

ÉCOLE POLYTECHNIQUE – ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES  
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2017

FILIÈRE PC

COMPOSITION DE CHIMIE A – (XEULC)

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

Les deux problèmes proposés sont totalement indépendants.

\*\*\*

Premier problème

Le glucose en synthèse et chimie des polymères

Les sucres sont des molécules organiques constituées d'une chaîne carbonée porteuse de groupements hydroxyles et de groupements aldéhyde, cétone, carboxyle ou amide. Ce sont les biomolécules les plus abondantes sur Terre et elles possèdent un rôle capital. Elles constituent ainsi la principale source d'énergie dans l'alimentation, participent au bon fonctionnement du corps humain et structurent la paroi cellulaire des végétaux et des bactéries ainsi que celle des tissus conjonctifs et cellulaires des animaux. Parmi les sucres, dans la famille des oses de formule brute  $C_nH_{2n}O_n$ , le glucose occupe une place particulière car il s'agit de la molécule dont les cellules du corps humain ont besoin en permanence. Le glucose s'avère de plus extrêmement intéressant en synthèse organique car il est peu coûteux, non toxique, et énantiomériquement pur. Il peut donc constituer un synthon de choix pour l'obtention de molécules naturelles ou être la brique de base de composés naturels telle la cellulose par exemple. La synthèse organique fait aujourd'hui largement appel à la chimie des sucres avec des applications dans divers domaines : synthèse asymétrique, chimie pharmaceutique, biologie, chimie supramoléculaire, polymères...

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées dans les réponses aux questions de cette partie portant un astérisque (\*) après le numéro devront obligatoirement être des représentations topologiques et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. Une représentation simplifiée des molécules peut être utilisée dans l'écriture des mécanismes réactionnels mais doit être clairement explicitée.

Données :

- $pK_A$  :  $H_2/H^-$  (35),  $RC(O)NH_2/RC(O)NH^-$  (17),  $ROH/RO^-$  (16-18),  $R_2NH/R_2N^-$  (25),  $H_3PO_4/H_2PO_4^-$  (2,2) et  $RNH_3^+/RNH_2$  (9,0).
- *N,N*-diméthylformamide : DMF.

Des tables IR et RMN du proton sont données en annexe 1 (page 9).

## 1. Étude du glucose

Le glucose en solution aqueuse est présent sous plusieurs formes en équilibre : la forme en chaîne ouverte et deux formes cycliques à 6 chaînons appelées pyranoses (formes  $\alpha$  et  $\beta$ , représentées sur la Figure 1). Ces formes cycliques sont majoritaires ( $\approx 99\%$ ) en comparaison de la forme ouverte (0,002 %).

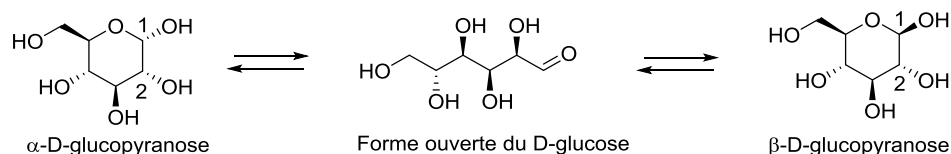


Figure 1 : Équilibres entre les différentes formes du D-glucose.

1.1 Les oses sont aussi appelés hydrates de carbone. Proposer une explication.

1.2 Écrire les deux représentations chaises conformères l'une de l'autre de l' $\alpha$ - puis du  $\beta$ -D-glucopyranose. Indiquer en le justifiant la conformation la plus stable dans chaque cas. Discuter la stabilité relative des formes  $\alpha$  et  $\beta$ -D-glucopyranose.

La dissolution d'une masse de 1 g de cristaux d' $\alpha$ -D-glucopyranose ou de  $\beta$ -D-glucopyranose dans un même volume d'eau donne initialement des solutions de pouvoir rotatoire respectivement égal à  $112^\circ$  et  $18,7^\circ$ . Après une durée de 3 h, on obtient dans les deux cas une solution notée  $S_1$  dont le pouvoir rotatoire  $\alpha$  est égal à  $52,7^\circ$ . Les valeurs de pouvoir rotatoire sont données à  $25^\circ\text{C}$ , pour la raie D du sodium et pour une cuve de 10 cm de longueur. Si le milieu est acide, l'équilibre est atteint au bout de quelques minutes. La présence de la forme ouverte du glucose en solution est négligée dans la suite (questions 1.3 à 1.7).

1.3 Rappeler la loi de Biot. Donner l'unité et la signification des différents termes de cette loi.

1.4 Décrire en quelques lignes et grâce à un schéma le dispositif expérimental qui permet de déterminer l'activité optique d'une solution.

1.5 (\*) Proposer un mécanisme pour la réaction ayant lieu en milieu acide permettant d'expliquer les résultats expérimentaux pour l' $\alpha$ -D-glucopyranose.

1.6 Nommer la réaction précédente et justifier son caractère réversible.

1.7 Estimer la proportion de chacune des formes  $\alpha$  et  $\beta$  dans la solution  $S_1$ . Discuter ce résultat au regard de la réponse à la question 1.2.

## 2. Utilisation du glucose comme précurseur en synthèse organique

### 2.1 Préparation d'une copule chirale

Le 3,4,6-tri-*O*-acétyl-D-glucal ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$ ) peut être obtenu à partir du D-glucose puis conduire par une suite de réactions décrites sur le Schéma 1 au composé noté **A** qui peut servir de réactif chiral en synthèse stéréosélective : on parle de copule chirale.

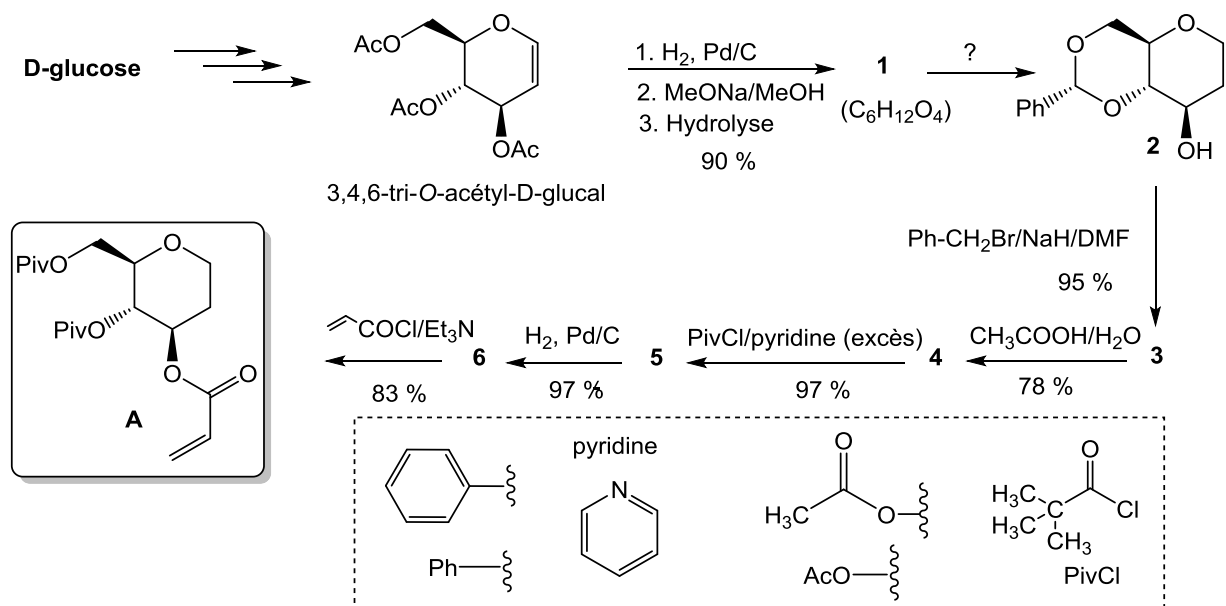


Schéma 1 : Synthèse du composé A à partir du D-glucose.

- 2.1.1 Écrire la structure du composé **1** en représentation de Cram. Donner le nom des deux premières réactions mises en jeu pour obtenir le composé **1**.
- 2.1.2 (\*) Proposer des conditions opératoires et un réactif pour le passage du composé **1** au composé **2** en précisant le nom de la réaction mise en jeu et le mécanisme de cette dernière. On ne tient pas compte ici de la stéréochimie de la réaction.
- 2.1.3 Indiquer le descripteur stéréochimique acétalique du composé **2**.
- 2.1.4 Donner la structure des composés **3** à **6** en représentation de Cram.
- 2.1.5 Donner le rôle et la nature des réactions mises en jeu dans chacune des étapes permettant de passer du composé **2** à **A**.
- 2.1.6 (\*) Proposer un mécanisme de formation du composé **3** à partir du composé **2**.
- 2.1.7 (\*) Proposer un mécanisme de formation du composé **5** à partir du composé **4**. Préciser le(s) rôle(s) de la pyridine.

Le composé **A** peut notamment s'avérer particulièrement intéressant en synthèse stéréosélective dans le cas d'une réaction de Diels-Alder. Nous proposons ici d'étudier la réaction entre **A** et deux diènes : le penta-1,3-diène et le 1-méthoxybuta-1,3-diène. Dans les deux cas, on obtient majoritairement un composé que l'on notera **B** (Figure 2) pour le penta-1,3-diène et **C** pour le 1-méthoxybuta-1,3-diène. Les réponses aux questions suivantes (2.1.8 à 2.1.11) s'effectuent à l'aide de l'annexe 2 (page 10).

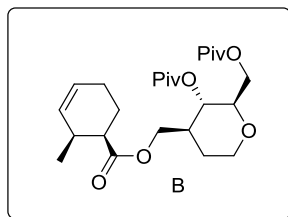
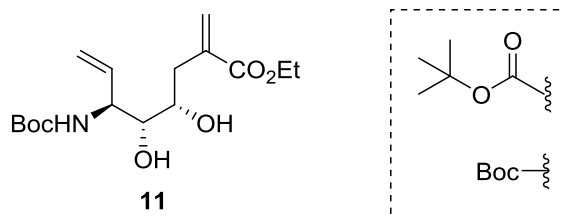


Figure 2 : Produit issu de la réaction entre le composé A et le penta-1,3-diène.

- 2.1.8 Proposer une explication aux différences d'énergie observées entre les orbitales frontières de l'acrylate de méthyle (prop-2-énoate de méthyle) et celles de l'éthène. Faire de même pour celles du penta-1,3-diène et du 1-méthoxybuta-1,3-diène en comparaison de celles du butadiène.
- 2.1.9 Montrer, en s'appuyant sur les caractéristiques régiochimiques et stéréochimiques de la réaction de Diels-Alder, que la réaction entre A et le penta-1,3-diène conduit à deux composés B et B' issus d'une même approche. Proposer une structure en représentation de Cram du composé B' minoritairement obtenu en précisant sa relation stéréochimique avec B. Les orbitales frontières du composé A sont assimilées à celles de l'acrylate de méthyle (cf. annexe 2, page 10).
- 2.1.10 Expliquer en représentant la conformation la plus stable de la molécule A et en invoquant des considérations stériques que l'on obtient majoritairement le composé B plutôt que B'.
- 2.1.11 Déduire des questions précédentes une structure pour le composé C. Indiquer si la formation de ce composé est plus ou moins favorable que celle du composé B. Justifier la réponse en invoquant une règle connue.

## 2.2 Préparation d'un intermédiaire de synthèse

On étudie la préparation, à partir du D-glucose, d'une molécule précurseur d'un médicament. Ce précurseur est représenté ci-dessous (molécule 11).



Plusieurs étapes préliminaires permettent d'obtenir à partir du D-glucose le composé 7 représenté sur le Schéma 2. La fonction triflate (OTf) possède une réactivité du même ordre que celle de la fonction mésylate (OMs). La suite de réactions proposée sur le Schéma 2 permet de passer du composé 7 au composé 11. Le passage du composé 8 au composé 9 entraîne un dégagement de méthanal (CH<sub>2</sub>O, 1 équivalent). De plus, le spectre IR du composé 9 présente deux bandes supplémentaires par rapport à celui du composé 8 : une intense à 1700 cm<sup>-1</sup> et une d'intensité moyenne à 2800 cm<sup>-1</sup>. Le passage du composé 10 au composé 11 met en jeu plusieurs réactions non étudiées par la suite.

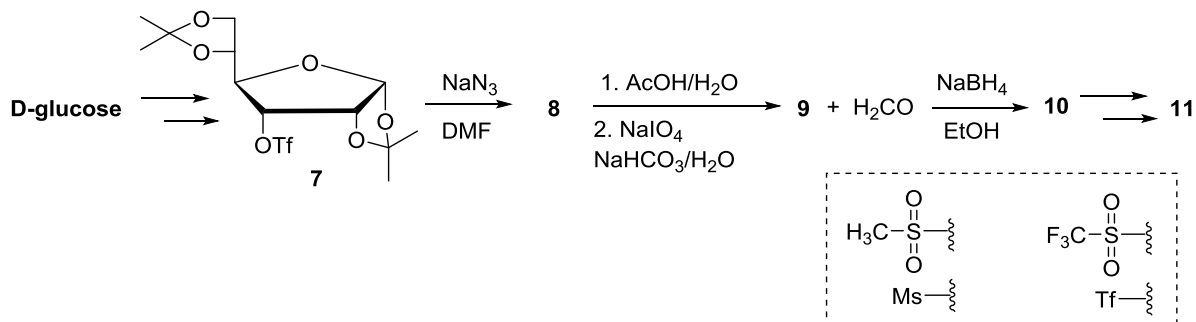


Schéma 2 : Suite réactionnelle pour la synthèse du composé 11 à partir du D-glucose.

- 2.2.1 Donner la nature et le rôle de chacune des fonctions présentes dans le composé 7.
- 2.2.2 Proposer une structure de Lewis linéaire de l'ion azote  $N_3^-$ . Montrer que celui-ci peut jouer le rôle de nucléophile. En déduire la structure du composé 8 en représentation de Cram en précisant sa stéréochimie.
- 2.2.3 Donner la structure des composés 9 et 10 en représentation de Cram en précisant leur stéréochimie sachant que le composé 9 est bicyclique.

Le composé 11 est caractérisé par sa RMN du proton ( $CDCl_3$ , 400 MHz). Les signaux obtenus sont donnés dans le Tableau 1 ci-dessous. Les protons des groupements hydroxyles et amine ne sont pas observés.

Proton	Déplacement en ppm	Multiplicité	Couplage en Hz	Intégration
3H	1,25	Triplet	7,1	3
9H	1,39	Singulet	-	9
H <sub>1</sub>	2,45	Doublet de doublet	14,5 et 7,6	1
H <sub>1</sub> '	2,74	Doublet de doublet	14,5 et 3,0	1
H <sub>2</sub>	3,35	Doublet de doublet	8,8 et 2,0	1
H <sub>3</sub>	3,52	Multiplet	-	1
2H	4,17	Quadruplet	7,1	2
H <sub>4</sub>	4,47	Multiplet	-	1
H <sub>5</sub>	5,16	Doublet de doublet	10,5 et 1,3	1
H <sub>5</sub> '	5,22	Doublet de doublet	17,4 et 1,3	1
H <sub>6</sub>	5,74	Doublet	1,5	1
H <sub>7</sub>	5,85	Doublet de doublet de doublet	17,4 et 10,5 et 5,2	1
H <sub>6</sub> '	6,23	Doublet	1,5	1

Tableau 1 : RMN du proton du composé 11.

- 2.2.4 Identifier les signaux correspondant aux protons des groupements ester éthylique et Boc. Justifier votre réponse.

On souhaite par la suite identifier certains des signaux des protons H<sub>a</sub> à H<sub>g</sub>' du composé 11 représenté sur la Figure 3 et les relier aux protons H<sub>1</sub> à H<sub>7</sub> du spectre RMN (exemple : H<sub>c</sub> = H<sub>3</sub>).

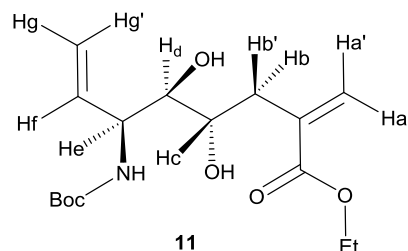


Figure 3 : Composé 11.

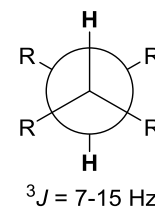
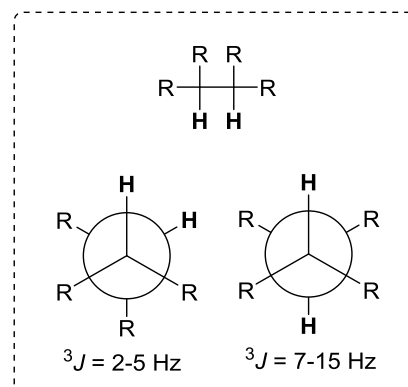
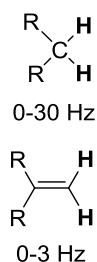
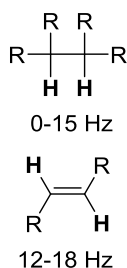
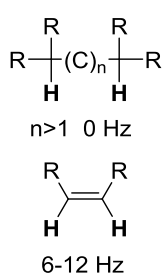


Figure 4 : Constantes de couplage en RMN du proton.

- 2.2.5 Identifier les signaux correspondant aux protons éthyléniques ( $H_a$ ,  $H_a'$ ,  $H_f$ ,  $H_g$  et  $H_g'$ ) en attribuant autant que possible les déplacements chimiques, les multiplicités et les couplages sur un schéma pour ces protons.
- 2.2.6 Les protons  $H_b$ ,  $H_b'$  et  $H_d$  correspondent respectivement à  $H_1$ ,  $H_1'$  et  $H_2$ . En s'appuyant sur des projections de Newman adéquates, et en s'aidant des Figure 3 et Figure 4, justifier la multiplicité et le couplage de ces signaux.

### 3. Un polymère naturel du glucose : la cellulose

Les **polysaccharides** sont des polymères constitués de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons O-sidiques. Parmi ceux-ci, la cellulose constituée d'une chaîne linéaire de molécules de D-glucose (entre 200 et 26 000 molécules) est la matière organique la plus abondante sur Terre (plus de 50 % de la biomasse). Sa structure est donnée sur la Figure 5. La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an. On retrouve notamment de la cellulose dans le papier et les textiles.

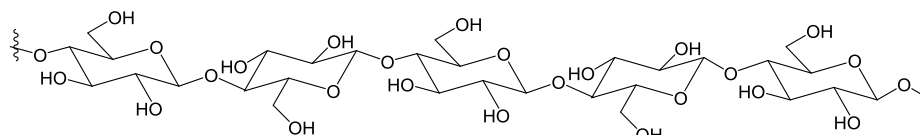
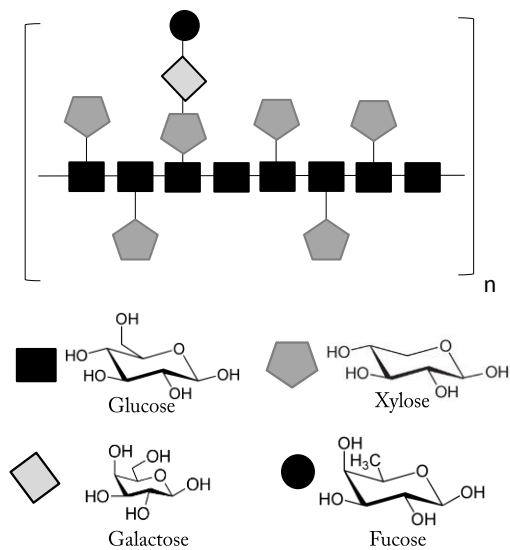


Figure 5 : Structure de la cellulose.

La cellulose est l'un des trois composants principaux du bois, avec les lignines et les hémicelluloses qui sont des polymères constitués d'unités osidiques différentes. La Figure 6 illustre certaines de ces structures. La cellulose possède une température de transition vitreuse  $T_g$  comprise entre 230 et 255 °C, les hémicelluloses entre 165 et 220 °C et les lignines entre 135 et 235 °C.

### Structure générale d'une hémicellulose (Xyloglucane)



### Structure possible d'une lignine

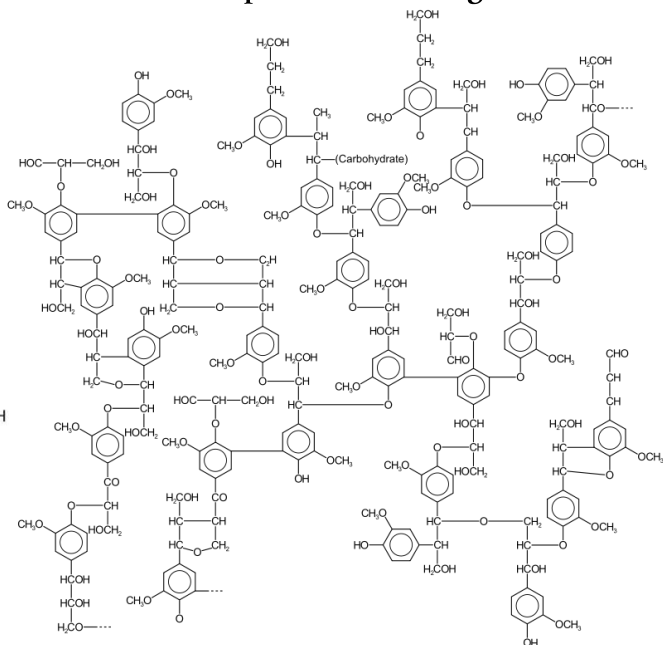


Figure 6 : Structure générale d'une hémicellulose (xyloglucane) et d'une lignine.

- 3.1 Identifier le motif de répétition de la cellulose si l'on considère celle-ci comme un homopolymère. La masse molaire du motif vaut  $324 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 3.2 Identifier le caractère linéaire, ramifié ou réticulé de la cellulose, du xyloglucane et de la lignine.
- 3.3 Expliquer la valeur élevée de la température  $T_g$  pour la cellulose. Dédurre de la question 3.2 une interprétation des températures de transition vitreuse du xyloglucane et de la lignine.

Des travaux sur l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  d'un papier contenant de la cellulose en fonction de son pourcentage d'humidité, noté  $Hu$ , ont montré qu'il existe une relation empirique entre ces deux grandeurs :

$$T_g (\text{°C}) = 234,2 \times \exp(-0,131 \times Hu)$$

- 3.4 Interpréter cette équation et expliquer pourquoi l'eau est qualifiée de « plastifiant » dans le cas de la cellulose.

Une étude des propriétés mécaniques de l'acétate de cellulose, représentée sur la Figure 7, est possible grâce à l'analyse des courbes de traction. Celles-ci, obtenues à différentes températures, sont données sur la Figure 8.

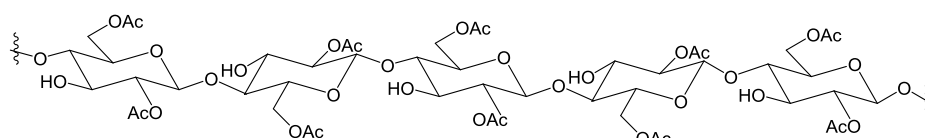


Figure 7 : Structure de l'acétate de cellulose.

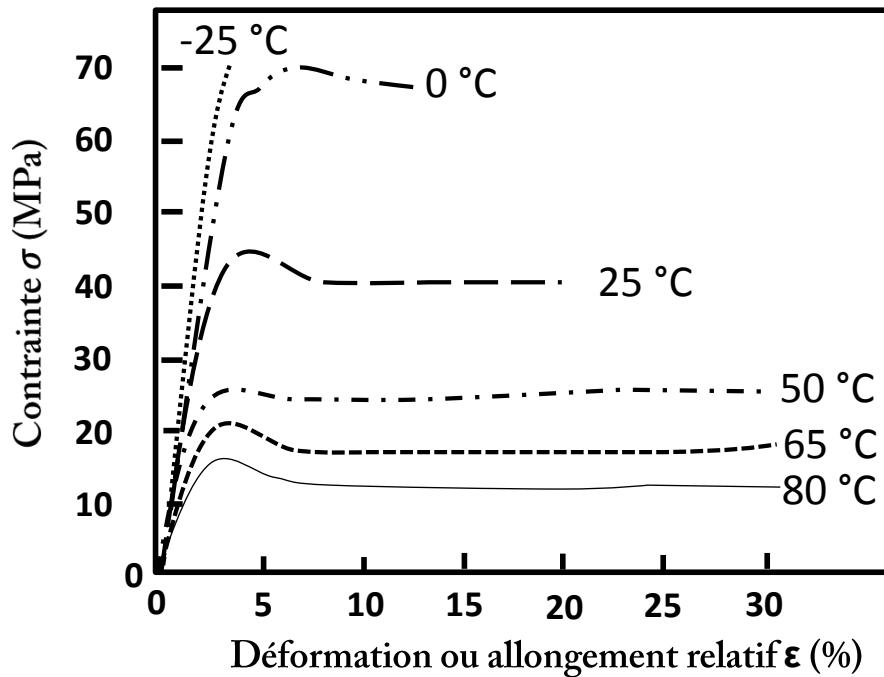
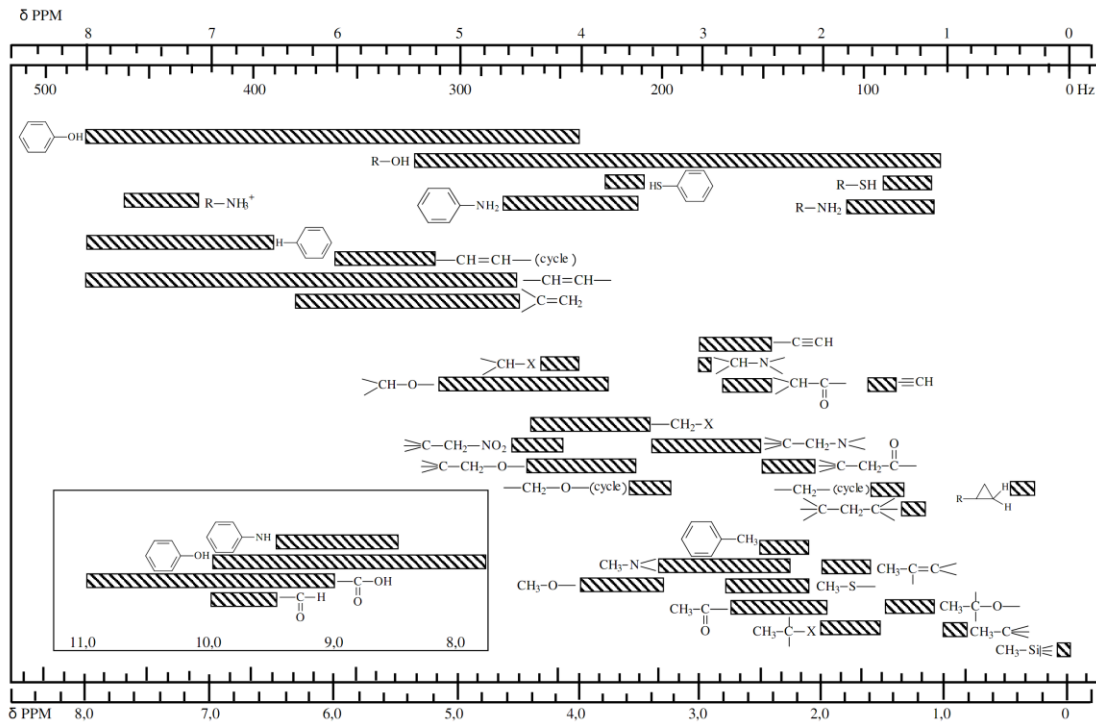
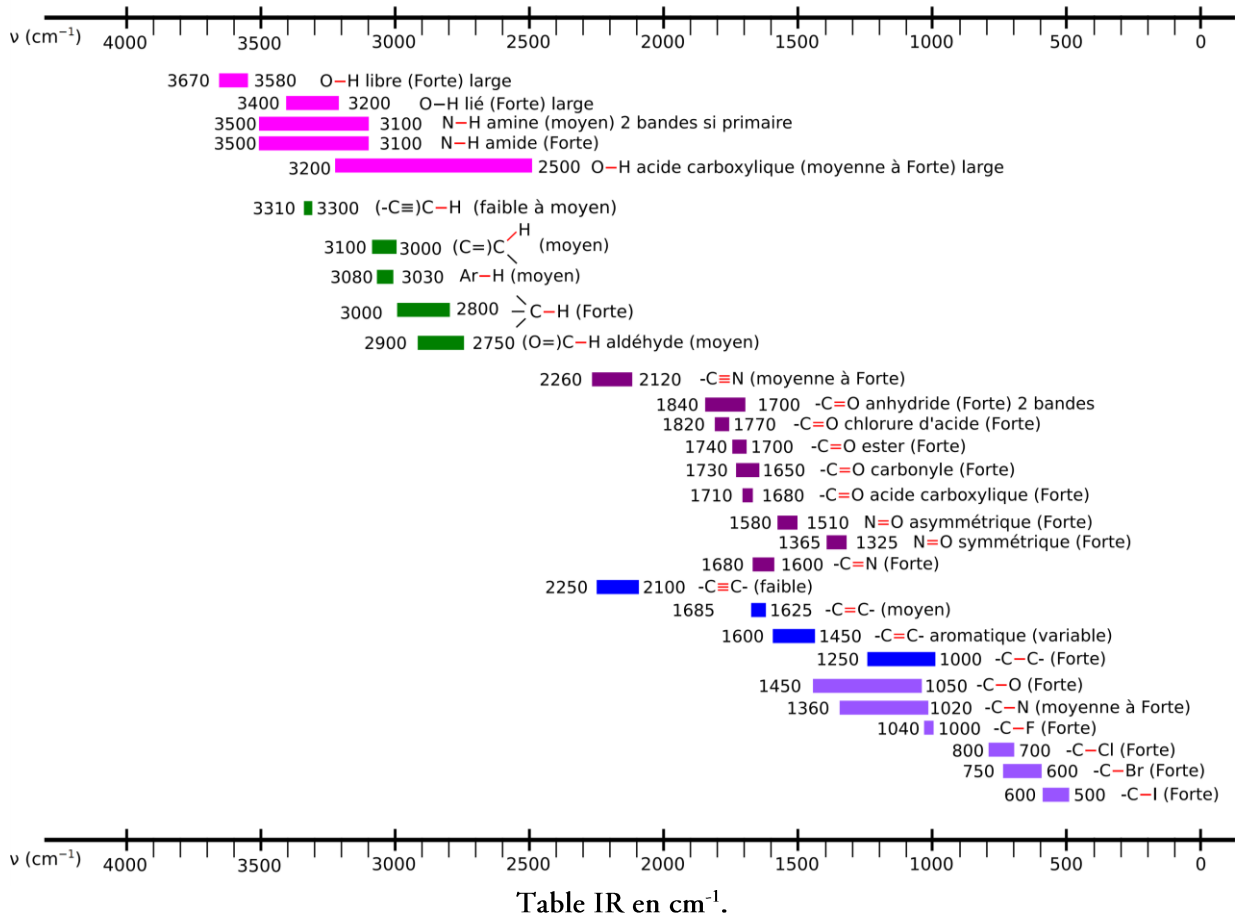


Figure 8 : Courbes de traction obtenues à différentes températures dans le cas d'un polymère d'acétate de cellulose.

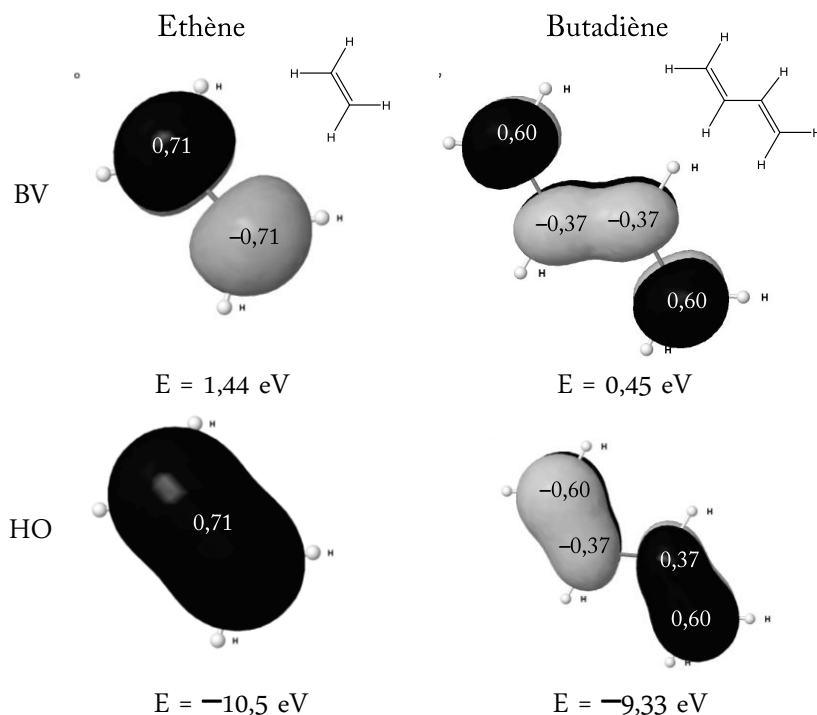
- 3.5 Interpréter la courbe de contrainte de l'acétate de cellulose à 25 °C en identifiant plusieurs régions caractéristiques.
- 3.6 Décrire l'évolution des propriétés mécaniques (dur, fragile, résistant, mou) et du module d'Young  $E$  de l'acétate de cellulose avec la température en s'appuyant sur la Figure 8. Indiquer pour chaque température à quel type de matériau appartient la cellulose.
- 3.7 La température  $T_g$  de l'acétate de cellulose est de l'ordre de 80 °C. Analyser la cohérence de cette valeur avec celle de la température  $T_g$  de la cellulose et l'étude de la Figure 8.



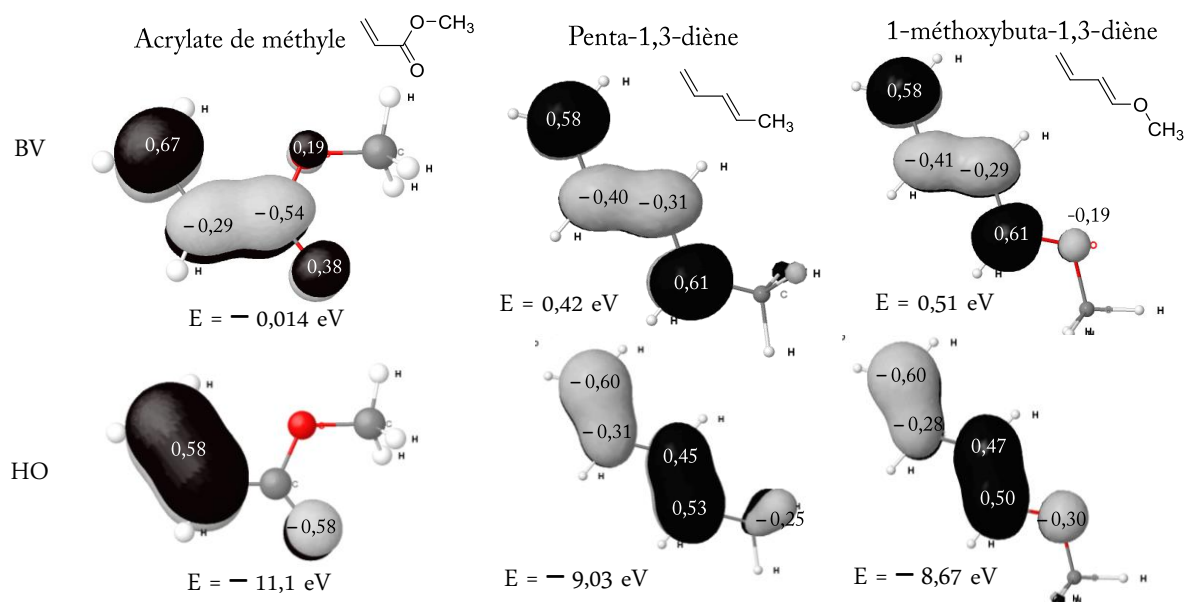
# Annexe 1



## Annexe 2



Orbitales frontières du système  $\pi$  des molécules d'éthène et de butadiène (données issues du logiciel Orbimol). Les coefficients des orbitales moléculaires proviennent d'un calcul théorique. Les OM représentées pour le butadiène sont dans leur forme s-trans (transsoïde). On considère que les valeurs des énergies et des coefficients des OM des formes s-cis (cisoïdes) sont identiques.



Orbitales frontières du système  $\pi$  des molécules d'acrylate de méthyle, de penta-1,3-diène et de 1-méthoxybuta-1,3-diène (données issues du logiciel Orbimol). Les coefficients des orbitales moléculaires proviennent d'un calcul théorique. Les OM représentées pour les diènes le sont dans leur forme s-trans (transsoïde). On considère que les valeurs des énergies et des coefficients des OM des formes s-cis (cisoïdes) sont identiques.

## Deuxième problème

### Intérêt des tensioactifs en analyse et en synthèse

Les tensioactifs aussi appelés surfactants (en anglais) sont des composés qui diminuent la tension de surface du milieu dans lequel ils sont dissous et/ou la tension interfaciale entre deux milieux. Ce sont des molécules constituées de deux parties de polarités différentes : l'une lipophile qui retient les matières grasses, appelée queue, l'autre hydrophile soluble dans l'eau, appelée tête. La représentation la plus utilisée d'une molécule de tensioactif est donnée sur la Figure 9. On classe souvent les tensioactifs selon la charge nette portée par la tête hydrophile : anionique si le nombre de charge est négatif, cationique si le nombre de charge est positif et non ionique ou zwitterionique (autant de charges positives que de charges négatives) si le nombre de charge est nul.

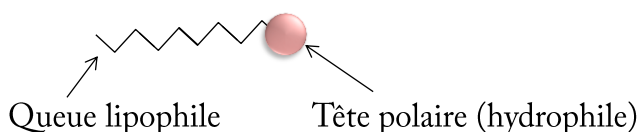


Figure 9 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

Ces molécules connaissent de nombreuses applications dans les produits de la vie courante (lessives, savons, détergents, alimentation, produits cosmétiques...) et font l'objet de nombreuses recherches. Dans certaines conditions, ces molécules peuvent catalyser des réactions chimiques ou s'organiser pour stabiliser des émulsions complexes ou encore des objets de tailles nanométriques.

Données :

- $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273$ .
- Longueur de liaison : C-H (109 pm), C-C (154 pm), S-O (148 pm) et S=O (142 pm).
- Valeurs numériques :  $\pi = 3,14$  ;  $\pi^2 = 9,86$  ;  $\pi^3 = 31,01$  ;  $\pi^4 = 97,41$  ;  $\sqrt[3]{30} = 3,10$ .
- Volume d'un cône de hauteur H : Aire de la base  $\times$  H/3.

Groupement	EHL
-COO <sup>-</sup> ,K <sup>+</sup>	21
-COO <sup>-</sup> ,Na <sup>+</sup>	9,5
-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ,Br <sup>-</sup>	9,4
-O-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,Na <sup>+</sup>	39
-OH	2,0
-O-	1,3
-CH <sub>3</sub>	0,5
-CH <sub>2</sub> -	0,5
=CH-	0,5

Table 1 : Valeurs de EHL de quelques groupements. EHL désigne l'équilibre hydrophile/lipophile.

## 4. Définitions et formation de micelles

### 4.1 Généralités

Les structures de quelques tensioactifs rencontrés dans la vie quotidienne (aliments, produits ménagers, produits cosmétiques...) ou au laboratoire (SDS, Triton X-100, CTAB et TTAB) sont données sur la Figure 10. Le Triton X-100 appartient à la famille des composés alkylphénolpolyéthoxylés.

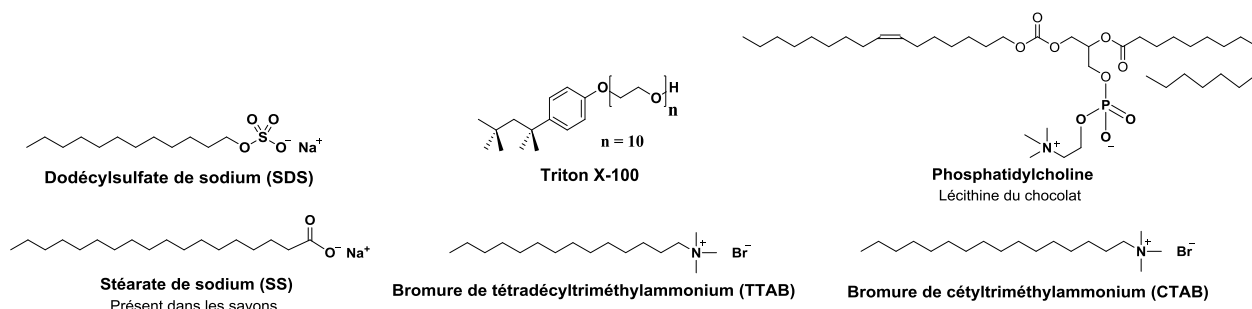


Figure 10 : Exemples de tensioactifs rencontrés dans la vie quotidienne ou au laboratoire.

4.1.1 Expliquer pourquoi les tensioactifs sont aussi qualifiés de molécules amphiphiles.

4.1.2 Indiquer à quelle classe (anionique, cationique, neutre ou zwitterionique) appartient chacun des tensioactifs de la Figure 10 et nommer les groupements fonctionnels de ces tensioactifs.

## 4.2 Étude du processus de micellisation

En solution, au-dessus d'une concentration donnée appelée concentration micellaire critique, notée [CMC], les molécules de tensioactif possèdent la faculté de se regrouper afin de réduire leurs interactions avec le solvant et ainsi de minimiser leur énergie totale. Au-dessous de la concentration critique [CMC], une partie du tensioactif forme une couche en surface du liquide et le reste est dispersé dans la solution sous forme de tensioactif dit libre. Au-dessus de la concentration critique [CMC], une partie des molécules de tensioactif dans la solution s'organisent en formant des micelles (agrégats sphéroïdaux) directes ou inverses. Suivant les conditions expérimentales (température, pression, concentration, nature du solvant...) plusieurs types d'organisation autres que les micelles peuvent être observés telles que des vésicules, des tubes ou encore des structures de bicouches lamellaires.

On propose l'étude du comportement du tensioactif SDS en milieu aqueux qui est noté NaSD dans les questions 4.2.1 à 4.2.8. On considère que pour des concentrations supérieures à la concentration critique [CMC], les molécules de tensioactif s'organisent uniquement en micelles directes dont deux représentations sont données sur la Figure 11. La forme géométrique de la molécule de tensioactif peut être décrite comme un cône de hauteur  $H$  et de base de rayon  $r$ .

Pour étudier le processus de micellisation, un modèle simplifié connu sous le nom de « closed association model » peut être utilisé. Celui-ci s'appuie sur l'hypothèse qu'il existe un état d'équilibre entre les molécules de tensioactif libres notées  $SDS_{libre}$  et celles engagées dans des micelles directes notées MC. La concentration totale en tensioactif SDS est notée  $[SDS]$ , et les anions de sulfate de dodécyle et les cations sodium sont respectivement notés  $SD^-$  et  $Na^+$ . Le nombre de molécules de  $SD^-$  constitutif de la micelle, aussi appelé nombre d'agrégation, est noté  $N$ , et la charge nette négative des micelles est notée  $m$ . Dans ce modèle, il est de plus supposé que les micelles sont monodisperses, c'est-à-dire toutes de même taille et de même nombre d'agrégation  $N$ . Il apparaît également que tous les cations sodium ne sont pas engagés dans les micelles et que certains restent libres en solution. Finalement, le degré d'ionisation micellaire, noté  $\alpha$ , est défini comme la proportion de contre-ions  $Na^+$  libres non engagés dans la micelle. Sa valeur est comprise entre 0 et 1. NaSD est considéré comme un électrolyte fort.

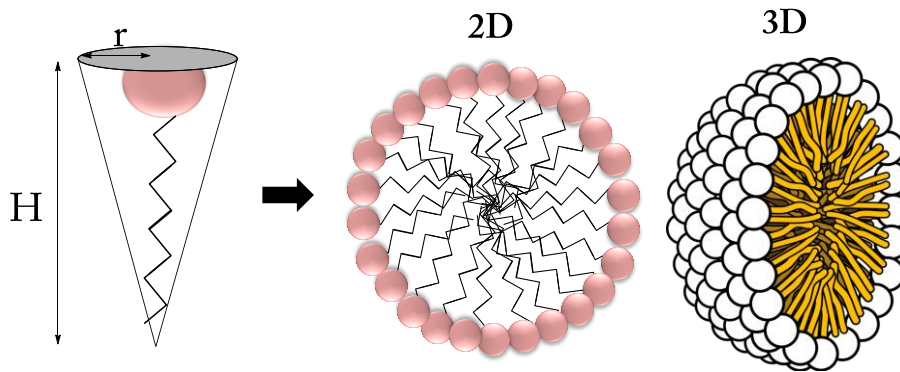


Figure 11 : Modèle géométrique d'un tensioactif et représentations 2D et 3D d'une micelle directe.

- 4.2.1 Tracer sur un même graphique l'évolution de la concentration en  $\text{SDS}_{\text{libre}}$  notée  $[\text{SDS}_{\text{libre}}]$ , et en micelles notée  $[\text{MC}]$ , en fonction de la concentration totale en tensioactif  $[\text{SDS}]$ .
- 4.2.2 Expliciter les interactions intermoléculaires mises en jeu entre une molécule de  $\text{SD}^-$  et son environnement lorsque celle-ci n'est pas engagée dans une micelle en solution aqueuse (molécule de SDS libre). Indiquer si toutes ces interactions perdurent lorsque  $\text{SD}^-$  est engagée dans une micelle directe en solution aqueuse, et si ce n'est pas le cas, par quel(s) type(s) d'interaction elle(s) est (sont) remplacée(s).
- 4.2.3 En utilisant les représentations de la Figure 11 et les données de l'énoncé, proposer un calcul permettant de retrouver que  $H$  vaut approximativement 7 fois le rayon  $r$ , assimilé au rayon de la tête polaire. En déduire que le nombre d'agrégation  $N$  possède une valeur d'environ 200 dans le cas du tensioactif SDS. Préciser les approximations réalisées et expliciter soigneusement la démarche suivie.
- 4.2.4 Dans le cadre du modèle « closed association model », il est possible d'écrire la formule d'une micelle MC sous la forme  $(\text{Na}_x(\text{SD})_y)^{z-}$ . Exprimer  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $\alpha$  en fonction de  $N$  et  $m$ .
- 4.2.5 Écrire l'équation de réaction de l'équilibre chimique de formation d'une micelle à partir de  $\text{SD}^-$  et  $\text{Na}^+$  dans le modèle décrit ci-dessus en utilisant l'écriture proposée à la question précédente. En déduire l'expression de la constante d'équilibre de micellisation  $K^\circ$  en fonction de  $N$ ,  $\alpha$  et des concentrations des espèces en solution. L'activité est assimilée à la concentration.
- 4.2.6 Exprimer l'enthalpie libre standard de micellisation rapportée à une molécule de tensioactif  $\Delta_{\text{mic}}G^\circ$  en fonction notamment de  $\alpha$  et de  $N$ . On remarque :  $\Delta_{\text{mic}}G^\circ = \Delta_r G^\circ / N$ .
- 4.2.7 Montrer que l'expression de  $\Delta_{\text{mic}}G^\circ$  peut s'approximer selon :
$$\Delta_{\text{mic}}G^\circ \approx (2 - \alpha)R \times T \times \ln[\text{CMC}]$$
Préciser les deux approximations utilisées.
- 4.2.8 Expérimentalement, il est montré que  $\Delta_{\text{mic}}G^\circ$  vaut  $-2,20 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et que  $\Delta_{\text{mic}}H^\circ$  est égale à  $-7,00 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $27^\circ\text{C}$ . Déterminer la valeur de  $\Delta_{\text{mic}}S^\circ$  et interpréter l'ensemble de ces résultats expérimentaux. Discuter avec soin du caractère enthalpique ou entropique du processus de micellisation à  $27^\circ\text{C}$ .

### 4.3 Détermination expérimentale de la concentration micellaire critique

On propose de déterminer cette concentration en utilisant la conductimétrie dans un premier temps. Les résultats obtenus à 27 °C sont donnés sur la Figure 12. La concentration totale en tensioactif SDS est toujours notée [SDS] et les conductivités ioniques molaires des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SD}^-$  et des micelles sont notées respectivement  $\lambda_{\text{Na}}^\circ$ ,  $\lambda_{\text{SD}}^\circ$  et  $\lambda_{\text{mic}}^\circ$ . La conductivité de la solution est notée  $\gamma_1$  lorsque la concentration [SDS] est inférieure à la concentration critique [CMC] et  $\gamma_2$  lorsque la concentration [SDS] est supérieure à la concentration critique [CMC].

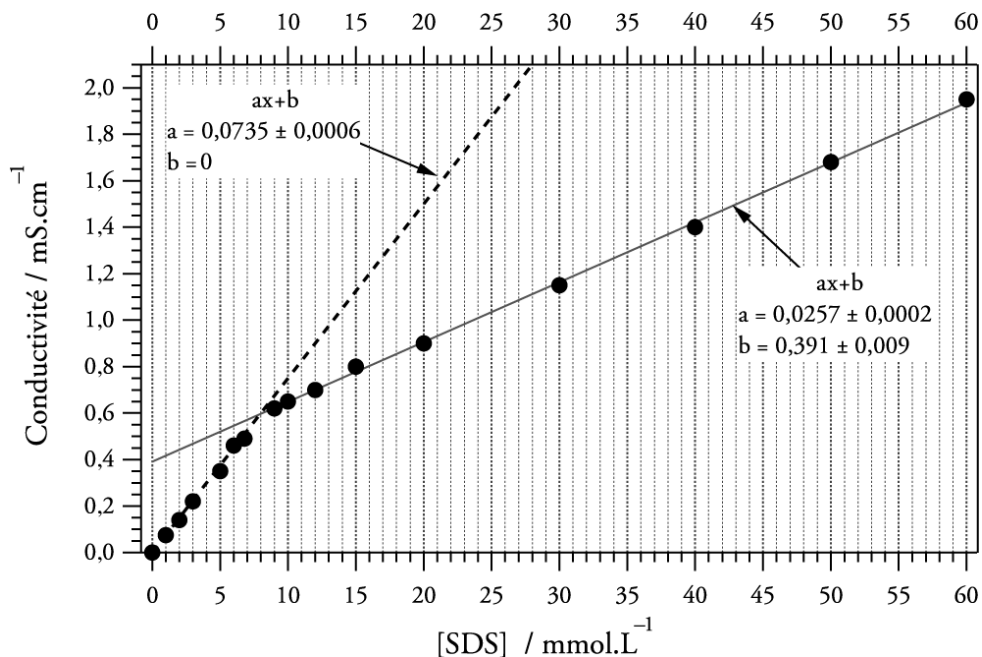


Figure 12 : Évolution de  $\gamma$  en fonction de la concentration en tensioactif [SDS].

- 4.3.1 Donner une expression de la conductivité molaire ionique d'une micelle  $\lambda_{\text{mic}}^\circ$  en fonction de  $\alpha$ ,  $N$  et  $\lambda_{\text{SD}}^\circ$  si l'on fait l'hypothèse que celle-ci est la somme des contributions des anions non neutralisés.
- 4.3.2 Dans le cas du tensioactif SDS, décrire et interpréter qualitativement (10 lignes maximum) l'évolution de la conductivité observée sur la Figure 12.
- 4.3.3 Donner une expression de la conductivité  $\gamma_1$  en fonction de la concentration [SDS].
- 4.3.4 Exprimer la conductivité  $\gamma_2$  en fonction de l'expression de la question 4.3.1,  $\alpha$  et des concentrations [SDS] et [CMC].
- 4.3.5 Déterminer alors à partir de la Figure 12 les valeurs de la concentration critique [CMC] et de  $\alpha$  pour le tensioactif SDS à 27 °C.
- 4.3.6 Identifier quelle(s) est (sont) la(es) limite(s) de cette technique et du modèle « closed association model » utilisé. En déduire quel(s) est (sont) le(s) tensioactif(s) parmi ceux décrits sur la Figure 10 pour le(s)quel(s) cette technique ne serait pas judicieuse pour déterminer la concentration critique [CMC].

Pour confirmer les résultats obtenus par conductimétrie ou permettre la détermination de la concentration critique [CMC] quelle que soit la nature du tensioactif, on utilise la spectroscopie UV. On étudie l'équilibre céto-énolique (R1) de la molécule de benzoylacétone (ou 1-phénylbuta-1,3-dione) aussi nommée BZA. Lorsque la concentration en tensioactif est inférieure à la concentration critique [CMC], les molécules BZA sont libres en solution aqueuse alors qu'au-dessus de la concentration critique [CMC], les molécules BZA sont majoritairement à l'intérieur des micelles. Les formes cétone (notée C) et énol (notée E) possèdent respectivement des maxima d'absorption à 250 nm et 312 nm. Des résultats issus d'une publication scientifique sont donnés sur la Figure 13 pour le tensioactif TTAB. Pour le tensioactif SDS, cette même publication indique que la concentration critique [CMC] vaut  $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La concentration en BZA est notée [BZA].

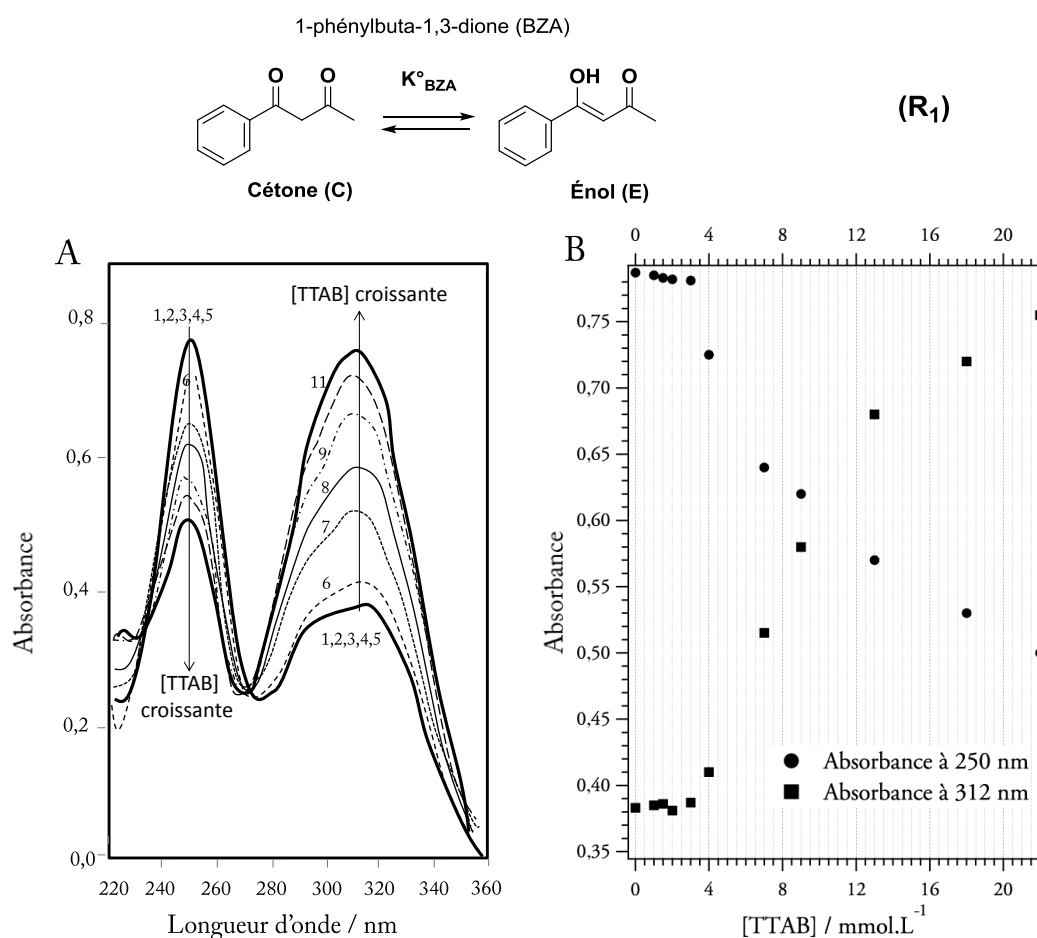


Figure 13 : Évolution des spectres d'absorption (A) et des maxima d'absorption (B) des formes énol et cétone pour 11 solutions aqueuses de concentration croissante en tensioactif TTAB en présence de benzoylacétone ([BZA] vaut  $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

- 4.3.7 Expliquer précisément comment évolue le rapport des concentrations [énol]/[cétone] lorsque la benzoylacétone passe d'un milieu aqueux à un milieu apolaire.
- 4.3.8 Décrire et interpréter de manière la plus complète possible les résultats rapportés sur la Figure 13.
- 4.3.9 Déterminer la concentration critique [CMC] dans le cas du tensioactif TTAB par cette méthode.

## 5. Applications des tensioactifs comme stabilisants d'émulsions

Les tensioactifs peuvent être utilisés pour stabiliser des émulsions de type eau-huile comme par exemple dans le cas d'une éprouvette contenant 2,5 mL d'eau surmontée de 2,5 mL d'huile. La surface de l'interface et la tension interfaciale sont respectivement de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$  et  $10^{-5} \text{ J.cm}^{-2}$ . En agitant vigoureusement l'éprouvette fermée, on provoque la formation d'une émulsion qui est une dispersion d'une phase liquide dans une autre phase liquide. Dans le cas de l'émulsion précédente, les fines gouttelettes ont un rayon d'environ  $5 \mu\text{m}$ . Si aucun tensioactif n'est ajouté avant agitation, la solution revient à son état initial avec deux phases bien distinctes : on parle de démixtion. Si l'on ajoute un tensioactif, la démixtion n'a plus lieu ou est largement ralentie. Plus la surface interfaciale eau-huile est grande, plus le processus de démixtion est favorisé. Les tensioactifs sont qualifiés parfois d'émulsifiants en raison de leur capacité à stabiliser des émulsions.

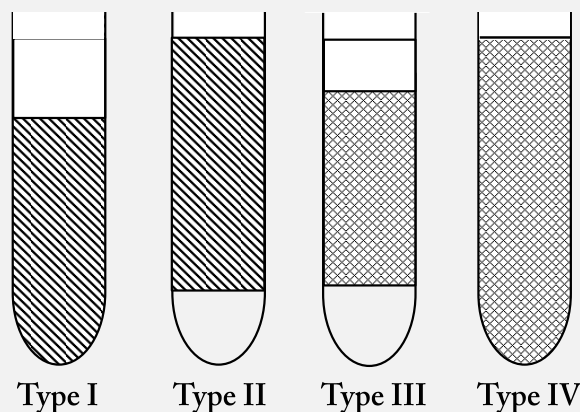
5.1 Montrer à partir d'un calcul simple que l'émulsion décrite dans le paragraphe ci-dessus (huile-eau) est bien instable et expliquer soigneusement la démarche suivie.

Pour un tensioactif donné, on introduit un paramètre caractéristique, noté EHL, qui exprime l'équilibre hydrophile-lipophile. Ce paramètre traduit l'importance relative de la partie polaire et de la partie apolaire, et il conditionne les affinités relatives de la molécule tensioactive pour l'eau et pour les milieux organiques. Plus sa valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande. Le paramètre EHL est déterminé à partir de la formule empirique de Davies et Rideal :

$$\text{EHL} = 7 + \sum \text{EHL}_{\text{groupes hydrophiles}} - \sum \text{EHL}_{\text{groupes hydrophobes}}$$

La lecture du texte suivant permet de répondre aux questions 5.2 et 5.3 :

La typologie des systèmes eau/huile/tensioactif a été proposée en 1948 par P. A. Winsor, et depuis adoptée dans l'étude des émulsions. On note généralement « o » la phase organique (pour *oil*), et « w » la phase aqueuse (pour *water*). La notation « o/w », ou « huile dans l'eau », indique que la phase continue est la phase aqueuse, dans laquelle le tensioactif forme des micelles avec la phase organique dispersée. La notation « w/o », ou « eau dans l'huile », indique que la phase continue est la phase organique, dans laquelle le tensioactif forme des micelles avec la phase aqueuse.



Le type Winsor I désigne un système biphasique, où une phase organique surnage sur une phase de type o/w où se trouve le tensioactif, très majoritairement dissous dans l'eau.

Le type Winsor II désigne un système biphasique, où une phase de type w/o, dans laquelle se trouve le tensioactif (majoritairement dissous dans la phase organique), surnage sur une phase aqueuse.



Le type Winsor III désigne un système triphasique dans lequel une phase intermédiaire riche en tensioactif se forme entre les phases aqueuse et organique. Cette phase intermédiaire est formée de zones de phase aqueuse et de phase organique intriquées, sans micelle ni phase continue prépondérante. Le type Winsor IV peut être considéré comme un Winsor III monophasique sans excès de phase aqueuse ni de phase organique. Elle est obtenue lorsque la concentration en tensioactif est relativement élevée.

- 5.2 Relier qualitativement les valeurs de EHL des tensioactifs aux émulsions Winsor I à III qu'ils stabilisent. En déduire l'organisation des molécules de tensioactif dans chacune des phases où elles se trouvent pour ces mêmes émulsions I à III.
- 5.3 Déterminer le paramètre EHL des tensioactifs SDS, CTAB et Triton X-100. En déduire lequel des trois est le plus adéquat pour stabiliser une émulsion de chaque type (Winsor I à III).

## 6. Utilisation des tensioactifs en catalyse

Le procédé Wacker est un procédé industriel largement développé qui permet de transformer des alcènes en aldéhyde ou cétone au moyen d'une catalyse par le chlorure de palladium (II). Il fut découvert en 1958 et à partir de cette date largement utilisé pour réaliser la transformation de l'éthène en éthanal selon le cycle catalytique donné sur la Figure 14.

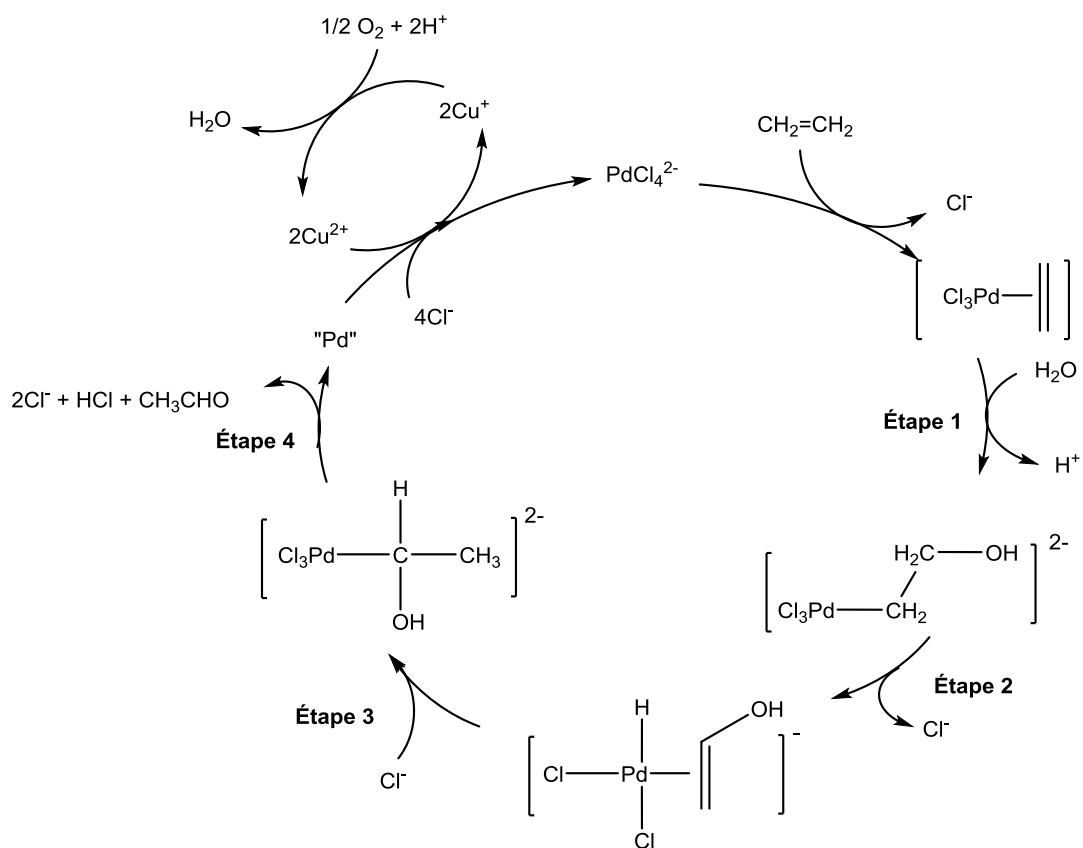
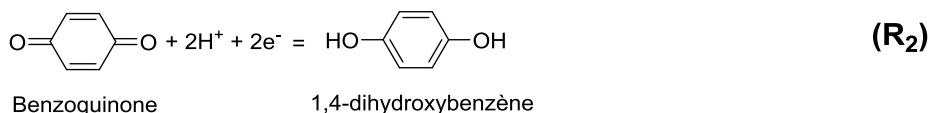


Figure 14 : Cycle catalytique du procédé Wacker dans le cas de la transformation de l'éthène en éthanal.

- 6.1 Donner le nom des étapes 2 à 4 ainsi que la variation du degré d'oxydation de l'atome de palladium au cours de chacune d'entre elles.
- 6.2 Établir l'équation de réaction du cycle catalytique.

6.3 Expliquer le rôle de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans ce cycle.

Des études montrent que cette réaction est nettement accélérée en microémulsion. Une synthèse datant de 1994 propose de réaliser tout d'abord un mélange constitué d'eau, de *N,N*-diméthylformamide, de cyclohexène et d'un composé nonylphénolpolyéthoxylé. Puis, sous agitation, de la benzoquinone ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) et du chlorure de palladium sont ajoutés au milieu réactionnel en vue de synthétiser un produit P. Au cours de cette réaction la benzoquinone est réduite en 1,4-dihydroxybenzène selon la réaction  $\text{R}_2$  d'équation :



- 6.4 Proposer une structure pour le produit P issu de la réaction  $\text{R}_2$ . Indiquer le(s) rôle(s) et/ou l'intérêt de chacun des constituants suivants : eau, *N,N*-diméthylformamide, cyclohexène, composé nonylphénolpolyéthoxylé et benzoquinone.
- 6.5 Donner la nature de la réaction intervenant lors de l'étape 1 du cycle de la Figure 14 et justifier le caractère électrophile de la double liaison dans ce cas.
- 6.6 Interpréter l'accélération de la réaction en microémulsion. Préciser quel type d'émulsion de Winsor est recherché dans cette expérience, et expliquer le choix de l'utilisation d'un composé nonylphénolpolyéthoxylé.

★ ★  
★