

SESSION 2010

SECOND CONCOURS
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

PHYSIQUE – CHIMIE

DURÉE : 4 HEURES

L'énoncé comporte deux parties totalement indépendantes, et les questions sont largement indépendantes au sein de ces deux parties.

L'usage de calculatrices électroniques de poche sans documents d'accompagnement est autorisé, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. Une seule calculatrice à la fois est admise sur la table et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Première partie

Autour de la silice

Le silicium est le deuxième élément chimique le plus abondant, après l'oxygène. Il représente environ 27 % de la croûte terrestre, essentiellement sous la forme de silicates. La silice est l'oxyde de silicium, SiO_2 . Elle existe sous différentes formes à l'état solide dans les conditions usuelles, qu'elles soient cristallines comme le quartz ou amorphes comme le verre « ordinaire ». La silice sous toutes ses formes est très utilisée dans la vie courante et dans des applications de pointe, et l'objectif de ce problème est de présenter quelques aspects de ce large panel d'utilisations.

1 Propriétés physicochimiques

1. Établir la configuration électronique fondamentale de l'oxygène et du silicium ($Z = 14$), en explicitant les règles utilisées. Qu'est-ce qu'un électron de valence ? Citer un atome qui possède la même structure électronique de valence que le silicium.
2. Il existe trois isotopes principaux pour le silicium, dont les abondances naturelles sont :

$${}_{14}^{28}\text{Si} : 92,2 \% ; {}_{14}^{29}\text{Si} : 4,7 \% ; {}_{14}^{30}\text{Si} : 3,1 \%$$

- (a) Quelle est la masse molaire atomique moyenne du silicium ?
 - (b) La masse molaire atomique de l'oxygène vaut $16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En déduire la masse molaire moyenne de la silice.
3. La silice existe en solution aqueuse à différents degrés d'hydratation. Écrire la structure de Lewis et préciser la géométrie de chacune des espèces suivantes, en les classant par hydratation croissante : H_4SiO_4 , SiO_2 , H_2SiO_3 .
 4. Qu'est-ce qui différencie un solide cristallin d'un solide amorphe ? Comment appelle-t-on deux formes cristallines différentes d'un même composé chimique ?
 5. On peut lire dans des tables de thermodynamique les grandeurs suivantes :
 - enthalpie standard de formation à 298 K ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{SiO}_{2(\text{s})}$: -911
 - énergie de liaison ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{Si}=\text{O}$: 796 ; $\text{O}=\text{O}$: 498
 - enthalpie de sublimation (supposée indépendante de la température, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Si : 399
 - (a) Comment sont définies une enthalpie standard de formation et une énergie de liaison ? Quelle est l'enthalpie de formation du dioxygène gazeux à 298 K ?
 - (b) À l'aide de l'écriture d'un cycle thermodynamique, calculer l'enthalpie de sublimation de la silice (supposée également indépendante de la température).
 - (c) Pourquoi peut-on écrire un « cycle thermodynamique » comme suggéré à la question précédente ?
 6. La silice est un support très utilisé en chromatographie d'adsorption, sur couche mince ou sur colonne. Décrire en quelques lignes le principe de la chromatographie d'adsorption. Quelle propriété des composés à séparer influe le plus sur l'ordre d'éluion ? Citer un autre substrat utilisé en chromatographie d'adsorption.

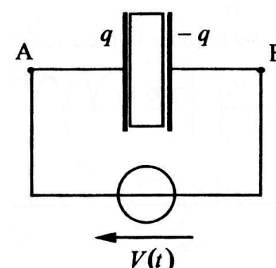
2 Utilisation du quartz en électronique

Aucune connaissance sur la piézo-électricité n'est requise pour traiter ce problème.

Le quartz est l'une des formes cristallines de la silice. Il présente une propriété physique intéressante : il est piézo-électrique. Quand on comprime un morceau de quartz dans une direction particulière, une tension apparaît aux bornes du cristal, perpendiculairement à la direction de la contrainte : c'est l'effet piézo-électrique. À l'inverse, si l'on impose une différence de potentiel à ses bornes, le cristal se déforme proportionnellement à la tension imposée. Cette propriété remarquable est très utilisée en électronique pour réaliser des oscillateurs.

2.1 Modélisations mécanique et électrique

On considère un cristal de quartz taillé sous forme d'une pastille cylindrique de diamètre $d = 1$ cm et d'épaisseur e . Des électrodes métalliques sont déposées sur les faces circulaires du quartz – on supposera les faces totalement métallisées. On a donc réalisé un condensateur plan.



Lorsque l'on soumet le disque piézo-électrique à une tension sinusoïdale $V(t) = V \cos(\omega t)$, celui-ci va être le siège d'une vibration sinusoïdale sous l'effet d'une force extérieure proportionnelle à $V(t)$.

Modélisation : un élément de masse m du corps piézo-électrique, écarté d'une distance x de son point de repos perpendiculairement à l'axe (Ox) du cylindre, est soumis aux forces suivantes, orientées suivant l'axe (Ox) :

- une force de rappel $-kx$ ($k > 0$) due à la rigidité du matériau,
- une force de frottement modélisée par l'expression $-h \frac{dx}{dt}$ ($h > 0$),
- une force due à l'effet piézo-électrique $\beta V(t)$ ($\beta > 0$).

1. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par $x(t)$? On supposera que le mouvement se fait le long de l'axe (Ox) .

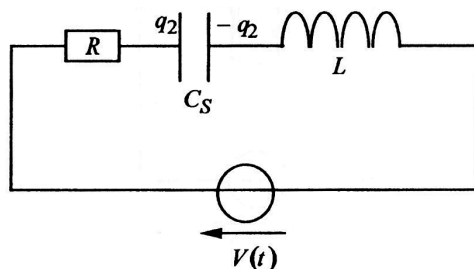
La charge $q(t)$ qui apparaît sur les électrodes planes a deux origines :

- les deux faces du disque forment un condensateur plan de capacité C_p , contribuant pour $q_1(t)$,
- l'effet piézo-électrique provoque l'apparition d'une charge $q_2(t) = \gamma x(t)$.

2. On peut montrer que la capacité d'un condensateur plan est donnée par $C_p = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e}$ où S est la surface d'une électrode, e l'épaisseur du condensateur, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ S.I. la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du diélectrique qui vaut 2,3 dans le cas du quartz.

- (a) Quelle est l'unité dans le système international de ϵ_0 ?
 - (b) Calculer la capacité C_p du quartz, appelée capacité de connection.
 - (c) Quelle est la relation entre la charge $q_1(t)$, la capacité C_p et la tension $V(t)$?
3. Dédurre de l'équation différentielle obtenue pour $x(t)$ l'équation différentielle vérifiée par $q_2(t)$.

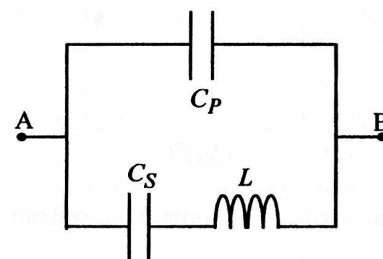
4. Montrer que la charge $q_2(t)$ est équivalente à la charge d'un condensateur de capacité C_s dans un circuit R, L, C_s série aux bornes duquel on impose la tension $V(t)$ – voir le schéma ci-dessous. Exprimer alors R, L et C_s en fonction de m, h, β, γ et k .



2.2 Impédance équivalente

On négligera dans la suite du problème la résistance équivalente du quartz, notée R jusqu'ici.

Le modèle électrique simplifié est donc constitué d'un condensateur de capacité C_p en parallèle avec un condensateur de capacité C_s et une bobine d'inductance L – voir le schéma ci-contre. Lors des applications numériques, on prendra $L = 1$ mH, $C_s = 0,08$ pF et $C_p = 8$ pF.



On travaille en régime sinusoïdal forcé, les grandeurs dépendent donc de la pulsation ω .

1. Calculer l'impédance complexe du quartz, vue entre les bornes A et B. Montrer que l'on peut l'écrire sous la forme

$$\underline{Z}_{AB} = \left(-\frac{j}{\alpha\omega} \right) \frac{1 - \frac{\omega^2}{\omega_r^2}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_a^2}},$$

où j est le nombre imaginaire pur tel que $j^2 = -1$ et les constantes α, ω_r et ω_a , dont on précisera les dimensions, sont fonctions de L, C_p et C_s . Vérifier que $\omega_a^2 > \omega_r^2$.

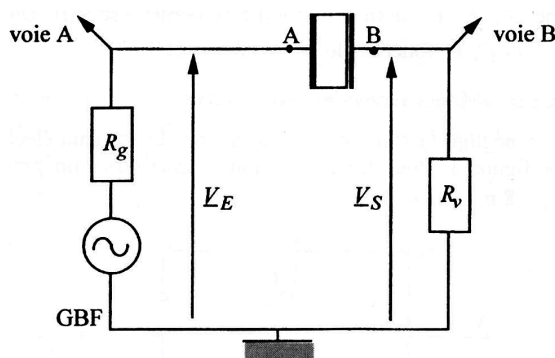
2. Calculer les valeurs numériques des fréquences f_r et f_a correspondant aux pulsations ω_r et ω_a .
3. Étudier le comportement inductif ou capacitif du quartz en fonction de la pulsation.
On rappelle qu'un dipôle a un comportement inductif (capacitif) si la partie imaginaire de son impédance est positive (négative).
4. Tracer l'allure du module $Z_{AB} = |\underline{Z}_{AB}|$ de l'impédance complexe du quartz en fonction de la pulsation ω .

2.3 Étude expérimentale

On cherche à déterminer expérimentalement l'impédance du quartz en fonction de la fréquence d'excitation de celui-ci. On dispose pour cela d'un générateur basses fréquences (GBF) pouvant délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude et de fréquence variables. La résistance interne du

GBF est notée R_g , et l'on dispose également, outre le quartz à étudier, d'une résistance variable R_v et d'un oscilloscope.

On réalise le montage suivant :



1. Calculer le rapport de la tension de sortie V_S à celle d'entrée V_E en fonction des données de l'énoncé. On pourra noter $H = \frac{V_S}{V_E}$.
2. On choisit pour chaque valeur de la pulsation ω la valeur de la résistance R_v telle que $|H| = \frac{1}{2}$. Que vaut alors le module Z_{AB} de l'impédance du quartz ?
3. Autour du pic de résonance d'intensité situé autour de 796 kHz, on mesure une bande passante de 50 Hz. Quelle est la valeur du facteur de qualité Q du quartz, défini comme le rapport de la fréquence de résonance à la largeur de la bande passante ? Commenter.
4. En admettant que le facteur de qualité du quartz s'exprime par $Q = \frac{L\omega_0}{R}$, où ω_0 est la pulsation de résonance, estimer la valeur de la résistance R du quartz. Commenter.

2.4 Principe d'une montre à quartz

Une horloge est composée d'un oscillateur supposé stable dans le temps, couplé à un système de comptage des oscillations. On suppose que l'oscillateur à quartz émet des impulsions électriques à la fréquence de résonance du quartz. Un compteur binaire envoie à son tour une impulsion en sortie dès qu'il a reçu deux impulsions en entrée – on parle alors de compteur modulo 2.

Sachant que la fréquence propre du quartz utilisé est de 32768 Hz, déterminer le nombre de compteurs modulo 2 qui doivent être utilisés en cascade pour réaliser une horloge battant la seconde.

3 Étude de quelques propriétés du verre

Le verre est une forme amorphe de la silice à l'état solide. Il est très utilisé dans de très nombreux domaines, et peut exister sous des formes très diverses, du verre « ordinaire » de la vie courante aux verres dopés de formulation complexe pour des applications de pointe. On se propose ici d'en étudier quelques propriétés.

3.1 Propriétés thermodynamiques – Fuites thermiques à travers une vitre

On considère une pièce de capacité thermique totale C , dont la température à l'instant t est donnée par $T(t)$, supposée uniforme. On suppose que les fuites thermiques se font uniquement

par une fenêtre de surface S , les murs étant supposés parfaitement isolants. On prendra la température extérieure constante à $T_0 = 273 \text{ K}$.

1. Pourquoi est-il raisonnable de supposer $T(t)$ uniforme ?

On suppose que la puissance instantanée des fuites thermiques est proportionnelle à la surface de la vitre et à l'écart de température entre intérieur et extérieur – ceci constitue la *loi de Newton*. On appelle k le coefficient de proportionnalité. On a donc, en valeur absolue :

$$|P_{\text{th}}|(t) = kS |T(t) - T_0| \text{ avec } k > 0.$$

2. Justifier qualitativement la forme de la loi de Newton. La puissance étant une grandeur algébrique, préciser dans quel sens se fait le transfert thermique.

La pièce est par ailleurs chauffée par un radiateur électrique, constitué d'une résistance R alimentée par le secteur EDF. La température initiale de la pièce est de $T(0) = 283 \text{ K}$, et on allume le chauffage à $t = 0$.

3. On souhaite maintenir une température de $T_1 = 293 \text{ K}$ dans la pièce. Quelle doit être la valeur de la résistance R ? On prendra $S = 1,0 \text{ m}^2$ et $k = 5,6 \text{ S.I.}$

4. Dans le cas général, établir un bilan énergétique entre deux instants très proches t et $t + dt$, et en déduire l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$.

5. On peut identifier dans l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$ une constante de temps τ . Exprimer τ en fonction des données de l'énoncée. Quelle est sa valeur numérique si $C = 100 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$? Quelle est sa signification physique ?

6. Résoudre l'équation différentielle en tenant compte des conditions initiales.

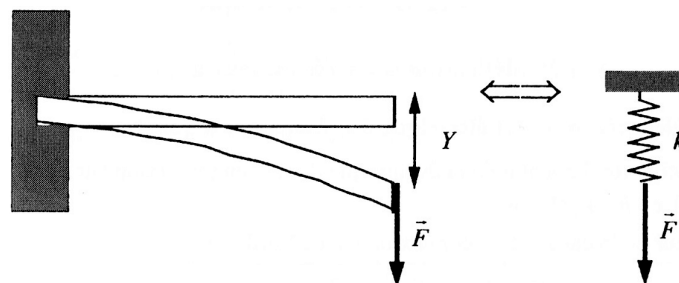
7. Comment réduire les pertes thermiques ?

3.2 Propriétés mécaniques – Élasticité d'une fibre de verre

Outre leurs nombreuses applications en optique, les fibres de verre sont aussi utilisées dans des capteurs de force, notamment dans des expériences de biophysique. L'expérience consiste à suivre la déformation de la fibre sous l'effet d'une force.

On considère une fibre de verre, de densité $\rho = 2500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, de longueur l et de diamètre d , encastrée dans une paroi verticale. On néglige le poids de la fibre, qui est donc horizontale au repos.

Quand on applique une force \vec{F} à l'extrémité de la fibre, celle-ci est déformée : l'extrémité est déplacée verticalement d'une distance Y appelée la flèche. On supposera que la force \vec{F} reste verticale tout au long de l'expérience.



La flèche est donnée par la relation suivante :

$$Y = \frac{7l^3 F}{Ed^4},$$

où F est la norme de la force \vec{F} et E le module d'Young du verre – on prendra $E = 7,0 \cdot 10^{12}$ S.I. pour les applications numériques.

1. Quelle est l'unité du module d'Young E dans le système international ?
2. En considérant uniquement la force \vec{F} , montrer que l'on peut modéliser la fibre par un ressort de longueur à vide nulle et de constante de raideur k , que l'on exprimera en fonction de E , d et l .
3. Calculer numériquement k pour une fibre de longueur $l = 7$ mm et de diamètre $d = 10$ μm .
4. Démontrer l'expression de l'énergie potentielle d'un ressort de longueur à vide nulle et de raideur k quand sa longueur vaut x . En déduire l'énergie potentielle élastique de la fibre lorsque la flèche vaut Y .
5. On cherche dans cette question à déterminer les grandeurs pertinentes qui fixent la fréquence des vibrations de la fibre que l'on peut observer si on lâche l'extrémité libre une fois la fibre déformée. La position de l'extrémité est repérée par la flèche $Y(t)$. On admettra que l'énergie cinétique de la fibre est donnée par :

$$E_c = \rho l d^2 \left(\frac{dY}{dt} \right)^2.$$

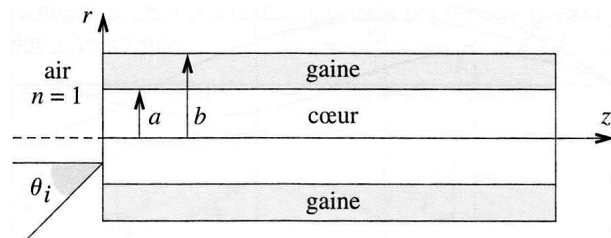
- (a) Écrire l'expression de l'énergie mécanique de la fibre.
- (b) Justifier le fait que l'énergie mécanique se conserve. En déduire l'équation différentielle vérifiée par $Y(t)$.
- (c) Quelle est l'expression de la fréquence propre d'oscillation f_0 de la tige ? On exprimera f_0 en fonction des données de l'énoncé.
- (d) Calculer numériquement f_0 pour la fibre de la question 3.

3.3 Propriétés optiques - Étude de fibres optiques

On se propose dans cette partie de comparer la propagation d'impulsions lumineuses le long de différents types de fibres optiques.

3.3.1 Profil d'indice

On considère une fibre optique de rayon b constituée d'un cœur de rayon a dont l'indice n varie avec la distance r à l'axe z de la fibre, et d'une gaine d'indice constant n_2 .



On suppose que :

$$n^2(r) = \begin{cases} n_1^2 \left(1 - 2\Delta \left(\frac{r}{a} \right)^\alpha \right) & \text{pour } r < a \\ n_2^2 & \text{pour } a < r < b, \end{cases}$$

avec $n_2 < n_1$, $\alpha > 0$ et $\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2}$.

Dans la pratique, les valeurs de n_1 et n_2 sont très proches, et en général $\Delta \approx 10^{-2}$.

Représenter $n = f(r)$ pour $\alpha = 1$, $\alpha = 2$, et $\alpha \rightarrow +\infty$.

3.3.2 Fibre à saut d'indice

On envisage ici le cas d'une fibre à « saut d'indice », ce qui correspond au cas $\alpha \rightarrow +\infty$.

1. On considère la propagation d'un rayon ayant une incidence θ_i par rapport à la face d'entrée de la fibre.
 - (a) Montrer que si θ_i est inférieur à un angle maximal θ_a , le rayon peut être guidé dans le cœur et ressortir à l'autre extrémité de la fibre.
 - (b) On appelle *ouverture numérique* (O.N.) la quantité $\sin \theta_a$. Exprimer O.N. en fonction de n_1 et de Δ .
 - (c) Effectuer l'application numérique pour $\Delta = 10^{-2}$ et $n_1 = 1,5$. Commenter.
2. On considère une impulsion lumineuse qui arrive en $t = 0$ au centre de la face d'entrée de la fibre ($r = 0$, $z = 0$) sous la forme d'un faisceau conique convergent de demi-angle au sommet $\theta_i < \theta_a$.
 - (a) Calculer l'élargissement temporel Δt de cette impulsion à la sortie de la fibre de longueur l . On entend par *élargissement temporel* l'intervalle de temps maximal entre la sortie de deux rayons issus de l'impulsion. On exprimera Δt en fonction de l , n_1 , c et $\theta_i - c$ étant la célérité de la lumière dans le vide.
 - (b) Effectuer l'application numérique pour $l = 10$ m, $\theta_i = 8^\circ$ et $n_1 = 1,5$. Commenter.

3.3.3 Fibre à gradient d'indice

Pour diminuer l'élargissement temporel des fibres optiques, on a développé des fibres à gradient d'indice, dont l'indice du cœur varie continûment depuis le centre jusqu'à la gaine – en pratique le cœur de la fibre est constitué d'un grand nombre de couches très fines d'indice constant, mais on supposera leur épaisseur suffisamment fine pour considérer que la variation est régulière : $n(r)$ est de la forme indiquée dans la question 3.3.1 avec $\alpha \geq 1$.

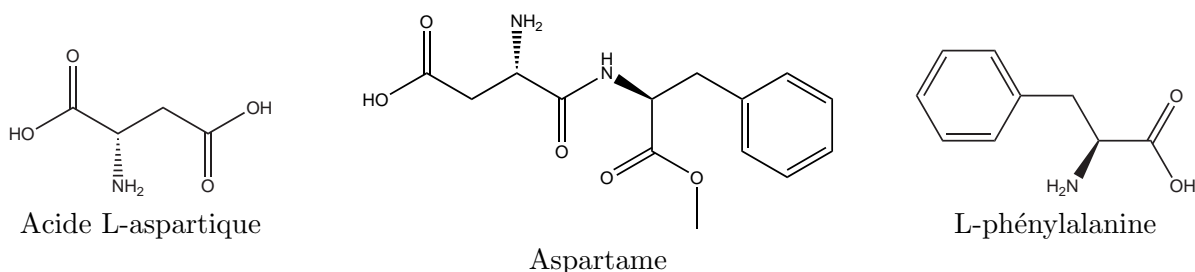
1. On considère la propagation d'un rayon lumineux qui entre dans la fibre en ($r = 0$, $z = 0$) et se propage dans un plan axial et dans le cœur de la fibre.
 - (a) Montrer que $\left(\frac{dr}{dz}\right)^2 = \left(\frac{n}{A}\right)^2 - 1$, où A est une constante que l'on exprimera en fonction de n_1 et de θ_0 défini par $n_1 \sin \theta_0 = \sin \theta_i$. On pourra faire intervenir la tangente au rayon au point de coordonnée (r, z) .
 - (b) Intégrer l'équation différentielle pour $\alpha = 2$, et donner l'équation de la trajectoire en fonction de a , Δ et θ_0 .
 - (c) Montrer que le rayon coupe l'axe z en des points régulièrement espacés d'une longueur d , que l'on exprimera en fonction de a , Δ et θ_0 . Effectuer l'application numérique pour $a = 25 \mu\text{m}$, $\Delta = 10^{-2}$, $\theta_i = 8^\circ$, et $n_1 = 1,5$.
2. Quelle est la condition sur θ_i pour que le rayon se propage dans le cœur de la fibre? En déduire l'ouverture numérique O.N. de celle-ci.

- On considère de nouveau l'impulsion lumineuse définie à la question 3.3.2.2. Calculer l'élargissement temporel $\Delta t'$ de cette impulsion à la sortie d'une fibre à gradient d'indice de longueur l . On supposera θ_i et a suffisamment petits pour faire toutes les approximations jugées utiles dans le calcul.
- Conclure quant à l'intérêt des fibres optiques à gradient d'indice.

Deuxième partie

Autour de l'aspartame

L'aspartame est un édulcorant artificiel découvert en 1965. C'est un dipeptide composé de deux acides aminés naturels, l'acide L-aspartique et la L-phénylalanine, le dernier sous forme d'ester méthylique.



L'aspartame a un pouvoir sucrant environ 200 fois supérieur à celui du saccharose et est utilisé pour édulcorer les boissons et aliments à faible apport calorique ainsi que les médicaments. Cet additif alimentaire est utilisé dans un grand nombre de produits et autorisé dans de nombreux pays ; il est référencé dans l'Union européenne par le code E951.

On va dans cette partie s'intéresser aux propriétés acidobasiques de l'acide aspartique ainsi qu'à quelques aspects de la synthèse de l'aspartame.

1 Propriétés acidobasiques de l'acide aspartique

On s'intéresse ici aux propriétés acidobasiques de l'acide aspartique, et plus généralement aux aspects théoriques et pratiques des réactions acide-base.

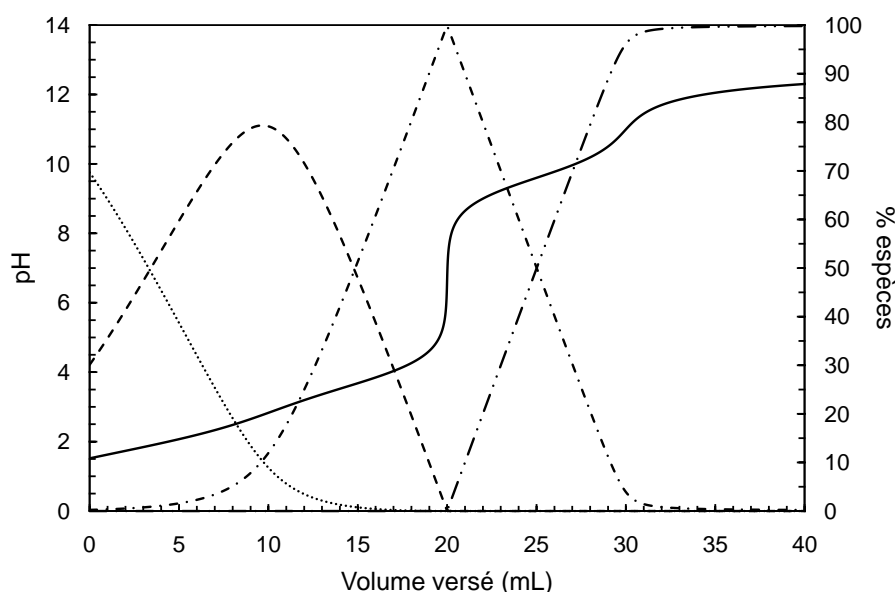
- Combien d'isomères l'acide aspartique possède-t-il ? Donner le nom de chaque isomère et les représenter en projection de Cram, en justifiant.
- Que signifie le préfixe L dans le nom de l'acide L-aspartique ?
- Définir un acide (une base) au sens de Lewis et de Brønsted.

Les trois constantes d'acidité associées à l'acide aspartique sont notées : K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} , numérotées par force décroissante de l'acide du couple. Pour déterminer ces constantes d'acidité, on réalise le titrage d'une solution d'acide aspartique sous sa forme la plus acide – $C_4H_8NO_4^+, Cl^-$ – par la soude.

- Écrire les équations bilan des réactions définissant K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} .

5. Pourquoi doit-on réaliser fraîchement la solution titrante de soude ?
6. Dans le cas où on ne dispose que de bouteilles de soude déjà préparées depuis longtemps, il est nécessaire de déterminer avec précision le titre de la solution. Pourquoi un titrage par l'acide chlorhydrique n'est-il pas la méthode la plus adaptée ? On réalise en pratique un titrage par une solution d'acide oxalique – acide éthanedioïque – de pK_a 1,27 et 4,28. Proposer une méthode simple pour repérer l'équivalence.
7. Quelle(s) est (sont) la (les) électrode(s) nécessaire(s) au fonctionnement d'un pHmètre ?
8. Est-il nécessaire ici d'étalonner le pHmètre ? Comment procéder le cas échéant ?

Lors du titrage de 10 mL de solution d'acide aspartique de concentration c_a par la soude de concentration $c_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on obtient les courbes suivantes :



9. Commenter l'allure de la courbe de titrage pHmétrique : nombre de sauts, amplitude, etc.
10. Attribuer en justifiant les courbes de distribution des différentes espèces.
11. Écrire la (les) équation(s) bilan associée(s) à la (aux) réaction(s) de dosage.
12. Quelle est la concentration c_a de l'acide aspartique dosé ?
13. Déterminer les pK_a associés à l'acide aspartique. Pourquoi ne peut-on pas appliquer la formule usuelle pour le premier pK_a ?
14. Attribuer chaque pK_a à la fonction correspondante en justifiant. Comment expliquer l'écart entre les deux fonctions acide carboxylique ?
15. Pourquoi l'amplitude du deuxième saut de pH est-elle très faible ?
16. Proposer une autre technique qui permettrait de mieux visualiser cette deuxième équivalence.

2 Synthèse de l'aspartame

2.1 Synthèse de la phénylalanine

La synthèse de la phénylalanine peut être réalisée en partant du malonate de diéthyle – diester éthylique de l'acide propanedioïque. On procède comme suit :

Étape 1 : Action d'une mole de sodium métallique sur l'éthanol absolu en large excès, puis ajout d'une mole de malonate de diéthyle à la solution obtenue.

- Quelle est la réaction du sodium métallique sur l'éthanol ? Que peut-on dire de la réaction sur l'eau ? Commenter la différence de réactivité.
- Justifier le caractère acide du malonate de diéthyle par analogie avec les composés carbonylés.

Étape 2 : Ajout d'une mole de chlorure de benzyle $C_6H_5-CH_2Cl$ et chauffage au reflux de l'éthanol pendant plusieurs heures. Le produit majoritaire est noté **B**.

- Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit au cours de cette étape.
- Que peut-on dire du pH à la fin de la réaction ?
- Écrire le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile SN_1 sur un exemple de votre choix. Montrer que sous certaines conditions sur les constantes de vitesse des différentes étapes, l'ordre global de la réaction est égal à 1 – on pourra appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels.
- Dans cette étape, on constate expérimentalement que la réaction est bimoléculaire. Commenter.
- Quel est le rôle du chauffage à reflux ?

Étape 3 : Distillation fractionnée sous pression réduite du mélange pour isoler le composé **B**.

- L'un des produits secondaires séparés de **B** par distillation est le dibenzylmalonate de diéthyle. Interpréter sa formation, en justifiant qu'il soit un produit minoritaire.
- Faire un schéma du montage de distillation sous pression réduite. Quelle autre technique aurait-on pu utiliser pour isoler le composé **B** des autres produits ?

Étape 4 : Ajout de **B** à une solution aqueuse de potasse KOH en excès et chauffage au reflux pendant trois heures. On récupère de l'éthanol par distillation lors de ce chauffage.

- Quelle est la nature de la réaction qui se produit ici ?
- Pourquoi élimine-t-on l'éthanol au fur et à mesure de sa formation ? Pourquoi travailler en présence d'une grande quantité de potasse ?

Étape 5 : Neutralisation lente de la solution résultante par l'acide chlorhydrique, et extraction à l'éther diéthylique d'un produit **C**.

- Pourquoi procéder lentement lors de l'ajout d'acide chlorhydrique ?
- On cherche ici à comprendre comment optimiser l'extraction à l'éther. Soit $[X]_w$ la concentration en phase aqueuse d'un composé **X**, et $[X]_o$ sa concentration en phase organique (éthérée) à l'équilibre. L'équilibre de **X** entre les deux phases est caractérisé par le coefficient de partage $K = \frac{[X]_o}{[X]_w}$.

En supposant que le volume de la solution aqueuse soit de 1 L, est-il préférable d'extraire **X** avec 1 L d'éther ou d'effectuer deux extractions avec 500 mL d'éther à chaque fois? On pourra pour fixer les idées considérer $K \approx 4$ et $[X]_w \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avant extraction, et calculer la concentration restante en phase aqueuse après extraction dans chacun des cas. Généraliser.

Étape 6 : Action du dibrome sur la solution étherée de **C** pour obtenir un composé **D**.

Étape 7 : Après évaporation de l'éther, chauffage à 130 °C pendant 5 heures. On obtient l'acide 2-bromo-3-phényl-propanoïque – composé **E**.

- Indiquer la structure de **E**. Sachant qu'au cours de cette étape on observe le dégagement d'un gaz qui trouble l'eau de chaux, proposer une structure pour **D**.
- Proposer un mécanisme pour cette dernière étape de formation de **E**, sachant qu'il fait intervenir une structure cyclique à 6 atomes.

Étape 8 : Action de l'ammoniaque sur **E** pour obtenir la phénylalanine.

- Quelle différence faites-vous entre ammoniac et ammoniaque?
- Écrire l'équation bilan de la réaction.
- Quel est le mécanisme de cette transformation? Justifier.

Étape 9 : Recristallisation de la phénylalanine dans un mélange eau-éthanol.

- Que peut-on en déduire quant à l'enthalpie de dissolution de la phénylalanine dans un mélange eau-éthanol? Justifier.
- La pureté d'un produit solide peut être évaluée par la mesure de son point de fusion. Indiquer une méthode en permettant la mesure. La température de fusion d'un produit impur est-elle généralement inférieure ou supérieure à celle du produit pur?

2.2 Couplage

L'aspartame contient une fonction amide, caractérisée par le motif $\text{R-CO-NR}'\text{R}''$. C'est cette fonction qui est formée lors du couplage entre l'acide L-aspartique et la L-phénylalanine.

- Quelle réaction se produit rapidement à basse température lorsque l'on met en contact une amine et un acide carboxylique en solution aqueuse?
- Pourquoi la formation de l'amide est-elle favorisée à haute température?
- En procédant par analogie avec la réactivité des composés carbonylés, proposer un mécanisme pour la formation de l'amide.
- Combien d'amides différents peut-on obtenir à partir de la phénylalanine et de la glycine $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$? On ne tiendra pas compte de la stéréochimie et seule la mono-condensation est envisagée.
- Même question pour la réaction entre la phénylalanine et l'acide aspartique.
- Comment s'assurer que l'on forme bien uniquement la fonction amide souhaitée? On pourra exposer une stratégie de synthèse en quelques lignes.

FIN DE L'ÉPREUVE