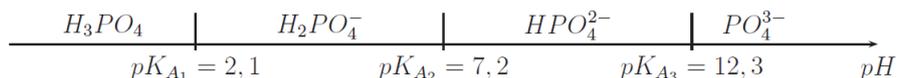


PCSI (PC) : corrigé du devoir surveillé de chimie n°5

Question ouverte : Préparation d'un tampon salin (environ 25-30 min)

La solution va être préparée par dissolution dans 1L d'eau de la quantité adaptée de chlorure de sodium, de chlorure de potassium, d'acide phosphorique et d'hydroxyde de sodium. Le chlorure de sodium et le chlorure de potassium sont solides et vont se dissoudre pour libérer les ions sodium, potassium et chlorure, spectateurs. L'acide phosphorique va réagir avec les ions hydroxyde pour générer les ions dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$ et hydrogénophosphate HPO_4^{2-} . Ces derniers vont assurer le pouvoir tampon de la solution. Le couple qui a un pK_a de 7,2 est donc adapté pour la préparation d'une solution tampon de $pH = 7,5$.

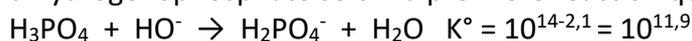


Masse de chlorure de sodium : $m_{NaCl} = C_{NaCl} \cdot V \cdot M_{NaCl} = 137 \cdot 10^{-3} \cdot 1.58,5 = 8,01g$

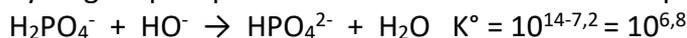
Masse de chlorure de potassium : $m_{KCl} = C_{KCl} \cdot V \cdot M_{KCl} = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1.74,6 = 201mg$

Masse d'acide phosphorique : $m_{H_3PO_4} = C_{H_3PO_4} \cdot V \cdot M_{H_3PO_4} = 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1.98 = 980mg$ ce qui correspond à 5,44g de solution d'acide phosphorique à 18% et un volume de 5,0 mL.

L'hydroxyde de sodium ajouté doit permettre de transformer l'intégralité de l'acide phosphorique en ion dihydrogénophosphate selon la première réaction quantitative d'équation :



Il doit ensuite permettre de transformer une partie des ions dihydrogénophosphate en ions hydrogénophosphate selon la deuxième réaction quantitative d'équation :



A $pH = 7,5$, on a la relation $7,5 = pK_{A_2} + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = pK_{A_2} + \log n(HPO_4^{2-})/n(H_2PO_4^-)$

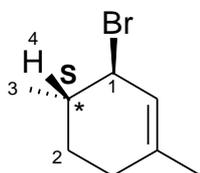
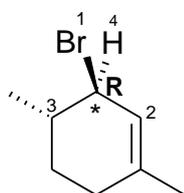
On en déduit : $n(HPO_4^{2-})/n(H_2PO_4^-) = 10^{(7,5-7,2)} = 2$

La quantité initiale introduite de H_3PO_4 étant de 10 mmol, il faut introduire $10 + 2/3 \cdot 10$ mmol de HO^- soit 16,7 mmol ce qui correspond à une masse de 667 mg.

Dans une fiole jaugée de 1L partiellement remplie d'eau distillée, on introduit 8,01g de NaCl, 201 mg de KCl, 5mL de la solution d'acide phosphorique à 18% et 667mg d'hydroxyde de sodium. On agite puis on complète au trait de jauge. Après homogénéisation la solution de PBS est prête.

Exercice n°1 : Etude d'un dérivé cyclique bromé (environ 35-40 min)

1.



$C_1 : Br > C_2 > C_6 > H$

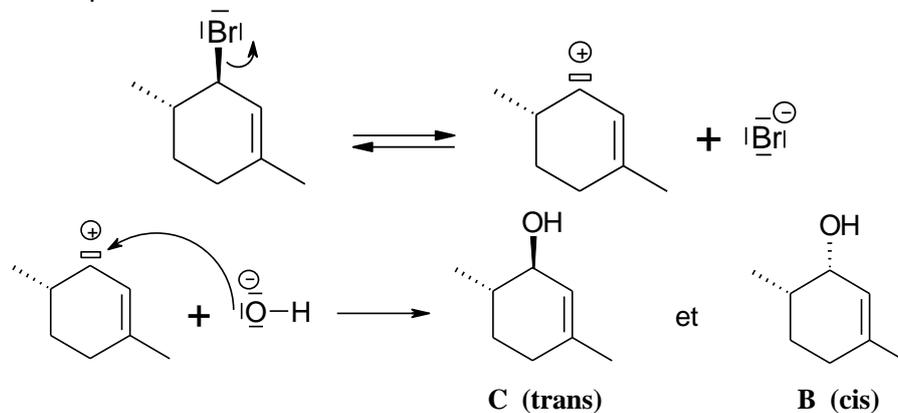
$C_6 : C_1 > C_5 > CH_3 > H$

2. **A** possède deux carbones asymétriques et une double liaison qui ne peut adopter qu'une seule configuration du fait de la présence du cycle. **A** possède donc $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration.

3. Le (+) précédant le nom de la molécule **A** signifie qu'elle est dextrogyre.

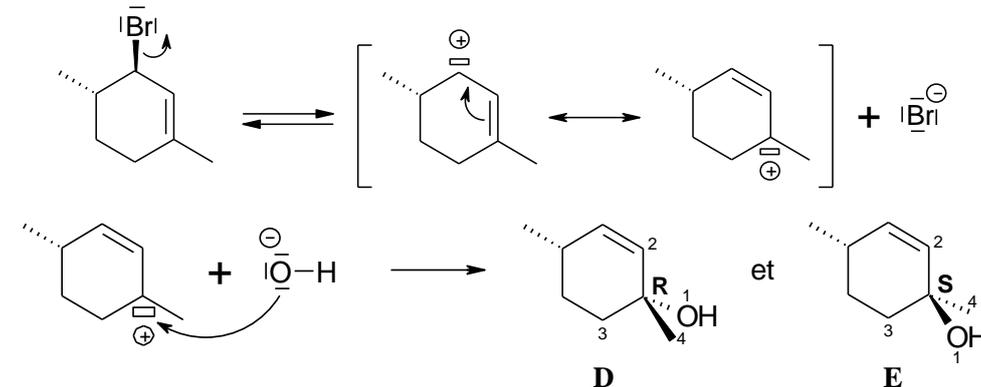
4. L'ion hydroxyde HO^- est un bon nucléophile, et le brome présent sur **A** est un bon nucléofuge. L'énoncé précise que la réaction mène à des alcools et qu'elle est monomoléculaire : il s'agit d'une substitution nucléophile S_N1 . Comme $v = k[A]$, l'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde vaut 0.

5. La S_N1 a lieu en deux étapes :



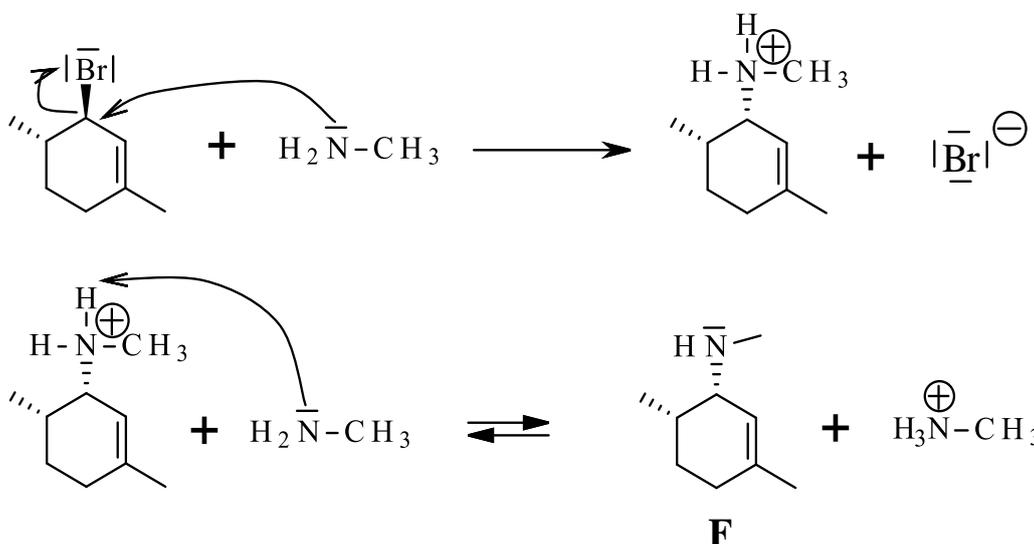
La réaction n'est pas stéréosélective car lors de la 2^e étape du mécanisme, l'attaque de l'ion hydroxyde est équiprobable de part et d'autre du carbocation plan.

6. Le carbocation intermédiaire est stabilisé par mésomérie et conduit aux produits **D** et **E** :



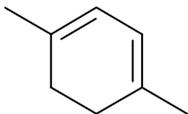
7. **B** et **C** ne sont pas images l'un de l'autre par rapport à un miroir plan et sont stéréoisomères de configuration : ce sont des diastéréoisomères (la configuration absolue d'un seul C^* est modifiée parmi les deux présents). Il est de même pour **D** et **E**. Enfin, (**B,C**) sont isomères de constitution de (**D,E**). Tous ces composés sont chiraux et leurs activités optiques ne se compensent pas : le mélange final est optiquement actif.

8. La méthylamine CH_3-NH_2 est un nucléophile, et le brome présent sur **A** est un bon nucléofuge. L'énoncé précise que la réaction est bimoléculaire : il s'agit d'une substitution nucléophile S_N2 en une seule étape, suivie d'un équilibre acido-basique :

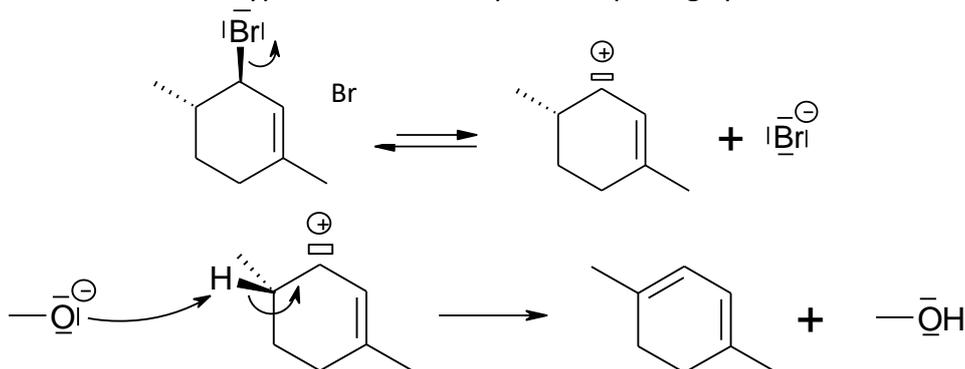


La réaction est stéréosélective car elle ne conduit qu'au seul stéréoisomère **F** : seule une configuration absolue est obtenue pour le C^* modifié parmi les deux possibles : il s'agit de l'inversion de configuration relative, ou inversion de Walden.

9. A est mis à réagir avec une base forte. On obtient alors le diène J par β -élimination :



Le mécanisme est un mécanisme de type E1 en deux étapes avec passage par un carbocation :



Exercice n°2 : Etude du mécanisme de la réaction de décomposition de l'éthoxyéthane (environ 40min)

Questions générales

1. Mécanisme réactionnel : succession des actes élémentaires associés à une réaction.
2. IR : espèce présente dans le milieu pendant le déroulement de la réaction mais ne participant pas à l'équation de réaction car formée puis consommée. Dans le premier mécanisme les IR sont CH_3^* et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*$, dans le deuxième R^* .
3. L'AEQS est l'approximation de l'état quasi-stationnaire : pour un IR très réactif la concentration dans le milieu est faible et quasi-constante très rapidement après le début de la réaction.

Questions relatives au premier mécanisme

4. Appliquons l'AEQS aux IR pour établir les relations entre concentrations des IR et concentration du réactif.

$$\text{AEQS à } \text{CH}_3^* : \frac{d[\text{CH}_3^*]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = k_1[\text{R}] - k_2[\text{CH}_3^*][\text{R}] + k_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*] - k_4[\text{CH}_3^*][\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*]$$

$$\text{AEQS à } \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^* : \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*]}{dt} = 0 = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 = k_1[\text{R}] + k_2[\text{CH}_3^*][\text{R}] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*] - k_4[\text{CH}_3^*][\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*]$$

$$(\text{éq1} + \text{éq2}) : 2v_1 = 2v_4 \Leftrightarrow 2k_1[\text{R}] = 2k_4[\text{CH}_3^*][\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*]$$

$$(\text{éq1} - \text{éq2}) : 2v_2 = 2v_3 \Leftrightarrow 2k_2[\text{CH}_3^*][\text{R}] = 2k_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*]$$

$$\text{d'où l'on déduit : } [\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^*] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} [\text{R}] \text{ et } [\text{CH}_3^*] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_4 k_2}}$$

5. Définissons la vitesse de réaction comme la vitesse de formation du produit C_2H_6 (on peut travailler avec la vitesse de formation de CH_3CHO ou de disparition du réactif R, le résultat final sera le même) :

$$v = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = v_2 \text{ (car ce produit ne participe qu'à l'étape 2)} = k_2 [\text{CH}_3^*][\text{R}] \text{ (loi de Van't Hoff)}$$

$$\text{En utilisant les résultats obtenus à la question précédente, on obtient : } v = k_2 [\text{CH}_3^*][\text{R}] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [\text{R}]$$

Questions relatives au deuxième mécanisme

6. Appliquons l'AEQS à l'IR R* pour établir une relation entre R* et R.

$$\text{AEQS à R}^* : \frac{d[R^*]}{dt} \approx 0 = v_5 - v_6 - v_7 = k_5[R]^2 - k_6[R^*] - k_7[R^*][R] \text{ dont on déduit : } [R^*] = \frac{k_5[R]^2}{k_6 + k_7[R]}$$

7. Définissons là encore la vitesse de réaction comme la vitesse de formation de C₂H₆:

$$v = -\frac{d[C_2H_6]}{dt} = v_6 = k_6[R^*] \text{ soit } v = k_6 \frac{k_5[R]^2}{k_6 + k_7[R]}$$

Comparaison aux résultats expérimentaux et conclusion

8. Analyse des résultats expérimentaux :

- pour des pressions initiales importantes, c'est-à-dire pour des concentrations initiales en réactif importantes le temps de demi-réaction est indépendant de P₀. Ceci est caractéristique d'une cinétique d'ordre 1.

- pour de faibles pressions initiales c'est-à-dire pour de faibles concentrations initiales en réactif, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à P₀. Ceci est caractéristique d'une cinétique d'ordre 2.

Le premier mécanisme n'est donc pas valide puisque la loi de vitesse théorique prévoit un ordre 1 quelles que soient les conditions.

Le deuxième mécanisme semble plus en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, si la pression initiale en réactif est suffisamment faible alors k₆ >> k₇[R] et la loi de vitesse se simplifie sous la forme :

v = k₅[R]². La réaction est d'ordre apparent 2. Si la pression initiale en réactif est suffisamment élevée alors

k₆ << k₇[R] et la loi de vitesse se simplifie sous la forme : v = k₆ $\frac{k_5[R]^2}{k_7[R]}$ = $\frac{k_5 k_6}{k_7}$ [R]. La réaction est d'ordre apparent 1.

Exercice n°3 : Préparation industrielle de palatinose (environ 40 min)

1. Pour appliquer l'AEQS au complexe enzyme-substrat ES, il faut que les étapes qui le consomment soit plus faciles que l'étape qui le forme.

2. Par conservation de la matière, on a [E]₀ = [E] + [ES] (1)

3. AEQS à ES : $\frac{d[ES]}{dt} \approx 0$

$$0 = k_1[S] \cdot [E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$
$$k_1[S] \cdot [E] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$$

D'où avec (1) :

$$k_1[S] \cdot ([E]_0 - [ES]) = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$$
$$k_1[S] \cdot [E]_0 = (k_{-1} + k_2 + k_1[S]) \cdot [ES]$$
$$[ES] = \frac{k_1[S] \cdot [E]_0}{(k_{-1} + k_2 + k_1[S])}$$
$$v = k_2[ES] = k_2 \frac{k_1[S] \cdot [E]_0}{(k_{-1} + k_2 + k_1[S])} = \frac{k_2[S] \cdot [E]_0}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]\right)}$$

A l'instant initial, on a donc :

$$v_0 = \frac{k_2[S]_0 \cdot [E]_0}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]_0\right)}$$

On pose:

$$v_{max} = k_2 \cdot [E]_0 \text{ et } K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

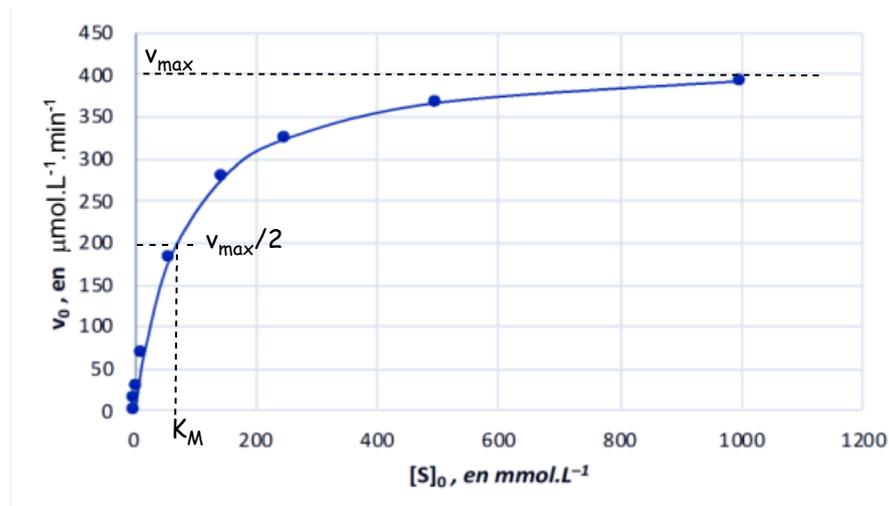
et on obtient :

$$v_0 = \frac{v_{max} \cdot [S]_0}{(K_M + [S]_0)}$$

4. Si $[S]_0 \gg K_M$, $v \rightarrow v_{max}$

De plus, $v_0 = v_{max}/2$ si $[S]_0 = K_M$

5.



Si K_M est faible, cela signifie que $k_1 \gg k_2$, k_{-1} (d'après la définition de K_M), donc que la réaction entre S et E est favorisée, ce qui correspond à la réaction entre l'enzyme et le substrat.

6. D'après la relation obtenue en 3., on obtient alors :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{max} \cdot [S]_0} + \frac{1}{v_{max}}$$

En traçant $\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$, on obtient une droite de pente $a = \frac{K_M}{v_{max}} = 0,1797$ et d'ordonnée à l'origine

$$b = \frac{1}{v_{max}} = 0,0024$$

On obtient alors : $v_{max} = \frac{1}{b} = \frac{1}{0,0024} = 417 \mu mol. L^{-1} min^{-1}$ et $K_M = \frac{a}{b} = \frac{0,1797}{0,0024} = 74,9 mmol. L^{-1}$

7. L'activité catalytique augmente avec la température (facteur cinétique, loi d'Arrhénius) mais au-delà d'une certaine température, l'enzyme perd de son efficacité. L'enzyme doit être dégradée dès que la température dépasse 35°C.

Exercice n°4 : Dosage de l'acide lactique du lait (environ 30-35 min)

1. Equation de la réaction de titrage : $AH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow A^-(aq) + H_2O(l)$ $K^\circ = 10^{14-3,86} = 10^{10,14}$

2. A l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$(n_{HO^-})_{ajouté} = (n_{AH})_{initial}$ soit $C_B V_{eq} = C_{AH} V_A$ dont on déduit $C_{AH} = 3,00 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$ (avec $V_{eq} = 12,0 mL$) ce qui correspond à une concentration massique de $2,70 g.L^{-1}$ et donc 27°D. Le lait n'est pas frais.

3. Le pKa de l'acide lactique peut-être retrouvé à partir du pH de la solution à la demi-équivalence soit pour un volume versé de 6mL : on obtient pKa proche de 3,9.

4. On considère que la réaction prépondérante est la réaction de l'acide lactique avec l'eau (autoprotolyse négligée) :

	AH(aq) + H ₂ O(l) = A ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)			
E.I.	0,030 mol.L ⁻¹		0	0
E.E.	0,030 - x _{eq}		x _{eq}	x _{eq}

La constante d'équilibre vérifie : $K^o = K_a = 10^{-3,86}$

$$LAM : K^o = \frac{x_{eq}^2}{0,030 - x_{eq}}$$

La résolution de l'équation de degrés 2 permet d'obtenir $x_{eq} = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ correspondant à un $\text{pH} = 2,7$.

A $\text{pH} = 2,7$, l'autoprotolyse est négligeable ($x_{\text{autoprotolyse}} = [\text{OH}^-]_{\text{équilibre}} \ll x_{eq}$).

5. La zone de virage de l'indicateur choisi doit comprendre la valeur du pH à l'équivalence qui est environ de 8. Il faut donc choisir le rouge de crésol.

6. Evolution de la conductivité avant et après l'équivalence :

Espèces ioniques	Evolution avant l'équivalence	Evolution après l'équivalence
A^-	Augmente (produit par la réaction de titrage)	Stagne
HO^-	ε (en défaut)	Augmente
Na^+	Augmente (spectateur)	Augmente
Bilan : évolution G	Augmente	Augmente plus nettement car $\lambda^o(\text{A}^-) < \lambda^o(\text{HO}^-)$

7. Pour obtenir une courbe modélisable par des portions de droite, il faut que le volume de réactif titrant ajouté soit négligeable devant le volume du mélange présent dans le bécher : on peut donc ajouter un grand volume d'eau distillée avant le titrage.