stationnaire de conduction électrique est atteint, déterminer l'expression de la résistance électrique de la portion de système entre les électrodes séparées d'une distance l' et de section droite S' . On considèrera dans un premier temps le milieu comme homogène de longueur l' et de section S' .
 - Calculer numériquement la conductivité effective γ' du milieu (électrolyte + papier).
- On explique la différence observée entre γ et γ' par un double effet :
 - La présence des fibres diminue la section réelle de la colonne d'électrolyte pur, qui n'est en fait que $S < S'$.
 - L'orientation aléatoire des fibres augmente légèrement, pour les ions de l'électrolyte, la distance à parcourir entre les deux électrodes (« slalom » entre les fibres). Cette distance moyenne est alors $l > l'$.
 - Exprimer le volume $S l$ effectivement occupé par l'électrolyte en fonction de S' , l' , ρ et M .
 - En déduire S et l en fonction de S' , l' , ρ , M , γ et γ' .
 - Calculer numériquement S et l .

Partie II : Etude du mouvement d'un ion

Le milieu conducteur étant ainsi modélisé comme une colonne d'électrolyte de conductivité γ , de longueur ℓ et de section S , les ions à séparer sont ajoutés dans une zone centrale très étroite, d'épaisseur $\Delta\ell$ considérée comme négligeable devant les autres distances. On admettra que la présence des ions à séparer ne modifie pas sensiblement la conductivité de l'électrolyte.

La différence de potentiel aux extrémités de la colonne étant maintenue à la valeur $V_1 - V_2 = 120\text{ V}$, il apparaît un champ électrique $\vec{E} = E \vec{u}_x = \frac{V_1 - V_2}{\ell} \vec{u}_x$. Un ion de charge q est alors soumis à une force électrostatique $\vec{F} = q \vec{E}$.

3. Sous l'effet de cette force, l'ion est mis en mouvement. Il est accompagné d'un cortège de molécules d'eau qui lui sont liées par des forces électrostatiques. La masse totale de l'ensemble en mouvement est m . Le mouvement de cet ensemble est freiné par le milieu environnant qui exerce sur lui une force de frottement fluide $\vec{F}_{frott} = -\alpha \vec{v}$ où \vec{v} est la vitesse de l'ion et α un coefficient positif qui dépend de l'encombrement de l'ion et de son cortège de molécules liées.
- A la date $t_0 = 0$, l'ion est supposé immobile en O, origine du repère cartésien Oxyz dans le référentiel lié à la colonne. À cet instant précis, on applique la différence de potentiel $V_1 - V_2 = 120\text{ V}$ aux extrémités de la colonne.
- Établir l'équation différentielle à laquelle obéit \vec{v} en fonction de m, q, E et α . On néglige tout effet de la pesanteur.
 - Déterminer l'expression de la norme de la vitesse en fonction du temps.
 - Exprimer, en fonction de m, q, E et α , le temps t_1 au bout duquel une vitesse limite $V = cte$ est atteinte à 5% près.
 - On appelle mobilité de l'ion le coefficient μ tel que $\vec{V} = \mu \vec{E}$. En prenant comme ordres de grandeurs : $m = 10^{-25}\text{ kg}$, $\mu = 5.10^{-8}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ et $q = 1,6.10^{-19}\text{ C}$, calculer numériquement l'ordre de grandeur de t_1 . Que peut-on en conclure ?
 - Quel est l'ordre de grandeur de la vitesse limite V . En déduire l'ordre de grandeur de la durée possible d'une expérience.

Partie III. Etude de la diffusion

Entre le dépôt de l'échantillon à analyser et l'application de la tension aux bornes de la colonne, un phénomène de diffusion se met en place du fait de la différence de concentration entre la zone de dépôt et le papier. Dans un premier temps, on étudie la diffusion de la zone initiale en l'absence de champ électrique \vec{E} . On note $n(x, y, z, t)$ la densité de macromolécules (nombre de macromolécules chargées par unité de volume) au point de coordonnées x, y et z à la date t .

A $t=0$, on place les macromolécules en $x = 0$ avec la densité n_0 .

Dans le cadre de cette étude, des considérations de symétrie impose que n ne dépend que de x et de t .

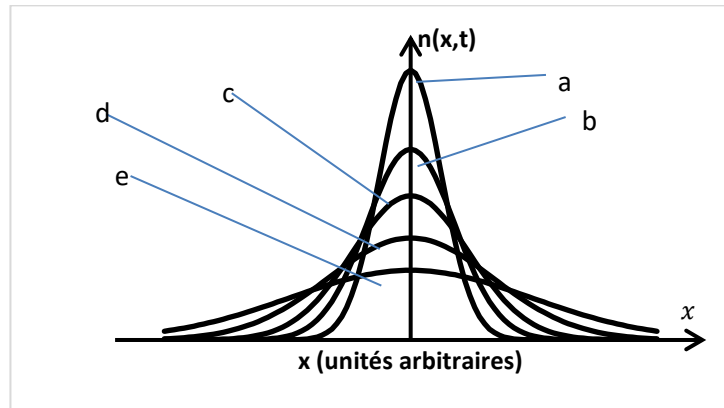
Le modèle utilisé est le suivant : les macromolécules diffusent à travers le milieu en obéissant à la loi de Fick, avec un coefficient de diffusion D .

- Présenter la loi de Fick. Nommer les termes en présence et retrouver leurs unités respectives dans le système international.
- En réalisant un bilan de macromolécules sur une tranche de milieu comprise entre les abscisses x et $x + dx$, entre les temps t et $t + dt$, montrer que $n(x, t)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

- Résoudre l'équation en régime stationnaire en supposant une densité nulle en macromolécules aux extrémités de la colonne.
- On admet que la fonction $n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \cdot \exp\left(-\frac{B x^2}{t}\right)$ est solution du problème. Vérifier que cette fonction est bien solution de l'équation différentielle si $A = \frac{n_0}{\sqrt{4pD}}$ et $B = \frac{1}{4D}$.

8. Le tracé des courbes $n(x, t)$ en fonction de x pour différentes dates est reproduit ci-dessous. Classer ces courbes par date croissante.

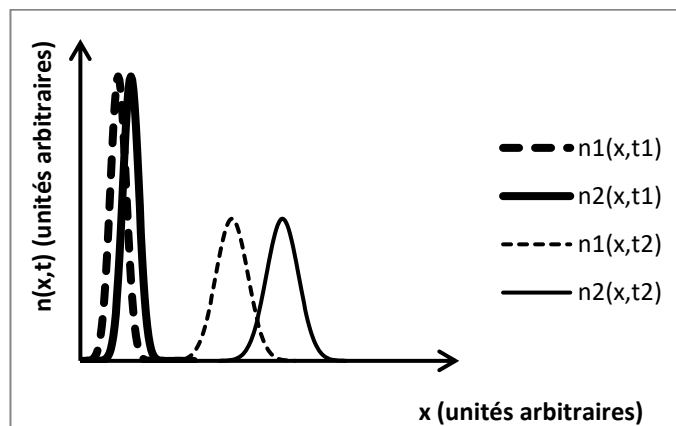


9. On rappelle que pour une fonction de probabilité (loi de Gauss) : $p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$, la probabilité pour que $|x| > \sigma$ est de 5%. On appelle largeur de la zone de macromolécules, la longueur Δl de l'intervalle centré sur $x = 0$ et contenant 95 % des macromolécules. Cela signifie que la probabilité pour que $|x| > \frac{\Delta l}{2}$ est égale à 5%. Déterminer l'expression de la largeur de la zone à la date t . Commenter le résultat obtenu. Quelle réalité physique traduit ce résultat ?

Partie IV : Etude du phénomène général

En réalité, les phénomènes de diffusion et de migration à vitesse différentes coexistent lors de la réalisation d'une électrophorèse. Dans le but de séparer deux types de macromolécules, identifiées par les indices (1) et (2), de concentrations initiales déposées identiques n_0 en $x = 0$ (et nulles ailleurs), de coefficients de diffusion respectifs D_1 et D_2 , se déplaçant aux vitesses V_1 et V_2 sous l'effet du champ électrique. On prendra les valeurs suivantes : $D_1 = D_2 = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ U.S.I.}$, $V_1 = 20 \text{ cm.h}^{-1}$ et $V_2 = 25 \text{ cm.h}^{-1}$.

10. Commenter les courbes suivantes d'évolution de $n_1(x, t)$ et de $n_2(x, t)$, concentrations particulières respectivement des macromolécules (1) et (2). Ces deux courbes ont été tracées pour 2 temps différents t_1 et t_2 avec $t_2 > t_1$.



11. Montrer qu'il existe une durée minimale telle que $t > \left[\frac{\sqrt{2D_1} + \sqrt{2D_2}}{V_2 - V_1} \right]^2$ pour considérer que la séparation des macromolécules est convenable, c'est-à-dire considérer qu'il y a moins de 2,5 % de macromolécules (2) dans la zone des macromolécules (1).

Remarque : en réalité, l'expérience est réalisée pendant une durée plus importante, comme calculé dans la partie II, ce qui permet d'obtenir de bien meilleures séparations des espèces.