

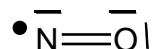
A.1. Liaison chimique et structure du monoxyde d'azote

A.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote et de l'atome d'oxygène dans leur état fondamental puis établir une structure de LEWIS de la molécule NO, en précisant brièvement la méthode utilisée.

N : Z=7 Configuration : $1s^2 2s^2 2p^3$

O : Z=8 Configuration : $1s^2 2s^2 2p^4$

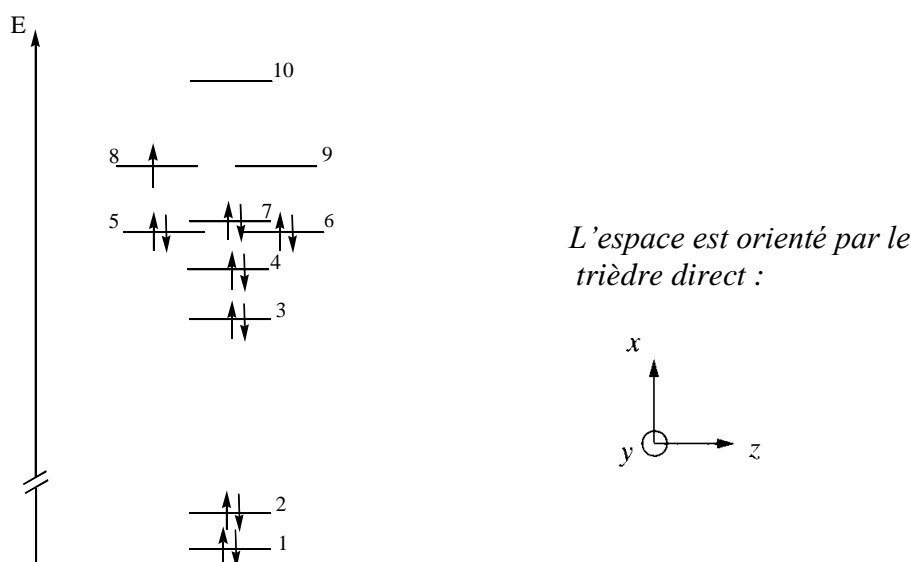
Structure de LEWIS :



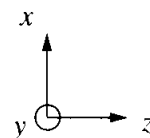
11 électrons de valence au total, soit 5 doublets et 1 électron célibataire.

On apparie le maximum d'électrons.

Le diagramme des niveaux d'énergie électroniques de la molécule NO dans son état fondamental est représenté ci-dessous (on indique que le diagramme n'est pas à l'échelle).



L'espace est orienté par le trièdre direct :



A.1.2. Pour chaque orbitale moléculaire (OM) numérotée de 1 à 10, indiquer les orbitales atomiques (OA) dont la combinaison linéaire a donné lieu à sa formation. On précisera pour chaque OA son atome d'origine, sa forme géométrique et son orientation (p_x , p_y ou p_z). Pour chaque OM, on indiquera en outre l'atome d'origine (azote ou oxygène) qui contribue le plus fortement à sa formation.

OM 1 : Combinaison 1s(N) et 1s(O)

OM 2 : Combinaison 1s(N) et 1s(O)

OM 3 : Combinaison 2s(N) et 2s(O) (+ contribution des $2p_z$ de N et O)

OM 4 : Combinaison 2p_z(N) et 2p_z(O) (+ contribution des 2s de N et O)

OM 5 : Combinaison 2p_x(N) et 2p_x(O)

OM 6 : Combinaison 2p_y(N) et 2p_y(O)

OM 7 : Combinaison 2p_z(N) et 2p_z(O) (+ contribution des 2s de N et O)

OM 8 : Combinaison 2p_x(N) et 2p_x(O)

OM 9 : Combinaison 2p_y(N) et 2p_y(O)

OM 10 : Combinaison 2s(N) et 2s(O) (+ contribution des $2p_z$ de N et O)

Symétries :

OA 1s et 2s : Symétrie sphérique centrée sur le noyau de l'atome correspondant.

OA $2p_{x,y,z}$: Symétrie cylindrique, axe de symétrie de révolution : respectivement x, y et z.

O étant plus électronégatif que N, les niveaux d'énergie de ses électrons sont plus bas que ceux de N et l'écart entre les niveaux 2s et 2p est plus grand pour O que pour N. Ainsi O contribue majoritairement à la formation des OM liantes, comme indiqué ci-dessus (la contribution majoritaire est soulignée).

A.1.3. Préciser le type (σ ou π) de chaque OM en indiquant si le recouvrement des OA dont elle est issue est liant, non liant ou antiliant.

Les OM 1, 2, 3, 4, 7 et 10 sont de symétrie σ .

Les OM de cœur 1 et 2 sont non liantes.

Pour les OM de valence : 3 est liante, 4 et 7 sont non liantes, 10 est anti-liante.

Les OM 5, 6, 8 et 9 sont de symétrie π .

5 et 6 sont liantes, 8 et 9 anti-liantes.

A.1.4. Donner la configuration électronique de la molécule NO dans son état fondamental (on pourra utiliser la numérotation indiquée pour nommer les orbitales moléculaires). Est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier la réponse.

Configuration de NO : $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\pi^2 6\pi^2 7\sigma^2 8\pi^1$

La molécule possède un électron célibataire, elle est donc paramagnétique.

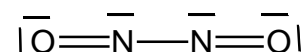
A.1.5. Sur quel atome est principalement localisée l'orbitale décrivant l'électron célibataire ? Ce résultat est-il en accord avec la représentation de LEWIS ?

D'après la question A.1.2, l'électron est localisé sur l'azote, il y a donc accord avec la représentation de LEWIS.

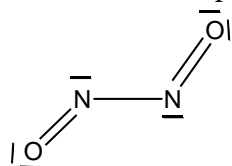
A.1.6. Expliquer pourquoi NO se dimérise facilement. Proposer une formule de LEWIS pour N_2O_2 . Représenter la conformation stériquement la plus stable de cette molécule et préciser si elle est linéaire ou coudée.

NO est un radical, donc se dimérise facilement pour créer un doublet liant supplémentaire et satisfaire à la règle de l'octet.

Formule de LEWIS de N_2O_2 :



Conformation la plus stable : s-trans



Géométrie coudée (angles proches de 120° car le type VSEPR des atomes d'azote est AX_2E_1).

A.1.7. Quelle évolution peut-on prévoir pour l'ion NO^+ par rapport à NO en termes d'énergie de dissociation ? En termes de longueur de liaison ?

Pour former NO^+ à partir de NO : On enlève l'électron de l'OM 8π (anti-liante), donc l'énergie de dissociation de NO^+ est supérieure à celle de NO. La liaison azote-oxygène est plus forte donc plus courte dans NO^+ .

A.2. Liaison chimique et complexes

NO peut jouer le rôle de ligand pour former un complexe métal-nitrosyle.

A.2.1. Écrire l'équation de la réaction de complexation de n ligands NO avec un ion d'un métal de transition M et exprimer la condition d'équilibre à l'aide de la constante d'équilibre β_n correspondante.



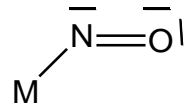
A.2.2. Le ligand se coordonne au métal par l'atome d'azote. Ce résultat est-il compatible avec la description des orbitales moléculaires étudiée à la question A.1.2 ? Justifier la réponse.

La coordination se fait par l'électron célibataire, essentiellement localisé sur N comme vu en A.1.2 ; elle met en jeu la HO de NO plus développée sur N que sur O. Elle peut aussi mettre en jeu le doublet non liant, plutôt localisé sur N (même remarque).

A.2.3. La liaison M-NO peut s'effectuer par mise en commun d'un ou de trois électrons provenant du ligand. On obtient alors deux structures moléculaires géométriquement différentes. Expliquer et représenter les structures obtenues.

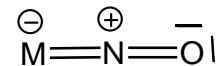
Mise en commun d'un électron :

Géométrie coudée (environnement trigonal plan autour de N, de type VSEPR AX₂E₁).



Mise en commun de trois électrons :

Géométrie linéaire (environnement digonal autour de N, de type VSEPR AX₂).



A.2.4. Dans le complexe $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{NO})_2\text{Cl}]^+$, les deux structures sont présentes, correspondant à des distances d'équilibre Ru-N de 174 et 186 pm respectivement. Attribuer la longueur de liaison à chaque type de structure.

Ru-N : la coordination à 3 électrons correspond à une liaison métal-azote qui présente un caractère de liaison double, donc la liaison est plus courte : $d=174$ pm. La liaison simple ($d=186$ pm) est associée à la coordination à 1 électron.

A.2.5. Stabilité d'un complexe

L'enzyme nommée peroxydase a pour fonction de catalyser la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en eau. NO est un inhibiteur de cette réaction, car il peut se coordonner à la place de H_2O_2 sur le site actif de cette enzyme, conduisant à un complexe HRP-NO absorbant dans le visible. Une expérience de spectrophotométrie a été menée pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de complexation d'un ligand NO avec l'enzyme HRP. Cette étude a été réalisée en milieu anaérobie, dans un tampon phosphate ($\text{pH} = 7,4$).

On appelle a et b les concentrations initiales respectives en HRP et en NO.

A.2.5.a. Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe HRP-NO et donner l'expression du quotient de réaction en fonction des concentrations.



A.2.5.b. Écrire les équations de conservation de la matière, respectivement en enzyme et en NO.

Conservation en enzyme HRP : $a = [\text{HRP-NO}] + [\text{HRP}]$ (1)

Conservation en NO : $b = [\text{HRP-NO}] + [\text{NO}]$ (2)

A.2.5.c. Simplifier l'une des équations en supposant que NO est introduit en fort excès par rapport à l'enzyme. Cette hypothèse sera valable dans toute la suite de la partie A.2.5.

NO est en fort excès donc $b \gg a$ et par conséquent $[\text{NO}]_{\text{eq}} \approx [\text{NO}]_0 = b$

A.2.5.d. En déduire l'expression de la concentration en complexe HRP-NO à l'équilibre, en fonction de a , b et K° .

$$[\text{HRP-NO}]_{\text{eq}} = K^\circ [\text{HRP}]_{\text{eq}} [\text{NO}]_{\text{eq}} / C^\circ$$

$$= K^\circ b (a - [\text{HRP-NO}]_{\text{eq}}) / C^\circ$$

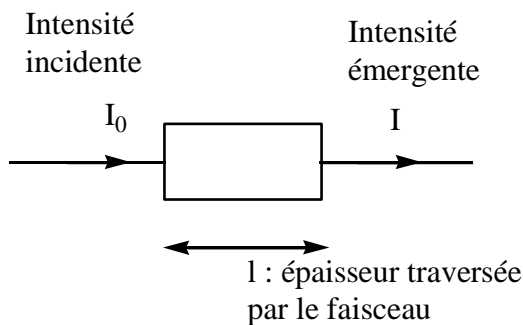
$$[\text{HRP-NO}]_{\text{eq}} (1 + K^\circ b / C^\circ) = K^\circ ba / C^\circ$$

$$\text{d'où } [\text{HRP-NO}]_{\text{eq}} = \frac{K^\circ ba / C^\circ}{1 + K^\circ b / C^\circ}$$

A.2.5.e. Rappeler la loi de BEER-LAMBERT donnant l'expression de l'absorbance d'une espèce en précisant la signification et l'unité de chaque symbole employé. Préciser les conditions de validité de cette loi.

Loi de BEER-LAMBERT : $A = \epsilon.l.c$

Schéma optique :



$A = \log(I_0/I)$: absorbance de l'échantillon

c : concentration de l'échantillon en mol.L^{-1}

ϵ : coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

l : chemin optique en cm

Conditions de validité : lumière monochromatique, absorbance ni trop faible ni trop forte.

A.2.5.f. Donner l'expression de l'absorbance A d'une solution contenant l'enzyme HRP, NO et le complexe HRP-NO.

$$A = \epsilon_{\text{HRP-NO}}.l.[\text{HRP-NO}] + \epsilon_{\text{NO}}.l.[\text{NO}] + \epsilon_{\text{HRP}}.l.[\text{HRP}]$$

$$A = \epsilon_{\text{HRP-NO}}.l. \frac{K^\circ ba / C^\circ}{1 + K^\circ b / C^\circ} + \epsilon_{\text{NO}}.l.b + \epsilon_{\text{HRP}}.l. \left[a - \frac{K^\circ ba / C^\circ}{1 + K^\circ b / C^\circ} \right]$$

A.2.5.g. En déduire une expression de $\Delta A = A - A_{0,\text{HRP}} - A_{0,\text{NO}}$ en fonction de a , b , K° , l et $\Delta\epsilon$, l étant la longueur de la cuve utilisée pour les mesures. $A_{0,\text{HRP}}$ et $A_{0,\text{NO}}$ sont les absorbances dues aux espèces HRP et NO à l'instant initial. $\Delta\epsilon$ est une constante dont on précisera l'expression.

$$A_{0,\text{HRP}} = \epsilon_{\text{HRP}}.l.a$$

$$A_{0,\text{NO}} = \epsilon_{\text{NO}}.l.b$$

$$\text{Donc } \Delta A = \epsilon_{\text{HRP-NO}}.l. \frac{K^\circ ba / C^\circ}{1 + K^\circ b / C^\circ} - \epsilon_{\text{HRP}}.l. \frac{K^\circ ba / C^\circ}{1 + K^\circ b / C^\circ} = l. \frac{K^\circ ba / C^\circ}{1 + K^\circ b / C^\circ} \Delta\epsilon$$

Avec $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{HRP-NO}} - \epsilon_{\text{HRP}}$

A.2.5.h. L'expérience permet d'obtenir la relation suivante : $\frac{\Delta A}{b} = 1,38 \times 10^3 - 1,55 \times 10^4 \Delta A$

En déduire la valeur de K° .

$$\Delta A(1 + K^\circ b / C^\circ) = 1 \cdot K^\circ \cdot b \cdot a \cdot \Delta \varepsilon / C^\circ$$

$$\Delta A = 1 \cdot K^\circ b \cdot a \cdot \Delta \varepsilon / C^\circ - K^\circ \cdot b \cdot \Delta A / C^\circ$$

$$\text{donc } \frac{\Delta A \cdot C^\circ}{b} = 1 \cdot K^\circ \cdot a \cdot \Delta \varepsilon - K^\circ \cdot \Delta A$$

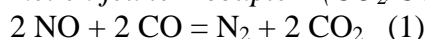
Par identification avec $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on en déduit $K^\circ = 1,55 \times 10^4$.

A.2.5.i. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en conditions anaérobies ?

Le dioxygène est un ligand potentiel pour HRP, ce qui modifierait les équilibres de complexation, d'où le travail en anaérobie. D'autre part, O_2 réagirait avec NO pour former notamment NO_2 .

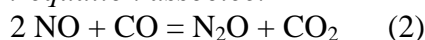
A.3. Dépollution des oxydes d'azote

A.3.1. Donner l'équation correspondant à la réaction (1) de transformation de NO en N_2 , sachant qu'elle met en jeu le « couple » (CO_2/CO). De quel type de réaction s'agit-il ?



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

A.3.2. Cette réaction est en concurrence avec la réaction (2) parasite de formation de N_2O . Écrire l'équation associée.



A.3.3. Les réactions (1) et (2) s'effectuent à environ 400°C . Calculer les valeurs des enthalpies libres standard correspondantes, à 400°C . En déduire quelle est la réaction la plus favorable thermodynamiquement dans les conditions standard, en justifiant la réponse.

$$\Delta_r G^\circ(400^\circ\text{C}) = \Delta_r G^\circ(673 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(673 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S^\circ(673 \text{ K}) \quad \text{avec } T = 673 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K}) &= 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{NO}) \\ &= 2 \times (-393,5) - 2 \times (-110,5) - 2 \times (90,2) \\ &= -746,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K}) &= 2 \times S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{N}_2) - 2 \times S^\circ(\text{CO}) - 2 \times S^\circ(\text{NO}) \\ &= 2 \times 213,7 + 191,6 - 2 \times 197,7 - 2 \times 210,7 \\ &= -197,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_1^\circ(673 \text{ K}) = \Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,1}^\circ(T - T_1) \quad \text{avec } T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,1}^\circ &= 2 \times C_p^\circ(\text{CO}_2) + C_p^\circ(\text{N}_2) - 2 \times C_p^\circ(\text{CO}) - 2 \times C_p^\circ(\text{NO}) \\ &= 2 \times 37,1 + 29,1 - 2 \times 29,1 - 2 \times 29,8 \\ &= -14,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \Delta_r H_1^\circ(673 \text{ K}) = -751,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ(673 \text{ K}) = \Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,1}^\circ \times \ln(673/298)$$

$$\text{d'où } \Delta_r S_1^\circ(673 \text{ K}) = -209,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r G_1^\circ(673 \text{ K}) = -610,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{De même, } \Delta_r H_2^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{NO}) \\ &= 82,1 - 393,5 - (-110,5) - 2 \times (90,2) \\ &= -381,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_2^\circ(298 \text{ K}) &= S^\circ(\text{N}_2\text{O}) + S^\circ(\text{CO}_2) - 2 \times S^\circ(\text{CO}) - 2 \times S^\circ(\text{NO}) \\ &= 219,9 + 213,7 - 197,7 - 2 \times (210,7) \\ &= -185,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r C_p^\circ &= C_p^\circ(\text{N}_2\text{O}) + C_p^\circ(\text{CO}_2) - C_p^\circ(\text{CO}) - 2 \times C_p^\circ(\text{NO}) \\ &= 38,5 + 37,1 - 29,1 - 2 \times (29,8) \\ &= -13,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{donc } \Delta_r H^\circ_2(673\text{K}) &= \Delta_r H^\circ_2(298\text{K}) + \Delta_r C_p^\circ_2(673 - 298) \\ &= -386,2 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ_2(673\text{K}) &= \Delta_r S^\circ_2(298\text{K}) + \Delta_r C_p^\circ_2 \times \ln(673/298) \\ &= -196,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ_2(673\text{K}) = -254,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On peut constater que $\Delta_r G^\circ_2(673\text{K}) > \Delta_r G^\circ_1(673\text{K})$.

Conclusion : La réaction la plus favorable thermodynamiquement, dans les conditions standard, est la réaction (1).

Remarque importante : pour que cette comparaison ait un sens, il faut que les nombres stœchiométriques de NO dans les deux équations soient les mêmes.

A.3.4. Le rhodium sous forme métallique catalyse cette réaction. De quel type de catalyse s'agit-il ? Quel est l'effet macroscopique sur la transformation chimique ?

Les réactifs et produits sont gazeux et le catalyseur solide. Il s'agit donc d'une catalyse hétérogène.

Effet macroscopique sur la transformation : l'état final est atteint plus vite.

A.3.5. Expliquer le rôle microscopique du métal en termes de mécanisme de transformation de NO en N₂. Quel est son effet sur la forme du profil énergétique de la réaction chimique ?

Les réactifs s'adsorbent à la surface, ce qui fragilise la liaison N-O et facilite la rupture de liaison conduisant à la formation de N₂.

Profil énergétique : le profil initial est modifié (une étape difficile est remplacé par plusieurs étapes, chacune plus facile que l'étape non catalysée) et les barrières d'activation sont abaissées par rapport au profil initial, ce qui augmente les valeurs des constantes de vitesse correspondantes.

A.3.6. Le métal est déposé sur un matériau céramique, de façon à former une structure dite « en nid d'abeille ». Expliquer l'intérêt de l'utilisation d'une telle structure.

Une structure en nid d'abeille permet d'obtenir une grande aire spécifique du catalyseur, soit un grand rapport aire/volume.

Partie B : solvants et solutés

B.1. Liaisons intermoléculaires

B.1.1. Citer les différentes interactions responsables de la cohésion existant dans l'eau et le dioxyde de carbone à l'état solide. Expliquer brièvement la nature de ces interactions.

H₂O : molécule polaire.

A l'état solide : cohésion grâce aux forces de VAN DER WAALS (KEESOM, DEBYE, LONDON) et liaisons hydrogène.

Forces de KEESOM : interaction dipôle permanent /dipôle permanent.

Forces de DEBYE : interaction dipôle permanent /dipôle induit.

Forces de LONDON : interaction dipôle induit /dipôle induit.

Liaison hydrogène : interaction dipôle /dipôle entre deux groupes d'une même molécule ou de deux molécules voisines. Premier groupe : atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (moment dipolaire fort) exemples : O-H , N-H , F-H. Deuxième groupe : atome porteur d'un doublet libre. Exemples : -O- , -N- .

CO₂ : molécule apolaire : cohésion grâce aux forces de LONDON uniquement.

B.1.2. Donner les ordres de grandeur (à l'échelle molaire) de l'énergie de chaque liaison mise en jeu. Comparer à une liaison intramoléculaire.

KEESOM : énergie de 0,5 à 3 kJ.mol⁻¹.

DEBYE : énergie de 0,02 à 0,5 kJ.mol⁻¹.

LONDON : énergie de 0,5 à 30 kJ.mol⁻¹ (la plus importante des trois).

Liaisons H : énergie de 5 à 40 kJ.mol⁻¹ (jusqu'à 125 kJ.mol⁻¹ dans HF).

Liaison intramoléculaire : quelques centaines de kJ.mol⁻¹, plus forte.

B.1.3. Que peut-on en déduire sur les valeurs relatives des températures de fusion des deux solides ? On s'attend à une cohésion plus forte dans l'eau, soit $T_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) > T_{\text{fus}}(\text{CO}_2)$.

B.1.4. Dans le cas de solides amorphes, il existe une température dite de « transition vitreuse ». A quel phénomène correspond cette transition ? Quelle différence y a-t-il sur l'évolution de grandeurs telles que la masse volumique par rapport à la fusion d'un solide cristallin ?

Transition vitreuse : passage de l'état vitreux (dur et cassant) à l'état caoutchoutique (mou et flexible) pour un solide amorphe. Au-dessus de la température de transition vitreuse, des mouvements conformationnels de grande ampleur sont possibles. En dessous, la structure est figée.

Lors de la fusion d'un solide cristallin, il y a discontinuité pour l'évolution de la masse volumique, ce qui n'est pas le cas pour un solide amorphe.

B.1.5. L'eau présente plusieurs variétés allotropiques, parmi lesquelles la glace III de type diamant obtenue pour des pressions supérieures à 300 MPa.

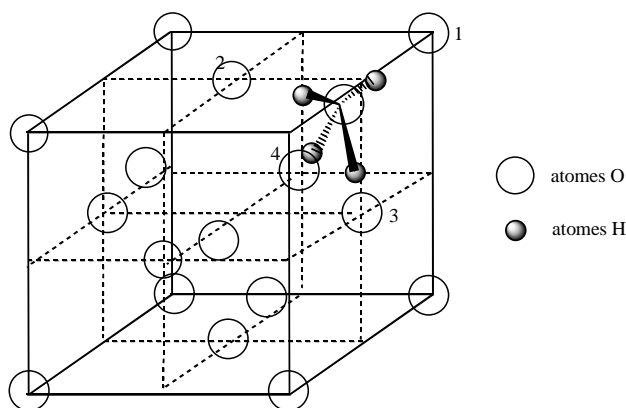
B.1.5.a. Représenter sa maille conventionnelle cubique décrite ci-dessous :

- Les atomes d'oxygène occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées ainsi que la moitié des sites tétraédriques, en alternance ;

- Entre deux atomes d'oxygène, on trouve un atome d'hydrogène, à une distance $d_1 = 96 \text{ pm}$ du premier atome d'oxygène et à une distance $d_2 = 176 \text{ pm}$ du second.

On ne représentera que les atomes d'oxygène et l'environnement en hydrogène d'un seul atome d'oxygène.

Maille :



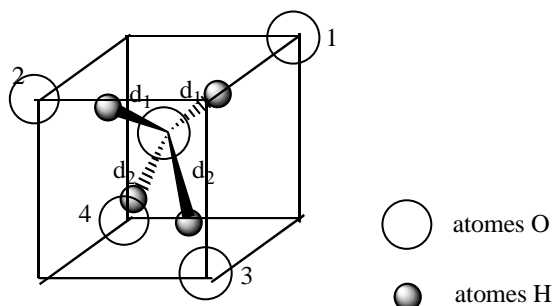
Sites tétraédriques : centres des huit « petits cubes ».

Environnement tétraédrique des atomes d'hydrogène autour de l'oxygène :

2 atomes d'hydrogènes situés à la distance d_1 (ceux dirigés vers les atomes d'oxygène 1 et 2).

2 atomes d'hydrogène situés à la distance d_2 (ceux dirigés vers les atomes d'oxygène 3 et 4).

Dans une « petit cube » (huitième de la maille) :



B.1.5.b. Préciser la nature des liaisons associées respectivement aux distances d_1 et d_2 .

d_1 correspond à une liaison O-H intramoléculaire, et d_2 à une liaison hydrogène (liaison O---H intermoléculaire) donc plus longue.

B.1.5.c. Déterminer le nombre de molécules d'eau et le nombre de liaisons hydrogène par maille.

Nombre de molécules d'eau par maille :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

Chaque molécule forme en propre 2 liaisons hydrogène. Il y a donc 16 liaisons hydrogène par maille.

B.1.5.d. L'enthalpie de sublimation de la glace III étant de $49,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire une estimation de l'enthalpie molaire de dissociation (en kJ.mol^{-1}) d'une liaison hydrogène dans la glace III.

Il y a deux fois plus de liaisons hydrogène que de molécules d'eau, donc l'énergie moyenne d'une liaison hydrogène dans la glace vaut :

$$E = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{2} = 24,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

B.1.5.e. Calculer en pm la valeur du paramètre de maille a .

Si l'on parcourt un quart d'une grande diagonale du cube, on a successivement : un atome d'oxygène, puis un hydrogène puis un oxygène. L'hydrogène est lié à ces deux atomes d'oxygène par une liaison covalente (d_1) et une liaison hydrogène (d_2).

On peut donc écrire la relation :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = d_1 + d_2 \quad \text{d'où } a = \frac{4(d_1 + d_2)}{\sqrt{3}}$$

Application numérique : $a = 628 \text{ pm}$.

B.1.5.f. En déduire la valeur de la masse volumique de la glace III, exprimée en kg.m^{-3} .

$$\text{Masse volumique : } \rho = \frac{N \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{N_A \cdot a^3}$$

$$\text{Application numérique : } \rho = \frac{8 \times 18,02 \times 10^{-3}}{6,022 \times 10^{23} \times (628 \times 10^{-12})^3} = 967 \text{ kg.m}^{-3}$$

B.2. Solvants et solutés ioniques

B.2.1. Définir les termes « polaire », « dissociant », « ionisant », « protique » (ou protogène), pouvant qualifier les solvants. On citera les grandeurs physiques associées aux trois premiers qualificatifs.

Solvant polaire : constitué de molécules polaires, c'est-à-dire présentant un moment dipolaire non nul.

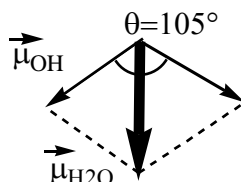
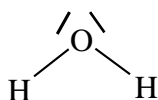
Solvant dissociant : capable de séparer les ions, en diminuant l'attraction électrostatique entre anions et cations. Le caractère dissociant est lié à ϵ , permittivité électrique du solvant.

Solvant ionisant : capable de créer des charges (ions) en polarisant les liaisons intramoléculaires du soluté. Le caractère ionisant est lié à la polarité du solvant (moment dipolaire).

Solvant protique : capable de former des liaisons hydrogène avec les anions du soluté.

B.2.2. Le moment dipolaire de la molécule d'eau vaut $1,85 \text{ D}$. En supposant qu'il ne résulte que de la polarisation des liaisons O-H, déterminer le moment dipolaire μ_{OH} de ces liaisons (sens, valeur) et calculer leur pourcentage de caractère ionique, noté δ .

On indique que la valeur de l'angle HOH est égale à 105 degrés .



$$2\mu_{OH} \cdot \cos\left(\frac{105}{2}\right) = \mu_{H_2O}$$

Donc $\mu_{OH} = 1,52 \text{ D}$

$$\delta = \frac{\mu_{OH}}{e \cdot d_{OH}} = \frac{1,52 \times 3,34 \times 10^{-30}}{1,6 \times 10^{-19} \times 96 \times 10^{-12}} = 0,33$$

Le pourcentage de caractère ionique est de 33 % dans le cadre de ce modèle, qui ne tient pas compte de la contribution des doublets libres.

B.2.3. Décrire brièvement les différents phénomènes conduisant à la dissolution de composés ioniques dans l'eau.

Dissolution de composés ioniques en trois étapes :

1°) Dissociation du composé en paire d'ions (rupture hétérolytique des liaisons).

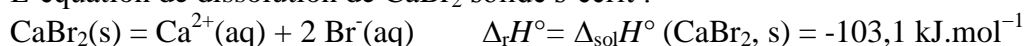
2°) Séparation des paires d'ions en cations et anions.

3°) Solvatation des ions.

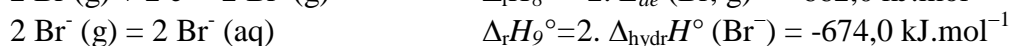
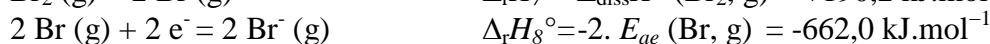
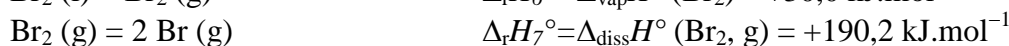
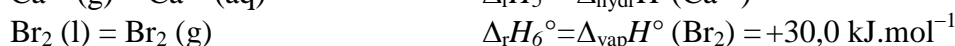
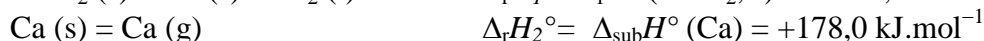
B.2.4. On dissout du bromure de calcium solide $\text{CaBr}_2(s)$ dans de l'eau à 298 K. À l'aide des données figurant dans le tableau 1 ci-dessous, calculer la valeur de l'enthalpie standard d'hydratation des ions Ca^{2+} notée $\Delta_{\text{hydr}}H^\circ(\text{Ca}^{2+})$

Grandeur	Notation	Valeur numérique (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Enthalpie standard de sublimation de Ca (s)	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ca})$	178,0
Enthalpie standard de 1 ^{ère} ionisation de Ca (g)	I_1	589,8
Enthalpie standard de 2 ^{ème} ionisation de Ca (g)	I_2	1145,4
Enthalpie standard de vaporisation de $\text{Br}_2(l)$	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{Br}_2)$	30,0
Enthalpie standard de dissociation de $\text{Br}_2(g)$	$\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{Br}_2, g)$	190,2
Affinité électronique de Br (g)	$E_{ae}(\text{Br}, g)$	331,0
Enthalpie standard d'hydratation de $\text{Br}^-(g)$	$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ(\text{Br}^-)$	-347,0
Enthalpie standard de dissolution de $\text{CaBr}_2(s)$	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{CaBr}_2, s)$	-103,1
Enthalpie standard de formation de $\text{CaBr}_2(s)$	$\Delta_f H^\circ(\text{CaBr}_2, s)$	-675,0

L'équation de dissolution de CaBr_2 solide s'écrit :



Cette équation est une combinaison linéaire des équations suivantes :



Selon la relation de HESS, on peut écrire :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^9 \Delta_r H_i^\circ \quad \text{d'où } \Delta_r H_5^\circ = \Delta_{\text{hydr}} H^\circ(\text{Ca}^{2+}) = -1,6 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

B.2.5. Quelques valeurs d'enthalpie standard d'hydratation (en kJ.mol⁻¹) sont données dans le tableau 2 ci-dessous. Commenter l'évolution selon une colonne de la classification périodique et proposer une explication. Expliquer la différence des valeurs observées entre les deux séries.

Li ⁺	-5,2 × 10 ²	Be ²⁺	-2,5 × 10 ³
Na ⁺	-4,1 × 10 ²	Mg ²⁺	-1,9 × 10 ³
K ⁺	-3,2 × 10 ²	Ca ²⁺	-1,6 × 10 ³
Rb ⁺	-2,9 × 10 ²	Sr ²⁺	-1,4 × 10 ³
Cs ⁺	-2,6 × 10 ²	Ba ²⁺	-1,3 × 10 ³

Les valeurs sont négatives donc l'hydratation est exothermique.

Les valeurs augmentent lorsqu'on descend dans une colonne, donc l'énergie dégagée diminue de haut en bas d'une colonne. On vérifie donc que l'énergie d'hydratation diminue quand la taille des ions augmente. L'énergie d'hydratation de la deuxième série est plus forte car la charge de l'ion augmente, ce qui polarise le solvant et renforce l'interaction ion-solvant.

B.3. Solvants et solutés moléculaires

B.3.1. Le diiode, solide moléculaire, est peu soluble dans l'eau pure. Calculer la valeur de la solubilité du diiode dans l'eau pure à 298 K, en utilisant les valeurs des potentiels redox standard figurant dans les données.

L'équilibre de solubilité I₂(s) = I₂(aq) se traduit par E(I₂(s)/I) = E(I₂(aq)/I).

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{s})/\text{I}) + \frac{\alpha}{2} \log \frac{C^\circ}{[\text{I}^-]^2} = E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}) + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[\text{I}_2]C^\circ}{[\text{I}^-]^2}$$

$$\text{A.N. } s = [\text{I}_2(\text{aq})] = C^\circ \times 10^{\frac{0,535-0,621}{0,030}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On peut aussi utiliser la méthode qui utilise la relation de HESS appliquée aux enthalpies libres standard.

B.3.2. La solubilité du diiode est bien meilleure dans une solution aqueuse d'iodure de potassium : il se forme alors l'ion triiodure. Calculer la valeur de la constante de formation K_f de l'ion triiodure à partir du diiode dissous, toujours à partir des valeurs des potentiels redox standard, puis déterminer la solubilité du diiode dans une solution d'iodure de potassium à 0,100 mol.L⁻¹. Commenter le résultat obtenu.

L'équilibre I₂(aq) + I⁻ = I₃⁻ se traduit par E(I₂(aq)/I) = E(I₃⁻/I), les concentrations étant celles à l'équilibre (on omet l'indice (éq) pour alléger l'écriture).

$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}) + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]C^\circ}{[\text{I}^-]^3} = E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}) + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[\text{I}_2]C^\circ}{[\text{I}^-]^2}$$

$$\text{A.N. } K_f = \frac{[\text{I}_3^-]C^\circ}{[\text{I}^-][\text{I}_2]} = 10^{\frac{0,621-0,538}{0,030}} = 5,8 \times 10^2$$

s' = [I₂(aq)] + [I₃⁻], avec [I₂(aq)] = 1,4 × 10⁻³ mol.L⁻¹ à saturation.

Conservation des ions iodure : [I⁻] + [I₃⁻] = a, avec a = 0,01 mol.L⁻¹.

$$\text{Or, } K_{f \times s} = \frac{[\text{I}_3^-]C^\circ}{[\text{I}^-]} \text{ donc } [\text{I}_3^-](1 + \frac{C^\circ}{K_{f \times s}}) = a; [\text{I}_3^-] = 4,43 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$s' = 4,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

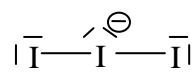
La solubilité du diiode a été multipliée par 40.

B.3.3. Donner la structure de LEWIS ainsi que la structure géométrique de l'ion triiodure, sachant que le numéro atomique de l'iode est égal à 53.

L'iode, qui est un halogène, a 7 électrons sur sa couche externe.

Dans l'ion triiodure, il y a donc $(7 \times 3 + 1) = 22$ électrons à répartir, soit 11 doublets.

La structure de LEWIS de l'ion triiodure est donc :



L'atome d'iode central dans l'ion triiodure est de type AX_2E_3 dans le modèle VSEPR de GILLESPIE, le polyèdre de coordination est une bipyramide à base triangulaire ; les trois doublets libres de l'atome d'iode central se placent en équatorial, ce qui donne une structure géométrique linéaire (les deux liaisons apicales) pour l'ion triiodure.

B.3.4. On se propose maintenant de déterminer expérimentalement le coefficient de partage du diiode entre deux solvants : l'eau et l'heptane, ainsi que la constante de formation K_f de l'ion triiodure. L'eau et l'heptane sont des liquides supposés totalement non miscibles.

Manipulation 1 : dans une ampoule à décanter, on verse 50 mL d'une solution de diiode dans l'heptane ; on ajoute 250 mL d'eau distillée. Après agitation vigoureuse et retour à l'équilibre, on prélève 10 mL de la phase organique et 100 mL de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration c_T égale à $0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$.

On appelle v_{1h} (respectivement v_{1e}) le volume de solution d'ions thiosulfate versé à l'équivalence lors du dosage de la phase organique (respectivement de la phase aqueuse).

Manipulation 2 : dans une ampoule à décanter, on verse 50 mL d'une solution de diiode dans l'heptane et 50 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Après agitation et retour à l'équilibre, on prélève 10 mL de la phase organique et 10 mL de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_T = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les volumes à l'équivalence sont appelés respectivement v_{2h} et v_{2e} .

Les résultats des mesures, pour cinq séries de mesures, sont donnés dans le tableau 3 :

Série de mesures n°	v_{1h}	v_{1e}	v_{2h}	v_{2e}
1	8,25	2,25	3,10	6,00
2	8,15	2,30	3,15	6,10
3	8,15	2,30	3,05	6,25
4	8,10	2,15	3,00	5,70
5	8,15	2,30	3,20	5,75

B.3.4.a. Dans la manipulation 1, on observe que la phase aqueuse est jaune clair alors que la phase organique est violette. Commenter ces différences de coloration.

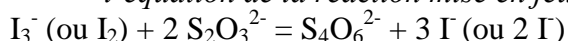
Dans l'heptane, solvant apolaire, le diiode se trouve peu solvaté et on retrouve la couleur du diiode quand il est à l'état gazeux (couleur violette).

Dans l'eau, solvant polaire, les interactions faibles du diiode avec les doublets libres présents sur l'atome d'oxygène de la molécule d'eau modifient la couleur perçue. On observe cette même couleur jaune orangée dans des solvants oxygénés comme l'éthanol, l'éther diéthylique ou le DMSO.

B.3.4.b. Parmi les différents volumes indiqués lors de ces manipulations, indiquer ceux qui ne nécessitent pas d'être mesurés avec précision, en justifiant la réponse.

Les volumes initiaux n'ont pas d'importance et peuvent être mesurés à l'éprouvette (250 mL, 50 mL). Chaque fois qu'on procède à un prélèvement pour un dosage, il faut utiliser une pipette jaugée (10 mL, 100 mL).

B.3.4.c. Expliquer comment on peut repérer l'équivalence dans ce type de dosage, après avoir écrit l'équation de la réaction mise en jeu.



Disparition de la couleur du diiode (jaune ou violette) rendue plus visible avec l'ajout d'un indicateur de diiode comme l'empois d'amidon ou le thiodène.

B.3.4.d. Définir le coefficient de partage du diiode entre l'heptane et l'eau en écrivant l'équation de la réaction correspondante ; exprimer ce coefficient $P_{h/e}$, supposé supérieur à 1.

Le coefficient de partage est égal au quotient de la réaction d'équation $I_2(aq) = I_2(\text{heptane})$, à l'équilibre.

$$P_{h/e} = \frac{[I_2(\text{heptane})]}{[I_2(\text{eau})]}$$

B.3.4.e. Calculer $P_{h/e}$ pour chacune des séries de mesure. Commenter les résultats en termes de dispersion des mesures.

Le calcul de $P_{h/e}$ se fait sur la manipulation 1, puisqu'il n'y a pas d'ions iodure dans la phase aqueuse.

Si V_{1e} est le volume de phase aqueuse prélevée (100 mL) et si V_{1h} est le volume de phase heptane prélevé (50 mL) :

$$2 \times V_{1e} \times [I_2(\text{eau})] = c_T \times v_{1e}$$

$$2 \times V_{1h} \times [I_2(\text{heptane})] = c_T \times v_{1h} ; \text{ donc } P_{h/e} = \frac{v_{1h} \times V_{1e}}{v_{1e} \times V_{1h}} = 10 \frac{v_{1h}}{v_{1e}} \text{ numériquement.}$$

Série de mesures n°	v_{1h}	v_{1e}	$P_{h/e}$
1	8,25	2,25	36,7
2	8,15	2,30	35,4
3	8,15	2,30	35,4
4	8,10	2,15	37,7
5	8,15	2,30	35,4

Les mesures ne sont pas trop dispersées ; la valeur moyenne de P est de 36,1, l'écart-type est de 1,0.

B.3.4.f. Montrer comment ces mesures permettent de déterminer la constante K_f de formation de l'ion triiodure moyennant des hypothèses simples. Calculer K_f pour chacune des séries de mesures ; commenter la dispersion des résultats. Y a-t-il concordance avec la valeur de K_f trouvée à la question B.3.2. ?

K_f peut se déterminer à l'aide de la manipulation 2. En effet, on a accès à la concentration en I_2 dans la phase aqueuse si on connaît celle en I_2 dans la phase heptane, via le coefficient de partage. On peut estimer que la concentration en I_3^- est calculable à partir du dosage de la phase aqueuse (on considère que $[I_3^-] \gg [I_2(\text{eau})]$, ce qui est légitime compte tenu des calculs antérieurs). La concentration en I^- se déduit de celle de I_3^- mesurée, par conservation de la matière pour les ions iodure.

Ainsi :

$$[I_3^-] = c_T \times v_{2e} / 2 V_{2e}, V_{2e} = 10 \text{ mL étant le volume de phase aqueuse prélevée.}$$

$$[I_3^-] = 10^{-3} \times v_{2e}, v_{2e} \text{ en mL ; } [I_2(\text{eau})] = c_T \times v_{2h} / 2 V_{2h} P_{h/e} ; [I^-] = 0,100 - [I_3^-]$$

Pour une valeur de $P_{h/e}$ prise égale à 36, on obtient :

v_{2h}	v_{2e}	K_f
3,10	6,00	744
3,15	6,10	745
3,05	6,25	790
3,00	5,70	728
3,20	5,75	689

Les résultats sont un plus dispersés que précédemment (moyenne : 739, écart-type : 39). La valeur de K_f est du même ordre de grandeur que celle calculée via les E° . L'écart peut être dû à la température qui n'est pas de 298 K a priori pour les mesures effectuées.

B.3.4.g. Le dosage de la phase organique par la solution aqueuse d'ions thiosulfate est un peu délicat parce que les réactifs mis en jeu dans le dosage ne sont pas dans la même phase. Indiquer comment on peut faciliter ce dosage, sachant que l'on dispose par ailleurs d'une solution aqueuse d'iodure de potassium.

On peut ajouter à la phase organique prélevée un peu de solution d'iodure de potassium, ce qui fera passer l'essentiel du diiode en phase aqueuse où le dosage se fera plus facilement.

B.3.5. La valeur du coefficient de partage $P_{O/E}$ d'une espèce entre l'octan-1-ol et l'eau, liquides non miscibles, est désormais couramment utilisée pour estimer le caractère hydrophile ou lipophile d'une espèce donnée, essentiel dans le domaine des médicaments.

On peut trouver des tables donnant le logarithme décimal de $P_{O/E}$, noté simplement $\log P$:

$\log P = \log \frac{c_{\text{oct}}}{c_{\text{eau}}}$. Le tableau 4 ci-dessous en est un extrait :

Espèce	Méthanol	Éthanol	Propan-1-ol	Butan-1-ol	Pentan-1-ol	Éthoxyéthane
$\log P$	-0,77	-0,31	+0,25	+0,88	+1,51	+0,83

B.3.5.a. Donner la formule semi-développée de l'octan-1-ol et celle de l'éthoxyéthane (ou éther diéthylique).

Octan-1-ol : $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Éthoxyéthane : $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

B.3.5.b. Indiquer, parmi les espèces du tableau 4, celle qui est la plus lipophile.

Le pentan-1-ol est l'espèce la plus lipophile car le $\log P$ est maximal pour cette espèce.

B.3.5.c. Commenter les valeurs de $\log P$ données dans le tableau 4, en insistant notamment sur la nature des interactions mises en jeu.

Les cinq premières espèces sont des alcools qui engagent des liaisons hydrogène avec l'eau comme avec l'octan-1-ol. Plus la chaîne carbonée est longue plus les interactions de VANDER WAALS entre ces alcools et l'octan-1-ol deviennent importantes.

L'éthoxyéthane, isomère du butan-1-ol, est pratiquement aussi lipophile que lui, ce qui montre la prépondérance des interactions de VANDER WAALS pour ces deux espèces.

B.3.5.d. Dans le cas d'une espèce présentant un caractère acide ou basique dans l'eau, il est plus pertinent d'utiliser une autre grandeur : le « $\log D$ », dépendant du pH.

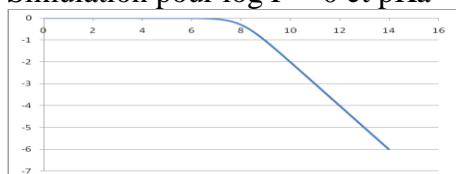
Ainsi, pour l'espèce acide non chargée HA d'un couple acide-base HA/A^- de constante d'acidité K_a : $\log D = \log P - \log [1 + 10^{(\text{pH}-\text{p}K_a)}]$

Proposer une expression littérale pour D (fonction des concentrations des espèces HA et A^-) afin de retrouver cette expression. On considèrera que l'espèce chargée A^- est présente uniquement en solution aqueuse.

$D = \frac{[\text{HA}(\text{org})]}{[\text{HA}(\text{aq})] + [\text{A}^-(\text{aq})]}$ permet de retrouver la formule ci-dessus.

B.3.5.e. Donner l'allure de la courbe donnant la variation de $\log D$ en fonction du pH, pour un acide HA engagé dans un couple dont le $\text{p}K_a$ est égal à 8,0 ; citer une application possible de ce résultat dans le domaine de la purification des mélanges organiques.

Simulation pour $\log P = 0$ et $\text{p}K_a = 8,0$

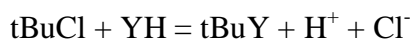


On voit que le caractère lipophile diminue énormément quand le pH augmente : on peut par exemple éliminer d'un mélange organique un acide organique neutre en mettant ce mélange au contact d'une phase aqueuse basique.

B.4. Les solvants classiques en synthèse organique

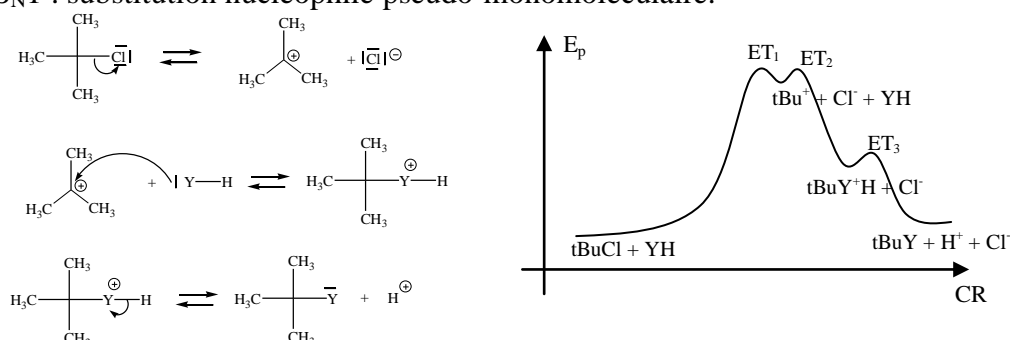
B.4.1. La vitesse de certaines réactions dépend beaucoup du solvant choisi, c'est le cas notamment des substitutions nucléophiles en série aliphatique (S_N).

B.4.1.a. Écrire l'équation de la réaction de solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane, en notant le solvant YH.



B.4.1.b. Rappeler le mécanisme postulé de cette solvolysé et dessiner le profil réactionnel correspondant, en rappelant la signification des grandeurs portées en abscisse et en ordonnée.

S_N1 : substitution nucléophile pseudo-monomoléculaire.



E_p : énergie potentielle du système constitué des molécules solvatées, à l'échelle microscopique.

CR : coordonnée réactionnelle, fonction complexe des distances inter et intramoléculaires et des angles correspondant, évoluant au cours de la transformation.

B.4.1.c. Le tableau 5 donne la vitesse relative de cette réaction dans le cas de trois solvants, en référence au solvant éthanol :

Solvant	Éthanol	Méthanol	Eau
Vitesse relative	1	9	3×10^5

Expliquer ces résultats en utilisant le postulat de HAMMOND, dont on donnera l'énoncé.

Le postulat de HAMMOND indique que, si deux états successifs sur le chemin réactionnel sont proches en énergie, leur interconversion se fait avec peu de modification structurale. Cela implique que les coordonnées de l'état de transition (ET) sont proches de celles de l'état le plus instable ; ici ET₁ et ET₂ sont, en structure et en énergie, proches du carbocation (associé à Cl⁻ + YH, solvant).

Comme l'étape cinétiquement déterminante (ECD) est la formation du carbocation, il faut raisonner sur la hauteur de ET₁ (liée à l'énergie d'activation), qui est proche de celle du carbocation.

L'état de transition est donc proche de deux charges séparées, alors que l'état initial n'est quasiment pas touché par un changement de solvant. Le carbocation (comme d'ailleurs l'ion chlorure) est mieux solvato dans l'eau que dans l'éthanol et donc a une énergie potentielle plus basse dans l'eau que dans l'éthanol, le méthanol se situant pratiquement au même niveau que l'éthanol.

B.4.1.d. La réaction d'hydrolyse de l'ion triméthylsulfonium, (CH₃)₃S⁺, conduit au diméthylsulfure (CH₃)₂S et au méthanol.

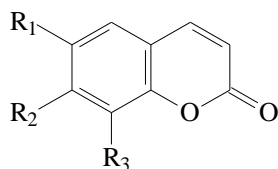
Prévoir si cette réaction sera ralentie ou accélérée si on ajoute de l'éthanol au milieu réactionnel.

Il s'agit d'un mécanisme de type S_N2 suivi d'une déprotonation de l'ion méthylloxonium. Ici, l'état initial et l'état de transition sont tous les deux chargés, mais la charge est plus localisée dans l'état initial que dans l'état de transition. L'ajout d'éthanol diminuant la polarité du milieu, l'état de transition sera moins désolvato que l'état initial (dispersion des charges dans l'ET), donc l'énergie d'activation de l'étape de substitution (ECD) sera abaissée et la transformation accélérée.

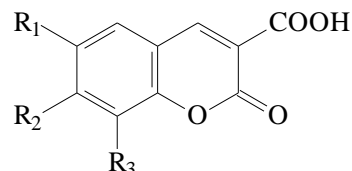
B.4.2. L'eau solvant « vert » pour la synthèse organique.

L'utilisation de l'eau comme solvant en chimie organique n'est pas très courante parce que les espèces organiques y sont souvent peu solubles, et que l'eau elle-même peut se comporter comme un réactif.

Depuis quelques années, des méthodes plus douces de synthèse organiques ont été mises au point en solvant aqueux, notamment grâce à l'utilisation des ultra-sons (notés US) qui favorisent l'émulsification du milieu. Ainsi, on peut synthétiser dans l'eau des coumarines, molécules d'origine naturelle ou synthétique qui sont utilisées dans des domaines de la chimie fine tels que la pharmacie, la cosmétique ou la parfumerie. Elles sont obtenues le plus souvent à partir de 3-carboxycoumarines.



Coumarines

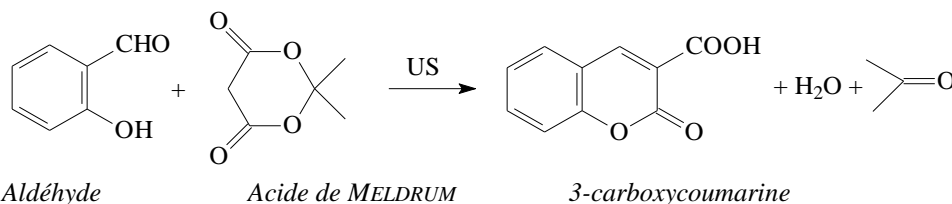


3-carboxycoumarines

B.4.2.a. Indiquer le nom du groupe caractéristique oxygéné présent dans les coumarines.

Les coumarines contiennent le groupe caractéristique lactone (ester cyclique).

On s'intéresse maintenant à la synthèse de la 3-carboxycoumarine la plus simple, obtenue par la réaction dont l'équation est donnée ci-dessous :



Aldéhyde salicylique

Acide de MELDRUM

3-carboxycoumarine

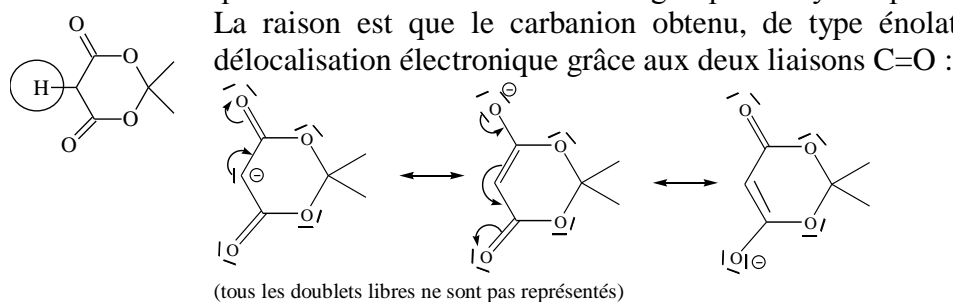
Le rendement en 3-carboxycoumarine est de 90 % en 60 minutes dans le solvant eau en présence d'ultrasons, alors qu'il n'est que de 65 % en 60 minutes dans le solvant éthanol.

B.4.2.b. Indiquer comment les ultrasons peuvent accélérer une transformation chimique.

Les US, ondes mécaniques, facilitent la mise en contact des espèces dans un milieu hétérogène ; c'est le cas ici dans le solvant eau, qui dissout mal les espèces organiques. Elles entraînent aussi des surpressions locales qui provoquent de fortes élévations de température, localement.

B.4.2.c. L'« acide de MELDRUM » est un monoacide engagé dans un couple acidobasique de pK_a égal à 5,0. Indiquer l'atome d'hydrogène responsable de cette acidité, en justifiant la réponse.

L'atome d'H responsable de l'acidité est celui du groupe méthylène placé entre les deux groupes carbonyles.



B.4.2.d. Donner le nom de l'aldéhyde salicylique en nomenclature systématique.

2-hydroxybenzaldéhyde, ou 2-hydroxybenzènegarboxaldéhyde.

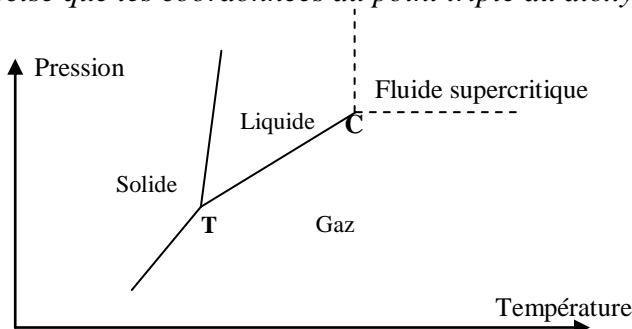
Partie C : de nouveaux solvants pour une chimie verte

C.1. Le dioxyde de carbone supercritique

C.1.1. Les coordonnées critiques du dioxyde de carbone sont : $T_c = 31,2\text{ °C}$, $P_c = 7,38\text{ MPa}$.

Expliquer ce que signifie l'expression « fluide supercritique » sur l'exemple du dioxyde de carbone, en représentant un diagramme de phase pression-température.

On précise que les coordonnées du point triple du dioxyde de carbone sont : $T = -56,6\text{ °C}$ et $P = 0,52\text{ MPa}$.



Le fluide supercritique est situé dans le domaine où $P > P_c$ et $T > T_c$.

C.1.2. Indiquer au moins deux avantages que peut présenter dans la perspective de la « chimie verte » l'utilisation d'un tel fluide pour extraire des espèces telles que des vitamines, par rapport à un solvant organique comme l'hexane, encore fréquemment utilisé.

C.1.2. Le dioxyde de carbone est une espèce peu toxique (beaucoup moins que l'hexane, fortement neurotoxique), facile à éliminer et à recycler par simple action sur les paramètres physiques.

Il est également non inflammable.

C.1.3. La masse volumique d'un fluide supercritique (FSC), variable dépendant beaucoup de la pression et de la température, est la grandeur essentielle qui gouverne la solubilité d'une espèce donnée dans le FSC. On a pu modéliser la solubilisation d'une espèce moléculaire A liquide pure dans un FSC noté B par l'équation de réaction suivante :



À cette réaction de solubilisation est associée une constante $K(T)$, dont on connaît la valeur K_1 à une température T_1 donnée.

L'enthalpie standard de cette réaction est $\Delta_r H^\circ$, supposée indépendante de la température.

B et AB_k sont considérés comme des solutés.

M_A est la masse molaire de A ; M_B est la masse molaire de B.

ρ (exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) est la masse volumique de B, qui ne dépend que de la température et de la pression.

C.1.3.a. Retrouver l'expression suivante (équation de CHRASTIL), donnant la solubilité s de A dans B, exprimée en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, très utilisée en génie agro-alimentaire :

$$\ln s / \text{g}\cdot\text{L}^{-1} = k \ln(\rho / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}) + \frac{a}{T/\text{K}} + b$$

a et b étant des constantes à déterminer, fonctions de $\Delta_r H^\circ$, M_A , M_B , K_1 , T_1 et de R , constante des gaz parfaits. La notation T/K (dans cette formule) représente la valeur numérique de la température dans l'unité Kelvin.

$$K(T) = \frac{[AB_k] C^{\circ k-1}}{[B]^k} \text{ à l'équilibre, puisque A est un liquide pur (a = 1).}$$

En appliquant l'équation de VAN'T HOFF à l'équilibre de solubilité, on doit trouver une relation entre s et T :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln K - \ln K_1 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \text{ si } \Delta_r H^\circ \text{ indépendant de } T.$$

A est solubilisé sous forme de AB_k , donc $[AB_k] = \frac{s}{M_A}$ si s est en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

et $[B] = \frac{\rho}{M_B}$, donc en reportant dans l'expression de $\ln K$, on obtient :

$$\ln \frac{s}{M_A} \left(\frac{M_B}{\rho} \right)^k C^{\circ k-1} = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

Ce qui donne bien l'équation de Chrastil, avec :

$$a = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \text{ et } b = -\ln \frac{M_B^k}{M_A} C^{\circ k-1} + \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1}$$

C.1.3.b. La solubilité de l'huile essentielle de poivre noir a été étudiée dans le dioxyde de carbone supercritique, pour différentes valeurs de la température et de la pression. On a obtenu les résultats suivants (tableau 6) :

T ($^\circ\text{C}$)	P (bar)	ρ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	s ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
40	150	781	72,8
50	150	701	60,1
40	300	911	124,3
50	300	871	109,3

Déterminer la valeur de $\Delta_r H^\circ$.

Estimer la valeur de k (supposée entière) dans ces conditions et en préciser l'unité.

On commence par déterminer k .

A une température donnée, on a, pour deux pressions différentes (indices 1 et 2) :

$$\ln \frac{s_2}{s_1} = k \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} ; \text{ pour } T = 40 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ on trouve } k = 3,47 \text{ et pour } T = 50 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ on trouve } k = 2,75$$

La valeur entière de k est donc en moyenne égale à 3 (on remarque la grande imprécision du résultat).

En prenant maintenant les résultats pour deux températures différentes, à pression donnée, on détermine $\Delta_r H^\circ = 11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($P = 150 \text{ bar}$) et $\Delta_r H^\circ = 0,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($P = 300 \text{ bar}$). Des valeurs très différentes selon la pression, mais de toute façon faiblement positives...

C.1.3.c. En observant les résultats donnés dans le tableau 6, indiquer un autre avantage de la technique de solubilisation par fluide supercritique.

On peut jouer sur deux paramètres (T et P) alors que, pour une extraction par un liquide, la pression ne joue quasiment aucun rôle.

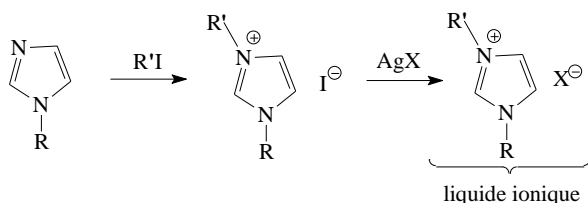
C.2. Les liquides ioniques

C.2.1. Un des premiers LI connus est le nitrate de tétraéthylammonium, synthétisé par WALDEN au début du XX^{ème} siècle. Sa température de fusion est de 12 °C. Donner la formule semi-développée de ce LI.



C.2.2. Synthèse d'un LI

La synthèse d'un LI, dont le cation appartient à la famille des ions imidazolium, s'effectue selon la séquence suivante (R et R' sont des groupes alkyles)



C.2.2.a. L'imidazole et la pyridine sont deux hétérocycles azotés dont les formules topologiques sont indiquées ci-dessous :

Formule		
Nom	Pyridine	Imidazole

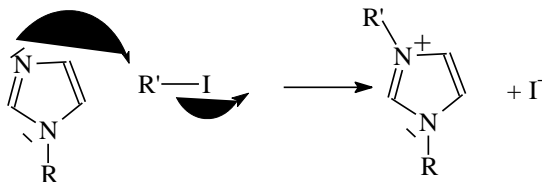
Compléter les formules données en indiquant les doublets libres ; expliquer pourquoi ces deux espèces sont à caractère aromatique.

	La pyridine est à caractère aromatique en raison des 6 (règle des $4n + 2$) électrons π qui sont présents dans le cycle de type benzénique. Le doublet libre de l'atome d'azote ne participe pas à l'aromaticité car il est dans le plan du cycle.
	L'imidazole est à caractère aromatique car cette molécule possède aussi 6 électrons participant au système π conjugué. On y trouve les 4 électrons π des deux doubles liaisons C=C et le doublet libre de l'atome d'azote entouré sur le schéma. Le doublet présent sur l'autre atome d'azote ne participe pas à l'aromaticité pour la même raison que dans le cas de la pyridine.

C.2.2.b.

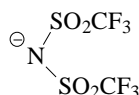
Proposer un mécanisme pour la transformation effectuée, si l'iodoalcane R'I est primaire. Expliquer avec soin la régiosélectivité de la transformation.

C'est un mécanisme de type S_N2, l'iodoalcane étant primaire (carbocation très instable, site électrophile peu encombré, bon groupe partant)



Le doublet libre responsable de la nucléophilie de l'imidazole est le doublet qui n'est pas engagé dans le système aromatique : on préserve ainsi le caractère aromatique du produit obtenu, d'où la régiosélectivité observée.

C.2.2.c. Un anion souvent utilisé, noté Tf_2N^- , et appelé bistriflimide a pour structure semi-développée :



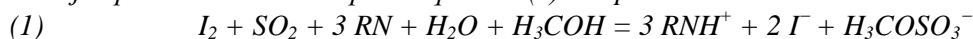
Expliquer pourquoi cet anion est qualifié de « non nucléophile ». Quel peut être l'intérêt particulier d'un LI dont l'anion est le bistriflimide ?

L'anion est non nucléophile car les doublets non liants de l'azote sont encombrés ; les doublets libres sont également conjugués avec les groupes SO_2CF_3 , ce qui les rend moins disponibles. On évite ainsi les réactions parasites avec le solvant LI.

C.2.3. Détermination de la teneur en eau d'un LI : méthode de KARL-FISCHER.

Les LI sont hygroscopiques et la connaissance de leur teneur en eau est fréquemment nécessaire pour estimer leur qualité. On peut estimer cette teneur par la méthode de KARL-FISCHER, décrite ci-dessous.

Cette méthode de dosage utilise le réactif de KARL-FISCHER, solution – dans le méthanol – de diiode et de dioxyde de soufre en présence d'une base notée RN (pyridine ou imidazole). En présence de l'eau contenue dans un LI, la transformation mise en jeu peut être modélisée par l'équation (1) ci-après :



Le dioxyde de soufre et la base RN sont en excès par rapport à l'eau.

La fin du titrage peut être repérée visuellement, mais une plus grande précision est obtenue par une méthode électroanalytique dans les titrateurs automatiques actuels : la potentiométrie à intensité imposée. Un courant de faible intensité est imposé dans la cellule de dosage, constituée de deux électrodes de platine, et on mesure la tension entre ces deux électrodes.

On indique enfin que seul le couple $\text{I}_2(\text{H}_3\text{COH}) / \text{I}^-(\text{H}_3\text{COH})$ est un système rapide sur électrode de platine (tandis que l'espèce $\text{H}_3\text{COSO}_3^-$ est électroinactive dans le méthanol).

C.2.3.a. Le réactif de KARL-FISCHER doit être étalonné avant usage : expliquer pourquoi.

Le réactif absorbe facilement l'eau (hygroscopique) et le titre en diiode est donc à vérifier avant usage.

C.2.3.b. Expliquer en quoi ce dosage permet de déterminer une teneur en eau et expliquer pourquoi l'équivalence de ce titrage peut être repérée visuellement.

Dans l'équation (1), le méthanol est le solvant : il est donc en excès. Le dioxyde de soufre et la base RN le sont également. Le réactif limitant est donc le diiode avant l'équivalence et l'eau ensuite.

A l'équivalence, la couleur jaune-orange du diiode apparaît et peut être visualisée (le réactif de KARL-FISCHER étant dans la burette).

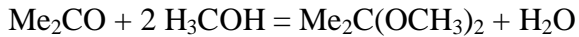
C.2.3.c. Avant l'équivalence, on constate que la tension mesurée est stable et voisine de 400 mV ; au moment de l'équivalence, la tension chute brutalement à une valeur quasiment nulle et se stabilise après l'équivalence à cette valeur. Le courant imposé est ici de 10 μA .

Expliquer le principe de ce titrage potentiométrique à intensité imposée (on pourra s'appuyer sur l'allure de courbes intensité – potentiel, éventuellement).

Le seul système « rapide » est le système I_2/I^- . Avant l'équivalence, il n'y a pas de diiode, donc il faut une différence de potentiel notable pour arriver à imposer un courant, même faible. Au moment de l'équivalence et ensuite, c'est le système rapide I_2/I^- qui intervient et il suffit d'une très faible différence de potentiel pour obtenir un courant faible.

C.2.3.d. Le dosage de la teneur en eau de la propanone (et, en général, des aldéhydes et des cétones) s'avère impossible selon cette méthode. Donner une explication prenant en compte une réaction possible de la propanone avec le méthanol, dont on écrira l'équation.

La propanone réagit avec le méthanol pour former un acétal :



ce qui provoque la formation d'eau et fausse donc le dosage.

C.2.3.e. On considère un réactif de KARL-FISCHER-5, ce qui signifie qu'un volume de 1,0 mL de ce réactif réagit avec 5,0 mg d'eau.

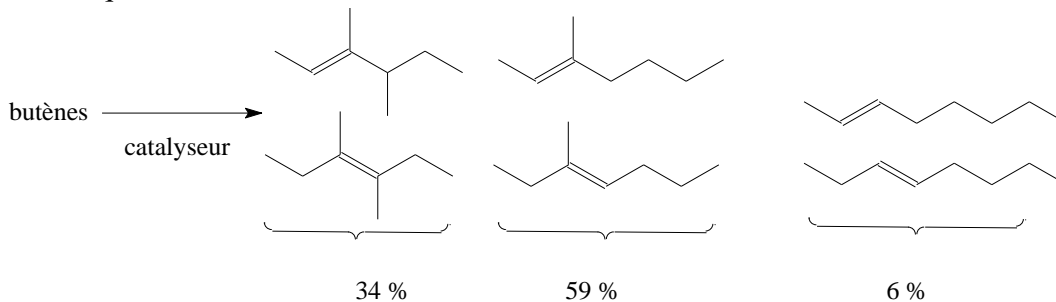
Un échantillon de LI contient de l'eau à la concentration de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer le volume d'échantillon de LI à prélever pour effectuer un dosage utilisant environ 2 mL de réactif de KARL-FISCHER-5. 2 mL de réactif de KARL-FISCHER -5 réagissent avec 10,0 mg d'eau, soit $5,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'eau.

Cela correspond à un volume de LI égal à 28 mL environ.

C.2.4. La dimérisation des alcènes : un exemple d'évolution d'un procédé pour un plus grand respect de l'environnement.

Les réactions de dimérisation des alcènes constituent une famille de réactions très étudiées en France, notamment sous la direction d'Yves CHAUVIN, prix NOBEL de Chimie en 2005. Les procédés mis en place industriellement dans le domaine de la pétrochimie ont pu être rendus plus respectueux de l'environnement et plus sélectifs grâce à l'utilisation de LI.

On s'intéresse ici au procédé Dimersol X, portant sur la dimérisation des butènes, dont le schéma général est indiqué ci-dessous :

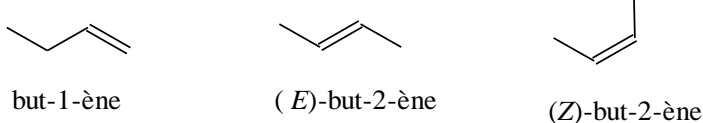


Le catalyseur, de type ZIEGLER-NATTA, est constitué de chlorure de nickel (NiCl_2) et d'un dérivé alkylé de l'aluminium (EtAlCl_2 , où Et représente le groupe éthyle).

Le mélange obtenu est utilisé tel quel, pour améliorer le rendement des essences.

C.2.4.a. L'expression «butènes» représente en fait un mélange de trois espèces non ramifiées. Donner la formule topologique et le nom de ces trois espèces.

C.2.4.a



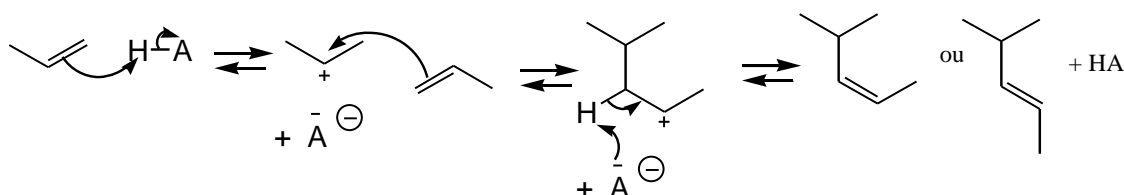
C2.4.b. Donner les noms des six « octènes » représentés dans le schéma ci-dessus.

De gauche à droite et de haut en bas :

(E)-3,4-diméthylhex-2-ène ; (E)-3-méthylhept-2-ène ; oct-2-ène

(E)-3,4-diméthylhex-3-ène ; (E)-3-méthylhex-3-ène ; oct-3-ène

C2.4.c. Indiquer un mécanisme possible de la réaction de dimérisation d'un alcène, sur l'exemple du propène en présence d'un acide noté HA. Préciser quel serait, a priori, le dimère obtenu majoritairement si l'évolution du système était sous contrôle thermodynamique.

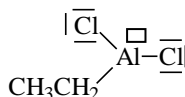


On obtiendrait majoritairement le 4-méthylpent-2-ène (mélange Z et E, E lui-même majoritaire).

C.2.4.d. Citer un autre exemple d'utilisation de catalyseur de type ZIEGLER-NATTA. Préciser la structure de LEWIS de EtAlCl_2 et indiquer à quelle classe de composés cette molécule appartient.

Polymérisation de l'éthène pour obtenir un polyéthylène moins ramifié (polyéthylène haute densité) ou pour obtenir un polymère stéréorégulier à partir du propène.

EtAlCl₂ est un acide de LEWIS (présence d'une lacune électronique sur Al) :



C.2.4.e. La transformation s'effectue en phase liquide, sans solvant, mais la conversion en octènes est limitée par des réactions d'oligomérisation et il est difficile de récupérer le catalyseur qui est emporté dans les rejets.

Expliquer ce qu'est une réaction d'oligomérisation.

C'est une réaction qui conduit à des oligomères c'est-à-dire des polymères de faible masse molaire.

C.2.4.f. On utilise depuis une vingtaine d'années une synthèse biphasique, faisant intervenir un LI. Le LI est un chlorure d'imidazolium dans lequel les butènes et le catalyseur sont bien solubles, mais pas les octènes, qui constituent alors une phase liquide séparée du LI et moins dense que lui, le catalyseur restant dans le liquide ionique. Expliquer comment l'utilisation du LI dans cette synthèse industrielle permet de remédier en partie aux deux défauts évoqués en C.2.4.e.

Les octènes passent dans une phase séparées des butènes et ne peuvent plus réagir avec eux donc pas d'oligomérisation ; le catalyseur reste dans la phase LI et est facilement récupéré.

C.2.5. Des transformations sans solvant et l'activation microonde.

Les synthèses organiques sans solvant se développent de plus en plus : les transformations sont plus rapides, l'environnement est mieux respecté et la séparation dans le mélange final est souvent facilitée. Le chauffage à reflux peut alors être remplacé par un chauffage par micro-ondes, les réactifs étant déposés sur un support sec. Ce chauffage est très rapide, touche directement le mélange réactionnel et minimise les surchauffes locales.

Les micro-ondes sont situées dans le spectre électromagnétique dans le domaine de fréquence compris entre 300 MHz et 300 GHz. Dans un four micro-onde, à usage domestique comme à usage scientifique, on opère à une fréquence de 2,45 GHz.

C.2.5.a. Calculer l'énergie correspondant à la radiation micro-onde utilisée dans un four, en J.mol⁻¹.

Indiquer le type d'interaction avec la matière mis en jeu dans ce cas.

$$E = N_A h \nu = 6,626 \times 10^{-34} \times 6,022 \times 10^{23} \times 2,45 \times 10^9 = 9,78 \times 10^{-1} \text{ J.mol}^{-1}$$

Il s'agit d'une interaction de faible énergie ; l'alignement des dipôles avec le champ magnétique alternatif provoque une rotation des molécules qui amène un échauffement.

C.2.5.b. On soumet des échantillons de 50 mL de liquides purs initialement à 20 °C, à une irradiation micro-onde identique de durée une minute ; la pression est fixée à 1,0 bar.

On mesure la température finale : les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

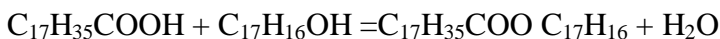
Liquide	Température finale (°C)	Température d'ébullition (°C)
Eau	81	100
Éthanol	78	78
Heptane	26	98

Comparer les résultats obtenus et conclure.

Les liquides dont les molécules présentent un moment dipolaire notable s'échauffent davantage ; les solvants non polaires ne sont donc pas indiqués pour ce mode de chauffage.

C.2.5.c. La réaction d'estérification mettant en jeu une mole d'acide carboxylique C₁₇H₃₅COOH et une mole d'alcool C₁₇H₁₆OH se fait avec un rendement de 94 % en 10 minutes en utilisant une irradiation micro-onde (puissance 350 W), le catalyseur étant l'acide paratoluènesulfonique.

Écrire l'équation de cette réaction et proposer une explication pour la valeur très élevée du rendement obtenu dans ces conditions.



L'eau formée, qui est l'espèce la plus volatile dans ce système, est éliminée rapidement sous forme gazeuse, ce qui déplace l'équilibre vers la droite. Il y a donc à la fois une accélération (par élévation de T) et un déplacement de l'équilibre.

C.2.5.d. Indiquer le principal inconvénient présenté par l'utilisation de l'activation micro-onde. C'est un problème de sécurité : on risque d'atteindre rapidement le point éclair de certaines espèces inflammables en milieu confiné.

Partie D : l'économie d'atomes, un principe de la chimie verte

Un important principe de la « chimie verte » est l'économie d'atomes. Ce principe stipule que les stratégies de synthèse devront privilégier l'utilisation maximale des atomes présents dans les produits de départ. Le produit final devra donc contenir le maximum d'atomes présents dans la matière première : c'est l'économie d'atomes, notée EA dans la suite.

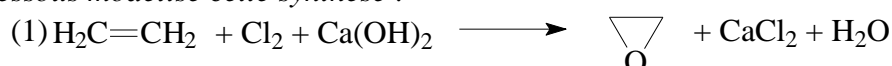
EA est un nombre sans dimension, exprimé en %, défini comme le rapport de la masse des atomes récupérés dans le produit synthétisé sur la masse des atomes engagés dans la synthèse. Plus ce rapport est proche de 100 %, plus la transformation est économe en atomes.

D.1. Étude d'un exemple : synthèses industrielles de l'oxirane

Synthèse n°1 (procédé à la chlorhydrine)

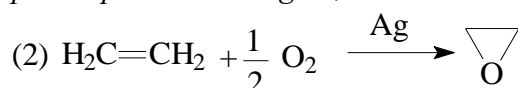
L'éthène réagit avec le dichlore en solution aqueuse pour donner la chlorhydrine (2-chloroéthanol) ; celle-ci, traitée par la chaux, fournit l'oxirane, autrefois appelé oxyde d'éthylène.

L'équation (1) ci-dessous modélise cette synthèse :



Synthèse n°2 (procédé catalytique)

L'éthène réagit avec le dioxygène pur en présence d'argent, à 300 °C :

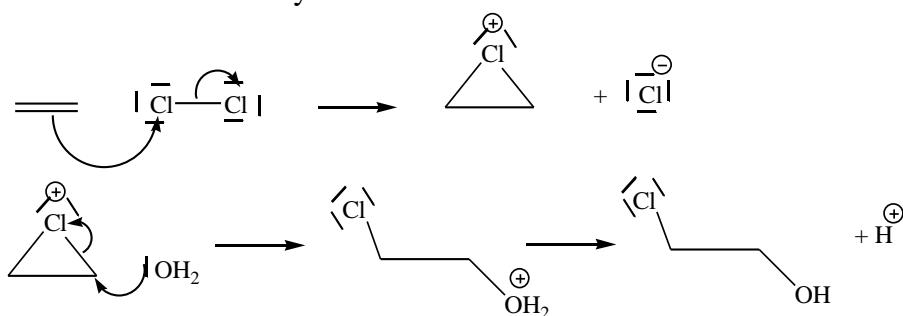


D.1.1. Citer une application industrielle importante de l'oxirane.

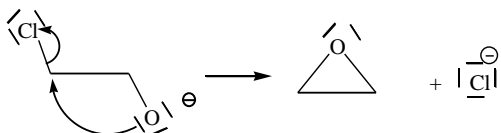
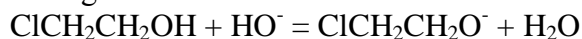
L'oxirane donne le glycol (éthane-1,2-diol) par hydrolyse : antigel, synthèse de polyesters...

D.1.2. Donner le mécanisme de formation de la chlorhydrine, puis celui du passage de la chlorhydrine à l'oxirane en milieu basique.

Formation de la chlorhydrine.



Passage à l'oxirane.



D.1.3. La synthèse n°1 est désormais abandonnée, pour des raisons initialement liées au caractère toxique et corrosif du dichlore. Ces deux synthèses sont également très différentes en matière d'économie d'atomes (EA).

Calculer les valeurs de EA pour les réactions (1) et (2).

Masse récupérée pour un avancement de 1 mol : $m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = 44 \text{ g}$

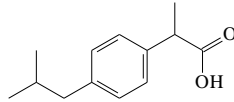
Masse engagée pour 1 mol : $70,9 (\text{Cl}_2) + 28 (\text{C}_2\text{H}_4) + 74,2 (\text{Ca}(\text{OH})_2) = 173,1 \text{ g}$

EA(1) = 25,4 %, faible : cette synthèse engendre beaucoup de déchets (coût de retraitement élevé).

Pour la réaction (2) : EA(2) = 100 % : aucune perte d'atomes.

D.2. Synthèse de l'ibuprofène et chimie verte.

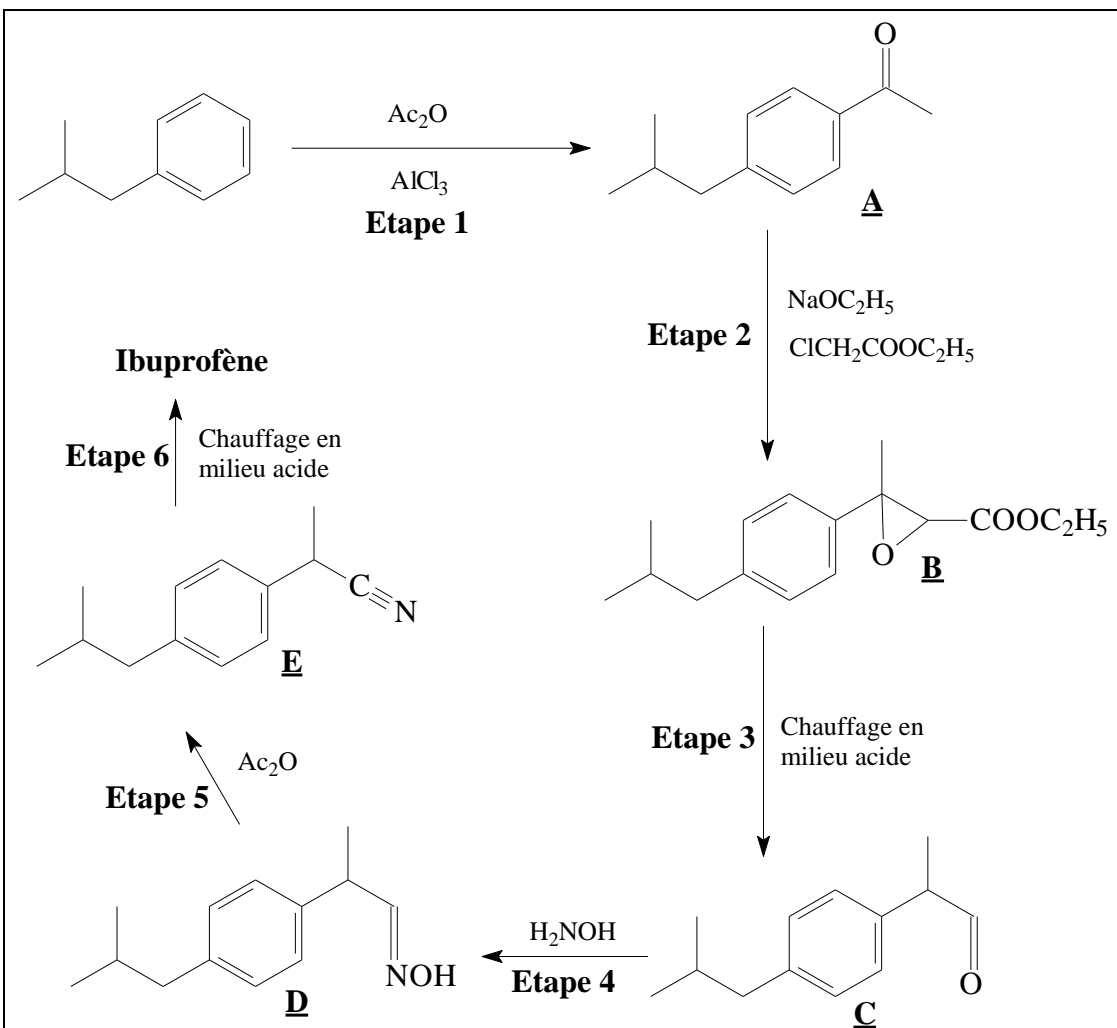
L'ibuprofène est la molécule active dans de nombreux médicaments anti-inflammatoires. Sa formule topologique est indiquée ci-dessous :



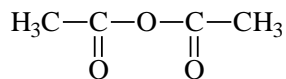
D.2.1. Seule la molécule d'ibuprofène de stéréodescripteur (ou configuration absolue) *S* est active biologiquement. Donner la représentation de CRAM de cette molécule, en expliquant la démarche retenue.

	<p>On classe les groupes autour du C* selon les règles CIP : $\text{HOOC} > -\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_9 > \text{CH}_3 > \text{H}$ Le H étant situé vers l'arrière du plan, on va de COOH à CH₃ en passant par -C₆H₅-C₄H₉ : si on tourne vers la gauche, le stéréodescripteur est <i>S</i>.</p>
--	---

D.2.2. La synthèse industrielle de l'ibuprofène par BOOTS, mise en œuvre vers 1960, utilise comme produit de départ le 2-méthylpropylbenzène et se déroule en six étapes schématisées dans le cadre ci-dessous.



D.2.2.a. Le réactif noté Ac_2O dans le schéma réactionnel est l'anhydride éthanoïque (acétique). Donner sa formule semi-développée et indiquer son rôle dans chacune des étapes où il intervient, soit les étapes 1 et 5. À quel sous-produit donne-t-il naissance dans chaque cas ?



Étape 1 : électrophile (via le cation acylium H_3CCO^+)

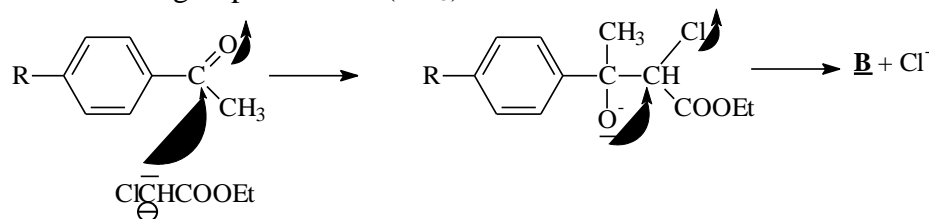
Étape 5 : déshydratant

Donne naissance au sous-produit H_3CCOOH dans chaque cas.

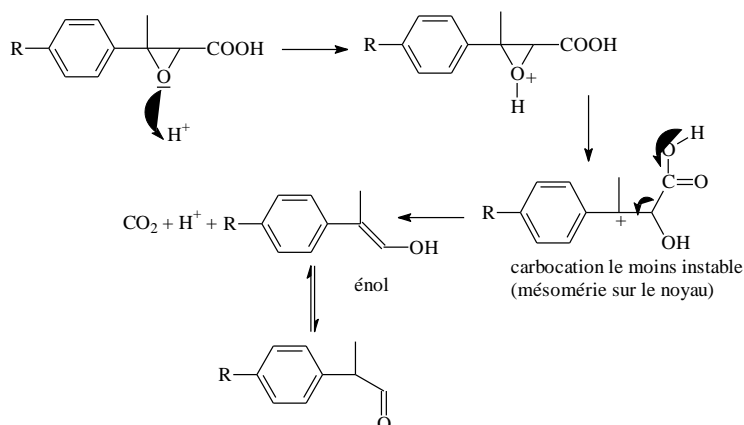
D.2.2.b. L'étape 2 est la réaction de DARZENS. Indiquer le rôle de l'éthanolate de sodium dans cette synthèse et proposer un mécanisme pour la transformation effectuée.

L'éthanolate sert de base forte et arrache le H sur le CH_3 en α du carbonyle de $\text{ClH}_2\text{CCOOEt}$, acide à cause des effets attracteurs cumulés du Cl et de COOEt dans la base conjuguée de l'ester, principalement.

On note R le groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.



D.2.2.c. L'étape 3 fait apparaître un acide carboxylique **B'** (non isolé) issu de l'hydrolyse du groupe éthoxycarboxyle COOEt de **B**. Proposer un mécanisme possible pour le passage de **B'** à **C**.



D.2.2.d. Indiquer à quelle grande famille de réactions appartient l'étape 4. Citer un exemple de transformation analogue.

C'est une addition-élimination sur une double liaison $\text{C}=\text{O}$, analogue à l'obtention d'une hydrazone.

D.2.2.e. L'ibuprofène obtenu en fin de synthèse est un mélange racémique. Expliquer pourquoi. Par quelle méthode chimique pourrait-on obtenir l'isomère S pur à partir du mélange racémique ?

En fait, cette séparation (coûteuse) n'est pas nécessaire parce que l'isomère R se transforme dans l'organisme en isomère S par voie enzymatique.

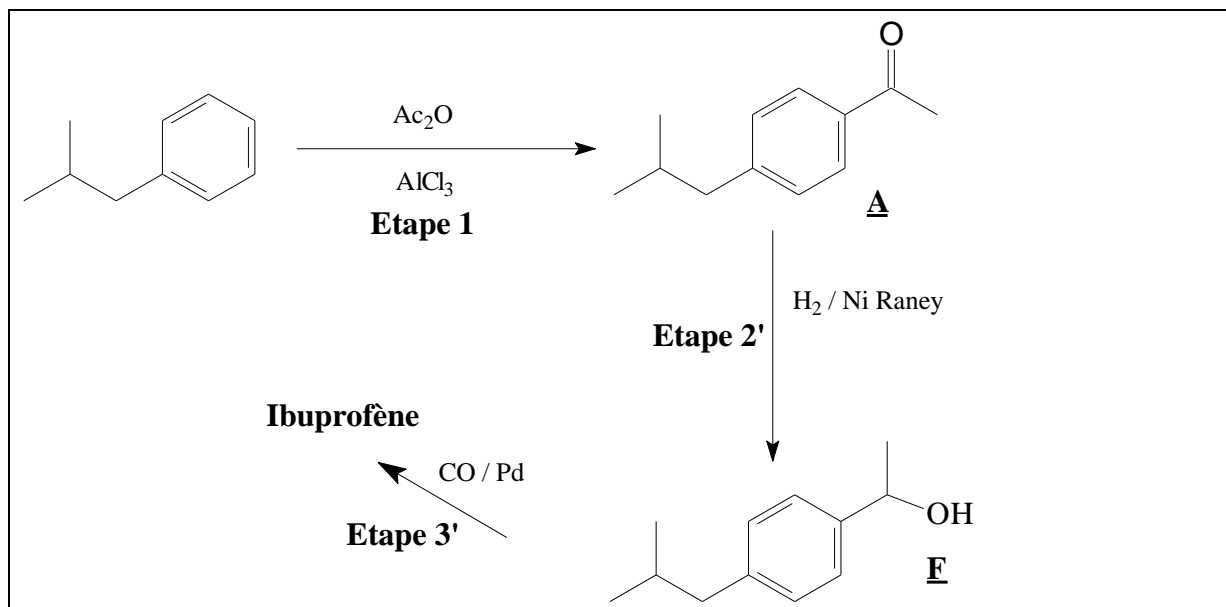
On obtient un mélange racémique parce qu'aucune des transformations mises en jeu ne fait intervenir de réactif chiral.

On pourrait faire réagir l'ibuprofène AH avec une base B énantiomériquement pure (la brucine, par exemple) ; on obtient deux diastéréoisomères (A^-BH^+) séparables, par cristallisation par exemple. On revient à l'ibuprofène énantiomériquement pur en acidifiant pour revenir à AH. On a dédoublé le mélange racémique.

D.2.2.f. La valeur de l'économie d'atomes EA pour la transformation du 2-méthylpropylbenzène en ibuprofène racémique est de 40 % environ. Expliquer pourquoi cette valeur est si faible.

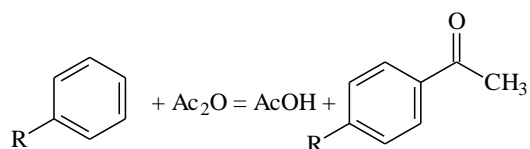
On a 6 étapes, avec de nombreux sous-produits, dont l'acide acétique et le dioxyde de carbone.

D.2.3. Une synthèse « verte » de l'ibuprofène s'est développée dans les années 80 ; elle utilise le même produit de départ (2-méthylpropylbenzène) et se déroule en trois étapes schématisées dans le cadre ci-dessous.



D.2.3.a. Écrire les équations des trois réactions mises en jeu (on ne considérera que le bilan de l'étape 1, sans faire intervenir l'hydrolyse du complexe formé entre **A** et le catalyseur AlCl₃).

Étape 1 :



Étape 2' : **A** + H₂ = **F**

Étape 3' : **F** + CO = ibuprofène

D.2.3.b. Calculer l'économie d'atomes EA pour cette synthèse « verte ». Commenter le résultat.

On perd, pour 1 mol d'ibuprofène formé, 1 mol de CH₃COOH, soit 60 g.

On forme 206 g d'ibuprofène : on a donc consommé 266 g de matière première.

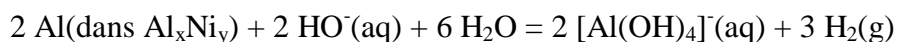
Donc EA = 206/266 = 77,4 %

D.2.3.c. Quel autre avantage net présente cette synthèse par rapport à la synthèse de BOOTS ?

Moins d'étapes, donc rendement certainement meilleur.

D.2.3.d. Le nickel de RANEY est préparé en faisant réagir une solution concentrée d'hydroxyde de sodium avec un alliage aluminium – nickel. Dans ces conditions, seul l'aluminium réagit et se transforme en ion tétrahydroxoaluminate(III).

Écrire l'équation de la réaction qui se produit et expliquer pourquoi le nickel métallique ainsi obtenu a des propriétés catalytiques intéressantes.



Le nickel issu de l'alliage se trouve alors sous forme très divisé, ce qui explique ses propriétés catalytiques exceptionnelles (et son caractère pyrophorique : il faut le conserver à l'abri de l'air).