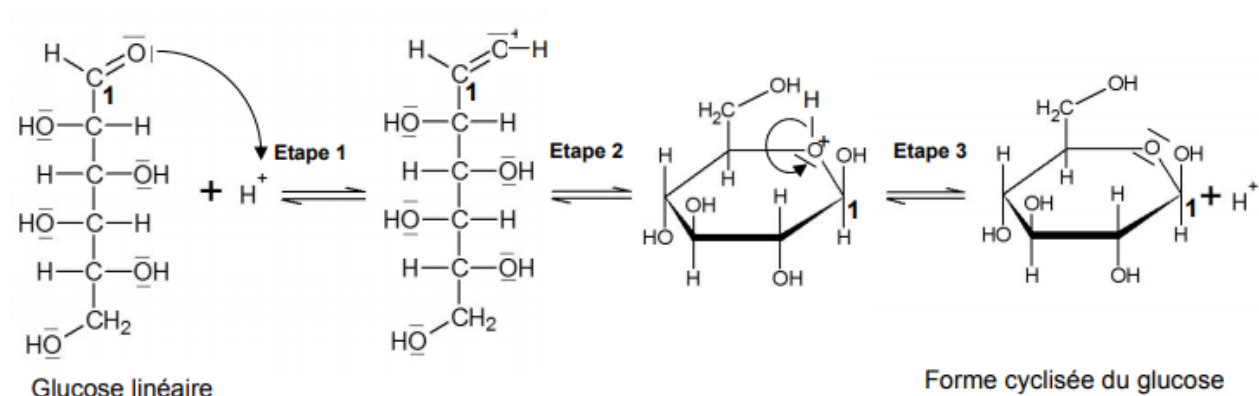


POLYNESIE juin 2015

Partie A. Le glucose

Le glucose linéaire est instable et subit une réaction de cyclisation



A.1. Indiquer si le carbone noté C1 est un site électrophile ou nucléophile. Justifier à l'aide du document ci-contre.

| Electronégativité des atomes du glucose (échelle de Pauling) | | |
|--------------------------------------------------------------|-----|-----|
| H | C | O |
| 2,1 | 2,5 | 3,4 |

A.2. Compléter le mécanisme réactionnel par les deux flèches-courbes manquantes permettant d'expliquer l'étape 2.

A.3. Indiquer à quelle catégorie de réaction (addition, substitution, élimination, acido-basique ou oxydo-réduction) appartient l'étape 2 de la cyclisation. Justifier.

A.4. On souhaite obtenir une solution de volume $V_f = 100,0$ mL de glucose de concentration $C_1 = 0,250$ g.L⁻¹ en réalisant une dilution à partir d'une solution mère de concentration $C_0 = 1,25$ g.L⁻¹.

| Verrerie et incertitudes | | |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Verrerie contenant la solution | Volume V_f (mL) | Incertitude $U(V_f)$ (mL) |
| Fluoie jaugée | 100,0 | 0,1 |
| Verrerie de prélèvement | Volume V_p (mL) | Incertitude $U(V_p)$ (mL) |
| Pipette jaugée | 20,00 | 0,08 |
| Pipette graduée | 20 | 1 |

Calcul de propagation d'incertitude :
 Soit X la mesure d'une grandeur et U(X) son incertitude.
 Dans le cas d'une **dilution** pour laquelle on prélève un volume V_p d'une solution de concentration C_0 pour obtenir un volume V_f d'une solution diluée de concentration C_1 , l'incertitude sur C_1 est donnée par la relation :

$$\frac{U(C_1)}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{U(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{U(V_p)}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{U(V_f)}{V_f}\right)^2}$$

A.4.1. Montrer que le volume V_p de solution à prélever vaut 20,0 mL.

A.4.2. On effectue la dilution décrite à la question précédente. En s'appuyant sur le document ci-dessus, calculer l'incertitude relative $\frac{U(V_p)}{V_p}$ sur le volume prélevé V_p dans le cas où on utilise une pipette jaugée. Même question dans le cas où on utilise une pipette graduée.

A.4.3. L'incertitude relative sur la concentration de la solution mère $\frac{U(C_o)}{C_o}$ est de $1 \cdot 10^{-2}$ et celle de la fiole

jaugée 100,0 mL $\frac{U(V_f)}{V_f}$ est de $1 \cdot 10^{-3}$

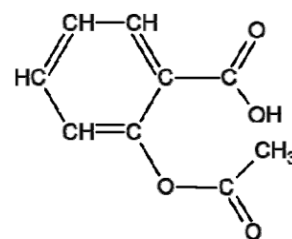
Sans effectuer le calcul de l'incertitude relative sur la concentration C1, comparer le poids des différentes sources d'incertitudes et justifier l'intérêt d'utiliser une pipette jaugée plutôt qu'une pipette graduée pour la réalisation d'une dilution

Partie B – Action anticoagulante de l'aspirine

Une personne souffrant d'insuffisance cardiaque en attente de greffe peut bénéficier de l'implantation de pompes externes (assistances circulatoires). Après l'intervention, un traitement anticoagulant est prescrit les premières semaines suivant l'opération. Ce traitement repose sur la prescription d'une dose adaptée d'aspirine pour fluidifier le sang. On étudiera la synthèse de l'aspirine.

B.1. Entourer et nommer les groupes caractéristiques de l'aspirine.

B.2. En faisant appel à la notion de quotient de réaction et de constante d'équilibre, expliquer comment l'appareil de Dean-Stark (document ci-dessous) permet d'augmenter le rendement de la synthèse de l'aspirine à partir d'acide salicylique et d'acide éthanoïque.



Estérification et montage Dean-Stark

Acide salicylique

Acide éthanoïque

\rightleftharpoons

Aspirine

+ H₂O

Masse molaire de l'aspirine : M = 180,0 g.mol⁻¹

À l'aide du montage expérimental ci-contre, il est possible d'améliorer le rendement sans changer de réactifs. Le principe de base est d'éliminer progressivement l'un des produits, en l'occurrence l'eau, en utilisant un appareil de Dean-Stark.

B.3. À partir de 0,80 mol d'acide éthanoïque et de 0,80 mol d'acide salicylique, on obtient après séchage une masse d'aspirine de 138,5 g. À l'aide du document précédent, calculer le rendement de cette synthèse. Commenter le résultat sachant que le rendement avec le même état initial sans appareil de Dean-Stark est de 67 %.

La sonochimie est un domaine de la chimie qui étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques. Lorsqu'une onde ultrasonore se propage dans un milieu liquide (solvant), elle peut générer des petites bulles de gaz ou de vapeur appelées bulles de cavitation. Celles-ci grossissent avec le temps jusqu'à atteindre une taille critique où elles implosent. Cette implosion fournit l'énergie nécessaire aux transformations chimiques.

Rendement d'une réaction chimique

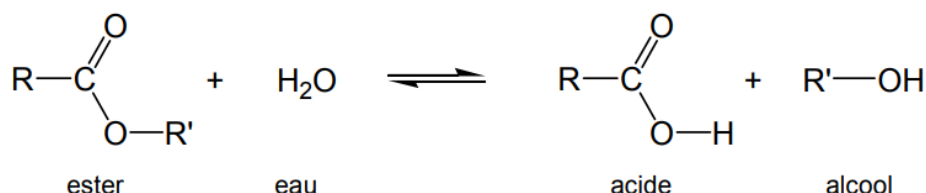
En laboratoire, pour tester l'efficacité de la sonochimie, on réalise l'hydrolyse d'une mole d'ester. On compare trois protocoles : deux traditionnels de chimie et un de sonochimie. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le document ci-dessous.

Différents protocoles d'hydrolyse d'un ester

| Protocole 1 : hydrolyse acide | Protocole 2 : hydrolyse basique | Protocole 3 : hydrolyse sonochimique |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 20$ mL d'eau Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (catalyseur) | $V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 100$ mL de solution d'hydroxyde de sodium à 6 mol.L^{-1} $V_3 = 60$ mL d'éthanol (solvant) | $V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 20$ mL d'eau |
| Chauffage à reflux 1h30 | Chauffage à reflux 1h30 | Température ambiante 60 minutes dans un réacteur sonochimique. |
| Quantité d'acide carboxylique obtenu pour 1 mol d'ester ayant réagi (après purification) | | |
| 0,33 mol | 0,75 mol | 0,94 mol |

A. Étude du protocole 1 :

L'hydrolyse acide d'un ester conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool. Cette réaction est lente à température ambiante, limitée et athermique.



A.1. Pour déterminer la quantité d'acide carboxylique obtenu, on effectue un titrage à froid à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction est : $\text{RCOOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Pour titrer, on prélève un volume $V = 5,0$ mL du mélange réactionnel. L'équivalence est obtenue pour un volume d'hydroxyde de sodium versé $V_{bE} = 16,2$ mL. On négligera le volume d'hydroxyde de sodium nécessaire à la neutralisation de l'acide sulfurique.

Déterminer la quantité de matière n d'acide carboxylique présent dans le volume $V = 5,0$ mL du mélange réactionnel.

A.2. En déduire que la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel est $n_{AC} = 0,32$ mol.

A.3. L'incertitude sur la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel est donnée par la relation ci-contre :

$$U_{n_{AC}} = n_{AC} \times \sqrt{\left(\frac{U_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{bE}}}{V_{bE}}\right)^2 + \left(\frac{U_{C_b}}{C_b}\right)^2}$$

On donne les incertitudes relatives avec un intervalle de confiance à 95 % sur les mesures :

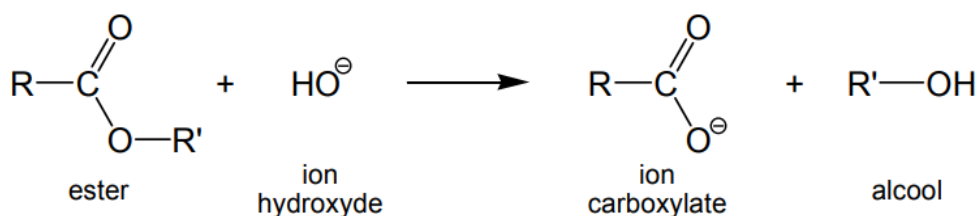
| <i>Incertitude due à l'utilisation de la pipette jaugée de 5,0 mL</i> | <i>Incertitude due à l'utilisation de la burette</i> | <i>Incertitude sur la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium</i> |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{U_V}{V} = 3 \times 10^{-3}$ | $\frac{U_{V_{bE}}}{V_{bE}} = 6 \times 10^{-3}$ | $\frac{U_{C_b}}{C_b} = 3 \times 10^{-2}$ |

Calculer l'incertitude à 95% sur la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel. Exprimer la quantité de matière n_{AC} sous la forme d'un encadrement.

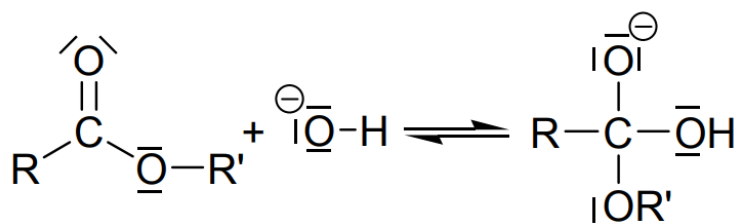
A.4. Indiquer si la valeur de la quantité de matière indiquée dans le tableau du 1^{er} document est compatible avec le résultat précédent.

B. Étude du protocole 2 :

Le rendement de cette réaction peut être amélioré en remplaçant l'eau par l'ion hydroxyde HO^- . On parle d'hydrolyse basique d'un ester : on obtient alors l'ion carboxylate au lieu de l'acide carboxylique.



La première étape du mécanisme est donnée dans le document ci-contre. Identifier, le site nucléophile et le site électrophile intervenant dans cette étape. Expliquer la formation ou la rupture des liaisons en utilisant le formalisme des flèches courbes.



Depuis quelques années, les techniques utilisées pour transmettre les informations ont connu des avancées majeures. L'une d'elles est la fibre optique dont la principale application se trouve dans les télécommunications. Une fibre comprend un cœur, une gaine optique et une gaine protectrice opaque. La lumière se propage dans le cœur en silice ou en matière plastique en se réfléchissant sur l'interface cœur - gaine optique. Sur le marché, on trouve plusieurs familles de fibres optiques fabriquées à partir de verre ou de Plexiglas® (polyméthacrylate de méthyle ou P.M.M.A.).

Synthèse du Plexiglas® et du méthacrylate de méthyle

Partie A. Synthèse du P.M.M.A.

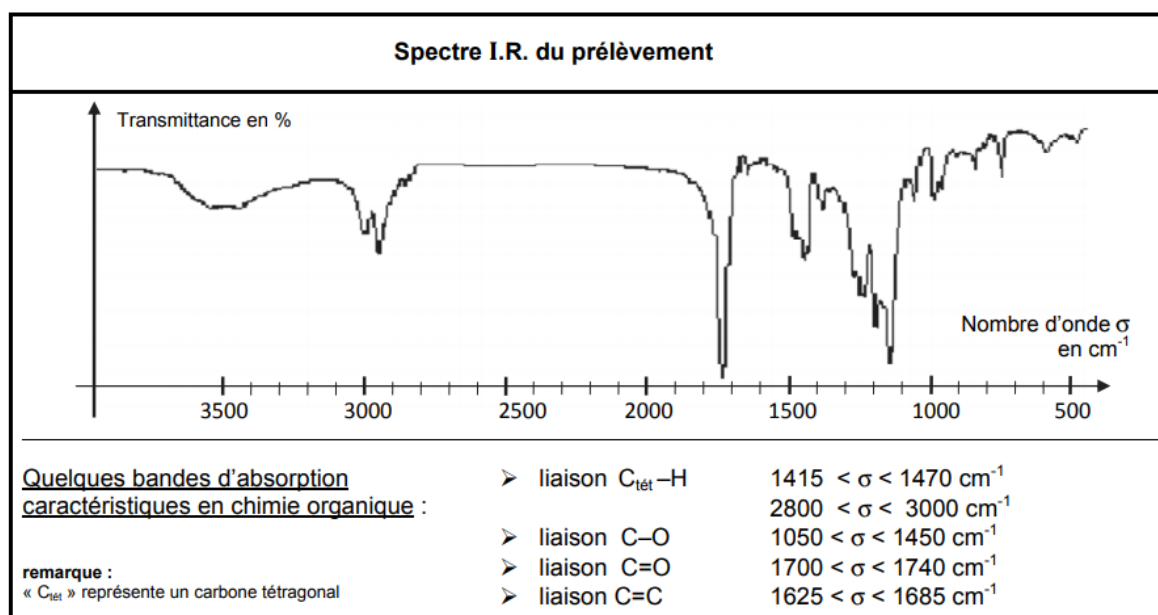
Le polyméthacrylate de méthyle souvent désigné par « P.M.M.A. » (PolyMethylMethAcrylate) résulte de la polymérisation en chaîne du monomère méthacrylate de méthyle (M.M.A.). On donne ci-dessous les formules développées du monomère M.M.A. et de trois polymères.

| | | | |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Monomère | $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ | | |
| Polymères | $\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">A</p> | $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ <p style="text-align: center;">B</p> | $\left[\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ <p style="text-align: center;">C</p> |

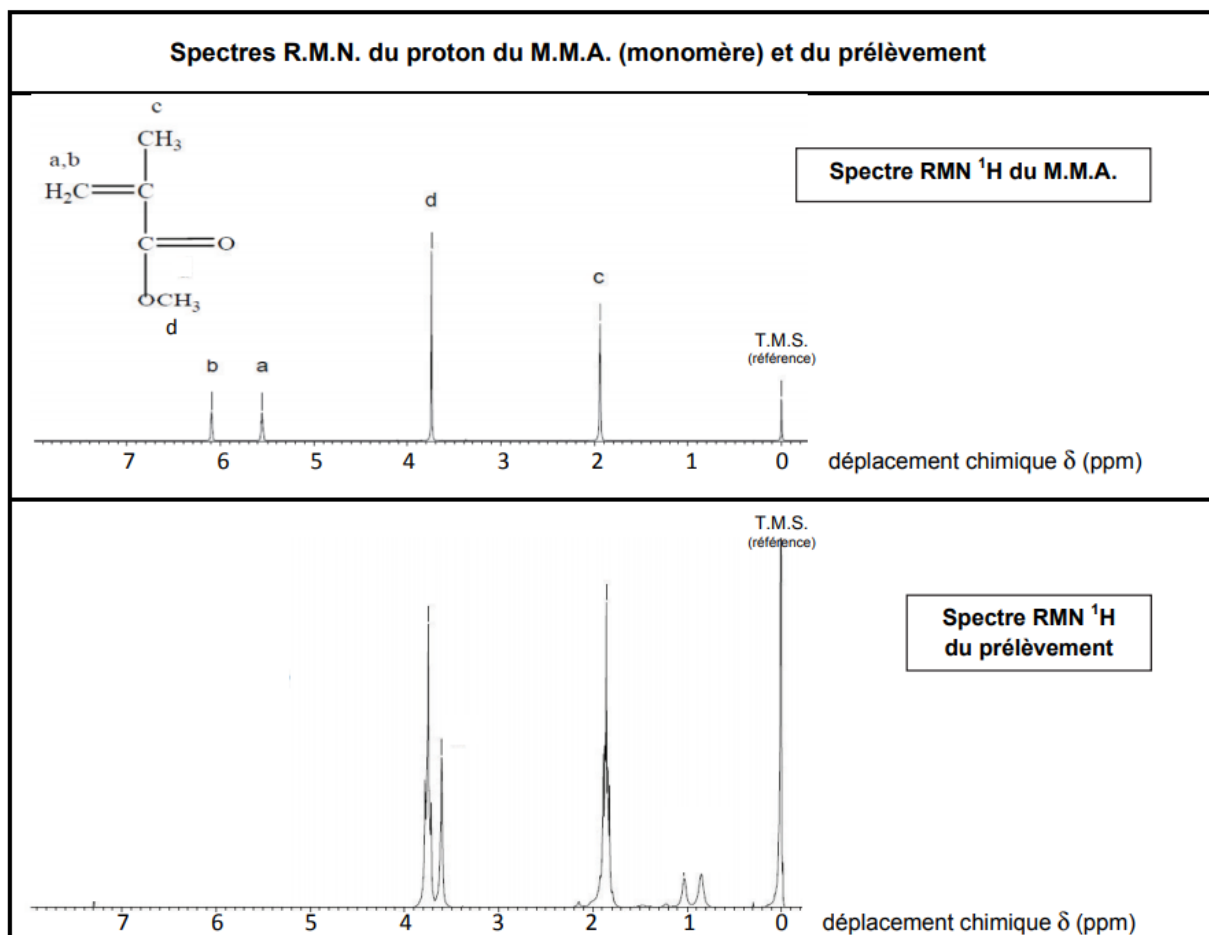
A.1. Identifier la formule correspondant au P.M.M.A.

A.2. Un technicien réalise la polymérisation du M.M.A. en P.M.M.A. Au bout de 4 heures de réaction, il effectue un prélèvement dans le réacteur. Un contrôle est réalisé par spectroscopie IR (infrarouge) et par R.M.N. du proton (résonance magnétique nucléaire).

Le document ci-dessous présente le spectre IR du prélèvement.



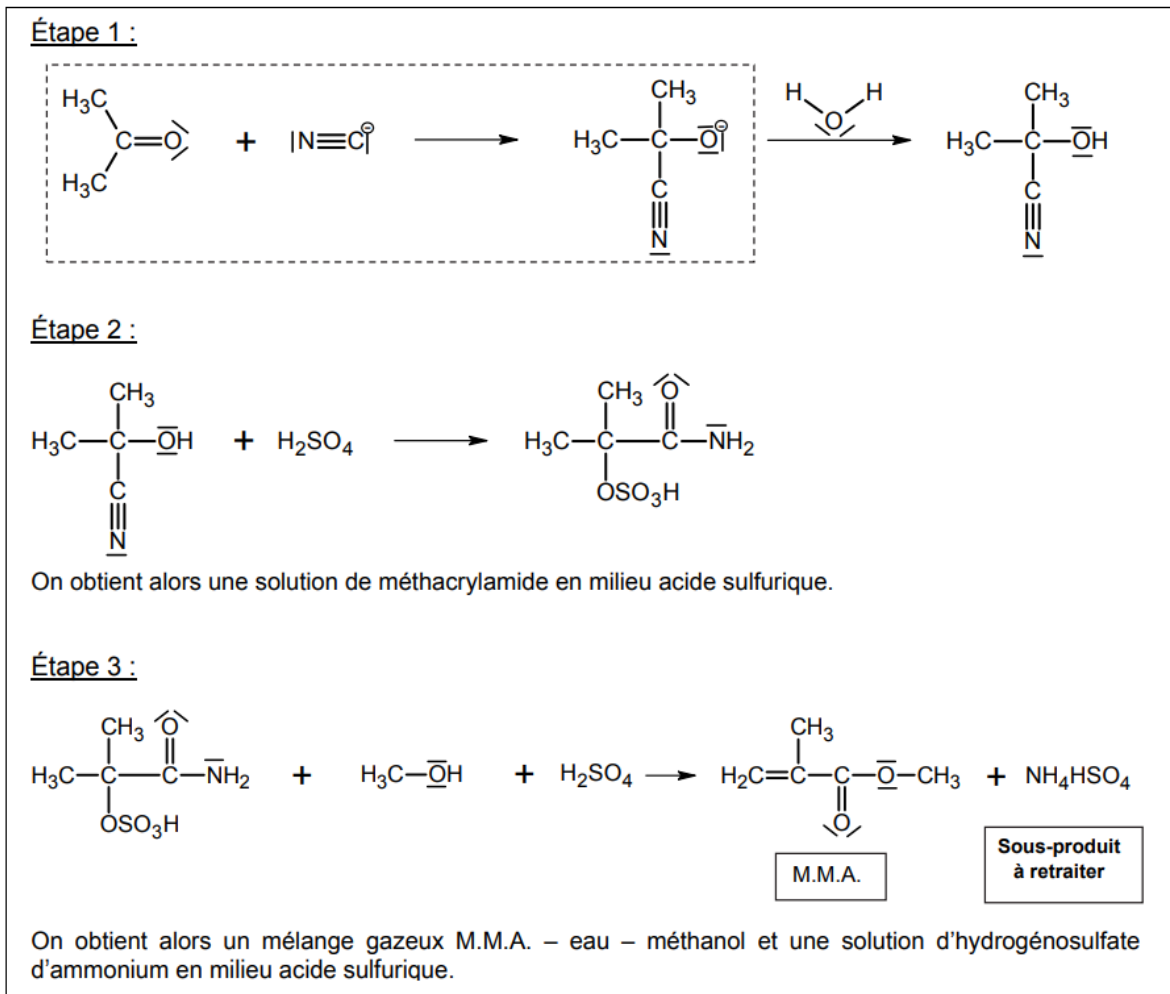
Le document ci-dessous présente les spectres R.M.N. du monomère et du prélèvement.



Selon le technicien, la réaction est terminée. Il choisit donc de stopper la synthèse. Grâce aux documents précédents, justifier sa décision. Argumenter précisément la réponse.

Partie B. Synthèse traditionnelle du M.M.A. (le monomère)

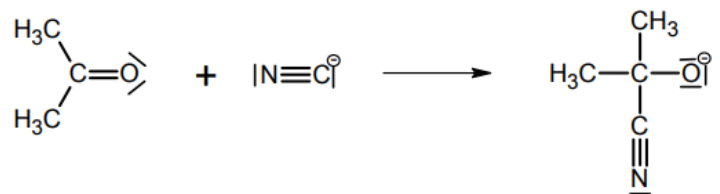
La fabrication du monomère, le M.M.A. comporte trois étapes présentées ci-dessous.



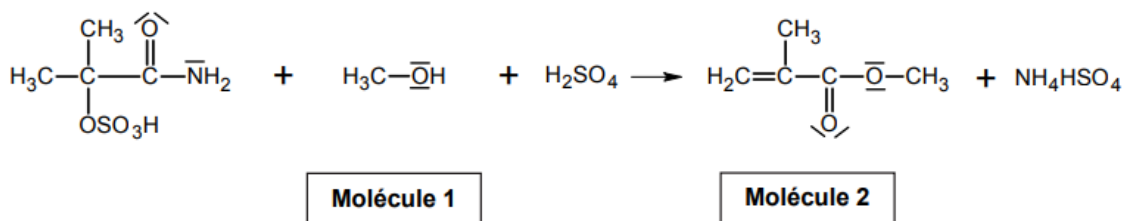
B.1. Une partie de l'étape 1 est encadrée. Indiquer s'il s'agit d'une réaction d'addition, de substitution, ou d'élimination.

B.1.1. Entourer et désigner le site nucléophile et le site électrophile impliqués dans l'étape 1.

B.1.2. Représenter les déplacements électroniques à l'aide du formalisme des flèches courbes.

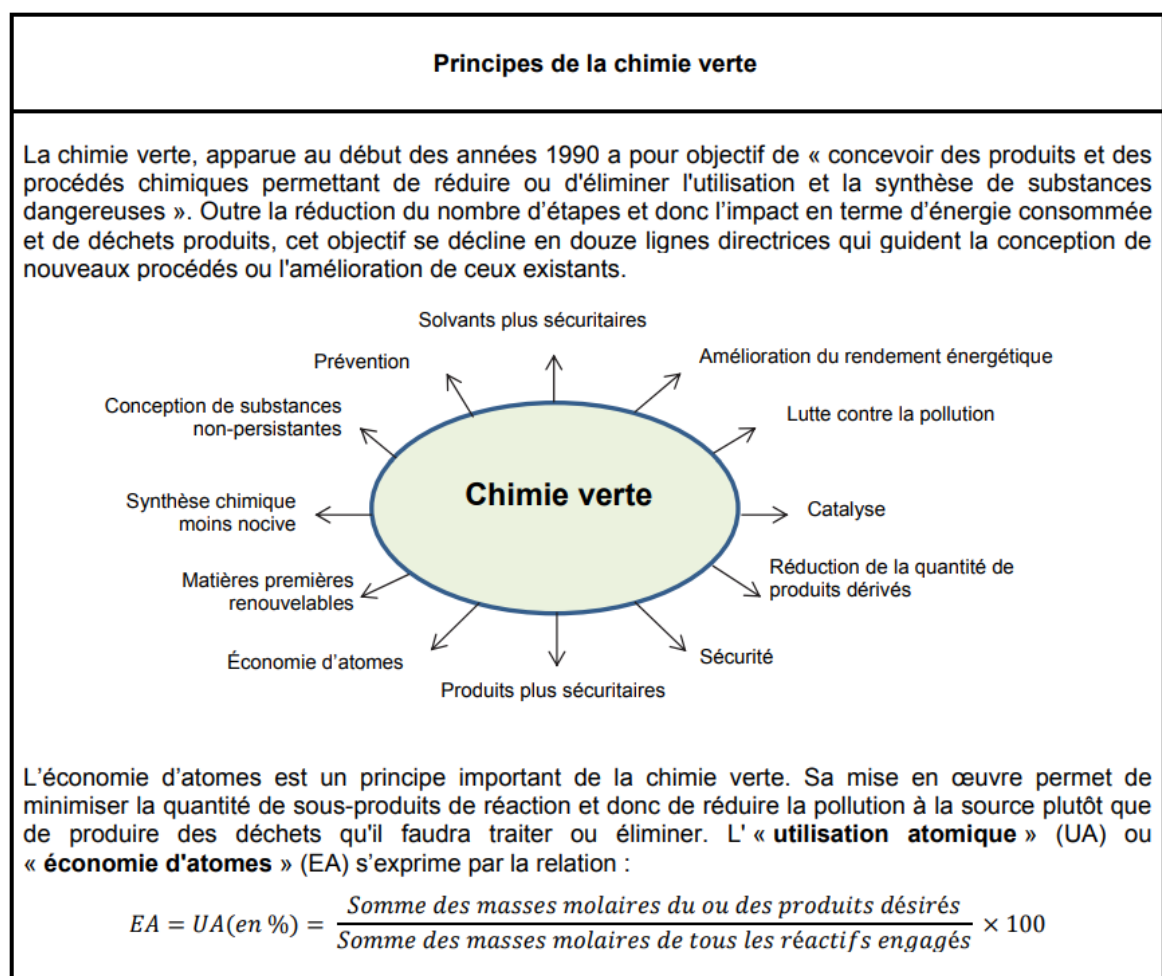
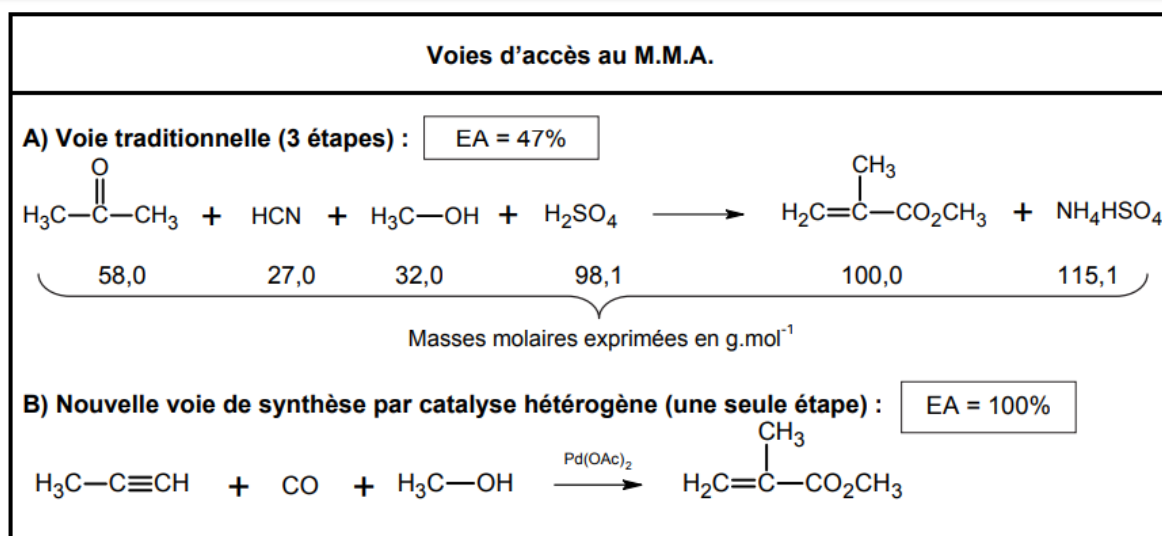


B.2. Entourer deux groupes caractéristiques présents sur les molécules 1 et 2 de l'étape 3 et nommer les fonctions correspondantes.



Partie C. Nouvelle voie de synthèse du M.M.A.

Il existe une autre voie de synthèse du M.M.A. qui utilise la catalyse hétérogène.



C.1. À l'aide des documents précédents, justifier par un calcul l'obtention de 47 % d'économie d'atomes pour la synthèse traditionnelle du M.M.A.

C.2. Expliquer en quelques lignes pourquoi la synthèse par catalyse hétérogène respecte certains des principes de la chimie verte. Trois arguments sont attendus.