e3a 2004 (sujet n°8) PC

correction : Valérie Veissier et Nicolas Clatin, Saint-Germain-en-Laye.

Remarque générale : sujet dénué d'intérêt, et composé d'une suite de petites questions de cours, ayant peu de rapport les unes avec les autres. Les propriétés acido-basiques des acides aminés ont déjà fait l'objet d'une partie du sujet de e3a en 2002. On aimerait un peu de renouvellement !

I.1.1. En théorie VSEPR, le carbone a une géométrie AX_3 (trigonale).

I.1.2. Le coefficient de l'OA ϕ_i représente la contribution de l'OA ϕ_i dans la description de l'OM Ψ_j.

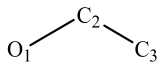
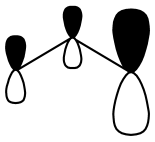
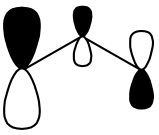
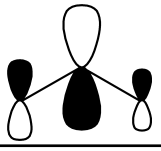
I.1.3.a. C : $1s^2 2s^2 2p^2$.
I.1.3.b. Pour un des électrons de valence du carbone,
$\sigma = 3\times 0{,}35 + 2\times 0{,}85 = 2{,}75$
I.1.3.c. Alors
$Z_{eff} = Z - \sigma = 3{,}25$
L'énergie d'un électron 2s ou 2p, donc *a fortiori* pour un électron $2p_z$:

$$E_{2s,2p} = -13{,}6\left(\frac{3{,}25}{2}\right)^2 = -35{,}9 \text{ eV}$$

I.1.3.d. On en déduit :
$\alpha \approx -36$ eV

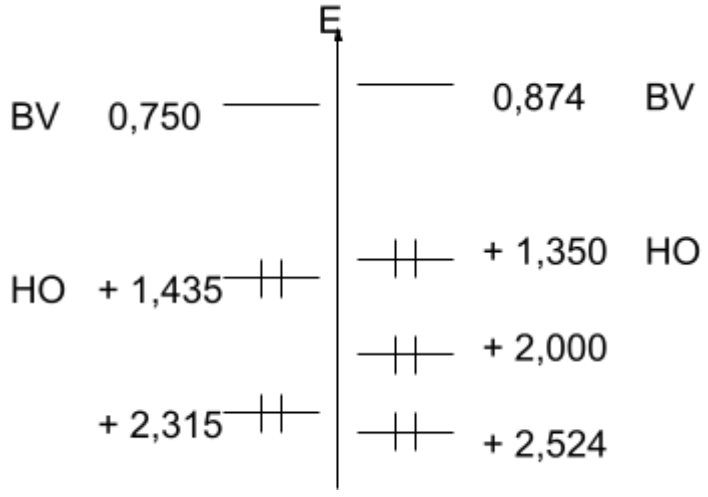
I.1.4.a. Il comporte les deux électrons π de la double liaison C=C.
I.1.4.b. L'intégrale d'échange est toujours négative. Dans ce cas $E_1 < E_2$; l'OM liante est donc d'énergie E_1.
I.1.4.c. L'énergie de l'OM liante est la somme des énergies des deux électrons qui l'occupe, donc l'énergie de stabilisation est
$-75 = \alpha + \beta \Rightarrow \beta = -75 - \alpha = -39$ eV

I.2.1.

			
énergie	E_1	E_2	E_3

1.2.2. Pour l'éthanal, on compte une double liaison et un groupe méthyle, soit 4 électrons π.
Pour la propanone, on compte une double liaison et deux groupes méthyle, soit 6 électrons π.

1.2.3.

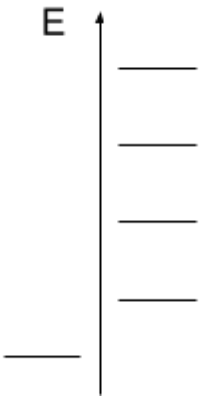


1.2.4. Les interactions à 4 électrons étant déstabilisantes, la HO d'un nucléophile ne peut pas interagir avec une OM occupée de l'éthanal ou de la propanone. Elle interagit donc avec une OM vacante, autrement dit la BV du composé carbonylé. On en déduit : $\Psi_v^H = \Psi_3$ et $\Psi_v^R = \Psi_4$. Ces deux OM sont antiliante (présence d'un maximum de nœuds dans les deux cas).

1.2.5. Dans les deux cas, le coefficient le plus important de la BV correspond au carbone C_2 (carbone lié à l'oxygène). Le site d'attaque d'un nucléophile est donc le carbone du groupe carbonyle.

1.3.1. Le composé **A** est un chlorure d'acyle ; le composé **B** est un amide.

1.3.2.a. HO du nucléophile BV du composé arbonylé



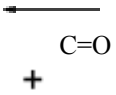
1.3.2.b. La réaction étant d'autant plus facile que les OM sont proche en énergie, la réactivité est dans le sens :

aldéhyde > chlorure d'acyle > cétone > amide

II.1.1. L'indice de liaison est 2 (une liaison σ et une liaisons π).

II.1.2. L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, il attire à lui les électrons de la liaison, ce qui a pour effet de rapprocher les deux atomes. La liaison C=O est donc plus courte que la liaison C=C.

II.1.3. Les deux atomes C et O n'ont pas la même électronégativité, et la densité électronique sur O est grande du fait de la présence des doublets libres, d'où une dissymétrie de la répartition électronique dans la liaison :



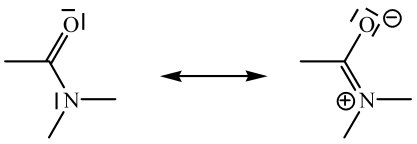
II.2.1. En raison de l'effet inductif attracteur de l'oxygène, le signal des protons est d'autant plus déblindé que ceux-ci sont proches du groupe C=O ; c'est le cas en particulier de l'hydrogène de la fonction aldéhyde (9,9 ppm).
Il y a couplage entre les deux protons du groupe CH_2 et les trois protons du groupe méthyle ; les premiers apparaissent donc sous forme d'un quadruplet (1/3/3/1) et les seconds sous forme d'un triplet (1/2/1).



Remarque : il y a un léger couplage entre le proton du groupe aldéhyde et les deux protons du groupe CH_2 ($J = 2$ Hz). Ce couplage est peu visible à 90 MHz, mais peut être détecté.

II.2.2.a. Le vibrateur C=O possède une fréquence de vibration caractéristique vers 1720 cm^{-1}, dans une région où peu d'autre groupes chimiques présentent un signal. Une bande dans la région proche de 1720 cm^{-1} est donc le signe indubitable de la présence d'un groupe carbonyle.

II.2.2.b. Il y a conjugaison des électrons π de la double liaison et du doublet non liant de l'azote :



II.2.2.c. La liaison C=O est simple dans la deuxième forme limite, ce qui implique qu'elle est moins forte que dans un aldéhyde ou une cétone, où on ne peut écrire qu'une formule de Lewis dans laquelle la liaison est double.

II.2.2.d. La fréquence de vibration de la liaison variant comme la racine carrée de la raideur du ressort équivalent, la bande de la liaison C=O apparaît pour des nombres d'onde plus petits dans les amides que dans les aldéhydes ou les cétones.

II.3.1.a. Des protéines et les polyamides.

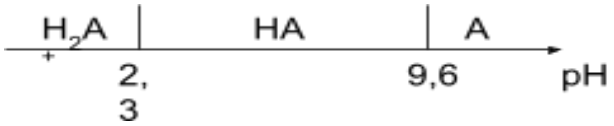
II.3.1.b. Il se forme une liaison dite peptidique, qui n'est autre qu'une fonction amide CO−NH.

II.3.1.c. Ils peuvent engager des liaisons hydrogène intermoléculaires entre l'hydrogène lié à l'azote et l'oxygène du groupe acide carboxylique.

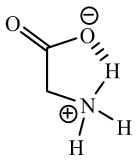
II.3.2. La glycine est un zwitterion :

$$H_3N^+CH_2CO_2H + H_2O \rightleftarrows H_2NCH_2CO_2H + H_3O^+ \qquad pK_1 = 2,3$$

$$H_2NCH_2CO_2H + H_2O \rightleftarrows H_2NCH_2CO_2^- + H_3O^+ \qquad pK_2 = 9,6$$



II.3.3. La forme zwitterionique $AH^{\pm}$ est une base plus stable que l'éthanoate ($pK_1 < 4,8$) et un acide plus stable que l'ammonium ($pK_2 > 9,2$). La forme zwitterionique est stabilisée par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, qui entraine la formation d'un cycle à 5.



II.3.4. La concentration de la glycine en solution est $C = 0,20$ $mol.L^{-1}$. La forme prédominante de la glycine est le zwitterion $HA^{\pm}$, qui est le meilleur acide et la meilleure base introduite en solution. La réaction prépondérante est :

$$2HA^{\pm} \rightleftarrows H_2A^+ + A^-$$

A l'équilibre,

$$[H_2A^+] = [A^-]$$

donc

$$K_1K_2 = \frac{[HA^{\pm}]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[H_2A^+]_{éq}} \frac{[A^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[HA^{\pm}]_{éq}} = [H_3O^+]_{éq}^2 \Rightarrow pH_1 = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

$$= 6,0$$

II.3.5. La concentration du chlorhydrate de glycine est $C = 0,2$ $mol.L^{-1}$. La seule base introduite est l'eau et la réaction prépondérante s'écrit :

$$H_2A^+ + H_2O \rightleftarrows HA^\pm + H_3O^+$$

Ecrivons un bilan de matière, en négligeant l'autoprotolyse de l'eau :

$H_2A^+ + H_2O \rightleftarrows HA^\pm + H_3O^+$				
C	excès	0	0	$mol.L^{-1}$
C – h	excès	h	h	$mol.L^{-1}$

A l'équilibre,

$$K_1 = \frac{h^2}{C-h} \Rightarrow h = 2{,}9.10^{-2}\ mol.L^{-1} \Rightarrow pH_2 = 1{,}5$$

II.3.6. Le meilleur acide introduit est H_2A^+ et la meilleure base est $HA^\pm$, donc la réaction prépondérante est :

$$H_2A^+ + HA^\pm \rightleftarrows HA^\pm + H_2A^+$$

Les concentrations sont inchangées et

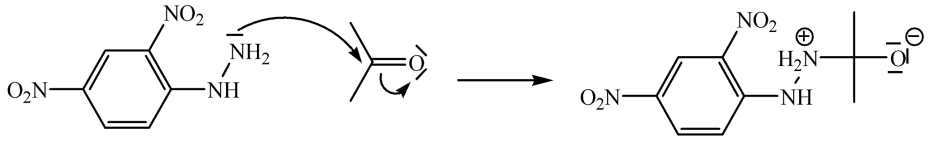
$[H_2A^+]_{éq} = [HA^\pm]_{éq} = C = 0{,}2\ mol.L^{-1}$

Alors

$pH = pK_1 = 2{,}8$

Il s'agit d'une solution tampon.

II.4.1. Il s'agit d'une addition nucléophile : le doublet de l'azote terminal attaque le carbone du groupe carbonyle :



II.4.2. Dans les conditions habituelles, seuls les aldéhydes se comportent comme des réducteurs, d'où la possibilité de les caractériser spécifiquement : test de Tollens (miroir d'argent) ou de Fehling. L'oxydation des cétones ne peut se faire que dans des conditions drastiques et entraine la rupture de la molécule.

II.5.1. Il faut réaliser une oxydation, par exemple par le dichromate, ou le trioxyde de chrome. On obtient l'acide propanoïque.

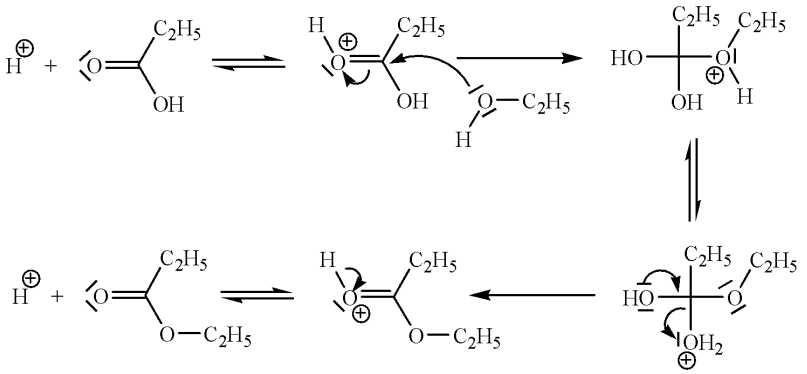
II.5.2. On obtient le chlorure d'acyle par action d'un agent chlorant comme $SOCl_2$:

$CH_3CH_2CO_2H + SOCl_2 \rightarrow CH_3CH_2COCl + HCl + SO_2$

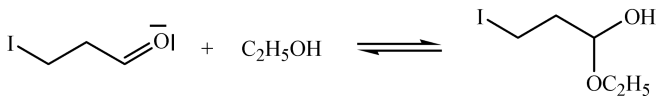
On obtient l'anhydride en traitant mole à mole **A** et le chlorure d'acyle correspondant :

$CH_3CH_2CO_2H + CH_3CH_2COCl \rightarrow CH_3CH_2CO{-}O{-}COCH_2CH_3 + H_2O$

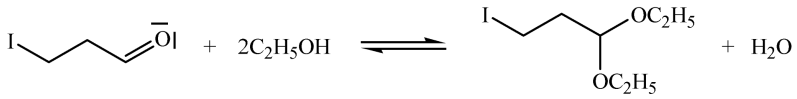
II.5.3. La réaction est catalysée par un acide :



III.1.1. On obtient un hémiacétal ; la réaction est catalysée par les protons, donc plus rapide en milieu acide.



III.1.2. On obtient dorénavant un acétal, à l'issue de l'addition des deux molécules d'éthanol :

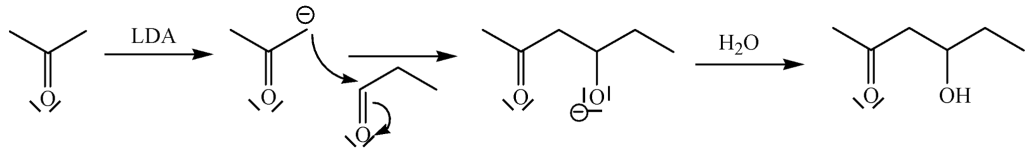


III.1.3. Les deux fonctions alcool se trouvant sur la même molécule, l'attaque de la deuxième est facilitée car les groupes réactifs, étant liés, sont proches l'un de l'autre.

III.1.4. Les acétals sont utilisés comme groupes protecteurs des fonctions carbonyle.

III.2.1.a. Les domaines de prédominance de la cétone et de l'éthanolate sont partiellement commun ; la réaction entre eux est donc défavorable. L'éthanolate peut arracher des protons en α de la cétone selon une réaction très peu déplacée.
III.2.1.b. La première étape est un équilibre acido-basique (sous contrôle thermodynamique), la deuxième étape est une condensation sous contrôle orbitalaire donc cinétique, et la troisième étape éventuelle de déshydratation est sous contôle thermodynamique.

III.2.2.a. Il s'agit d'une alcolisation :



III.2.2.b. A − 78°C, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. On travaille donc sous contrôle cinétique.

IV.1.1. Comme

$$\Delta_r G° = \mu^o_{CH_3CHO} - \frac{1}{2}\mu^o_{O_2} - \mu^o_{C_2H4} = -202{,}1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

la constante d'équilibre vaut

$$K_1^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G°}{RT_1}\right) = 2{,}67.10^{35}$$

La réaction est donc totale.

IV.1.2. L'enthalpie molaire standard de réaction étant négative, la réaction est exothermique. Elle est donc défavorisée par une augmentation de température (loi de Van't Hoff), et le rendement diminue.

IV.1.3. Ecrivons un bilan de matière :

C_2H_4	+ $\frac{1}{2}O_2$	$\rightleftarrows$	CH_3CHO	n_{total}	
n_0	$\frac{n_0}{2}$		0	$\frac{3n_0}{2}$	mol initial
$n_0 - \xi$	$\frac{n_0 - \xi}{2}$		ξ	$\frac{3n_0 - \xi}{2}$	mol pour ξ
$\frac{n_0}{2}$	$\frac{n_0}{4}$		$\frac{n_0}{2}$	$\frac{5n_0}{4}$	mol pour $\xi = \frac{n_0}{2}$

Pour $\xi = \frac{n_0}{2}$, les fractions molaires sont

$$x_{CH_3CHO} = x_{C_2H_4} = \frac{2}{5}$$

$$x_{O_2} = \frac{1}{5}$$

Assimilons la pression atmosphérique (pression totale du système) à la pression de référence (P_0 = 1 bar). Pour un rendement de 50%, soit $\xi = \frac{n_0}{2}$, le quotient de réaction à l'équilibre vaut :

$$Q^o_{éq} = K^o_2 = \frac{x_{CH_3CHO} P_0 \sqrt{P_0}}{x_{CH_4} P_0 \sqrt{x_{O_2} P_0}} = \frac{1}{\sqrt{x_{O_2}}} = \sqrt{5} = 2{,}24$$

IV.1.4. En supposant que l'enthalpie molaire standard de la réaction soit constante entre T_1 et T_2, la loi de Van't Hoff donne :

$$\int_{K^o_1}^{K^o_2} d\ln K^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} -\frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{K^o_2}{K^o_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K^o_2}{K^o_1}$$

soit T_2 = 1688 K.

IV.1.5.a. Faisons un bilan de matière, en concentration puisque le volume est constant, en précisant la concentration totale en gaz :

$CH_3CHO \rightleftarrows$	$CH_4 +$	CO	$C_{(g)}$	
C_0	0	0	C_0	$mol.L^{-1}$ à t = 0
$C_0 - y$	y	y	$C_0 + y$	$mol.L^{-1}$ à t

Si la réaction est du premier ordre, on a

$$v = -\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k[CH_3CHO] \Rightarrow \frac{d(C_0 - y)}{C_0 - y} = -kdt \Rightarrow \int_{y=0}^{y} \frac{d(C_0 - y)}{C_0 - y} = -\int_{t=0}^{t} kdt \Rightarrow \ln \frac{C_0 - y}{C_0} = -kt$$

Or, si on suppose les gaz parfaits, on a à l'instant initial

$P_0 = C_0 RT$

et à un instant t quelconque

$P = (C_0 + y) RT$

où P est la pression totale. On en déduit :

$$y = \frac{P}{RT} - C_0 = \frac{P - P_0}{RT} \Rightarrow C_0 - y = \frac{P_0}{RT} - \frac{P - P_0}{RT} = \frac{2P_0 - P}{RT}$$

En remplaçant dans le logarithme, on obtient l'expression demandée :

$$\ln \frac{2P_0 - P}{P_0} = -kt$$

Le tracé de $\ln \frac{P_0}{2P_0 - P}$ en fonction du temps est bien une droite, ce qui confirme l'hypothèse de l'ordre 1. Par régression linéaire (coefficient de corrélation R = 0,998), on calcule la pente :

$k = 0{,}0104\ min^{-1} \approx 0{,}011\ min^{-1}$

IV.1.5.b. La réaction étant du premier ordre,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 63{,}0\ min$$

IV.2.1. Les demi-équations sont :

(1) $CH_3CHO + 2H^+ + 2e^- = CH_3CH_2OH$

(2) $CH_3CO_2H + 2H^+ + 2e^- = CH_3CHO + H_2O$

IV.2.2. Pour le premier couple, en imposant la convention $[CH_3CHO] = [CH_3CH_2OH]$, le potentiel est

$$E_1 = E_1^o + \frac{0,059}{2}\log\frac{[CH_3CHO][H^+]^2}{[CH_3CH_2OH]} = E_1^o - 0,059\text{pH}$$

Pour le second couple, avec $[CH_3CHO] = [CH_3CO_2H]$,

$$E_2 = E_2^o + \frac{0,059}{2}\log\frac{[CH_3CO_2H][H^+]^2}{[CH_3CHO]} = E_2^o - 0,059\text{pH}$$

IV.2.3. A pH > 4,8, l'acide éthanoïque est sous forme d'ion éthanoate, donc la demi-équation rédox s'écrit :

(2') $CH_3CO_2^- + 3H^+ + 2e^- = CH_3CHO + H_2O$

Le potentiel s'écrit :

$$E'_2 = E'^o_2 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[CH_3CO_2^-][H^+]^3}{[CH_3CHO]} = E'^o_2 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[CH_3CO_2H][H^+]^2 K_a}{[CH_3CHO]}$$

$$E'_2 = E'^o_2 + \frac{0,059}{2}\log\frac{[CH_3CO_2H][H^+]^2}{[CH_3CHO]} - \frac{0,059}{2}\text{pK}_a$$

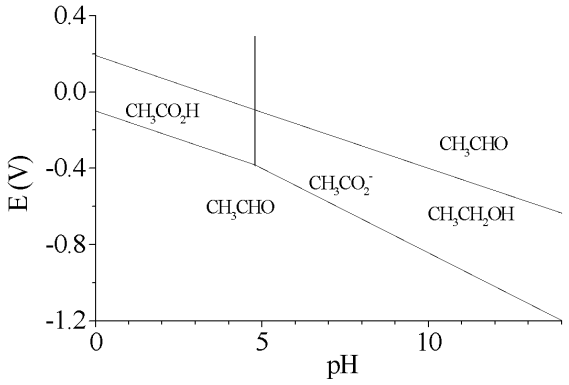
Les demi-équations (1) et (2) étant relative au même couple rédox, on doit avoir

$$E_1 = E_2 \Rightarrow E_1^o = E'^o_2 - \frac{0,059}{2}\text{pK}_a \Rightarrow E'^o_2 = E_1^o + \frac{0,059}{2}\text{pK}_a = 0,04\text{ V}$$

IV.2.4. Pour pH > 4,8 et en imposant $[CH_3CO_2^-] = [CH_3CHO]$, le potentiel est :

$$E'_2 = E'^o_2 - \frac{3\times 0,059}{2}\text{pH}$$

Traçons le diagramme de Pourbaix du système éthanol / éthanal / acide éthanoïque :



On constate qu'à tout pH, l'éthanal est à la fois le meilleur oxydant et le meilleur réducteur en solution aqueuse. Il n'est donc pas stable, et se dismute selon la réaction :

$2CH_3CHO + H_2O \rightleftarrows CH_3CO_2H + CH_3CH_2OH$ si pH < 4,8

$2CH_3CHO + H_2O \rightleftarrows CH_3CO_2^- + CH_3CH_2OH + H^+$ si pH > 4,8