

PCSI option PC 2023/2024

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

I) Analyse structurale de l'épothilone A

1) Les différentes familles fonctionnelles entourées sont :

1 : éther-oxyde (aussi appelé *époxyde* car les deux atomes de carbone de la fonction sont liés entre eux, ce qui constitue un cycle de trois atomes)

2 : alcool

3 : cétone

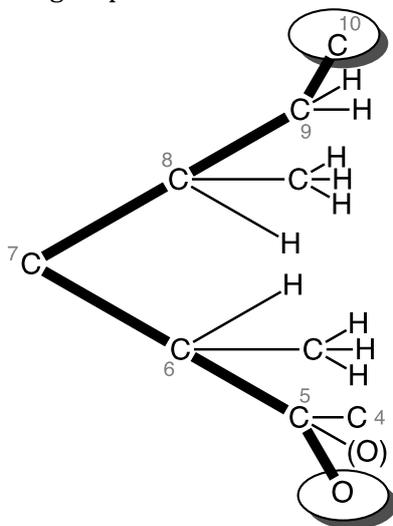
4 : ester

5 : alcène

2) Détermination des priorités selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

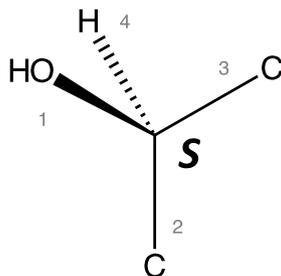
Comme $Z_O > Z_C > Z_H$, on détermine au rang 1 que le groupe OH est prioritaire et que l'atome d'hydrogène est classé 4^{ème}.

Afin de déterminer la priorité entre les groupes carbonés on réalise un arbre de développement :



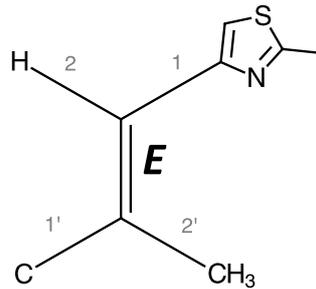
Ainsi, la branche du carbone n°6 est prioritaire sur la branche du carbone n°8.

Détermination du stéréodescripteur :



L'atome de carbone n°7 porte le stéréodescripteur S.

3) Pour déterminer le stéréodescripteur de la liaison double dissymétrique, on détermine les priorités des deux groupes portés par chacun des atomes de carbone de la liaison double. Les groupes prioritaires étant situés en *trans* de la liaison double, le stéréodescripteur est *E* :



La liaison double dissymétrique porte le stéréodescripteur *E*.

4) Les atomes asymétriques de l'épothilone A sont les atomes de carbone n°3, 6, 7, 8, 12, 13 et 15.

Pour déterminer le nombre de stéréo-isomères possibles de cette molécule, on remarque :

- que les atomes n°3, 6, 7, 8 et 15 peuvent a priori exister dans l'une ou l'autre de leurs configurations absolues ;
- qu'en raison du pont époxyde, les configurations des atomes 12 et 13 sont liées : on ne peut inverser l'une sans inverser l'autre. Il y a donc deux configurations possibles pour l'ensemble de ces deux atomes ;
- que la liaison double dissymétrique peut exister dans deux configurations différentes.

Il y a donc $2^7 = 128$ combinaisons possibles de configurations. Comme tous les atomes asymétriques ont des substituants différents, il ne peut pas exister de composé méso : les 128 combinaisons correspondent bien à 128 stéréo-isomères de configuration différents.

A est l'une de ces 128 configurations, on en déduit :

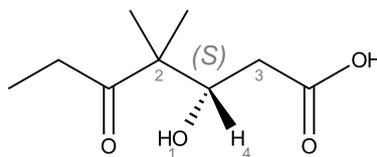
A possède 127 stéréo-isomères de configuration différents (son énantiomère et 126 diastéréo-isomères).

5) Par comparaison de la structure de la chaîne carbonée et de la position des fonctions oxygénées, on retrouve les atomes de la chaîne principale du fragment I dans les positions n°1 à n°6 de l'épothilone A (ainsi que le groupe méthyle porté par l'atome n°6).

6) Le fragment I est

l'acide (*S*)-3-hydroxy-4,4-diméthyl-5-oxoheptanoïque

Attention : le fragment I possède un atome asymétrique de configuration bien précisée ; le stéréodescripteur doit donc être inclus dans le nom de la molécule.



7) Le fragment I possède **un atome asymétrique et un seul**. Par conséquent :

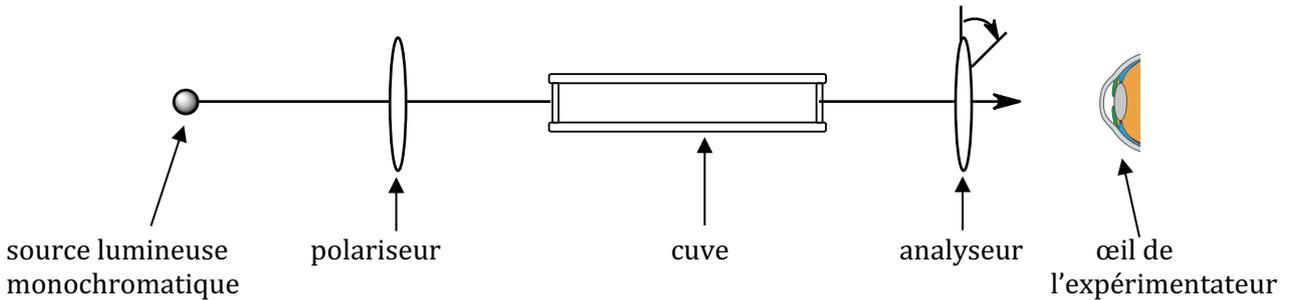
Le fragment I est chiral.

8) Une espèce est dite dextrogyre, respectivement lévogyre, si elle a la propriété de dévier vers la droite, respectivement vers la gauche, la direction de polarisation de la lumière polarisée rectilignement qui la traverse.

Pour mesurer cette propriété, on utilise un

polarimètre de Laurent.

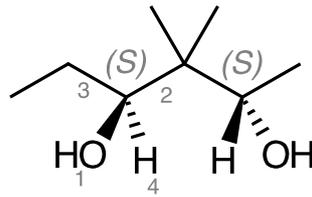
Le schéma de principe de cet appareil est le suivant :



L'expérimentateur repère la direction de polarisation lorsque la cuve est vide. Puis il réalise une solution du fragment **I** et l'introduit dans la cuve. S'il doit tourner l'analyseur vers la droite (sens horaire) pour retrouver la direction de polarisation, c'est que le fragment **I** est dextrogyre. S'il doit tourner vers la gauche (sens antihoraire), c'est qu'il est lévogyre.

9) Les deux atomes asymétriques du fragment **II** sont de configuration absolue *S*. L'image dans un miroir de la molécule a donc ses deux atomes asymétriques de configuration *R* : c'est donc une molécule différente. Par conséquent :

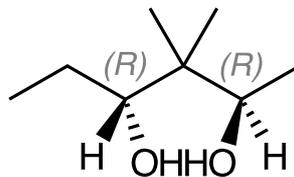
Le fragment **II** est chiral.



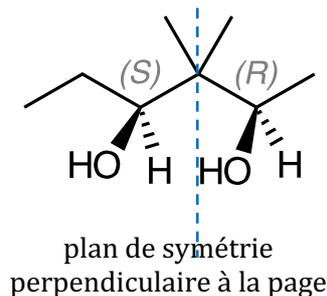
10) Le fragment **II** possède

deux stéréo-isomères de configuration :

- son **énantiomère**, dont les deux stéréodescripteurs sont *R* :



-un **diastéréo-isomère** dont l'un des atomes asymétriques est *R* et l'autre *S*. Les deux atomes asymétriques ayant les mêmes substituants, cette configuration implique l'existence d'un plan de symétrie passant entre les deux atomes asymétriques. C'est **composé méso**, achiral.



plan de symétrie

perpendiculaire à la page

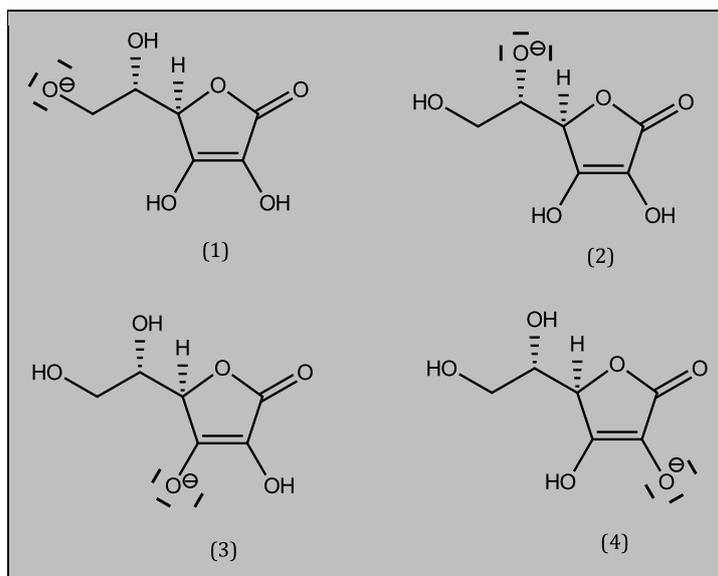
II) Acidité et basicité de molécules organiques

Acide ascorbique (vitamine C)

1) Pour un couple $R-OH/R-O^-$ où R est un groupe aliphatique (non aromatique), on a généralement :

$$15 < pK_a < 19$$

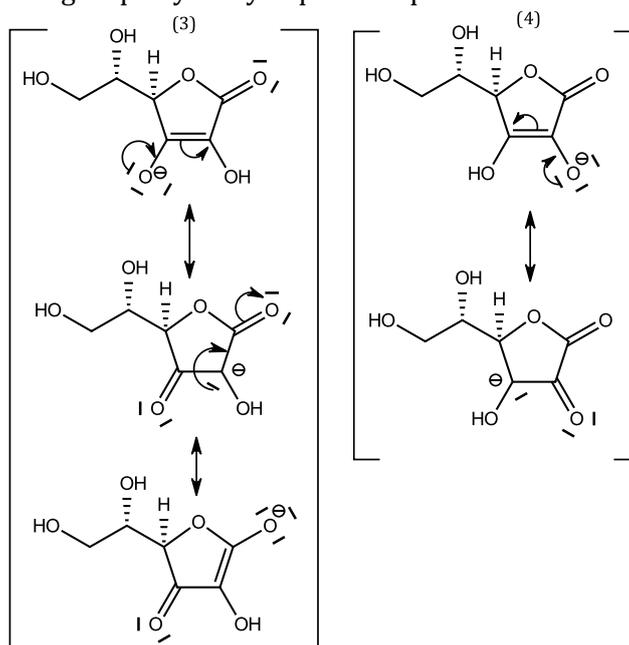
2) Chaque groupe hydroxyle de l'acide ascorbique peut a priori être déprotonné, ce qui conduit à quatre bases conjuguées envisageables :



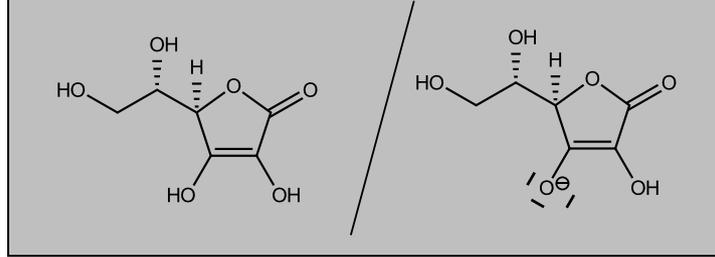
3) Dans (1) et (2), les doublets non liants portés par l'atome d'oxygène de la fonction alcoolate ne sont conjugués avec aucun autre doublet. La charge négative n'est donc pas délocalisable.

(4) admet une autre formule mésomère (voir ci-dessous) mais très peu représentative car la charge négative y est portée par un atome de carbone. La charge négative est donc peu délocalisée.

Dans (3) on peut écrire trois formules mésomères, dont deux où la charge négative est portée par un atome d'oxygène. **La charge est donc délocalisée quasi équitablement sur ces deux atomes O.** On peut donc prévoir que cette base est la plus stable, la moins forte, des quatre bases envisagées. C'est donc le proton qui était sur ce groupe hydroxyle qui est le plus acide de l'acide ascorbique.



Le couple de l'acide ascorbique de $pK_a = 4,2$ est donc :

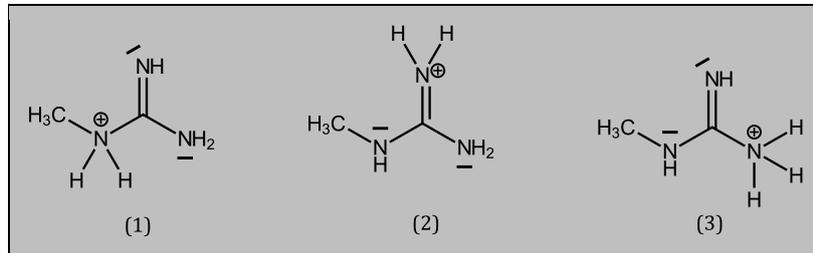


Basicité d'une molécule azotée

4) Pour un couple $R-NH_3^+/R-NH_2$, où R est un groupe aliphatique (non aromatique), on a généralement :

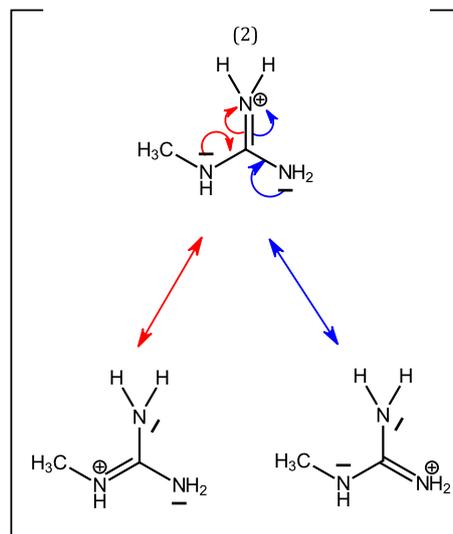
$$9 < pK_a < 11$$

5) Chaque atome d'azote est porteur d'un doublet non liant, qui peut a priori fixer un proton. On en déduit les trois acides conjugués envisageables :

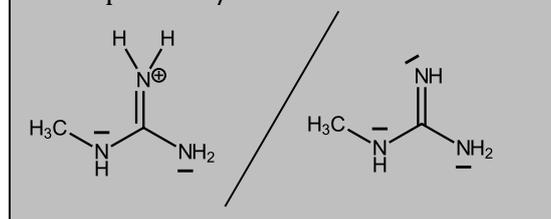


6) Dans (2) la charge positive est délocalisée sur tous les atomes d'azote, comme le montrent les formules mésomères ci-dessous. Il n'est pas possible de délocaliser ainsi la charge dans (1) ni dans (3).

(2) est donc l'acide le plus stable, le moins fort, parmi les trois envisagés et c'est donc l'atome d'azote correspondant qui est le site basique le plus fort de la molécule de l'énoncé.



Le couple acide/base recherché est donc :



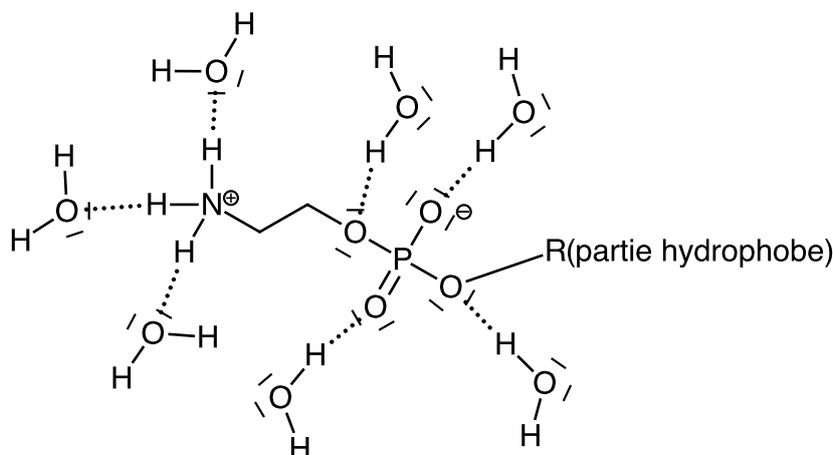
III) Les solutions aqueuses d'éthanolamine pour capturer le dioxyde de carbone

Le phospholipide

1) La tête polaire du phospholipide est la partie comportant le groupe ammonium et le groupe phosphate. On qualifie cette partie d'**hydrophile** en raison des forces d'attraction qu'elle exerce envers les molécules d'eau :

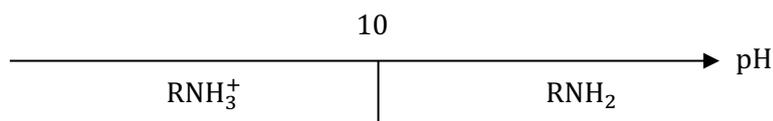
- d'une part, la molécule d'eau étant polaire, elle peut établir des interactions ion/dipôle avec la partie ammonium, cationique, et la partie phosphate, anionique ;

- d'autre part, le groupe ammonium est protogène (donneur de liaison hydrogène) et le groupe phosphate est protophile (accepteur de liaison hydrogène), ce qui permet l'établissement de nombreuses **liaisons hydrogène** avec l'eau, indiquées en pointillés sur le schéma ci-dessous.

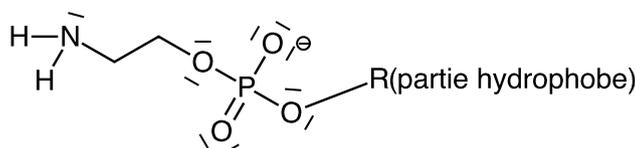


2) La partie hydrophile est dite **zwitterionique** car elle est globalement neutre mais contient à la fois une zone cationique (groupe ammonium) et une zone anionique (groupe phosphate).

Le pK_a d'un couple ammonium/amine ($\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$) est voisin de 10. Le diagramme de prédominance de ce couple dans l'eau est donc :

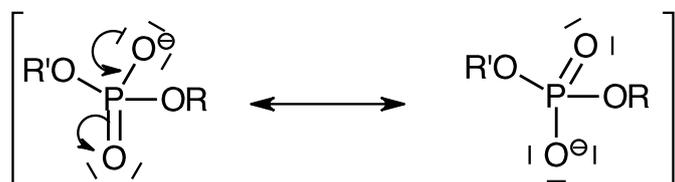


Ainsi, à pH voisin de 12, environ 99% des groupes ammonium sont déprotonnés et se trouvent sous leur forme amine, neutre. Le phospholipide est alors sous la forme :



La tête hydrophile est alors **anionique** et non plus zwitterionique. Elle reste toutefois très hydrophile, y compris au niveau du groupe amine, celui-ci étant à la fois protophile et protogène.

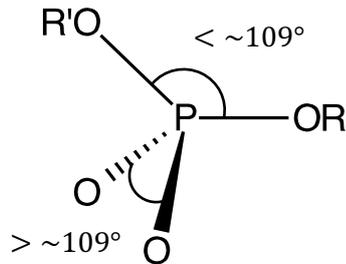
3) Le groupe phosphate s'écrit selon Lewis au moyen de deux formules mésomères équivalentes :



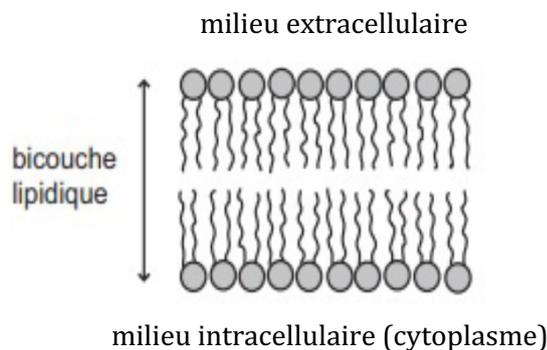
Ainsi, les deux liaisons P-O terminales sont des liaisons hybrides entre liaison simple et liaison double. Elles sont strictement de même longueur l_1 . Les deux autres liaisons (P-OR et P-OR') sont des liaisons simples, de longueurs très voisines $l_2 \approx l_3$ mais pas strictement identiques car $R \neq R'$. Elles sont significativement plus longues que la liaison P-O terminale : $l_2 \approx l_3 > l_1$.

La géométrie autour de l'atome de phosphore est de type VSEPR AX₄. C'est donc une géométrie tétraédrique avec des angles entre les liaisons mesurant environ 109°.

En raison du caractère plus répulsif des liaisons hybrides, celles-ci feront entre elles un angle de mesure légèrement supérieure à 109°, tandis que l'angle entre les liaisons simples mesurera un peu moins de 109° :



4) Les longues chaînes carbonées apolaires s'associent entre elles, grâce aux interactions de van der Waals de type London. La disposition en « double couche » (schéma ci-dessous) permet de présenter les têtes hydrophiles de part et d'autre de la membrane, le milieu intracellulaire comme le milieu extracellulaire étant tous les deux des solutions aqueuses. Entre ces deux milieux, les chaînes carbonées forment une couche hydrophobe, imperméable à l'eau, ce qui isole les deux milieux l'un de l'autre.



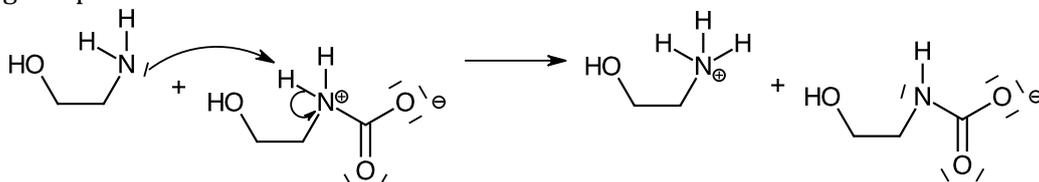
Note : des échanges restent possibles entre les milieux intra et extracellulaire grâce à des protéines membranaires, incorporées à certains endroits de la double couche lipidique, qui permettent un transport contrôlé de solutés.

Suivi par pressiométrie de la capture du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine

5) (1) Addition nucléophile de l'éthanolamine sur le dioxyde de carbone :



(2) Échange de protons :



6) Dans toute l'expérience, la température est constante et égale à $T = (273 + 21)K = 294 K$.

Situation initiale

L'erenmeyer contient initialement :

- une phase aqueuse de volume $V_s = 100,0 \text{ mL}$, contenant de l'éthanolamine à la concentration $C_0 = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La quantité apportée d'éthanolamine est donc :

$$n_{E,0} = C_0 V_s = 0,050 \text{ mol}$$

- un volume d'air $V_1 = 260 \text{ mL}$ (soit le reste du volume de l'erenmeyer), contenant de l'air à la pression $p_i = 1005 \text{ hPa}$. La quantité de matière d'air est donc :

$$n_{air} = \frac{p_i V_1}{RT}$$

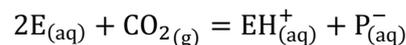
La seringue contient initialement un volume $V_0 = 60 \text{ mL}$ de CO_2 gazeux à la pression $p_i = 1005 \text{ hPa}$. La quantité apportée de CO_2 est donc :

$$n_0 = \frac{p_i V_0}{RT}$$

Ce dioxyde de carbone est alors injecté dans la phase gazeuse de l'erenmeyer.

Transformation chimique

Une transformation se produit alors, modélisée par l'unique réaction (R), que l'on notera :



On peut établir un tableau d'avancement, la réaction se déroulant dans le sens direct :

	E	CO_2	EH^+	P^-
État initial	$n_{E,0}$	n_0	0	0
État final	$n_{E,0} - 2\xi_f$	$n_0 - \xi_f$	ξ_f	ξ_f

Les réactifs étant un soluté et un gaz en mélange, il est impossible qu'une rupture d'équilibre se produise. L'état final est alors un état d'équilibre, décrit dans l'énoncé.

État final, équilibre chimique

Dans l'état final, la pression dans l'erenmeyer vaut : $p = 1032 \text{ hPa}$.

La phase gazeuse, de volume V_1 , contient maintenant la quantité n_{air} d'air, ainsi que la quantité restante de dioxyde de carbone $n_f = n_0 - \xi_f$. La loi des gaz parfaits s'écrit alors :

$$(n_{air} + n_f) = \frac{pV_1}{RT}$$

On peut donc en déduire la quantité de dioxyde de carbone présente à l'équilibre :

$$n_f = \frac{pV_1}{RT} - n_{air} = \frac{pV_1}{RT} - \frac{p_i V_1}{RT} = \frac{(p - p_i)V_1}{RT}$$

La quantité de CO_2 « captée par la solution » est la quantité qui a réagi (et se retrouve maintenant dans l'espèce P^-), c'est-à-dire la quantité ξ_f .

Finalement, le pourcentage de CO_2 capté par la solution est :

$$p = 100 \frac{\xi_f}{n_0} = 100 \frac{n_0 - n_f}{n_0} = 100 \left(1 - \frac{n_f}{n_0} \right) = 100 \left(1 - \frac{(p - p_i)V_1}{p_i V_0} \right) = 88$$

Le taux de CO_2 capté par la solution est de 88%.

7) Le quotient réactionnel associé à la réaction (R) a pour expression :

$$Q = \frac{a_{\text{EH}^+} a_{\text{P}^-}}{a_{\text{E}}^2 a_{\text{CO}_2}}$$

D'après la question précédente, on a établi :

$$\xi_f = 0,88 \times n_0 = 0,88 \times \frac{p_i V_0}{RT} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'activité des solutés à l'équilibre est leur concentration divisée par la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit :

$$a_{\text{EH}^+} = a_{\text{P}^-} = \frac{\xi_f}{V_s c^\circ} = 0,0217$$

$$a_{\text{E}} = \frac{n_{\text{E},0} - 2\xi_f}{V_s c^\circ} = 0,457$$

L'activité d'un gaz est sa pression partielle divisée par la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{n_f RT}{V_1 p^\circ} = \frac{p - p_i}{p^\circ} = 0,027$$

Finalement :

$$Q_{eq} = \frac{(0,0217)^2}{0,457^2 \times 0,027} = 84 \cdot 10^{-3}$$

À $T = 294 \text{ K}$, le quotient réactionnel à l'équilibre vaut : $Q_{eq} = 84 \times 10^{-3}$.

8) D'après la **loi de Guldberg et Waage**, le quotient réactionnel à l'équilibre est égal à la constante d'équilibre K° de la réaction (R).

Ainsi, le tableau de valeurs fourni (auquel on ajoute la valeur déterminée précédemment) montre que la constante d'équilibre diminue quand la température augmente.

D'après la **loi de Van't Hoff** de la thermodynamique, on en déduit :

La réaction (R) est exothermique.