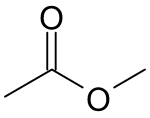
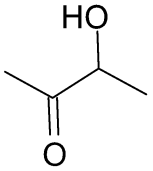
TB – Epreuve de physique-chimie 2018 – Correction

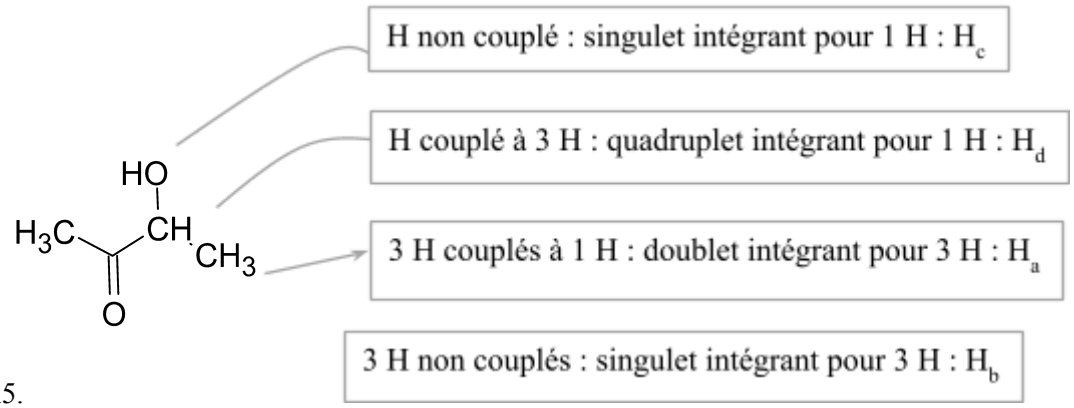
Cédric Morin et Pierre Morel

A1. Le sodium métallique Na_{sol} est un réducteur qui fait partie des alcalins, tout comme le potassium K.
A2. Fonction carbonyle (cétone) et fonction hydroxyle (alcool).

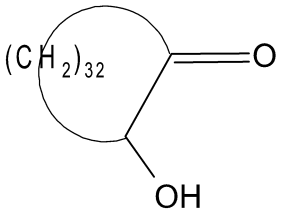
A3.  éthanoate de méthyle  acyloïne issue de l'éthanoate de méthyle

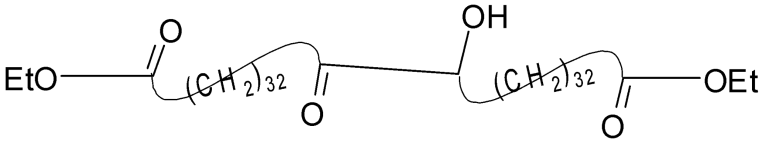
Acyloïne : 3-hydroxybutan-2-one

A4. Il est possible, pour vérifier l'avancement de la réaction, de réaliser une étude infra-rouge. Le réactif admet en spectroscopie IR une bande à 1746 cm^{-1}(vibration d'élongation de la liaison double C=O) alors que l'acyloïne finale admet une bande à 1718 cm^{-1} (idem) et une bande a priori large à 3466 cm^{-1} (vibration d'élongation de la liaison O-H de l'hydroxyle). Au cours de la réaction, la bande à 1746 doit disparaître et celles à 1718 et 3466 apparaître. Si la bande à 1746 cm^{-1} disparaît, la réaction est terminée.

A5. 

A6. La fermeture du cycle de droite du caténane par condensation acyloïne nécessite que l'une des fonction ester terminale du diester réactif (Et-O-CO-$(CH_2)_{32}$-CO-O-Et) réagisse avec l'autre fonction ester de l'autre bout de la chaîne : cela est très défavorable d'un point de vue cinétique car il est peu probable que la chaîne se recroqueville de manière à ce que les deux extrémités se rejoignent. Cela implique un très faible rendement. Il y a par ailleurs une faible probabilité d'insertion du diester dans le cycle $C_{35}H_{63}O_5$, nécessaire à la formation du caténane avant condensation acyloïne.

La condensation intermoléculaire mène au cycle : 

La condensation intermoléculaire (entre deux molécules, mène à l'acyloïne : 

A7. On peut supposer qu'on souhaite réaliser un ester cyclique (lactone) de même taille que le cycle de droite du caténane. On peut réaliser une estérification à partir d'une longue molécule comportant un alcool à une extrémité et un acide carboxylique (ou un chlorure d'acyle) à l'autre.

Réactif : HO-$(CH_2)_{32}$-CO-OH en milieu acide (acide sulfurique ou acide para-toluènesulfonique), avec chauffage et éventuellement extraction d'eau par un appareil de Dena-Stark.
ou HO-$(CH_2)_{32}$-CO-Cl en milieu basique (triéthylamine ou pyridine)

Mécanisme :

- Avec l'acide carboxylique :
  - protonation de l'oxygène de C=O

- addition de l'oxygène de l'alcool sur le C de C=O avec déplacement de deux électrons de la double liaison vers le O de C=O
- prototropie d'un hydrogène depuis le O de l'alcool vers le O de C=O
- élimination d'une molécule d'eau
- départ du proton (catalyseur régénéré) surnuméraire et reformation de la double liasion C=O

- Avec le chlorure d'acyle
  - addition de l'alcool sur le C de C=O et déplacement de deux électrons de la double liaison vers le O de C=O
  - élimination de Cl^- et reformation de la double liaison C=O
  - réaction acido-basique avec l'amine basique et formation de l'ester et d'un ion ammonium ou pyridinium

B1. Stratégie A. La fonction *f* et un alcool (plus précisément ici phénol, ou phénolate après activation nucléophile par réaction acido-basique avec $CsCO_3$) ; la fonction *g* est un dérivé halogéné (iodé ici) ; la fonction *fg* est un éther.

B2. $CsCO_{3\ sol} \rightarrow 2\ Cs^{2+}_{DMF} + CO_3^{2-}_{DMF}$

B3. Tableau d'avancement :

	$Cs_2CO_{3\ sol}$	→	$2\ Cs^{2+}_{DMF}$	+	$CO_3^{2-}_{DMF}$
t_0	excès		0		0
t	excès		2s		s

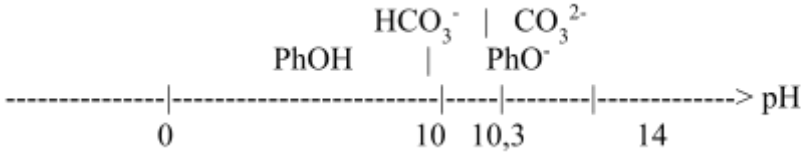
A l'équilibre : $K_S = Q_{r,eq} = [Cs^{2+}]^2/C°^2 \times [CO_3^{2-}]/C° = 4s^3$
AN : $s = 0.368\ mol.L^{-1}$

Solubilité massique en $g.L^{-1}$: $s_{mass} = s \times M$
AN : $s_{mass} = 0.368 \times (2 \times 132.9 + 12 + 3 \times 16) = 120\ g.L^{-1}$

B4. On cherche la solubilité en $g.L^{-1}$. On connaît la solubilité en g par g de solvant. Or le solvant, le DMF, a une densité de 0.94, soit une masse volumique de $0.94\ g.mL^{-1}$. 100g de solvant a donc un volume de 100/0.94 = 106.4 mL. La solubilité massique est donc de $s_{mass} = 0.05/0.1064 = 0.47\ g.L^{-1}$

B5. Le carbonate de césium est 300 fois plus soluble que le carbonate de sodium : il est préférable de l'utiliser pour en consommer moins. Cela permet aussi de consommer moins de solvant pour une même quantité d'ions carbonates solutés.

B6. L'ion carbonate (pKa = 10,3) est une base plus forte que l'ion phénolate (pKa = 10) : l'ion carbonate est donc capable de déprotoner les fonctions phénol (fonctions *f*).
Avec les diagrammes de prédominance :



L'utilisation de base plus forte aurait permis une réaction plus totale, mais la soude ou la potasse aurait pu détruire les fonctions éther du réactif diiodé, ou aurait peut-être provoqué une substitution nucléophile ou une élimination sur le réactif iodé.

B7. Synthèse de Williamson
Mécanisme :
- déprotonation du phénol en phénolate par les ions carbonates
- substitution nucléophile bimoléculaire des ions iodure par les alcoolates

B8. D'un point de vue thermodynamique :

- du fait de l'effet template, la structure initiale des réactifs est plus organisée, donc la perte d'entropie (qui mesure la perte du « désordre ») lors de la réaction est moindre que sans l'effet template.
- de ce fait, l'entropie standard de réaction est plus élevée que sans effet template ($\Delta rS°_{normal} < \Delta rS°_{template} < 0$)
- donc l'enthalpie libre de réaction ($\Delta rG° = \Delta rH° - T.\Delta rS°$) est plus faible avec l'effet template que sans ($\Delta rG°_{template} < \Delta rG°_{normal}$)
- si bien que la constante de réaction $K°=\exp(-\Delta rG°/RT)$ est plus élevée avec l'effet template
- la réaction est donc bien favorisée thermodynamiquement

D'un point de vue cinétique :

- la structure de l'état de transition a une structure plus proche de celle des réactifs car la géométrie est déjà bien « préformée » grâce à l'effet template
- l'énergie d'activation à fournir pour réaliser la réaction est plus faible que sans l'effet template
- la réaction a donc une vitesse plus élevée

C1. Pour un caténane dissymétrique, il vaut mieux utiliser la stratégie B car avec la stratégie A, on risque d'avoir un mélange de produit symétrique et dissymétrique. Il faut donc créer d'abord le cycle de droite à partir des molécules 6 et 7 en milieu basique, puis réaliser avec effet template la stratégie B en faisant réagir le cycle déjà créé avec une deuxième molécule 6 puis avec 5. en milieu basique.

C2. Cu : Z = 29 ; configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
Configuration réelle en $4s^1 3d^{10}$: la règle de remplissage des orbitales atomiques par niveau d'énergie croissant n'est pas suivie OU la configuration réelle est $3d^{10} 4s^1$ et dans ce cas, c'est la règle de Klechkovski (donnant l'ordre énergétique des OA 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p etc) qui n'est pas suivie.

C3. Polydenté : qui comporte plusieurs sites de coordination, i.e. qui peuvent se lier par plusieurs atomes via plusieurs liaisons datives avec un cation métallique.
Les sites de coordination L sont ici les atolemes d'azote avec doublet non liant (3 pour la molécule 5 et 2 pour la molécule 6).

C4. Complexe 8 : le cuivre est, dans la dénomination VSEPR : AX_4E_0 donc de géométrie tétrahédrique.
Complexe 9 : le cuivre est AX_5E_0 donc de géométrie bipyramide à base triangulaire.

C5. 4 □ 8 : gain d'électron : réduction
8 □ 9 : ajout d'un ligand par rotation du cycle de gauche : échange de ligand
9 □ 10 : perte d'électron : oxydation
10 □ 4 : perte d'un ligand par rotation du cycle de gauche : échange de ligand

C6. Br_2 est réduit en Br^-
Les demi-équations rédox sont :

$Br_2 + 2\ \bar{e}$ □ $2\ Br^-$ (×1)
CuL_4^+ □ $CuL_4^{2+} + \bar{e}$ (×2)

D'où la réaction d'oxydoréduction :

$Br_2 + 2\ CuL_4^+$ □ $2\ Br^- + CuL_4^{2+}$

C7. La couleur du réactif disparaissant 8 (vert) n'est pas la même que celle du produit 9 (jaune) donc ils n'absorbent pas les mêmes photons en spectroscopie UV-visible.
On peut donc suivre la réaction par spectrophotométrie UV-visible : on place le réactif dans une cuve d'un spectrophotomètre et on mesure au cours du temps l'absorbance par rapport au solvant (blanc) à 670 nm, longueur d'onde à laquelle seul le réactif 8 absorbe.
On divise l'absorbance par le coefficient d'absorption molaire (obtenu par exemple en faisant une courbe d'étalonnage pour le réactif 8 seul) et par la longuer de la cuve. On obtient d'après la loi de Beer Lambert la concentration en 8 : $[8] = A/\varepsilon.l$.
Le tracé ensuite de ln([8]) en fonction du temps doit donner, si l'ordre vaut bien 1, une droite affine de pente opposée à la constante de vitesse : pente = $-k$.

C8. On sait que $d[8]/dt = -k.[8]$ d'où par intégration $[8] = [8]_0.\exp(-k.t)$

C9. A $t_{1/2}$, $[8] = [8]_0/2$ d'où $t_{1/2} = \ln(2)/k$
AN : $t_{1/2}$ = 34660 s soit 9.6 h

C10. A $t_{99\%}$, $[8] = [8]_0/100$ soit $t_{99\%} = \ln(100)/k$
AN : $t_{99\%} = 2.3.10^5$ s soit 64 h.

Pour augmenter la vitesse : on peut peut-être chauffer légèrement (mais pas trop pour éviter de détruire les molécules).

D1. On étudie ici l'énergie électronique. Les particules responsables des ces transitions sont donc les électrons.

D2. Énergie d'ionisation : énergie qu'il faut fournir pour que l'électron ne soit plus lié à l'atome, i.e. que son énergie (d'interaction avec le noyau) soit nulle.
Il faut dont le faire passer au niveau d'énergie 0 : il faut lui apporter $E_{ionisation} = 5.14$ eV.

D3. On sait que $E = h.\nu = h.c/\lambda$
AN : $E = 6.62.10^{-34} \times 3.00.10^8 / 589.10^{-9} = 3.37.10^{-19}$ J soit 2.1 eV

D4 : Il s'agit vraisemblablement de la transition entre le niveau n = 1 (-5.14 eV) au niveau n = 2 (-3.03 eV) puisque la différence d'énergie entre ces niveaux vaut 2.11 eV.

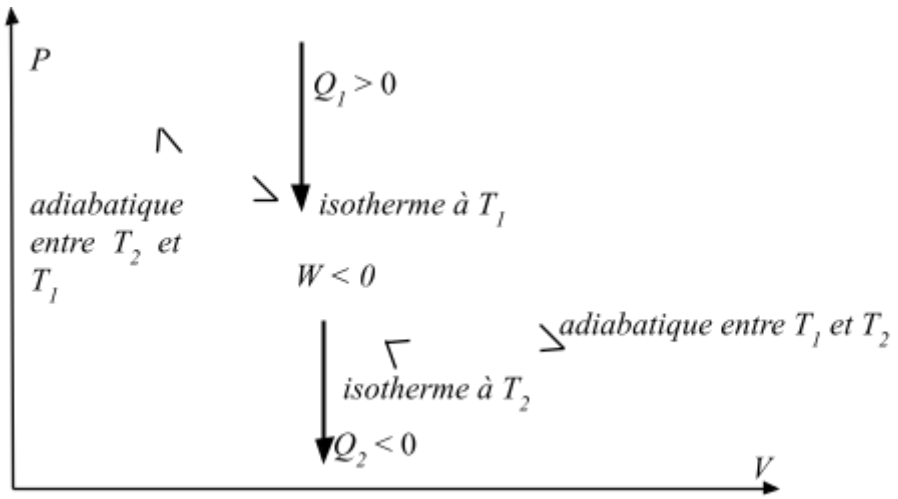
D5. A 37°C, soit 310 K :
$E_T = 3/2 \times 1.38.10^{-23} \times 310 = 6.4.10^{-21}$ J soit 0.040 eV.
Dans le texte du document 4, on parle d'une énergie de 0,5 eV, environ 20 fois supérieure à l'énergie thermique des molécules environnante. Il faut donc multiplier par 20 cette énergie :
$E = 20 \times E_T = 0.80$ eV. On retrouve bien l'ordre de grandeur de 0.5 eV dégagée par l'ATP.

D6. Pour qu'un moteur thermique fonctionne, il faut au moins 2 sources (principe de Kelvin ?).

D7. Le rendement maximal pour un moteur ditherme est de $\eta_{th} = \frac{-W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq 1$ (théorème de Carnot ?).

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq 1$$

D8. Pour un moteur de rendement maximal : cycle de Carnot.



D9 : Premier principe : $\Delta U = W + Q_1 + Q_2$ (= 0 ici car on a affaire à un cycle).

Deuxième principe : $\Delta S = S_e + \sigma = 0$ avec $S_e = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$ entropie échangée et σ entropie créée $\sigma \geq 0$

d'où : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

D10. $\eta_{th} = \frac{-W}{Q_1} \leq 1$

Pour une machine thermique motrice : $W < 0$

$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$ donc $Q_1 + Q_2 > 0$

$\Delta S = S_e + \sigma = 0$

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ et $Q_2 = -Q_1 - W$ donc $Q_1 . \frac{T_2 - T_1}{T_1 . T_2} \leq \frac{W}{T_2}$

d'où $\eta_{th} = \frac{-W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq 1$

D11. Moteur moléculaire : ont un rendement qui peut atteindre 90 %. Ils sont monothermes mais non cycliques.

E1. Référentiel galiléen : référentiel dans lequel une particule isolée (non soumise à des forces extérieures) admet une trajectoire rectiligne uniforme).
Filament référentiel galiléen : il n'y a pas de mouvement très rapide, donc pas de relativité ; il n'y a pas de très grande masse donc pas d'interaction avec les autres astres que la Terre, donc le référentiel du filament peut être considéré comme galiléen.

E2. $x(t) = A.cos(\omega.t + \phi)$ donc par double dérivation $\ddot{x}(t) = -A.\omega^2.cos(\omega.t + \phi)$

D'où $\ddot{x}(t) + \frac{k}{m} x(t) = -A.\omega^2.cos(\omega.t + \phi) + \frac{k}{m} A.cos(\omega.t + \phi)$

Soit : $\ddot{x}(t) + \frac{k}{m} x(t) = A.(\frac{k}{m} - \omega^2).cos(\omega.t + \phi)$

Donc $x(t) = A.cos(\omega.t + \phi)$ vérifie l'équation $\ddot{x}(t) + \frac{k}{m} x(t) = 0$ pour tout t seulement si $\frac{k}{m} - \omega^2 = 0$ d'où $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

E3. A $t = 0$: $x(0) = A.cos(\omega.0 + \phi) = A\cos\phi = 0$

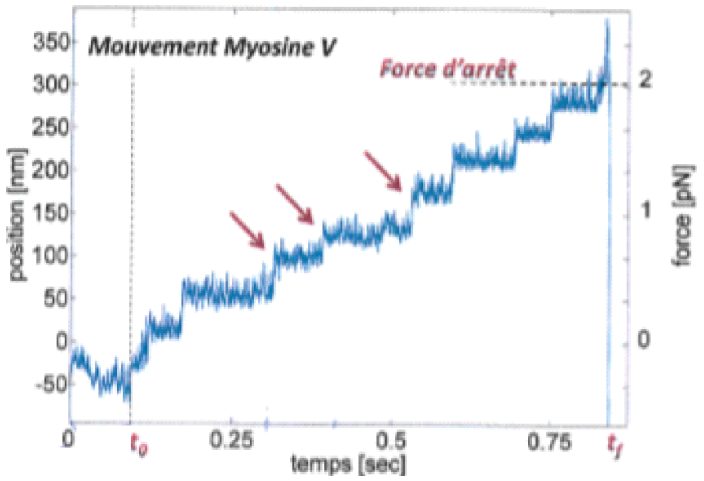
et la vitesse initiale vaut

$\dot{x}(0) = -A.\omega.sin(\omega.0 + \phi) = -A.\omega.sin\phi = v_0$

D'où $\phi = \frac{\pi}{2}$ et $A = -\frac{v_0}{\omega}$

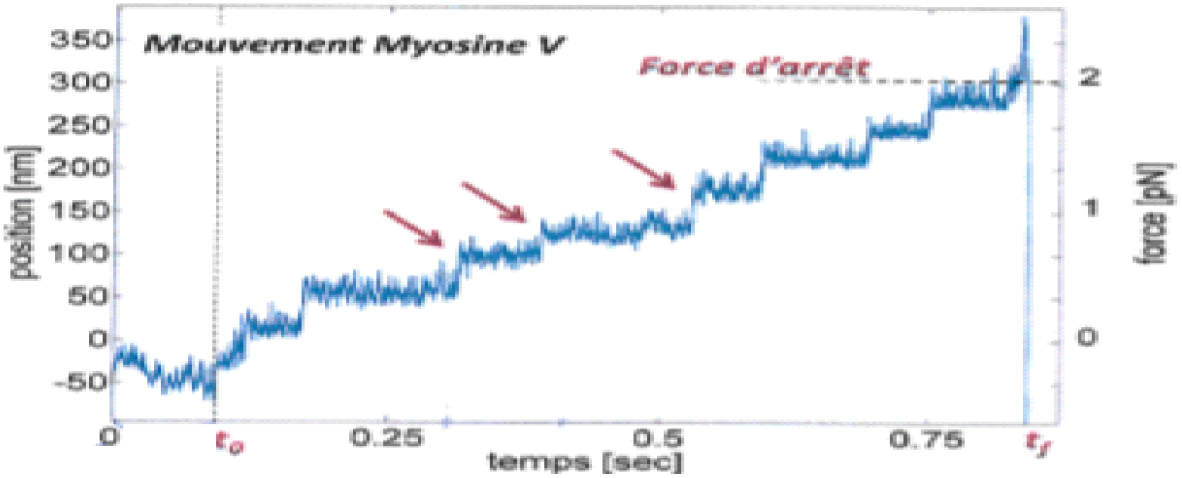
E4. Si la phase étudiée est celle juste après t_0 noté sur la figure du document 4) : juste avec t_0, la particule a eu un mouvement de -0.25 nm en 0.10 s soit une vitesse initiale de l'ordre de $v_0 \approx -2.5$ nm.s^{-1}.

E5. Si on linéarise la courbe entre $t_0$et t_f, on obtient un mouvement de 325 nm en 0.90 s soit une vitesse moyenne de 361 nm.s^{-1}. On retrouve bien l'ordre de grandeur de la vitesse annoncée (400 nm.s^{-1}).



E6. D'après la troisième loi de Newton, ou principe des actions réciproques, la force motrice qui agit sur la myosine est égale à l'opposé de la force de rappel, de norme variant entre 0 et 2 pN.

E7. On cherche Δt, entre l'instant où la *myosine V* se fixe sur le filament d'actine (noté t_0 dans le texte du document 4 et sur la figure d) et l'instant où elle termine son premier pas. On peut estimer que ce premier pas est terminé lorsque la molécula a avancé de 36 nm passant de x = -0.25 nm à x = +0.12, soit à un temps t_1 = 0.025 s



ΔT : temps pendant lequel x reste proche de 0 : estimé ici à 0.025 s

E8. Si le déplacement est d'un pas, soit 36 nm, alors la vitesse moyenne <v> vaut : pas / Δt = 1440 nm.s^{-1}.

E9. Dans le dernier paragraphe : W = 72 pN.nm

E10. Théorème : La variation de l'énergie cinétique d'un point matériel entre t_1 et t_2, dans un référentiel galiléen, est égale au travail total de toutes les forces appliquées à ce point matériel au cours de son déplacement.

$$E_c(t_2) - E_c(t_1) = \frac{1}{2}.m.(v_2^2 - v_1^2) = \sum_f W(f)_{t_1 \to t_2}$$

E11. $$a = \frac{dv}{dt} \approx \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{v_{max}}{\Delta t}$$

$$E_c(\Delta t) - E_c(0) = \frac{1}{2}.m.(v_{max}^2 - 0^2) = \sum_f W(f)_{0 \to \Delta t}$$

E12. D'après le théorème de l'énergie cinétique :

D'où ici : $$m = \frac{2.\sum_f W(f)_{0 \to \Delta t}}{v_{max}^2} = \frac{2.W}{v_{max}^2}$$

Avec $v_{max} = 2v_{moy} = 2880\ nm.s^{-1}$

$$m = \frac{2 \times 72.10^{-12}.10^{-9}}{(2880.10^{-9})^2} = 1.73.10^{-8}\ kg$$

E13. $$m_c = \rho.V_c = \rho.\frac{4}{3}.\pi.R_c^{\ 3} = 10.\frac{4}{3}.\pi.(0.5.10^{-6})^3 = 5.23.10^{-18}\ kg$$

E14. Y a-t-il une erreur de raisonnement quelque part ???