Proposition de corrigé

à l'usage exclusif des membres de l'UPA et de l'UPS

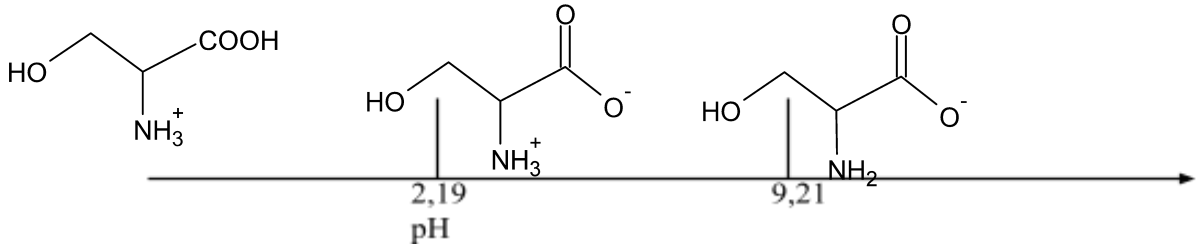
Stéphanie LARBAUD (stephanie.larbaud@wanadoo.fr), Martine SANQUER (mm.sanquer@wanadoo.fr) et Nicolas SARD (nicolas.sard@ac-grenoble.fr) - Lycée Champollion (Grenoble)

UTILISATION ET VALORISATION DE PRODUITS NATURELS

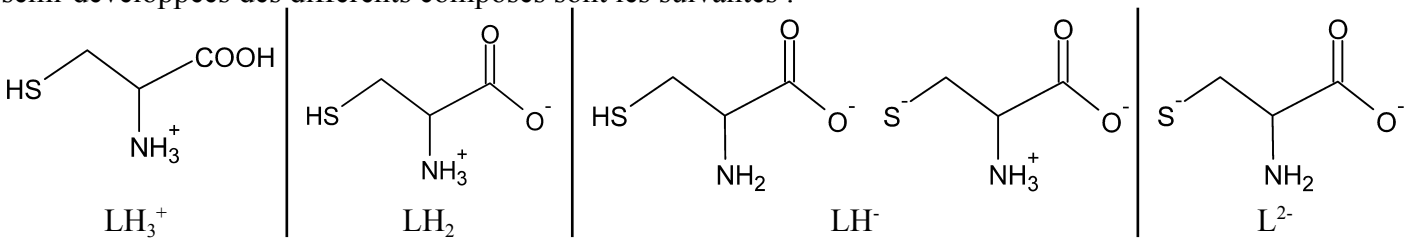
1. ACIDES AMINÉS

1.1. Acido-basicité et complexation des acides aminés

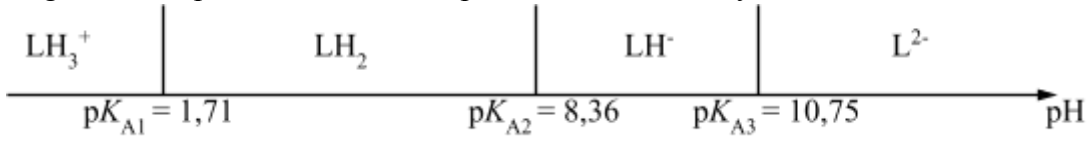
1.1.1. Compte tenu des valeurs habituelles des pK_A d'un acide carboxylique (2-6) et d'un ammonium (9-10) le diagramme de prédominance des espèces dérivant de la sérine en fonction du pH est le suivant :



1.1.2.1. Compte-tenu des indications figurant dans le document 1 concernant la cystéine, les formules semi-développées des différents composés sont les suivantes :



1.1.2.2. Le diagramme de prédominance des espèces dérivant de la cystéine est donc le suivant :



1.1.3.1. On voit sur la figure 1 un saut de pH très marqué pour $V_{E1} = 5{,}0$ mL puis deux autres très peu marqués pour $V_{E2} = 10$ mL et $V_{E3} = 15$ mL ; les réactions correspondantes et leurs constantes sont :

(1) $0 < V < V_{E1}$ $\quad LH_3^+ + OH^- \rightleftharpoons LH_2 + H_2O \quad K_1 = \dfrac{K_e}{K_{A1}} = 10^{12,29}$ réaction quantitative

(2) $V_{E1} < V < V_{E2}$ $\quad LH_2 + OH^- \rightleftharpoons LH^- + H_2O \quad K_2 = \dfrac{K_e}{K_{A2}} = 10^{5,64}$ réaction quantitative

(3) $V_{E2} < V < V_{E3}$ $\quad LH^- + OH^- \rightleftharpoons L^{2-} + H_2O \quad K_3 = \dfrac{K_e}{K_{A3}} = 10^{3,25}$ réaction non quantitative

Le premier saut est très marqué car $pK_{A2} - pK_{A1} > 4$ et les réactions (1) et (2) sont clairement successives ; le deuxième n'est pas marqué à cause de la faible différence entre pK_{A2} et pK_{A3} (environ 2). Enfin la réaction (3) n'est pas quantitative et le dernier saut est donc également à peine marqué.

1.1.3.2. La concentration C_0 en chlorure de cystéinium est déduite de la relation à l'équivalence (égalité des quantités de matière initiale en acide et versée à l'équivalence en base) :

$C_0 V_0 = C V_{E1}$ soit : $C_0 = C \dfrac{V_{E1}}{V_0}$ **AN : C_0 = 0,100 mol/L**

1.1.3.3.1. Les lois de composition des incertitudes permettent d'écrire :

$$\frac{u_{C_0}}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{E1}}}{V_{E1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_0}}{V_0}\right)^2}$$

1.1.3.3.2. On déduit : $u_{C0} = C_0 . \dfrac{u_{C_0}}{C_0}$ **AN : u_{C0} = 1,4.10^{-3} mol/L** (calcul… pénible sans calculette !)

On constate au cours du calcul que les termes prépondérant de $\dfrac{u_{C_0}}{C_0}$ sont $\dfrac{u_C}{C}$ et $\dfrac{u_{V_{E1}}}{V_{E1}}$ (dont l'ordre de grandeur est 10^{-2}, le dernier terme étant de l'ordre de 10^{-3}). Pour améliorer la précision du dosage, il faut agir sur u_C (la solution titrante doit être fraîchement préparée par pesée la plus précise possible) ; il est difficile d'agir sur la précision de la mesure du volume équivalent.

1.1.3.3.3. Avec un facteur d'élargissement de 2, l'intervalle de confiance à 95% pour l'estimation de C_0 est : **9,7.10^{-2} < C_0 (mol/L) < 10,3.10^{-2}** .

1.1.3.4. On attribue les différentes courbes aux différentes espèces en analysant l'évolution des courbes selon le pH :
① : espèce présente en milieu acide dont le pourcentage décroît donc espèce la plus protonnée : ① = LH_3^+
② : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ① puis décroît après la première équivalence : ② = LH_2
③ : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ② puis décroît après la deuxième équivalence : ③ = LH^-
④ : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ③ et seule espèce présente après la troisième équivalence : ④ = L^{2-}
pK_{A2} et pK_{A3} peuvent être déterminés expérimentalement comme les valeurs des pH aux deuxième (V = 7,5 mL) et troisième (V = 12,5 mL) demi-équivalences : on retrouve bien les valeurs théoriques à la précision de la mesure près.
Le chlorure de cystéinium est avant titrage déjà fortement dissocié du fait de la faible valeur de pK_{A1} et la constante d'acidité ne peut être déterminée simplement.

1.1.4.1. La préparation de V_{Ni} = 100,0 mL d'une solution de nitrate de nickel(II) de concentration $C_0/2$ c'est-à-dire 0,050 mol/L s'effectue ainsi :
- on prélève une quantité de matière $n_{Ni} = V_{Ni}.C_0/2$ de nitrate de nickel(II), soit pesée d'une masse $m_{Ni} = M.n_{Ni}$ = 913,5 mg,
- cette masse est placée dans une fiole jaugée de 100,0 mL ; après ajout d'eau distillée (environ la moitié de la fiole), on agite à la main jusqu'à dissolution totale,
- enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

1.1.4.2. Avant de commencer le dosage, la réaction prépondérante, compte tenu des espèces introduites est :
(4) $2\ LH_3^+ + Ni^{2+} = NiL_2^{2-} + 6\ H^+$ dont la constante d'équilibre s'écrit : $K°_4 = \beta_2 / (K_{A1}.K_{A2}.K_{A3})^2$
AN : $K°_4 = 10^{-21,46}$ Cette réaction n'est clairement pas favorable et la complexation est bien négligeable.

1.1.4.3. La complexation étant toujours négligée, la réaction qui se produit pour 0 < V (mL) < 5 est :
(1) $LH_3^+ + OH^- \rightleftharpoons LH_2 + H_2O$ $K_1 = 10^{12,29}$

1.1.4.4. Dans la deuxième partie du dosage ($5 < V\,(\text{mL}) < 10$, et jusqu'à 15 mL), le complexe se forme selon : (5) $2\,LH_2 + Ni^{2+} + 4\,OH^- \square NiL_2^{2-} + 4\,H_2O$
dont la constante d'équilibre s'écrit : $K°_5 = \beta_2.(K_{A2}.K_{A3})^2.K_e^{-4}$

1.1.4.5. Pour un volume versé de 10,0 mL, situé à la demi-équivalence de la réaction (5), on peut déterminer la constante β_2 ; en effet, l'ion métallique et le complexe seront alors en même concentration et la concentration résiduelle de LH_2 sera facile à calculer grâce au tableau d'avancement. La seule inconnue sera alors β_2.

Tableau d'avancement (en quantités de matière) pour le volume versé V correspondant à la demi-équivalence de la réaction (5) c'est-à-dire tel que $C\,(V\text{-}V_{E1}) = C_0\,V_0/2$:

	$2\,LH_2$	+ Ni^{2+}	+ $2\,OH^-$	$\square$ NiL_2^{2-}	+ $2\,H_2O$
EI :	$C_0\,V_0$	$C_0\,V_0/2$	$C_0\,V_0/2$		
EQL :	$C_0\,V_0/2$	$C_0\,V_0/4$	0	$C_0\,V_0/4$	

Le volume total est $2\,V_0$ (volume de solution initiale) + $V_0/2$ (volume versé à la première équivalence) + $V_0/2$ (volume versé pour atteindre la demi-équivalence de (5)) soit $3\,V_0$.

On a donc bien : $[NiL_2^{2-}] = [Ni^{2+}]$ $(= \frac{1}{12}\,C_0)$

L'espèce majoritaire parmi les espèces acido-basiques est LH_2 dont la concentration est : $[LH_2] = \frac{1}{6}\,C_0$

La constante $K°_5$ s'écrit en fonction des concentrations à l'équilibre : $K°_5 = \dfrac{[NiL_2^{2-}]\,C°^4}{[Ni^{2+}][LH_2]^2\,[OH^-]^4}$

Grâce à l'expression de $K°_5$ et aux valeurs des concentrations obtenues précédemment, on obtient après calculs :

$\log\beta_2 = 2.[-\log(\frac{1}{6}\,C_0) - 2\,pH + pK_{A2} + pK_{A3}]$ **AN : log β_2 = 21,4 ; valeur cohérente**

1.2. Synthèse et utilisation d'un catalyseur dérivant de la proline

1.2.1.1. En utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prélog :
- pour le carbone asymétrique de [**A**], N > C(O,O,*O*) > C(C,H,H) > H ⇒ configuration ***S***
- pour le carbone asymétrique de [**B**], N > C(O,O,*O*) > C(C,H,H) > H ⇒ configuration ***S***

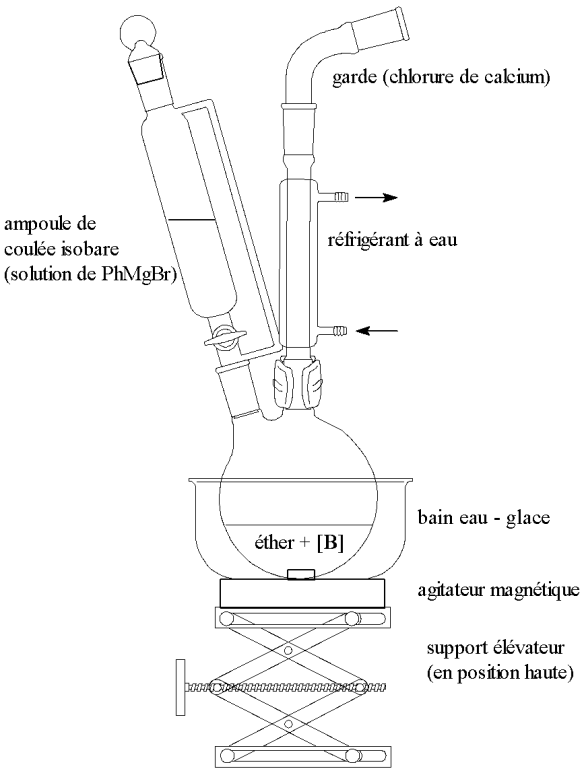
1.2.1.2. Il s'agit de former le chlorhydrate de l'ester méthylique de la L-leucine.
L'ester est formé rapidement et efficacement à l'aide de **diazométhane**, à froid :

$$iBu\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH + CH_2N_2 \rightarrow iBu\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOMe + N_{2\,(g)}$$

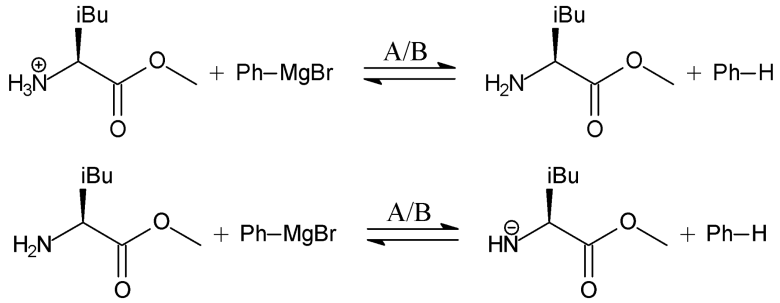
Puis l'utilisation d'**acide chlorhydrique** permet de protoner l'amine :

$$iBu\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOMe + H^+, Cl^- \rightarrow iBu\text{-}CH(NH_3^+)\text{-}COOMe, Cl^-$$

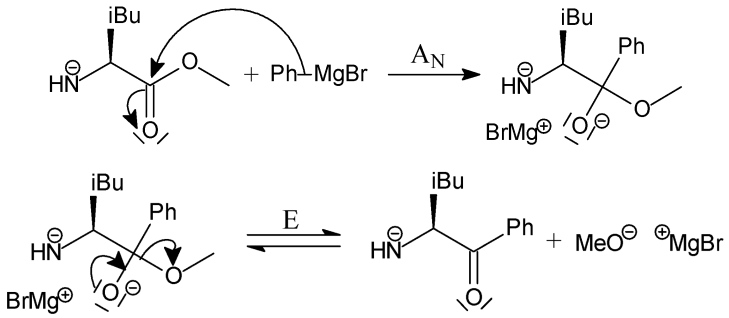
1.2.1.3.1. Voir schéma ci-contre.
La température de 0 à 5 °C est atteinte facilement à l'aide d'un **bain eau - glace**.



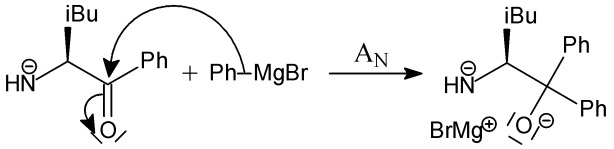
1.2.1.3.2. L'organomagnésien étant fortement basique, il y a d'abord réaction avec l'ammonium puis avec l'amine jusqu'à formation d'un amidure (et de benzène) :



L'organomagnésien étant également nucléophile, il va réaliser une addition, suivie d'une élimination, sur l'ester :



Enfin, se déroule une nouvelle addition sur la cétone formée :



Cette suite de réactions nécessite bien **4 équivalents** de PhMgBr.

1.2.1.3.3. La solution de chlorure d'ammonium permet d'**acidifier** les fonctions amidure (en amine puis, cf. 1.2.1.3.5, en ammonium) et alcoolate (en alcool).

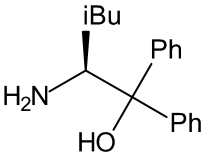
1.2.1.3.4. La phase **aqueuse** contient les **espèces minérales** : ions Cl^-, NH_4^+, Br^- et Mg^{2+}, ainsi que l'ammoniac formé à l'étape précédente. La phase **organique** contient essentiellement le produit [**C**].
L'utilisation d'une **ampoule à décanter** permet de séparer ces phases puis de réaliser extractions et lavages.

1.2.1.3.5. Cette transformation a lieu lors du lavage avec la solution d'**hydrogéno-carbonate de sodium**. On peut écrire, de façon simplifiée, le bilan suivant :

$$R\text{-}NH_3^+ + HCO_3^- = R\text{-}NH_2 + H_2O + CO_2$$

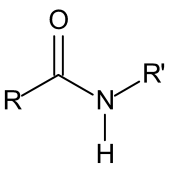
On observe alors un dégagement gazeux au cours de ce traitement.

1.2.1.3.6. [**C**] est l'aminoalcool représenté ci-contre.

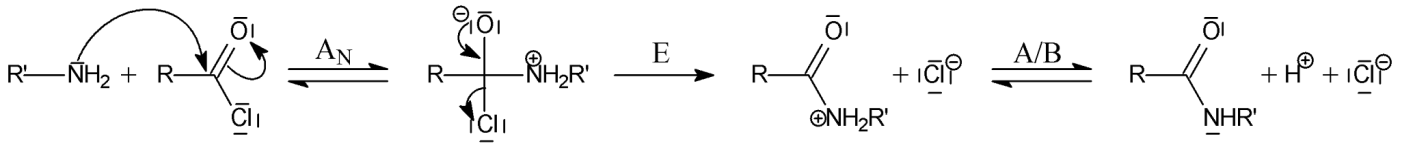


[**C**]

1.2.1.4.1. *La réaction acido-basique conduit à R-COO⁻ et R'-NH₃⁺… mais ce n'est sans doute pas la réponse attendue ici.*
Cette réaction conduit (difficilement) à la formation de l'**amide** représenté ci-contre.

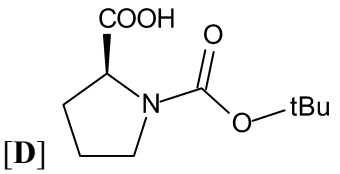


1.2.1.4.2. L'« activation du groupe carboxyle de l'acide carboxylique » consiste à rendre ce groupe plus réactif, ici **plus électrophile**, afin d'accélérer la réaction voulue.
Le bilan de la formation du chlorure d'acyle s'écrit : $RCOOH + SOCl_2 = RCOCl + SO_2 + HCl$
La formation de l'amide se déroule suivant un mécanisme d'addition - élimination, la pyridine jouant le rôle de base pour capter le proton libéré *(le mécanisme avec addition nucléophile de la pyridine n'est pas au programme)* :



1.2.1.4.3. Un ester est **moins électrophile** qu'un acide carboxylique (effet « inductif » donneur du groupe alkyle), ce qui le rend moins réactif vis-à-vis d'une amine : il y a bien protection de la fonction acide carboxylique.

1.2.1.5.1. Comme indiqué dans le document 2, cette réaction permet la protection de la fonction amide et conduit au produit représenté ci-contre.

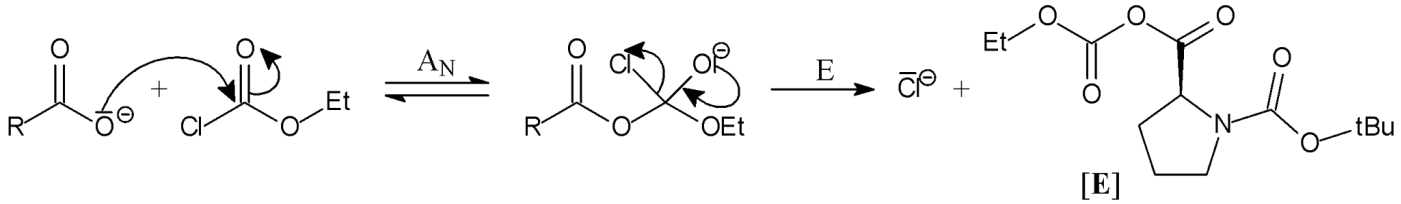


[**D**]

1.2.1.5.2. Il se produit une réaction acido-basique dont le bilan s'écrit, de façon simplifiée :

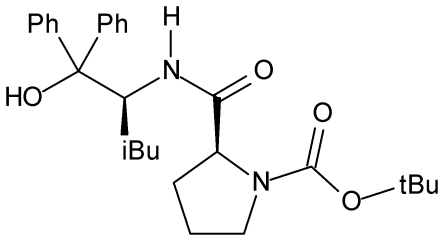
$$RCOOH + N(Et)_3 = RCOO^- + HN^+(Et)_3$$

En gardant la notation simplifiée précédente, il se produit une addition - élimination selon :

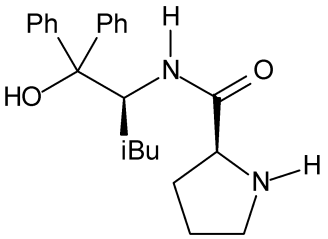


[**E**]

1.2.1.5.3. Il y a réalisation du couplage puis déprotection de la fonction amine :



[**F**]

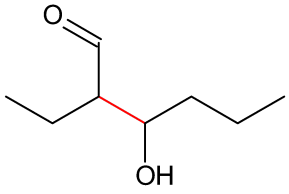


[**G**]

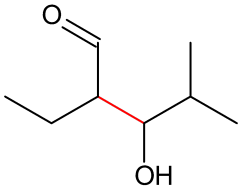
1.2.1.5.4. L'oxygène est plus électronégatif que l'azote : cela implique qu'**un alcool est moins nucléophile qu'une amine** (le doublet non liant est moins « disponible » dans le cas de l'alcool). La réaction est ainsi chimiosélective et il n'est pas nécessaire de protéger la fonction alcool de [**C**].

1.2.1.5.5. Le produit [**G**] présente deux carbones asymétriques déjà présents dans les composés [**A**] et [**B**]. Par ailleurs, aucun nouveau centre stéréogène n'est créé au cours de la synthèse. On obtient ainsi **un seul stéréoisomère de [G]** qui, non superposable à son image dans un miroir plan, est **chiral**.

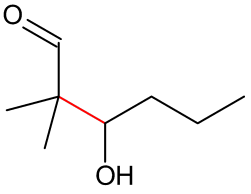
1.2.2.1. La réaction d'aldolisation nécessite un mileu basique : on peut utiliser l'ion hydroxyde **HO^-** (en milieu aqueux ou alcoolique) ou un alcoolate comme l'éthanolate **EtO^-**.
Les deux aldéhydes proposés ici sont énolisables : leur couplage permet de former quatre produits (les liaisons C-C crées sont en rouge).



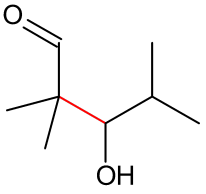
[**P1**]



[**P2**]

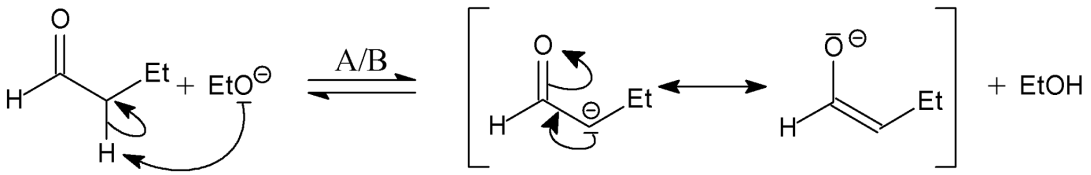


[**P3**]

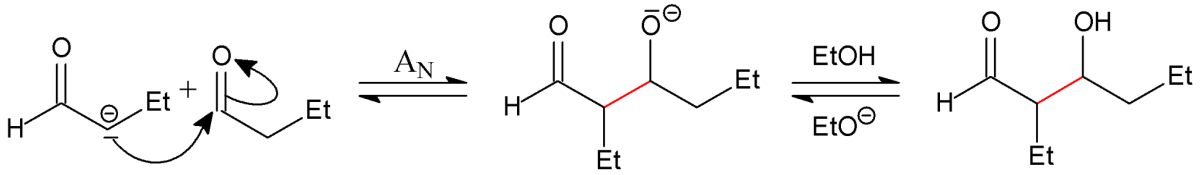


[**P4**]

Ecrivons le mécanisme de formation produit [**P1**], à partir de deux molécules de butanal et en présence d'éthanolate. Il y a d'abord formation de l'énolate :

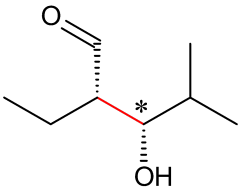


L'énolate nucléophile réalise alors une addition sur le carbonyle électrophile :



La dernière étape, acido-basique, conduit à la formation du β-aldol.

1.2.2.2. Le signal à 9,17 ppm est celui du proton de la fonction aldéhyde. Les couplages ne sont généralement pas visibles pour ce type de proton, mais l'indication d'un doublet nous permet d'exclure les produits [**P3**] et [**P4**] qui ne portent plus de H sur le carbone en α de l'aldéhyde.
En raison de son déplacement chimique, le signal à 3,59 ppm est attribué au proton porté par le carbone de la fonction alcool (* ci-contre). Puisqu'il s'agit d'un doublet de doublets, il doit y avoir un (et un seul) proton sur chaque carbone voisin : ce n'est le cas que pour le produit [**P2**] qui s'identifie donc à [**H**].
La stéréochimie est déterminée à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prélog :
- C* : O > C(C[O,*O*,H],C[C,H,H],H) > C(C[H,H,H],C[H,H,H],H) > H
- autre C asymétrique : C(O,*O*,H) > C(O,C,H) > C(C,H,H) > H



énantiomère majoritaire de [**H**]

---

2. RECYCLAGE DU DIOXYDE DE CARBONE EN MÉTHANOL

2.1. Produits de l'électrolyse de l'eau : dihydrogène $H_{2(g)}$ et **dioxygène $O_{2(g)}$**

2.2.1. Le rapport $a = \frac{n_{H_2,i}}{n_{CO_2,i}}$ est égal à 3 pour les proportions stœchiométriques. On lit sur les graphes de la figure 3 que pour $a = 3$, x_{CH_3OH} est maximale alors que le rendement de CH_3OH présente un minimum local.

Cette proportion parait cependant optimale pour obtenir un rendement assez élevé (40%) tout en recyclant simplement les réactifs en proportion stœchiométrique.

2.2.2. Calcul de la variance : Nb constituants = 4
Nb de relation reliant les constituants : 1
Nb de phases : 1
Variance : $v = 4 + 2 - 1 - 1 = 4$ ⇒ **4 degrés de liberté**
Il y a donc 4 paramètres intensifs sur lesquels on peut agir pour définir l'équilibre du système : la pression, la température et deux des fractions molaires par exemple.

Si **on augmente la pression**, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses c'est-à-dire ici dans le sens direct donc on favorise la synthèse du méthanol. Cela entraine cependant un surcoût au niveau des installations qui doivent être plus robustes avec des parois plus épaisses.

Pour l'influence de la température, on cherche si la réaction est endothermique ou exothermique dans le sens direct.
$\Delta_r H°(500K) = -241,8 - 201,5 + 393,5 = -49,8$ kJ/mol < 0 ⇒ La réaction est exothermique dans le sens direct. Si on veut favoriser la synthèse du méthanol, il faut donc **diminuer la température**. Cela a une influence sur la vitesse de la réaction qui risque d'être trop faible.

2.2.3. On choisit $a = 3$ et $\rho = 0{,}50 = \frac{eq}{n_0}$.

	CO_2	+	$3\ H_2$	=	CH_3OH	+	H_2O	
EI	n_0		$3n_0$		0		0	
Eq	$n_0(1 - \rho)$		$3n_0(1 - \rho)$		$n_0\rho$		$n_0\rho$	$n_{total} = n_0(4 - 2\rho)$
Fraction molaire	$\frac{1-\rho}{4-2\rho}$		$\frac{3(1-\rho)}{4-2\rho}$		$\frac{\rho}{4-2\rho}$		$\frac{\rho}{4-2\rho}$	

La constante d'équilibre s'exprime : $K° = \frac{x_{CH_3OH}^2}{x_{CO_2} x_{H_2}^3} \frac{P°^2}{P_{tot}^2} = \frac{\rho^2(4-2\rho)^2}{3^3(1-\rho)^4} \frac{P°^2}{P_{tot}^2}$

$\Rightarrow P_{tot} = \frac{\rho(4-2\rho)}{3^{3/2}(1-\rho)^2} \frac{P°}{\sqrt{K°}}$

A.N. : $P_{tot} = \frac{0{,}5(4-2\times0.5)}{3^{3/2}(1-0{,}5)^2} \frac{1}{\sqrt{5.10^{-5}}} = \frac{0{,}5\times3}{3\sqrt{3}\times0{,}5^2\times\sqrt{50}\times10^{-6/2}} = \frac{10^3}{\sqrt{3}\times0{,}5\times\frac{10}{\sqrt{2}}} = \frac{2.10^2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 2.10^2\times0{,}816 = 163{,}2\ bar$

2.2.4. Fraction molaire en méthanol avec $\rho = 0{,}5$: $x_{CH_3OH} = \frac{\rho}{4-2\rho} = \frac{0{,}5}{4-2\times0{,}5} = \frac{1}{6} = 0{,}17$

2.2.5. On refroidit le mélange de 500 K à la température ambiante : H_2 et CO_2 restent gazeux et sont recyclés. On récupère le mélange liquide binaire méthanol + H_2O que l'on peut **distiller**.
Eau et méthanol sont totalement miscibles et le diagramme binaire ne présente pas d'azéotrope, ce qui permet d'obtenir du méthanol pur (dans le distillat compte tenu des températures d'ébullition fournies).