

TS3 - Physique-Chimie
Devoir n°8 à la maison - Durée : 2h
À rendre le 09 mai 2018

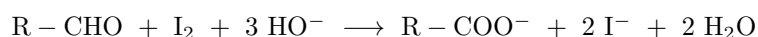
EXERCICE I : UN PEU DE CHIMIE DU GLUCOSE (9 points)

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

Le glucose a pour formule brute $C_6H_{12}O_6$. Sa masse molaire moléculaire est égale à $M_G = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La molécule de glucose contient des fonctions alcool et une fonction aldéhyde. La chaîne carbonée est linéaire et les groupes hydroxyle sont portés par des atomes de carbone différents. Dans la suite, le glucose sera noté $R - CHO$.

Le glucose se transforme en ion gluconate en présence de diiode en milieu basique selon la réaction totale dont l'équation-bilan figure ci-dessous et dans laquelle seul le diiode I_2 est coloré.



1.1. Écrire la formule semi-développée du glucose.

On détermine par dosage spectrophotométrique la masse de glucose présente dans un volume $V_0 = 1,00 \text{ L}$ d'une solution incolore S_0 selon le protocole suivant :

- On prélève un volume $V_P = 2,00 \text{ mL}$ de la solution S_0 que l'on introduit dans une fiole jaugée de volume $V_F = 50,0 \text{ mL}$.
- On ajoute un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution colorée de diiode de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- On complète la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium incolore. On obtient alors une solution S_F dans laquelle, initialement, le diiode et les ions hydroxyde sont en excès par rapport au glucose.
- On laisse la réaction se dérouler totalement pendant une demi-heure.
- Pendant ce temps, on prépare quatre solutions différentes de diiode à partir d'une solution mère notée S_M de concentration $C_M = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure alors l'absorbance A de chacune de ces solutions et de la solution mère à l'aide d'un spectrophotomètre. On obtient les résultats figurant dans le tableau suivant pour les différentes solutions de concentration C en diiode différente.

Solution	1	2	3	4	5
C en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
A	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00

- On mesure ensuite l'absorbance de la solution S_F ; on obtient une absorbance égale à $A_F = 1,30$.

- 1.2.** Calculer le volume de solution S_M à prélever pour obtenir $10,0 \text{ mL}$ de solution de diiode de concentration $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (solution 4).
- 1.3.** Pour pouvoir déterminer l'absorbance, il faut d'abord paramétrer le spectrophotomètre. Indiquer le paramètre du spectrophotomètre qu'il convient de régler avant d'effectuer les mesures et comment choisir ce paramètre.
- 1.4.** Construire la courbe représentative de la fonction $A = f(C)$ et commenter le graphe obtenu.
- 1.5.** Indiquer ce qui permet de vérifier, après la demi-heure d'attente, que le diiode a bien été introduit en excès.
- 1.6.** Déterminer, en expliquant la démarche, la valeur de la concentration en diiode C_F de la solution S_F .
- 1.7.** En déduire la masse de glucose initialement présente dans le volume $V_0 = 1,00 \text{ L}$ de la solution de départ S_0 .

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

L'acide succinique est un acide présent dans tous les organismes vivants. Premièrement identifié dans le succin (aussi appelé ambre jaune), d'où son nom, il est l'un des composants du vin, lui donnant son goût salé, acide et amer. C'est aussi un intermédiaire chimique utilisé notamment dans la fabrication de polymères, de résines, de produits alimentaires et de produits pharmaceutiques entre autres. L'acide succinique biosourcé offre une alternative aux composants chimiques issus du pétrole.

L'obtention de cet acide succinique « biosourcé » ou acide butanedioïque est réalisée par fermentation du glucose et action du dioxyde de carbone CO_2 .

2.1. Écrire la formule semi-développée de l'acide succinique.

La fermentation étant un processus long et complexe, cette transformation peut être suivie par spectroscopie infrarouge. Le glucose utilisé lors de la fermentation se trouve principalement sous forme cyclique dans laquelle n'apparaît pas la fonction aldéhyde.

2.2. Associer les spectres B1 et B2 (figurant en fin d'exercice) au réactif de départ et au produit de la fermentation. Justifier votre attribution par une analyse succincte mais judicieuse des différences et similitudes des deux spectres. On pourra s'aider du tableau figurant au-dessus des spectres B1 et B2.

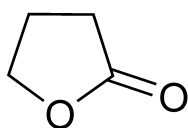
2.3. Décrire ou donner l'allure du spectre RMN correspondant à la molécule d'acide succinique. On s'intéressera principalement au nombre de signaux (groupes de protons équivalents), à la multiplicité de ces signaux et à l'intégration correspondante.

À propos de la transformation du glucose en acide succinique, les scientifiques précisent que « le procédé est en effet à production négative de carbone [...] Il utilise environ 0,75 molécule de dioxyde de carbone par molécule d'acide succinique produite ».

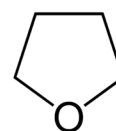
2.4. Quel est l'intérêt de ce procédé de production de l'acide succinique ? Préciser ce qu'on appelle « acide biosuccinique ».

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

Par hydrogénation de l'acide succinique, on peut obtenir du butane-1,4-diol. En fait, l'hydrogénation conduit à un mélange de butane-1,4-diol, de gamma-butyrolactone, de tétrahydrofurane et d'autres composés.



gamma-butyrolactone



tétrahydrofurane (THF)

Le butane-1,4-diol est utilisé industriellement comme solvant et dans la fabrication de plastiques, fibres élastiques et polyuréthanes. La production mondiale annuelle de butane-1,4-diol est évaluée à un million de tonnes, au prix d'environ deux mille dollars la tonne en 2005. Environ la moitié est déshydratée en THF pour produire des fibres de type élasthanne. Le plus gros producteur est le groupe chimique allemand BASF.

3.1. Donner le nom d'une méthode analytique utilisée au lycée pour montrer qu'un mélange liquide contient plusieurs constituants chimiques. On ne demande pas de décrire la mise en œuvre de cette technique.

3.2. À l'aide d'une analyse précise et judicieuse des trois spectres RMN (spectres C1, C2 et C3 figurant en fin d'exercice), associer chaque spectre aux produits de la réaction d'hydrogénation. On pourra s'aider de la formule topologique du butane-1,4-diol.

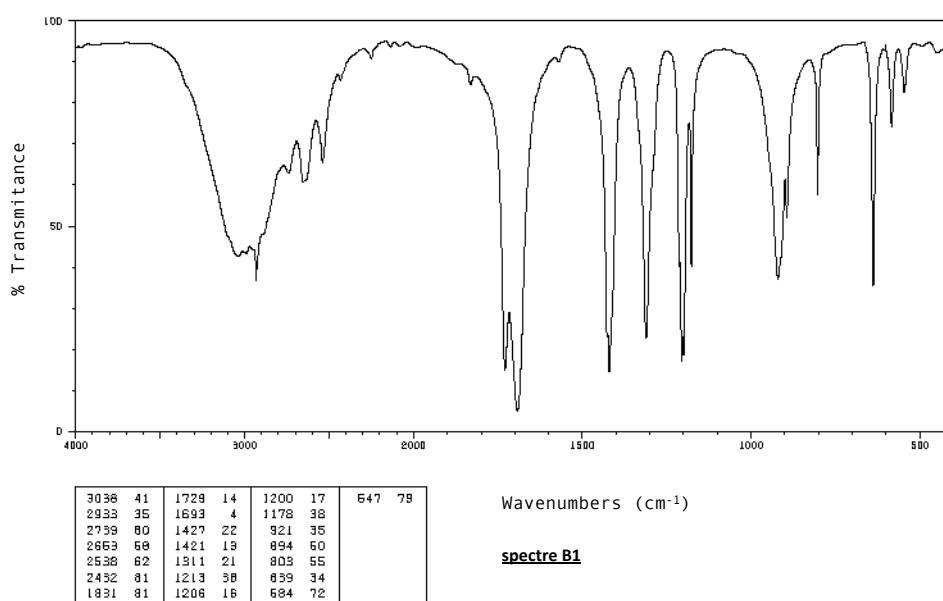
Bandes d'absorption de quelques liaisons en spectroscopie I.R.

(tri signifie trigonal, tétra signifie tétragonal, arom. signifie aromatique, aldé signifie aldéhyde)

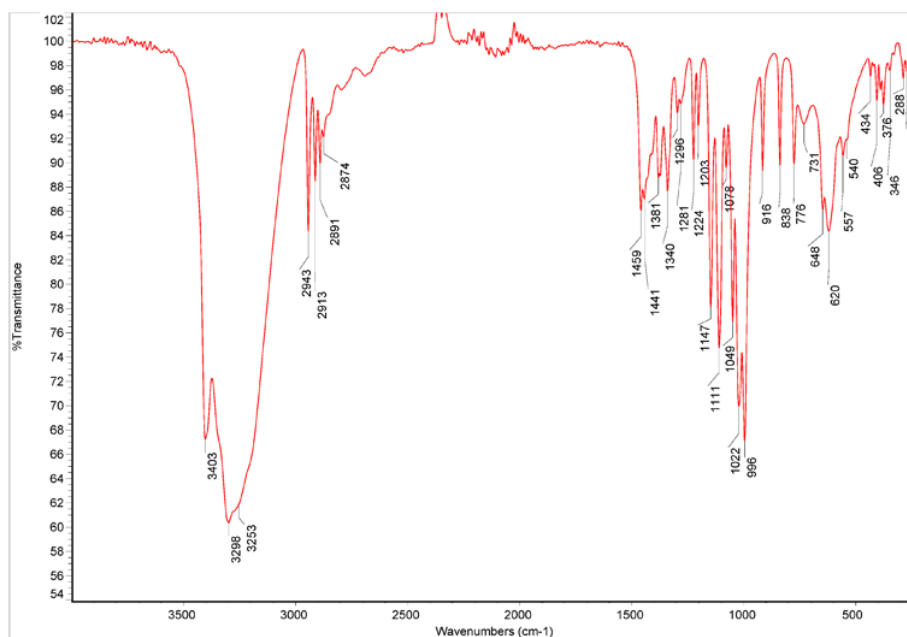
Liaison	Nombre d'onde σ (cm^{-1})	Intensité
O – H _{libre}	3580 – 3650	Forte, fine
O – H _{lié}	3200 – 3400	Forte, large
C _{tri} – H	3000 – 3100	Moyenne
C _{tri} – H _{aromat.}	3030 – 3080	Moyenne
C _{tétra} – H	2800 – 3000	Forte

Liaison	Nombre d'onde σ (cm^{-1})	Intensité
C = O _{ester}	1700 – 1740	Forte
C = O _{aldé-cétone}	1650 – 1730	Forte
C = O _{acide}	1680 – 1710	Forte
C = C _{aromat.}	1450 – 1600	Moyenne
C _{tétra} – H	1415 – 1470	Forte

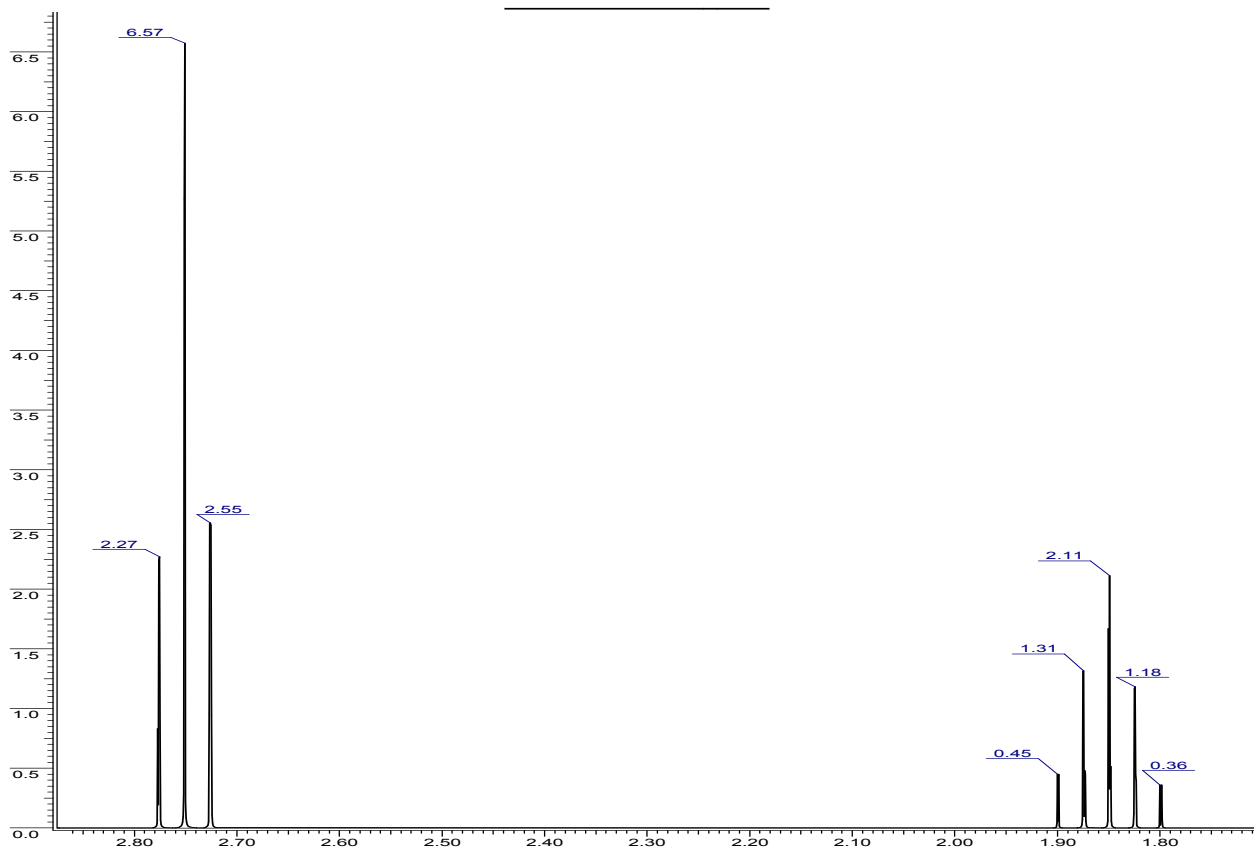
SPECTRE B1



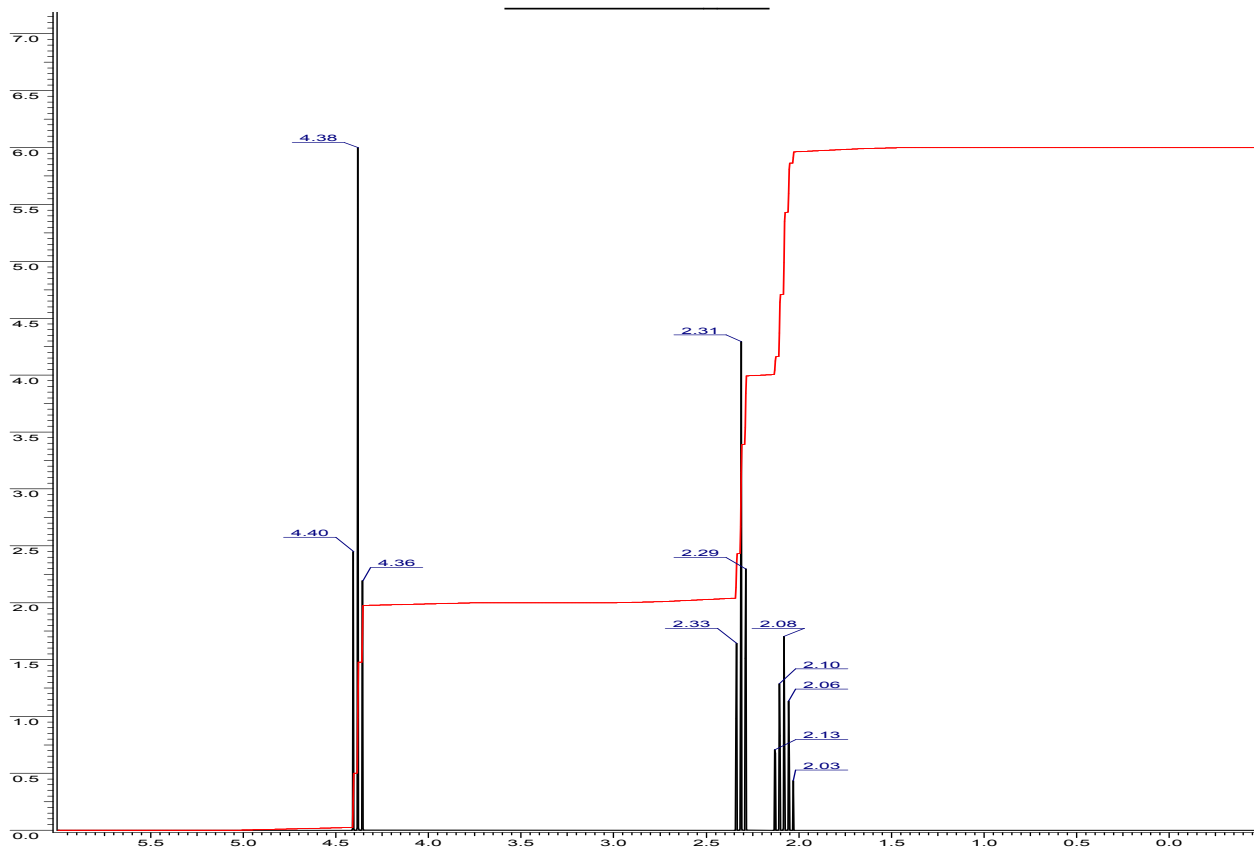
SPECTRE B2



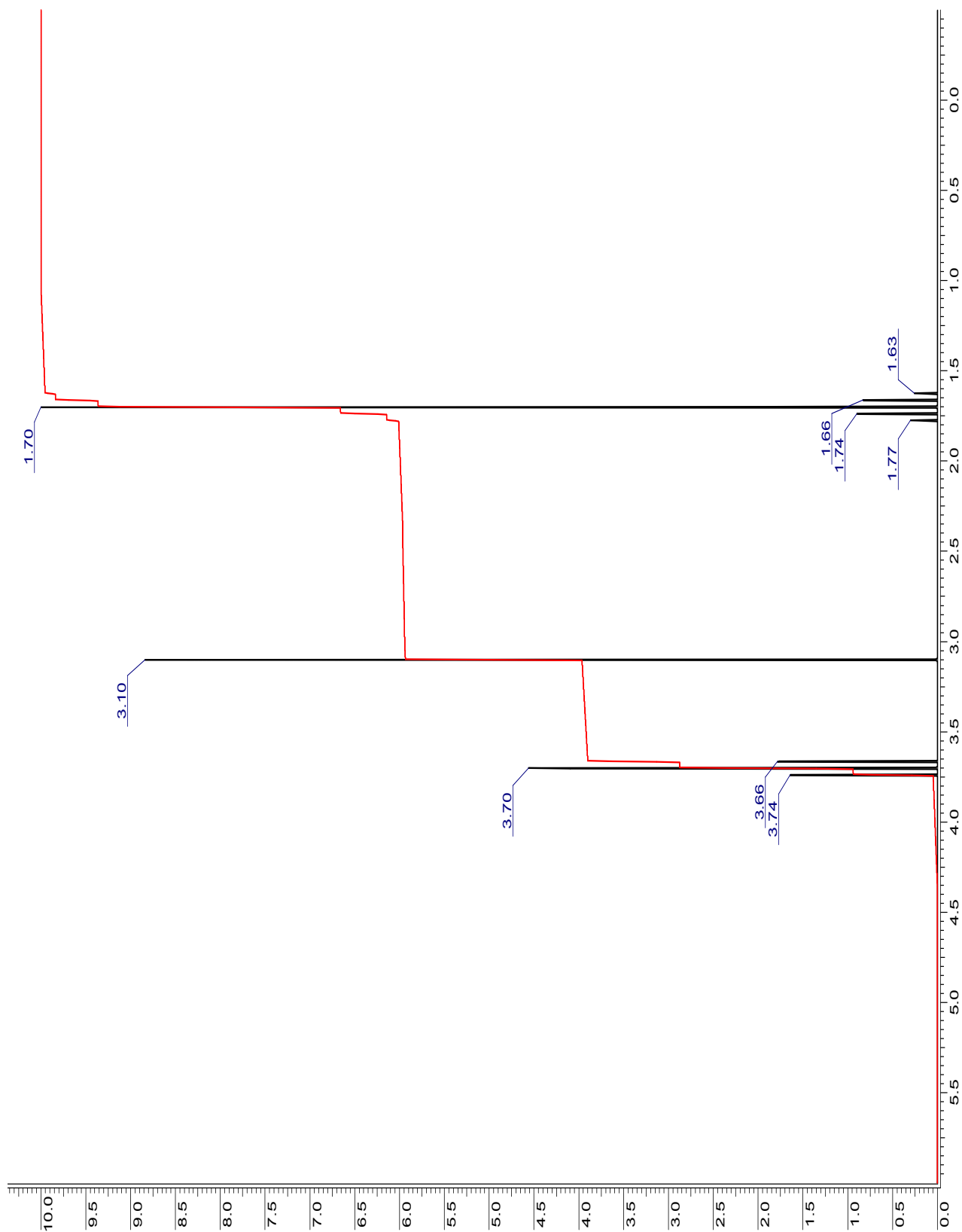
SPECTRE C1



SPECTRE C2



SPECTRE C3



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

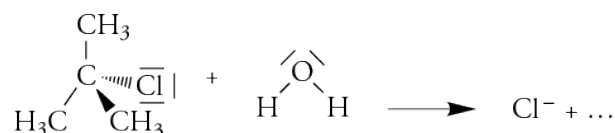
Historiquement, c'est à Jean-Baptiste BIOT que l'on doit la découverte, dès 1815, de l'aptitude que possède une substance à dévier la lumière polarisée et à Louis PASTEUR, dès 1848, celle de l'existence de structures images en miroir l'une de l'autre et non superposables, dénommées énantiomères ou antipodes optiques. Cette découverte fut possible grâce à la séparation des cristaux énantiomères du tartrate double de sodium et d'ammonium (issu de l'acide tartrique) dont les uns sont dextrogyres et les autres lévogyres.

La découverte des relations entre les énantiomères et leur comportement biologique est également l'œuvre de Pasteur. Il a montré que seul le stéréoisomère dextrogyre du tartrate de sodium et d'ammonium était dégradé par une souche de *Penicillium*. Les travaux de Pasteur ont permis de caractériser une autre structure de l'acide tartrique, inactive sur la lumière polarisée en raison de sa symétrie interne, et différente des deux stéréoisomères cités précédemment.

1. L'acide tartrique est le nom systématique (ou officiel) de l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque, qui a pour formule brute $C_4H_6O_6$. Donner la formule semi-développée de l'acide tartrique puis entourer et nommer les groupements caractéristiques présents dans cette molécule.
2. Expliquer l'existence de plusieurs stéréoisomères de configuration pour l'acide tartrique.
3. Représenter les trois stéréoisomères de configuration de l'acide tartrique en représentation de Cram.
4. Après avoir donnée la définition d'un énantiomère, indiquer quelles molécules correspondent aux deux énantiomères séparés par PASTEUR. Ces deux molécules sont-elles chirales ?
5. Qu'est-ce qui distingue ces deux énantiomères ?
6. Il existe donc un troisième stéréoisomère de l'acide tartrique. Justifier le fait qu'il n'ait pas d'action sur la lumière polarisée.

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

On s'intéresse dans cet exercice à la réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane

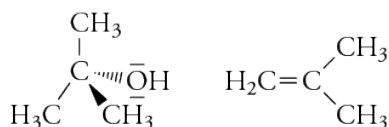


On rappelle que, dans le modèle de la représentation de Lewis, une liaison covalente est représentée par un trait entre deux atomes et qu'un doublet non-liant est représenté par un trait localisé sur un atome.

1. Préciser les polarités de la liaison C – Cl dans le 2-chloro-2-méthylpropane et des liaisons O – H dans l'eau, en utilisant les données d'électronégativité χ suivantes :

$$\chi(\text{H}) = 2,20; \chi(\text{C}) = 2,55; \chi(\text{Cl}) = 3,16; \chi(\text{O}) = 3,44$$

2. À l'aide des formules de Lewis de l'eau et du 2-chloro-2-méthylpropane données précédemment, identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons pouvant être mis en jeu dans cette réaction.
3. La réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane peut conduire à deux produits par une substitution ou une élimination.
Attribuer à chaque molécule représentée ci-dessous le type de réaction en justifiant la réponse.



4. Pour chaque réaction, proposer un mécanisme réactionnel. Pour s'aider, on pourra identifier les sites donneurs et accepteurs ainsi que les liaisons formées et rompues.