

TS3 - Physique-Chimie
Devoir n°8 à la maison - Durée : 2h
Proposition de correction

EXERCICE I : UN PEU DE CHIMIE DU GLUCOSE (9 points)

1. DOSAGE DU GLUCOSE : UN PRÉCURSEUR PLEIN DE SAVEUR...

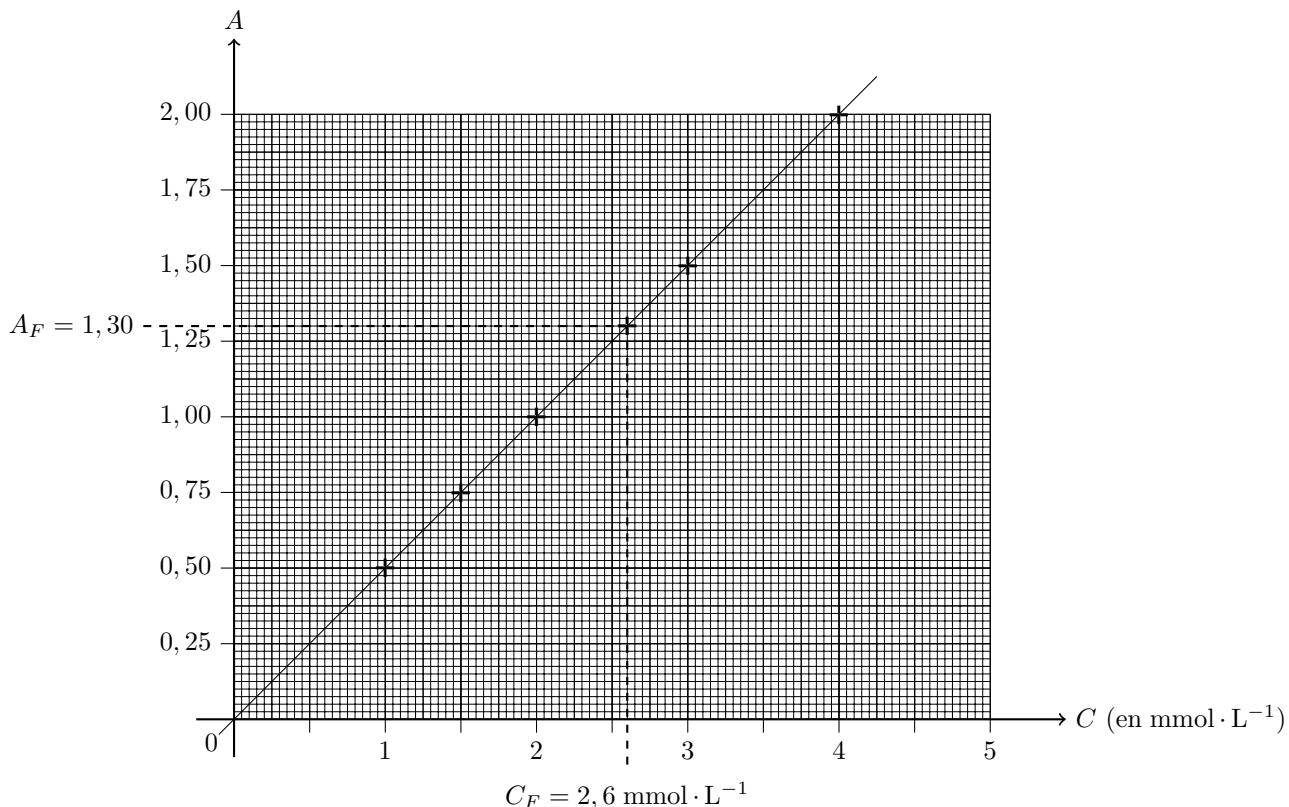
1.1. Formule semi-développée du glucose : $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$

1.2. Volume V_M de solution S_M à prélever pour obtenir un volume V_4 de solution S_4 :

$$C_M \cdot V_M = C_4 \cdot V_4 \text{ d'où } V_M = \frac{C_4 \cdot V_4}{C_M} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3} \times 10,0}{4,0 \cdot 10^{-3}} = 7,5 \text{ mL}$$

1.3. Avant d'effectuer les mesures, il convient de régler la longueur d'onde de travail du spectrophotomètre. Pour la déterminer, il faut déterminer, à partir du spectre d'absorbance du diiode, la longueur d'onde λ_{max} à laquelle l'absorbance du diiode est maximale.

1.4. Courbe représentative de la fonction $A = f(C)$: on obtient une droite passant par l'origine du repère, ce qui traduit la loi de Beer-Lambert (proportionnalité entre l'absorbance de la solution et sa concentration).



1.5. Si le diiode a bien été introduit en excès, alors l'absorbance de la solution, qui diminue pendant la transformation, devrait rester constante.

1.6. La concentration en diiode C_F de la solution S_F se détermine par lecture graphique en déterminant l'antécédent de $A_F = 1,30$. On trouve $C_F = 2,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.7. La solution S_F est une solution de volume $V_F = 50,0 \text{ mL}$ obtenue à partir d'un volume $V_P = 2,00 \text{ mL}$ de solution S_0 de concentration C_0 . On a donc, pour la quantité de matière de glucose présente dans le volume V_P : $n_G = C_0 \cdot V_P = n(\text{I}_2)_{\text{cons}}$. Or la quantité de matière de diiode consommée est telle que $n(\text{I}_2)_{\text{cons}} = n^0(\text{I}_2) - n(\text{I}_2)_F = C_1 \cdot V_1 - C_F \cdot V_F$ d'où la concentration molaire de la solution S_0 : $C_0 = \frac{n(\text{I}_2)_{\text{cons}}}{V_P} = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_F \cdot V_F}{V_P} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 20,0 - 2,6 \cdot 10^{-3} \times 50,0}{2,00} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Quantité de matière de glucose contenue dans S_0 : $n_0 = C_0 \cdot V_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \times 1,00 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

Masse de glucose contenue dans S_0 : $m_0 = n_0 \cdot M_G = 1,4 \cdot 10^{-1} \times 180 = 25 \text{ g}$.

2. L'ACIDE SUCCINIQUE : OBTENTION À PARTIR DU GLUCOSE

2.1. Formule semi-développée de l'acide succinique : $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

2.2. Le réactif de départ est le glucose qui ne contient pas de groupe carbonyle ($\text{C} = \text{O}$) alors que le produit de la fermentation est l'acide butanedioïque qui contient deux fonctions acide carboxylique (donc des liaisons $\text{C} = \text{O}$). Or le spectre B1 présente une forte bande d'absorption entre 1680 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} , caractéristique de la liaisons $\text{C} = \text{O}$ des acides carboxyliques (d'après le tableau), alors que le spectre B2 ne présente pas cette bande. On peut en déduire que le spectre B2 correspond au réactif (le glucose) tandis que le spectre B1 correspond au produit (l'acide butanedioïque).

2.3. La molécule d'acide succinique présente deux groupes de protons équivalents : les deux protons des groupes carboxyle sont équivalents (par symétrie) et les quatre protons portés par les deux carbones centraux sont également équivalents par symétrie. Soit A le groupe de protons des groupes carboxyle COOH et B l'autre groupe de protons.

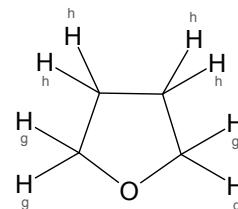
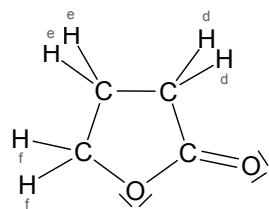
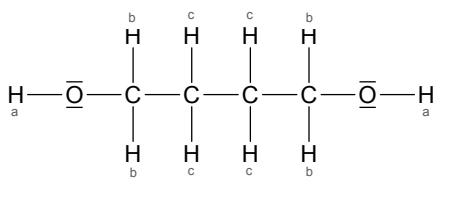
Les 2 protons du groupe A n'ont aucun voisin donc leur signal sera un singulet dont l'intégration sera la moitié de celle du groupe B qui comporte 4 protons. Les protons du groupe B ont chacun deux voisins donc leur signal sera un triplet dont l'intégration sera le double de celle du singulet du groupe A.

2.4. Ce procédé de production de l'acide succinique présente l'avantage de consommer du dioxyde de carbone, gaz à effet de serre dont la surabondance menace les équilibres climatiques. L'acide bio-succinique est de l'acide succinique (butanedioïque) obtenu par fermentation du glucose et non pas à partir de dérivés du pétrole.

3. OBTENTION DU BUTANE-1,4-DIOL : UNE VERSION BIOSOURCÉE

3.1. La distillation fractionnée est une méthode analytique permettant de montrer qu'un mélange liquide contient plusieurs constituants chimiques.

3.2. Les produits de la réaction d'hydrogénéation sont le butane-1,4-diol, la γ -butyrolactone et le tétrahydrofurane. Les formules ci-dessous représentent ces produits ainsi que les groupes de protons équivalents (les protons d'un même groupe sont identifiés par la même lettre placée à leur proximité).



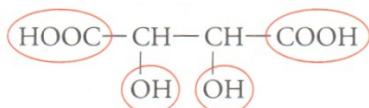
Seule la molécule de THF ne présente que deux groupes de protons. On peut donc d'emblée attribuer le seul spectre ne présentant que deux signaux au THF : spectre C1. En outre, chaque proton du groupe (h) ayant 4 voisins, ce groupe produit un quintuplet (signal à 1,50 ppm) et chaque proton du groupe (g) ayant deux voisins, ce groupe produit un triplet (signal à 2,75 ppm), ce qui est en accord avec le spectre C1.

La molécule de butane-1,4-diol présente deux protons équivalents (a) qui produiront un singulet (pas de couplage via l'oxygène des fonctions alcool). Or seul le spectre C3 présente un singulet (signal à 3,10 ppm). En outre, chaque proton du groupe (b) a deux voisins (pas de couplage, à nouveau, via l'oxygène) ; le groupe (b) produira donc un triplet qui est le signal situé à 3,70 ppm du spectre C3. Quant aux protons du groupe (c), ils ont 4 voisins et produiront donc un quintuplet visible à 1,70 ppm sur le spectre C3. La courbe d'intégration, qui montre des rapports 2 : 1 : 2, est elle aussi cohérente avec le nombre de protons contenus dans chaque groupe, à savoir 4 : 2 : 4.

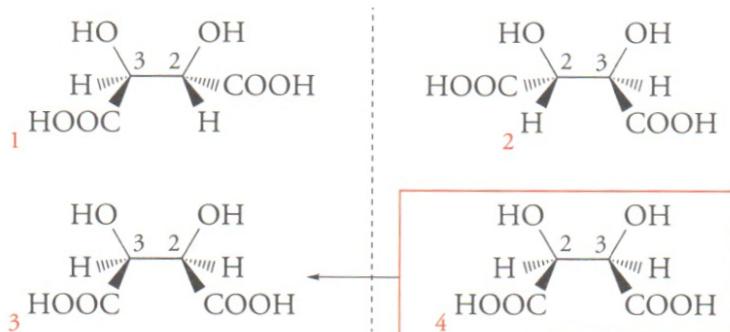
La molécule de γ -butyrolactone présente deux groupes de protons (d) et (f) ayant seulement 2 voisins. On attend donc deux triplets dans le spectre RMN, ce qui est le cas du seul spectre C2 (signaux à 4,38 ppm et 2,31 ppm). En outre, les protons du groupe (e) possèdent 4 voisins et seront donc à l'origine d'un quintuplet (signal à 2,08 ppm). Le spectre C2 est donc bien compatible avec cette molécule, d'autant que la courbe d'intégration présente des rapports 1 : 1 : 1 en accord avec les nombres de protons contenus dans chaque groupe, à savoir 2 : 2 : 2.

EXERCICE II : LA STÉRÉOISOMÉRIE DE PASTEUR À NOS JOURS (6 points)

- Dans la molécule d'acide tartrique, on compte deux groupes carboxyle ($-COOH$) ainsi que deux groupes hydroxyle ($-OH$). Cette molécule présente donc deux fonctions acide carboxylique et deux fonctions alcool.



- Les carbones 2 et 3 (notés $-CH-$) de la molécule d'acide tartrique sont tous deux des carbones asymétriques puisqu'ils portent chacun quatre groupements différents. Il y aura donc nécessairement plusieurs isomères possibles pour cette molécule.
- Les stéréoisomères sont représentés ci-dessous : les composés 1 et 2 sont images l'un de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables donc il s'agit d'un couple d'énanthiomères ; les composés 3 et 4 sont images l'un de l'autre dans un miroir mais sont superposables : il s'agit donc des mêmes molécules (présence d'un plan de symétrie dans la molécule).



- Deux énantiomères sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir et qui ne sont pas superposables : les composés 1 et 2 sont donc les deux énantiomères séparés par Pasteur. Ce sont deux molécules chirales car non superposables à leur image dans un miroir.
- Leur comportement vis-à-vis des systèmes biologiques (ici, la possibilité d'être dégradé par une souche de Penicillium) et leur effet sur le plan de polarisation de la lumière (dextrogyre ou lévogyre) sont les deux points qui distinguent ces deux énantiomères.
- Le troisième stéréoisomère est achiral car superposable à son image dans un miroir (cela est dû au plan de symétrie interne à la molécule d'acide tartrique). Par conséquent, il n'a pas d'action sur le plan de polarisation de la lumière qui est une caractéristique des espèces chirales.

EXERCICE III : ENCORE UN PEU DE CHIMIE ORGANIQUE (5 points)

- Le chlore étant plus électronégatif que le carbone et l'oxygène plus électronégatif que l'hydrogène, on en déduit les polarisations suivantes des liaisons : $\delta^+ \text{C} - \text{Cl}^{\delta-}$ et $\delta^- \text{O} - \text{H}^{\delta+}$
- Le carbone central ($\delta+$) du 2-chloro-2-méthylpropane est donc un site accepteur d'électrons tandis que l'oxygène ($\delta-$) porteur de deux doublets non liants est un site donneur d'électrons.
- La molécule de gauche (2-méthylpropan-2-ol) est obtenue par substitution de l'atome de chlore par un groupe hydroxyle. La molécule de droite (2-méthylpropène) est obtenue par élimination de H et Cl comme en témoigne la formation de la double liaison C = C.
- Mécanismes réactionnels :

