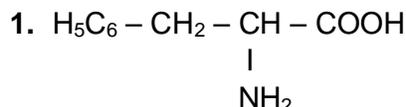


Corrigé de l'Examen II SPC de Chimie

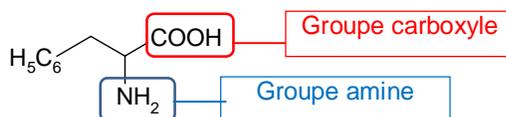
Exercice I : Un pas vers la synthèse de l'aspartame

Partie1. La phénylalanine et l'acide aspartique

La phénylalanine

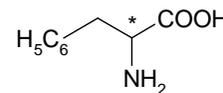


2.



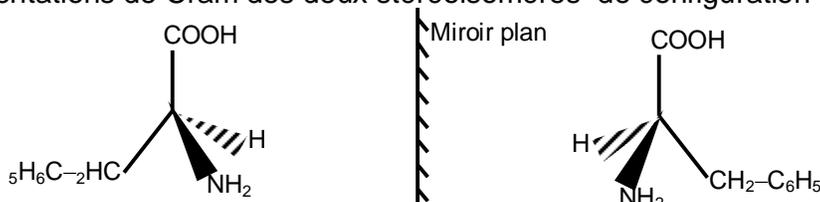
3. L'atome de carbone asymétrique est repéré par un astérisque « * »:

Cet atome de carbone est relié à quatre groupes d'atomes différents : -H ; -NH₂ ; -COOH ; -CH₂-C₆H₅.



La phénylalanine possède un seul atome de carbone asymétrique : c'est donc une molécule chirale.

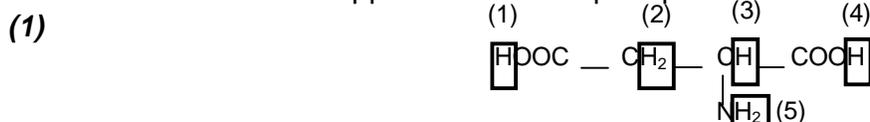
4. Représentations de Cram des deux stéréoisomères de configuration de la phénylalanine :



Ce sont deux énantiomères images l'un de l'autre dans un miroir plan.

L'acide aspartique

1. La formule semi-développée de l'acide aspartique est :



Il y a cinq groupes de protons équivalents (encadrés) dont deux sont identiques, (1) et (4), car associés aux deux groupes carboxyle -COOH.

Signal du spectre de RMN	Intégration = nombre de protons qui résonnent	Groupe(s) de protons équivalents associé(s)
Large singulet à 11 ppm	2	<ul style="list-style-type: none"> Le proton du groupe -COOH résonne pour un déplacement chimique compris entre 9,5 et 13 ppm (tableau). Le signal large à 11 ppm et qui intègre pour deux protons correspond donc aux deux protons des deux groupes carboxyle (1) et (4). Ils ne se couplent pas avec d'autres protons : ils donnent donc un singulet.

Singulet très large à 2 ppm	2	<ul style="list-style-type: none"> Les deux protons du groupe (5) $-NH_2$ résonnent pour un déplacement chimique compris entre 1,0 et 5,0 ppm (tableau). Ils ne se couplent pas avec d'autres protons : ils donnent donc un singulet. <p>Le singulet très large à 2 ppm et qui intègre pour deux protons correspond aux deux atomes d'hydrogène du groupe $-NH_2$.</p>
Doublet à 2,7 ppm	2	<ul style="list-style-type: none"> Les deux protons du groupe (2) $-CH_2-$ résonnent entre 2,0 et 4,0 ppm. Il ne peut s'agir que du doublet à 2,7 ppm car ce signal intègre pour deux protons et non un seul. Ils ont un proton voisin.
Triplet à 3,8 ppm	1	<p>Le triplet à 3,8 ppm et qui intègre pour un seul proton est associé au groupe (3) CH qui ne contient qu'un seul proton. Il deux protons voisins portés par le groupe $-CH_2$. Ainsi, le signal associé au groupe de protons équivalents (3) est un triplet.</p>

Partie 2. Synthèse d'un dérivé de la phénylalanine

1.	Protocole 1	Protocole 2	Protocole 3
Avantage(s)	Rendement élevé (96%)	Rendement élevé (97%)	- Acide sulfurique moins toxique que les autres solvants - synthèse courte (4 h)
Inconvénient(s)	- Solvant toxique - Synthèse longue (12 h)	- Solvant toxique - Synthèse longue (24 h)	Rendement peu élevé (67%)
Coût de la synthèse	$16,90 \times (10/25) + 23,30 \times (15/100) + 10,90 \times (60/1000) = 10,9 \text{ €}$	$16,90 \times (10/25) + 22,90 \times (6/100) + 10,90 \times (100/1000) = 9,2 \text{ €}$	$16,90 \times (15/25) + 8,80 \times (5/1000) + 10,90 \times ((27+125)/1000) = 11,8 \text{ €}$

- évaluer le risque
- prendre en compte le coût des produits chimiques utilisés
- comparer les rendements
- comparer les durées

Exercice II : Autour des nanotubes de carbone

Résolution de problème

1. Questions préalables

- En exploitant les documents 1, 2 et 3 expliquer la nécessité du traitement oxydant des nanotubes bruts. Quel est toutefois l'impact de ce traitement sur les propriétés des nanotubes ?

Objets les plus résistants connus à ce jour, les nanotubes de carbone présentent également une excellente conduction thermique et électrique les destinant à de nombreuses applications. Leur fabrication nécessite la décomposition, à haute température, de gaz carbonés (alcane ou alcène) en présence de catalyseurs métalliques. On obtient un produit brut comportant des agrégats de carbone et des particules métalliques. Pour se débarrasser des agrégats et des particules métalliques, il faut traiter le produit brut. Cependant, le traitement a un impact négatif sur les propriétés des nanotubes car il favorise l'apparition de vides atomiques et de groupes caractéristiques

indésirables tels que les groupes carboxyle, hydroxyle et carbonyle dont on peut identifier les liaisons dans le spectre IR du produit traité (spectre b) :

groupe	Nombre d'onde
C=O	1728 cm^{-1}
C=O (conjuguée)	1586 cm^{-1}
C-O-H	1384 cm^{-1}
C-O-C	1215 cm^{-1}

De tels défauts peuvent affecter la résistance mécanique des nanotubes, ainsi que les propriétés électriques et thermiques. En général, la zone présentant un défaut est moins bonne conductrice.

2. Expliquer la présence d'ions métalliques dans le filtrat obtenu suite au traitement oxydant. (2 pts)

Les particules métalliques sont oxydées au cours du traitement par une solution oxydante d'acide nitrique. Alors elles se transforment en ions métalliques solubles en phase aqueuse et que l'on retrouve dans le filtrat.

2. Quelle démarche pour quantifier des défauts oxygénés (analyse des documents 4 et 5) ?

En exploitant les documents ci-dessus, rédiger une réponse structurée et argumentée à la question suivante :

Après avoir expliqué pourquoi un titrage direct des groupes carboxyle n'est pas possible, présenter le principe du protocole permettant de mesurer **uniquement** la quantité de matière des groupes carboxyle. (9 pts)

Pour réaliser un titrage direct des groupes carboxyle, il faudrait qu'il existe une réaction rapide et totale (pouvant servir de support à un titrage) entre le groupe carboxyle attaché aux nanotubes, noté SWNT-COOH et une base telle que HO^- ou HCO_3^- . Or, d'après le tableau des réactions du document 5, une telle réaction n'existe pas et un titrage direct des groupes carboxyle est impossible.

Il faut alors mettre en jeu un titrage indirect des ions carboxyle tel que les ions hydroxyle attachés aux nanotubes, notés SWNT-OH, ne puissent participer à aucune étape de ce titrage. Pour cela, en s'aidant des documents 4 et 5, on peut réaliser un titrage indirect (par déplacement), se basant sur les étapes suivantes :

1ere étape :

- Réaliser la réaction chimique lente qui a lieu entre les groupes carboxyle des nanotubes de carbones et les ions HCO_3^- de concentration et de volume connus de manière à ce que ce réactif soit en excès. D'après le document 5, SWNT-OH ne réagit pas avec les ions HCO_3^- . On utilise pour cela un échantillon de masse connue de nanotubes de carbone monofeuillés synthétisés par la méthode décrite dans le document 1 et traité par la méthode décrite dans le document 2 et une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$) ; L'équation de la transformation qui a lieu :

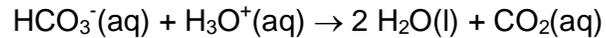


2eme étape

Utiliser les ions H_3O^+ pour titrer l'excès d'ions HCO_3^- . En effet, la réaction entre les ions H_3O^+ et les ions HCO_3^- est rapide et totale. Les ions H_3O^+ ne réagissent pas avec SWNT-OH , et la réaction entre les ions H_3O^+ et SWNT-COO^- qui est l'un des produits de la réaction de la 1ere étape est lente et n'intervient donc pas dans le titrage.

On réalise donc le titrage des ions HCO_3^- restant dans le milieu à la fin de la 1ere étape à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) contenue dans une burette en présence d'un indicateur coloré. On note le volume équivalent V_E .

L'équation de la réaction support du titrage :



3eme étape

Connaissant la quantité de matière initiale d'ions HCO_3^- , connaissant la quantité de matière d'ions HCO_3^- ayant réagi avec les ions H_3O^+ (2eme étape), on peut déduire quantité de matière d'ions HCO_3^- qui a réagi dans la 1ere étape et donc la quantité de matière de SWNT-COOH .