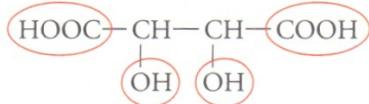


TS3 - Physique-Chimie
Devoir en classe n°7 - Durée : 2h
Proposition de correction

EXERCICE I : LA STÉRÉOISOMÉRIE DE PASTEUR À NOS JOURS

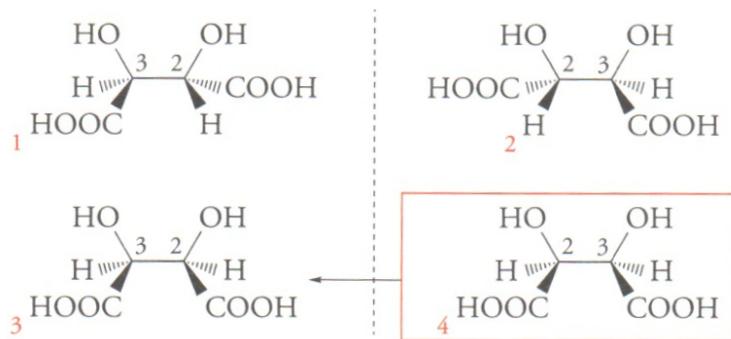
1. LES ÉNANTIOMÈRES

- 1.1.** Dans la molécule d'acide tartrique, on compte deux groupes carboxyle ($-\text{COOH}$) ainsi que deux groupes hydroxyle ($-\text{OH}$). Cette molécule présente donc deux fonctions acide carboxylique et deux fonctions alcool.



- 1.2.** Les carbones 2 et 3 (notés $-\text{CH}-$) de la molécule d'acide tartrique sont tous deux des carbones asymétriques puisqu'ils portent chacun quatre groupements différents. Il y aura donc nécessairement plusieurs isomères possibles pour cette molécule.

- 1.3.** Les stéréoisomères sont représentés ci-dessous : les composés 1 et 2 sont images l'un de l'autre dans un miroir et ne sont pas superposables donc il s'agit d'un couple d'énanthiomères ; les composés 3 et 4 sont images l'un de l'autre dans un miroir mais sont superposables : il s'agit donc des mêmes molécules (présence d'un plan de symétrie dans la molécule).



- 1.4.** Deux énanthiomères sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir et qui ne sont pas superposables : les composés 1 et 2 sont donc les deux énanthiomères séparés par Pasteur. Ce sont deux molécules chirales car non superposables à leur image dans un miroir.
- 1.5.** Leur comportement vis-à-vis des systèmes biologiques (ici, la possibilité d'être dégradé par une souche de *Penicillium*) et leur effet sur le plan de polarisation de la lumière (dextrogyre ou lévogyre) sont les deux points qui distinguent ces deux énanthiomères.
- 1.6.** Le troisième stéréoisomère est achiral car superposable à son image dans un miroir (cela est dû au plan de symétrie interne à la molécule d'acide tartrique). Par conséquent, il n'a pas d'action sur le plan de polarisation de la lumière qui est une caractéristique des espèces chirales.

2. ACTIVITÉ BIOLOGIQUE DES ÉNANTIOMÈRES

- 2.1.** Un médicament racémique est un médicament contenant un couple d'énanthiomères présents chacun à raison de 50%. Dans le cas où l'activité biologique n'est présente que chez un seul des deux énanthiomères, le second ne sert à rien d'un point de vue biologique et peut donc être considéré comme une impureté. Cela explique pourquoi on parle de médicament racémique avec 50% d'impuretés.
- 2.2.** L'intérêt de la synthèse asymétrique est justement de préparer le seul énanthiomère ayant une activité thérapeutique, à l'état pur, de sorte à éviter la présence de l'autre énanthiomère constituant soit des impuretés, soit une molécule présentant des effets indésirables.
- 2.3.** Il n'y a aucun intérêt à séparer les deux énanthiomères de la cocaïne car ils présentent la même activité.
- 2.4.** D'après le document fourni, le composé le plus actif est celui dont l'affinité au récepteur est la plus forte. En outre, la théorie d'Esson et Stedman prévoit qu'il y ait trois points de contact entre la molécule chirale et son récepteur. Or dans le cas de l'adrénaline (R)(-), on constate qu'il y a bien trois points d'ancrage de la molécule chirale sur son récepteur au niveau du noyau benzénique, de l'atome d'azote chargé positivement et des deux groupes hydroxyle capables d'établir une liaison hydrogène. En revanche, dans l'adrénaline (R)(+), on ne constate que deux sites d'interaction possibles au niveau du noyau benzénique et de l'atome d'azote chargé positivement. Ainsi, l'isomère (R)(-) présente bien trois points de contact avec son récepteur et possède donc une plus grande efficacité que l'isomère (R)(+) qui, lui, n'en présente que deux.
- 2.5.** Comme exemple de fixation, on peut citer soit la liaison hydrogène entre l'adrénaline et son récepteur, soit les interactions coulombiennes attractives entre l'atome d'azote chargé positivement et l'atome d'oxygène chargé négativement.

EXERCICE II : ACIDE FORT, ACIDE FAIBLE ?

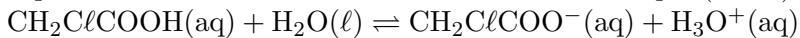
1. ÉTUDE D'UN ACIDE FORT

- 1.1.** Pour une solution d'acide fort de concentration c , on sait que $pH = -\log c$. Pour une solution diluée 10 fois de cet acide fort, la concentration devient égale à $c' = \frac{c}{10}$ et donc le pH' peut se calculer par $pH' = -\log c' = -\log\left(\frac{c}{10}\right) = -\log c + \log 10 = pH + 1$. Pour une solution d'acide fort diluée au $\frac{1}{10}$, le pH doit donc augmenter d'une unité. D'après le tableau de l'énoncé, c'est le cas pour la solution S_2 dont le pH passe de 1,5 à 2,5 lors de la préparation de S_4 . L'acide HA_2 de la solution S_2 est donc un acide fort.
- 1.2.** Concentration de HA_2 dans S_2 : $c(HA_2) = [H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-1,5} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 1.3.** Pour préparer une solution par dilution avec un facteur de dilution de 10, il faut choisir de la verrerie jaugée et notamment une pipette jaugée de contenance 10 fois moindre par rapport à la fiole jaugée. On choisir donc la pipette jaugée de 5,0 mL et la fiole jaugée de 50,0 mL.

Prélever 5,0 mL de solution S_1 à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL et les introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL. Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers, boucher et agiter la fiole. Compléter la fiole à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter une dernière fois pour homogénéiser.

2. ÉTUDE D'UN ACIDE FAIBLE

2.1. Équation de la réaction de l'acide monochloroacétique (faible) avec l'eau :



2.2. Expression de la constante d'équilibre de cette réaction, appelée constante d'acidité du couple $\text{CH}_2\text{ClCOOH(aq)}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-(aq)$:

$$K_A = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_{\text{éq}}}$$

Plus K_A est grande, plus l'acide est fort et plus l'acide est dissocié (ou ionisé).

2.3. Par définition $\alpha = \frac{n_{\text{ionisées}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH})}{n_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})} = \frac{n(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)}{n_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})}$
d'après l'équation de la réaction. Ainsi, on a $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V}{c \times V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$.

$$\text{Avant dilution : } \alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c_1} = \frac{10^{-pH_1}}{c_1} = \frac{10^{-2,3}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 0,20 = 20\%$$

$$\text{Après dilution : } \alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_3}{c_3} = \frac{10^{-pH_3}}{c_1/10} = \frac{10^{-2,9}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,50 = 50\%$$

Conclusion : plus un acide faible est dilué, plus cet acide est ionisé (ou dissocié).

3. DÉTERMINATION DU POURCENTAGE D'ESPÈCES DANS UNE SOLUTION

3.1. D'après le diagramme de prédominance d'un couple acide/base, on sait que plus le pH diminue, plus la forme acide du couple prédomine et, inversement, plus le pH augmente, plus la forme basique du couple prédomine. Ainsi, pour les pH les plus faibles, c'est la forme acide qui est majoritaire donc la courbe 2 correspond à l'acide CH_2ClCOOH alors que la courbe 1 correspond à sa base conjuguée $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$

3.2. D'après la relation $pH = pK_A + \log \left(\frac{\text{CH}_2\text{ClCOO}^-}{\text{CH}_2\text{ClCOOH}} \right)$, $pH = pK_A$ lorsque les deux espèces, acide et base, sont présentes en même concentration (donc en même quantité dans un volume donné). Ainsi, pour $pH = pK_A$, on a 50% de chaque espèce. Une lecture graphique de l'abscisse du point d'intersection (d'ordonnée 50%) des deux courbes donnent donc $pK_A = 2,9$.

3.3. Pour $pH = 3,5$, on détermine graphiquement que le pourcentage de CH_2ClCOOH est de 20% et celui de $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ de 80%.

4. COMPARAISON DU pH DE DEUX SOLUTIONS DILUÉES

4.1. Calcul de la concentration de la solution diluée : $c_i \cdot V_i = c_f \cdot V_f$ d'où $c_f = \frac{c_i \cdot V_i}{V_f}$ ce qui donne, pour la solution diluée : $c_f = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 0,50 \cdot 10^{-3}}{2,0} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.2. Pour un monoacide fort à cette même concentration, on aurait : $pH = -\log c = -\log (6,3 \cdot 10^{-6})$ soit $pH = 5,2$. À ces concentrations très faibles, l'acide faible se comporte donc comme un monoacide fort puisque l'on trouve la même valeur de pH dans les deux cas.

5. COMPARAISON DE COEFFICIENTS D'IONISATION

5.1. On sait que plus le pK_A d'un couple est faible, plus l'acide du couple est fort. Ainsi, les valeurs des pK_A étant fournis sur le **document 2**, on a, par ordre de force croissante :



5.2. Résultats obtenus lors de la dilution de l'acide monochloroacétique :

$\alpha(S_1) = 0,20$, $\alpha(S_3) = 0,50$ et $\alpha(S_3 \text{ diluée}) = 1,0$ puisque dans cette dernière solution, cet acide faible se comporte comme un acide fort. Ainsi, d'après ces résultats, plus la dilution augmente, plus le coefficient α augmente. Cela est bien en accord avec les courbes du **document 2** qui montrent que α augmente quand $-\log c$ augmente, donc lorsque $\log c$ diminue, autrement dit, lorsque c diminue.

En outre, on voit bien pour cet acide que α tend vers 1 lorsque c tend vers 0, ce qui est conforme aux résultats de la question **4.2**.

5.3. « Tout monoacide faible fortement dilué se comporte comme un monoacide fort » : cette affirmation n'est vraie que si le pK_A du couple n'est pas trop élevé (typiquement pour $pK_A < 6$). En effet, on voit que les acides hypochloreux et cyanhdrique, par exemple, de pK_A élevés, présentent un coefficient d'ionisation qui ne tend jamais vers 1. Ces acides faibles ne se comportent donc pas comme un acide fort, même à très forte dilution.