Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2001, filière PC

Chimie 2

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : acide tartrique et synthèse du malyngolide
- Partie B, I : solubilité de HCl dans l'eau
- Partie B, II : membranes sélectives et électrodialyse

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2001/chimie2

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

CHIMIE 2

DURÉE : 4 heures

L'usage des calculatrices et des ordinateurs n'est pas autorisé.

PARTIE A

De nombreux α-hydroxyacides sont présents dans la nature. L'acide tartrique (ou acide 2,3-dihydroxybutanedioïque) présent dans de nombreuses variétés de fruits est connu depuis l'antiquité ; son sel monopotassique apparaît sous forme d'un dépôt lors de la fermentation du jus de raisin. L'acide tartrique a joué un rôle important dans le développement de la stéréochimie. C'est en effet la première molécule chirale dont le racémique a été dédoublé en ses deux énantiomères (Travaux de Louis Pasteur).

I – Stéréoisomères de l'acide tartrique

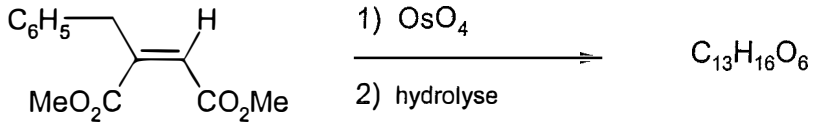
L'acide tartrique naturel, dextrogyre, est de configuration 2*R*, 3*R*.

1) Représenter les différents stéréoisomères de l'acide tartrique en représentation conventionnelle de type Cram et en projection de Newman (selon la liaison C_2-C_3). Indiquer la configuration absolue des deux stéréocentres en justifiant votre réponse.

2) Parmi les stéréoisomères représentés à la question précédente, quel est l'acide (+)-tartrique ? Que pouvez-vous dire du pouvoir rotatoire des autres stéréoisomères ?

II – Dérivés de l'acide tartrique; formation d'anion et réactivité

- A - L'action du tétraoxyde d'osmium sur le 2-benzylmaléate de méthyle **A** conduit après hydrolyse à un mélange de composés de formule brute $C_{13}H_{16}O_6$.



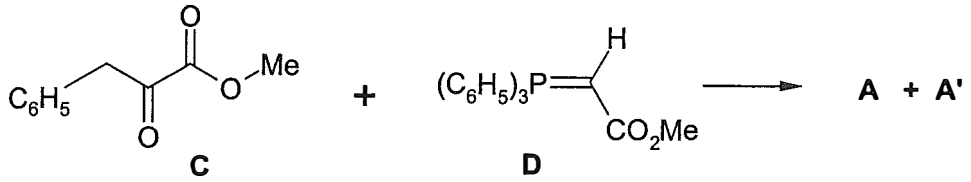
A

A-1) Représenter ces composés en représentation de Cram. Préciser la configuration absolue de chacun des stéréocentres.

A-2) L'un des constituants de ce mélange, **B**, possède le squelette de produits naturels ayant des propriétés biologiques intéressantes. Ce composé **B** ne peut cependant pas être isolé directement de ce mélange par les méthodes physiques usuelles de séparation. Indiquer brièvement pourquoi.

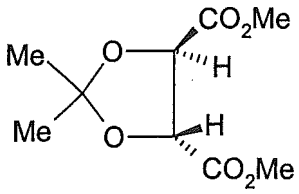
Tournez la page S.V.P.

A-3) Le traitement de **C**, ester méthylique de l'acide phénylpyruvique, par le carbométhoxyméthylènetriphénylphosphorane **D** fournit le composé **A** accompagné de **A'** de même formule brute. Quel est le nom de cette réaction ? Quelle est la formule semi-développée de **A'** ?



C **D**

- B - Le produit **B** a pu être préparé par une autre méthode à partir du substrat **E** qui est obtenu facilement sous forme d'un énantiomère pur à partir de l'acide (+)-tartrique naturel.



E

B-1) Quelles sont les fonctions présentes dans la molécule **E** ?

B-2) **E** est soumis à l'action d'une base forte pour former de manière irréversible un mono-anion qui est alors traité par le bromure de benzyle **F** (C_6H_5-CH_2-Br). Un mélange de deux produits isomères **G** et **G'** est ainsi obtenu.

a) La base utilisée ici pour faire le mono-anion de **E** est le diisopropylamidure de lithium. Donner la formule semi-développée de cette base. Quel est l'ordre de grandeur de son pKa ? Aurait-on pu la remplacer par du *n*-butyllithium ?

b) Représenter l'anion intermédiaire issu de **E** de façon à bien faire apparaître la raison de sa stabilité. Quel type de réaction donne-t-il avec **F** ?

c) Représenter **G** et **G'** à l'aide de représentations analogues à celle utilisée pour **E**.

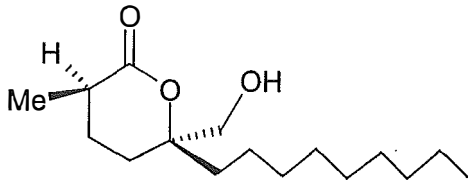
d) **G** et **G'** ne se forment pas en quantités égales. Pourquoi ?

B-3) L'hydrolyse acide du mélange **G** + **G'** ne modifie pas la configuration absolue de leurs carbones asymétriques et permet d'obtenir le produit **B** cherché accompagné d'un nouvel isomère **H**.

a) Représenter ces deux produits selon Cram.
b) Quel est le produit **B** ?
c) Pourquoi est-il possible dans ce cas de l'isoler du mélange **B** + **H** par les méthodes physiques usuelles de séparation ? Citer une méthode de séparation.

III – Synthèse du (+)-malyngolide à partir de l'acide (+)- tartrique

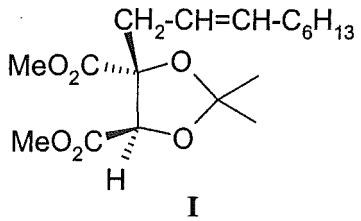
Le (-)-malyngolide est un antibiotique puissant d'origine marine.



(-)-malyngolide

2

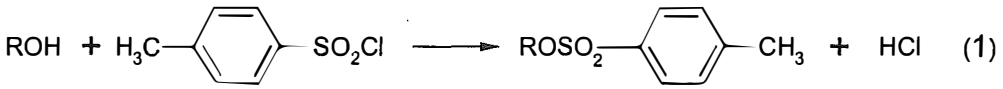
Des chercheurs japonais (*J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1986**, 581-584) ont réalisé la synthèse de son énantiomère, le (+)-malyngolide à partir de l'acide (+)-tartrique. Ils ont ainsi préparé en trois étapes le composé **I** sous forme de deux stéréoisomères *Z* et *E*.



I

1) **I** a été soumis à une hydrogénation catalytique en présence de palladium sur charbon pour fournir **J** qui, après hydrolyse dans l'acide acétique aqueux, conduit à **K** ($C_{15}H_{28}O_6$). **K** présente en particulier sur son spectre d'absorption infra-rouge une bande à 3500 cm^{-1} et une bande à 1742 cm^{-1}. Donner les formules semi-développées de **J** et **K**, en attribuant les bandes.

2) L'action d'un alcool sur le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique **L** fournit l'ester d'acide sulfonique correspondant, appelé tosylate (1).



L

a) Proposer un mécanisme pour cette réaction d'estérification analogue à celle d'un alcool avec un chlorure d'acide carboxylique.

b) Cette réaction de tosylation s'effectue en général en présence d'une amine. Quel est le rôle de cette dernière ?

c) Les tosylates subissent très facilement des réactions de substitution nucléophile (2). Justifier la facilité de ces réactions.



3) Traité par un équivalent de **L** dans la pyridine, **K** fournit régiosélectivement le monotosylate **M**. Donner la formule semi-développée de **M** et justifier la sélectivité de la réaction.

Tournez la page S.V.P.

4) Traité par un excès de tétrahydruroaluminate de lithium ($LiAlH_4$), le composé **M** conduit après hydrolyse au 3-(hydroxyméthyl)dodécane-1,3-diol (ou 2-nonylbutane-1,2,4-triol) **N** de configuration absolue *R*. Représenter **N** en représentation de Cram. Justifier sa formation à partir de **M**.

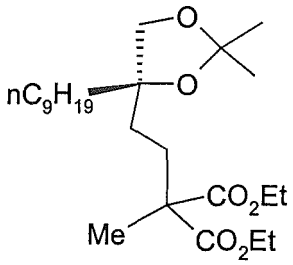
5) **N,** traité par la propan-2-one en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique, subit une réaction d'acétalisation qui conduit au composé **O** possédant un cycle à cinq chaînons.

a) Donner la formule semi-développée de **O**. Préciser le mécanisme de sa formation.

b) Dans le spectre RMN ^1H de **O**, les signaux des groupements méthyles apparaissent sous la forme d'un triplet à 0,88 ppm (intégration 3H), d'un singulet à 1,37 ppm (intégration 3H) et d'un singulet à 1,40 ppm (intégration 3H). Ces résultats (allure et déplacement chimique) sont-ils en accord avec la formule de **O** ? Justifier votre réponse.

6) **O** soumis à l'action de **L** dans la pyridine conduit à **P**. **P** est chauffé à reflux dans la propan-2-one en présence d'un excès d'iodure de sodium ce qui permet d'isoler **Q**. Donner les formules semi-développées de **P** et **Q**.

7) L'action de l'énolate du 2-méthylpropanedioate d'éthyle **R** sur **Q** fournit **S** précurseur du (+)-malyngolide.



S

a) Proposer un enchaînement réactionnel simple (réactifs, solvant) pour transformer le composé **R** en produit **S**.

b) Sachant que la monodécarboxylation des acides 1,3-dicarboxyliques est très facile, par simple chauffage à 100 °C environ (3), proposer une séquence réactionnelle permettant de transformer **S** en (+)-malyngolide.

$$HO_2C\text{-}CRR'\text{-}CO_2H \xrightarrow[100°C]{} HCRR'\text{-}CO_2H + CO_2 \qquad (3)$$

c) Le (+)-malyngolide sera-t-il le seul isomère formé ?

DONNEES SPECTRALES

RMN ^1H : ordre de grandeur des déplacements chimiques de groupes méthyles :

CH_3-C	0,9 ppm
CH_3-C-O	1,4 ppm
CH_3-O-C	3,3 ppm
CH_3-O-C(O)-C	3,7 ppm

INFRA-ROUGE : nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels :

Groupe fonctionnel	OH libre	OH lié	OH Acide carboxylique	C=O Ester saturé acyclique	C=O Acide carboxylique saturé aliphatique	C-O-C
ν (cm^{-1})	3650-3590	3550-3450	3200-2500	1750-1735	1725-1700	1300-1100

PARTIE B

AVERTISSEMENT : Aucune connaissance sur les phénomènes physiques et les mécanismes mis en jeu dans l'étude des membranes sélectives et de l'électrodialyse n'est nécessaire pour traiter ce problème.

Données à 298 K

Constante : $RT/F ln10 = 0,06$ V avec $F = 96500$ C.mol^{-1}

Potentiels standard / volt : $E°(H^+_{aq}/H_{2(g)}) = 0$; $E°(Ag^+/Ag) = +0,8$;

$E°(O_{2(g)}/H_2O) = +1,23$; $E°(Cl_2/Cl^-) = +1,36$

Surtension anodique sur Pt / volt : $\eta_a(H_2O) = 0,2$; $\eta_a(Cl^-) = 0,3$

Surtension cathodique sur Pt / volt : $\eta_c(H_3O^+) = 0,1$

Constante de solubilité : $K\,[AgCl\,(s)] = 10^{-10}$

Pression : 1 bar = 10^5 Pa ≈ 1 atm

I - Étude de la solubilité de HCl dans l'eau

I - 1 Variables de composition

Soit une solution de volume V, contenant n_S moles de solvant (de masse molaire M_S et de masse volumique ρ_S) et n_i moles de soluté *i*. Le contenu de cette solution peut être caractérisé à partir de différentes échelles de "composition" telles que la "concentration molaire", C_i, ou la "fraction molaire", x_i. Pour des raisons pratiques, la composition peut également s'exprimer en "molalité", m_i (nombre de moles de *i* introduit dans 1 kg de solvant pur).

I - 1*a)* Établir une relation entre la fraction molaire x_i et la molalité m_i de *i* dans le cas d'une solution diluée de *i*.

I - 1*b)* Établir une relation entre la concentration C_i et la molalité m_i de *i* dans les mêmes conditions.

Tournez la page S.V.P.

I - 2 Potentiel chimique d'un gaz *i*

On considère un mélange de gaz parfaits dont *i* est l'un des composés à la pression partielle p_i. L'expression du potentiel chimique de *i*, à température T, s'écrit :

$$\mu_i(\text{gaz}) = \mu_i^\circ(T) + RT\, ln\, (\frac{p_i}{p^\circ})$$

I - 2*a)* Redémontrer l'expression du potentiel chimique de *i*.

I - 2*b)* Quelle est la signification de p°et de $\mu_i^\circ(T)$? Expliquer pourquoi $\mu_i^\circ(T)$ ne dépend que de la température.

I - 3 Potentiel chimique d'un soluté moléculaire *i*

Soit un soluté moléculaire ***i non dissocié*** en solution. Pour exprimer son potentiel chimique, on adopte comme comportement de référence, celui d'un soluté dont la molalité tend vers 0 ("soluté infiniment dilué"). On définit une situation particulière pour laquelle le soluté possède le comportement de référence à une molalité égale à $m^\circ = 1$ mol.kg^{-1} ("solution hypothétique molale"). Le potentiel chimique de *i*, dans la solution hypothétique molale est noté $\mu^\infty_{i,m}(T,p)$.

I - 3*a)* Donner l'expression du potentiel chimique du soluté *i*, $\mu_i(\text{sol})$, à température T, pression p et très faible molalité m_i.

I - 3*b)* Que devient cette expression dans le cas où le comportement de ce soluté ne suit plus celui des "solutés infiniment dilués" ? On introduira la notion d'activité de *i* et de coefficient d'activité (a_i ; γ_i).

I- 4 Potentiel chimique d'un électrolyte fort MX

Soit un électrolyte fort MX, de molalité m_e, se ***dissociant entièrement*** en solution en ses ions M^+ et X^-. On introduit les activités et les coefficients d'activité du cation (a_+ ; γ_+), de l'anion, (a_- ; γ_-) et de l'électrolyte (a_e ; γ_e). On définit également des grandeurs "moyennes" :

$$a_+ . a_- = (a_\pm)^2 \text{ et } \gamma_+ . \gamma_- = (\gamma_\pm)^2$$

I - 4*a)* En supposant que les modèles de comportement évoqués ci-dessus s'appliquent pour chacun des ions, donner l'expression de leur potentiel chimique, en fonction de la molalité m_e, lorsque les solutions de MX sont concentrées.

Que deviennent ces expressions dans le cas limite de solutions de MX très diluées ?

I - 4*b)* Relier le potentiel chimique de MX à celui de ses ions, lorsque les solutions de MX sont concentrées. En déduire l'expression de l'activité de l'électrolyte MX en fonction des activités et coefficients d'activité de ses ions ainsi qu'en fonction des activités et coefficients d'activité moyens.

I - 5 Application à l'étude de la solubilité de HCl dans l'eau

Soit un montage expérimental permettant de mettre en présence une phase liquide, l'eau, et une phase gazeuse à la pression totale égale à 1 bar. HCl dont la pression partielle à l'équilibre vaut p_{HCl} est l'un des constituants de cette phase gazeuse. La molalité de l'acide en solution à l'équilibre est notée m.

I - 5*a)* Expliquer ***succinctement*** pourquoi l'acide chlorhydrique est un gaz très soluble dans l'eau.

I - 5*b)* Écrire l'équation-bilan représentant l'équilibre de solubilisation de HCl(gaz) dans l'eau. Donner la condition thermodynamique d'équilibre exprimée à partir des potentiels chimiques, à température T et pression totale égale à 1 bar.

I - 5*c)* Établir à l'équilibre une relation entre la pression partielle de HCl et l'activité de HCl en solution. Montrer que pour les molalités les plus faibles, on obtient une relation simple entre la pression partielle de HCl et la molalité de l'acide.

I - 5*d)* Quelques résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau ci-dessous. La pression partielle p_{HCl} est mesurée en fonction de la molalité de la solution de HCl, la pression totale de la phase gazeuse étant maintenue à 1 bar.

m (mol.kg^{-1})	0,5	1,2	1,5	2
p_{HCl} / Pa	0,01	0,06	0,09	0,21

Ces valeurs expérimentales permettent-elles de vérifier l'expression établie à la question précédente ?

I - 6 Mesure de coefficient d'activité

Cette mesure expérimentale est réalisée à partir de la pile de **Harned**, constituée de deux électrodes immergées dans une même solution aqueuse de HCl : une électrode à dihydrogène et une électrode d'argent déposé sur platine, recouverte de AgCl. On a une "pile sans jonction" dont la chaîne électrochimique est la suivante :

Pt	H_2 (gaz) p = 1 bar, gaz parfait	HCl (aqueux) molalité : m	AgCl(s)	Ag(s)	Pt

I - 6*a)* Déterminer la polarité de cette pile et le sens de fonctionnement spontané dans chaque demi-pile. En déduire l'équation-bilan globale de fonctionnement de la pile. Justifier vos réponses.

I - 6*b)* Montrer que la force électromotrice, E, de cette pile s'exprime, en fonction de la molalité m de HCl et des coefficients d'activité moyens, de la manière suivante :

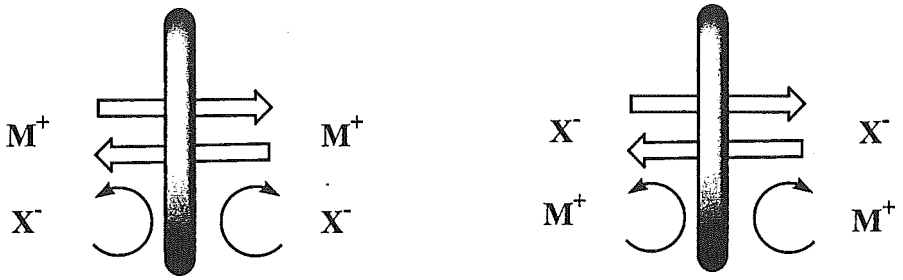
$$E = E°(AgCl/Ag) - \frac{2\,RT}{F}\, ln\,(\frac{m}{m°}) - \frac{2\,RT}{F}\, ln\,(\gamma_{\pm})$$

II - Étude des membranes sélectives et application à l'électrodialyse

Dans un grand nombre de montages électrochimiques, interviennent des membranes possédant des propriétés particulières envers le passage d'espèces en solution. Les membranes "ioniques" sont ainsi susceptibles de ne laisser passer que des cations (membranes catio-sélectives), ou que des anions (membranes anio-sélectives) en "discriminant" les ions selon leur nature et leur charge. Elles interviennent dans différents processus de séparation ainsi que dans la constitution d'électrodes spécifiques.

Tournez la page S.V.P.

Dans cette étude, ***les solutés sont supposés posséder le comportement des solutés infiniment dilués***. On utilisera l'échelle des concentrations molaires (C en $mol.L^{-1}$) pour exprimer la composition de la solution.



membrane catio-sélective aux ions M^+ — membrane anio-sélective aux ions X^-

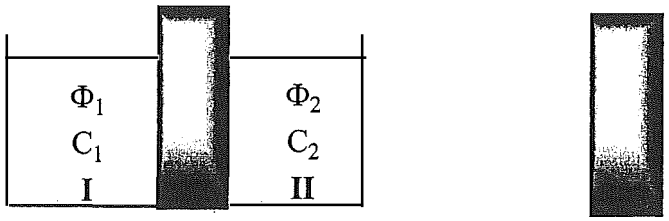
Fonctionnement de membranes sélectives

II - 1 Membrane sélective à H_3O^+

On considère une membrane uniquement sélective à H_3O^+. Les deux solutions placées de part et d'autre de la membrane (compartiments **I** et **II**) ont des concentrations différentes en HCl notées respectivement C_1 et C_2 (avec C_1 supérieure à C_2). Pour prendre en compte le travail des charges électriques, on introduit une grandeur de tension, le ***potentiel électrochimique***, $\tilde{\mu}_i$, défini pour l'espèce ionique *i*, de charge algébrique z_i, dans une phase de potentiel électrique Φ, par :

$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i.F.\Phi$ où μ_i est le potentiel chimique de *i*, et F le nombre de Faraday.

Cette grandeur thermodynamique s'utilise de manière similaire au potentiel chimique. Dans le cas considéré, l'équilibre électrochimique ne concerne que les cations H_3O^+ ($z = +1$).



membrane catio-sélective aux ions H_3O^+

II - 1*a)* Malgré la différence de concentrations, on constate que la composition des deux solutions n'évolue pas. Expliquer pourquoi.

II - 1*b)* Écrire la condition thermodynamique d'équilibre à partir des potentiels électrochimiques de H_3O^+ dans les deux solutions adjacentes.
Montrer que la différence de potentiel $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ entre les deux solutions s'exprime en fonction des concentrations de H_3O^+, C_1 et C_2, dans les compartiments **I** et **II**.

II - 1*c)* Retrouver par des arguments simples que la membrane se charge électriquement. Préciser sa polarité.

II - 2 Etude thermodynamique d'une pile

Soit la pile :

Ag | AgCl | HCl (C_{ref}), Φ_1 | membrane sélective à H_3O^+ | HCl (C_X), Φ_2 | AgCl | Ag

dans laquelle la concentration en HCl dans le compartiment **I** est maintenue à la concentration fixe, C_{ref}, alors que dans le compartiment **II** on fait varier la concentration en HCl, C_X.

Φ_1 et Φ_2 représentent les potentiels électriques des solutions **I** et **II**.

L'expression de la force électromotrice, E, de cette pile s'écrit :

$$E = (E_2 - E_1) + (\Phi_2 - \Phi_1)$$

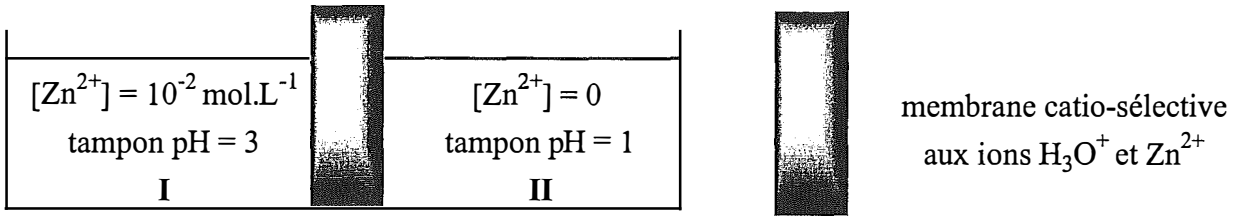
avec E_1 et E_2 les potentiels d'oxydoréduction des couples présents dans les compartiments **I** et **II**.

II -2*a)* Donner l'expression de la force électromotrice E de cette pile à partir des concentrations de HCl dans les deux compartiments.

II -2*b)* Quelle peut être l'application de ce type de pile ?

II - 3 Utilisation des membranes catio-sélectives dans un procédé de dépollution

Pour dépolluer certaines eaux chargées en ions métalliques résiduels, comme Zn^{2+}, on peut mettre en oeuvre des procédés de dépollution utilisant des membranes catio-sélectives. On place initialement de part et d'autre d'une telle membrane, totalement imperméable aux ions Cl^-, des solutions différemment tamponnées en pH et contenant des ions Zn^{2+} en concentrations également différentes. ***Seuls les ions Zn^{2+} et H_3O^+ peuvent migrer à travers cette membrane.*** Dans le compartiment **I**, contenant la solution à traiter et tamponnée à pH = 3, la concentration initiale en $ZnCl_2$ est grande, de l'ordre de 10^{-2} mol.L^{-1}. Dans le compartiment **II**, dont la solution est tamponnée à pH = 1, la concentration initiale en $ZnCl_2$ est au contraire nulle.



II - 3*a)* Ce système est-il susceptible d'évoluer spontanément ? Expliquer les transferts de matière mis en jeu.

II - 3*b)* À l'équilibre thermodynamique, les potentiels électrochimiques de H_3O^+ et de Zn^{2+} sont respectivement égaux dans les deux compartiments. En déduire une relation entre les concentrations des espèces à l'équilibre dans les deux compartiments. Commenter l'intérêt de ce procédé de dépollution.

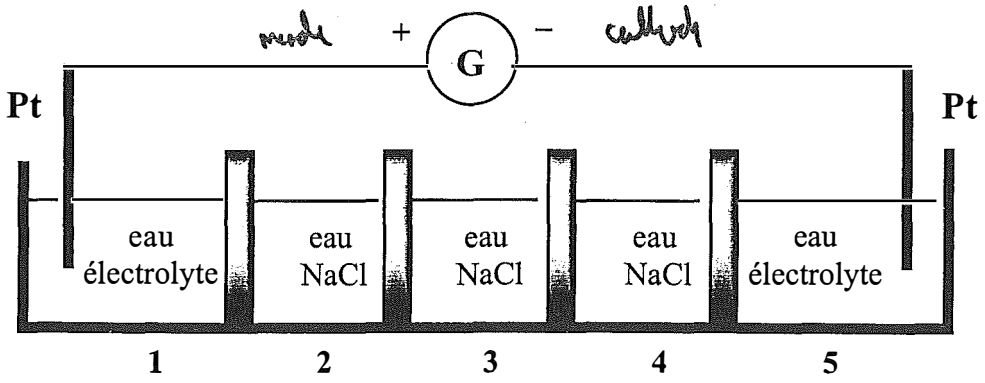
II - 3*c)* À partir des conditions initiales indiquées ci-dessus, estimer les concentrations de $ZnCl_2$ dans les deux compartiments, à l'équilibre.

Tournez la page S.V.P.

II - 4 Étude de l'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique de séparation membranaire qui associe les membranes anio-sélectives et catio-sélectives placées alternativement dans un réacteur. Le déplacement des espèces chargées est obtenu par l'imposition d'un champ électrique assuré par un générateur de courant.

Un schéma très simplifié d'un "dessalinisateur" d'eau de mer par électrodialyse est présenté ci-dessous. Il est constitué de 5 compartiments séparés par 4 membranes ioniques. Dans chacun des compartiments extrêmes, on plonge, dans une solution aqueuse d'électrolyte électropassif, une électrode inattaquable en platine reliée au générateur de courant. La polarité du générateur est indiquée sur le schéma ci-après :



Cellule d'électrodialyse à 4 membranes, pour le dessalement de l'eau de mer.

II -4*a)* Indiquer les réactions possibles à l'anode et à la cathode de la cellule d'électrodialyse dans les compartiments 1 et 5. Quelles sont les réactions qui ont effectivement lieu ?

II -4*b)* On désire effectuer une opération de dessalement d'eau de mer.

Quel type de membrane placer du côté de l'anode ? de la cathode ? En déduire la nature des deux autres membranes.

Qu'obtient-on dans les compartiments 2, 3 et 4 ?

Justifier vos réponses à l'aide de schémas clairs montrant le sens de déplacement des ions et les bilans de matière.

FIN DE L'ENONCE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/pc