

## Cinétique Chimique

---

### **Exercice n°1 ETUDE DE DEUX PRINCIPES ACTIFS DE MEDICAMENTS ( 13 pts)**

L'acétate ou éthanoate de linalyle (éthanoate de 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-yl) est un ester présent naturellement dans plusieurs plantes comme la lavande, le lavandin, la bergamote et la sauge sclarée. L'éthanoate de linalyle est utilisé principalement en parfumerie. On le trouve ainsi dans plusieurs parfums, cosmétiques, shampoings, savons et produits nettoyants. On le trouve aussi ajouté à certains aliments, comme arôme artificiel ou flaveur. Mais il est aussi présent dans des produits utilisés dans le traitement des ecchymoses et des coups, comme le Synthol®.

En chimie, il faut savoir prendre son temps ...

La synthèse d'un principe actif d'un médicament est souvent une transformation lente dont il faut contrôler l'état final et en même temps agir sur la cinétique de réaction.

Les principes actifs des médicaments ont une action biologique basée sur deux phénomènes : la diffusion dans le corps du patient qui relève d'un processus cinétique et un mécanisme sélectif catalytique entre la molécule et le milieu biologique.

Dans les trois premières parties de cet exercice, vous étudierez la molécule d'acétate de linalyle et sa synthèse.

La quatrième partie établit le lien entre la posologie d'un médicament et sa cinétique de diffusion dans l'organisme.

**Les documents sont à la fin de l'exercice.**

#### **Partie 1 : La molécule d'éthanoate de linalyle (4 pts)**

1°- Recopier la formule de l'éthanoate de linalyle. Entourer et nommer les fonctions chimiques présentes.

2°- Montrer en justifiant que cette molécule possède un carbone asymétrique. (le matérialiser par \*)

3°- Cette molécule est-elle chirale ? Si oui, représenter les deux énantiomères en utilisant la représentation de Cram autour du carbone asymétrique. (vous pouvez regrouper des atomes en identifiant clairement ces groupes).

4°- Définir des diastéréoisomères. La molécule d'éthanoate de linalyle possède-t-elle des diastéréoisomères Z et E. Justifier votre réponse et les représenter si votre réponse est affirmative.

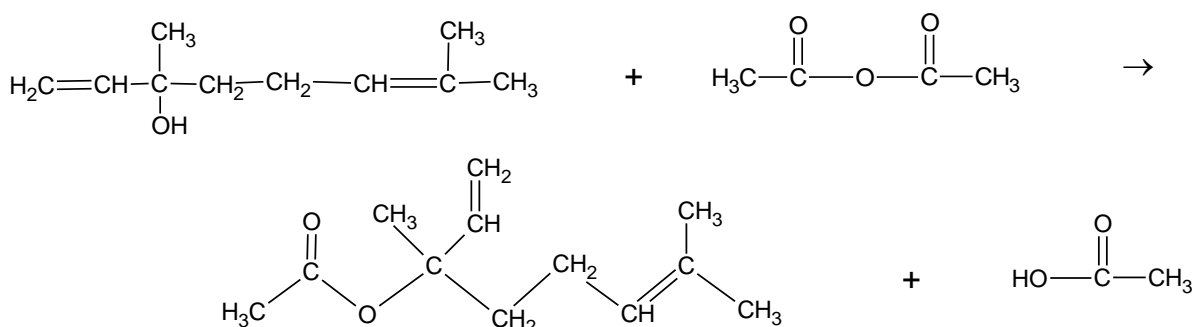
5°- On peut définir des stéréoisomères de conformations autour de la liaison C(4) – C(5). Représenter la conformation la plus stable en utilisant la représentation de Cram. (vous pouvez regrouper des atomes en identifiant clairement ces groupes).



### Partie 3 : Suivi par CCM de la réaction de synthèse (2,5 pts)

Pour réaliser la synthèse de l'éthanoate de linalyle et son suivi par CCM, on a mélangé dans un ballon du linalol, de l'anhydride éthanoïque et des ions  $H^+$  qui catalysent la réaction.

La réaction entre le linalol et l'anhydride éthanoïque est totale.



On chauffe à reflux. Quatre prélèvements (numérotés de 1 à 4) du milieu réactionnel ont été réalisés aux dates  $t_1=0$  min,  $t_2=45$  min,  $t_3=1,5$  h et  $t_4=2,25$  h. Sitôt prélevés, on a placé ces échantillons dans une enceinte à basse température. Puis on a réalisé la CCM de chaque prélèvement sur une même plaque de gel de silice. Le chromatogramme est donné dans le document n°3.

1°- Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

2°- Pour quelle raison les prélèvements sont-ils placés dans une enceinte à basse température en attendant d'effectuer la CCM ?

3°- A partir du chromatogramme, à quelle date peut-on considérer que la réaction est terminée ? (justifier la réponse).

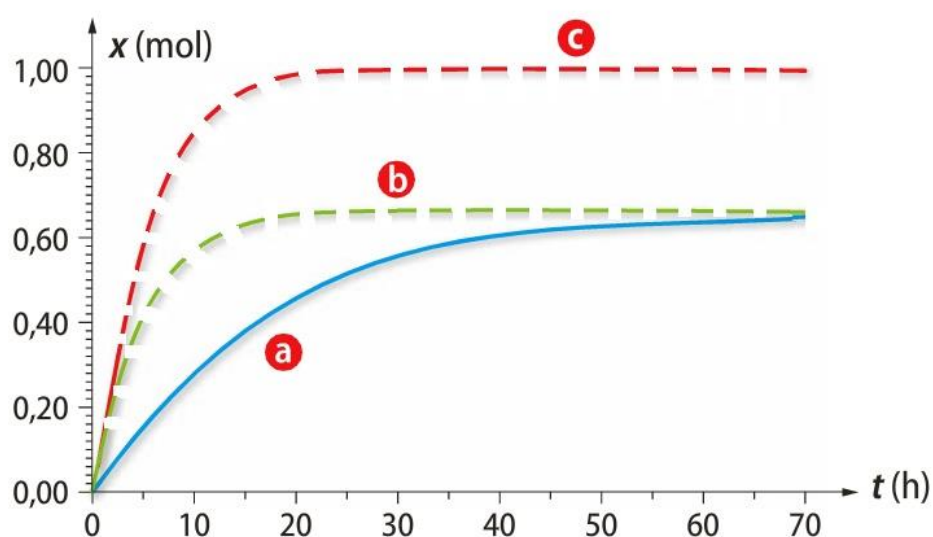
### Partie 4 : Concentration d'un antibiotique dans l'organisme (1,5 pts)

Le document n°4 permet de suivre l'évolution de la concentration d'un antibiotique en fonction du temps dans l'organisme d'un patient. On note  $C$ , la concentration de l'antibiotique dans l'organisme et  $C_0$  sa concentration initiale. L'efficacité d'un traitement par cet antibiotique implique de maintenir une concentration toujours supérieure à 2mg par kg de masse corporelle. L'antibiotique est formulé en comprimés de 400mg.

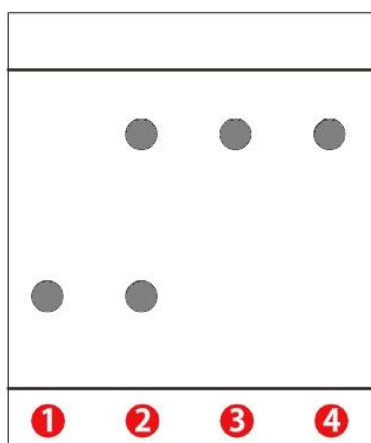
1°- Exploiter la courbe à 37°C pour établir la posologie du traitement prescrit à un patient de 60kg, c'est-à-dire au bout de combien de temps le patient doit reprendre un comprimé.

2°- Que devient l'intervalle de temps entre deux prises pour un patient fébrile dont la température corporelle est de 39°C ? Est-ce en accord avec une augmentation du métabolisme en cas de fièvre ?

**Document 2 :** Suivi de l'avancement de la réaction de synthèse de l'éthanoate de linalyle



**Document 3 :** Suivi par CCM de la réaction de synthèse de l'éthanoate de linalyle

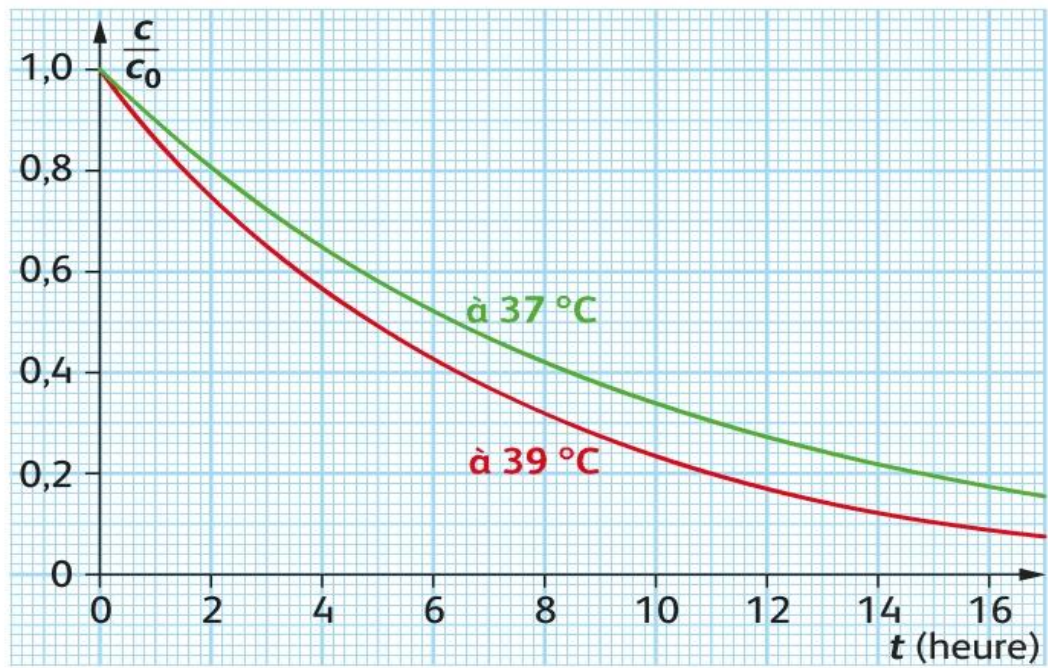


Dans l'éluant mélange éthanoate d'éthyle/cyclohexane (1/4) :

$$R_{f \text{ linalol}} = 0,30$$

$$R_{f \text{ éthanoate de linalyle}} = 0,80$$

Les autres espèces ne migrent pas.

**Document 4 :** Evolution de la concentration d'un antibiotique dans l'organisme.

**Exercice n°2 : métropole sept 2017**

La méthanisation est un processus naturel de dégradation biologique de la matière organique dans un milieu anaérobie (sans dioxygène) sous l'action de différentes bactéries. Elle présente le double avantage de traiter les déchets organiques comme, par exemple, la cellulose d'origine agricole tout en produisant du « biogaz ».

La méthanisation se déroule en quatre étapes dans une unité industrielle appelée « digesteur ». Ces quatre étapes sont : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse.

Dans cet exercice, on se propose d'étudier les deux premières étapes de méthanisation de la cellulose, puis d'estimer les besoins énergétiques couverts par une usine de méthanisation.

**1. Hydrolyse de la cellulose****Données :**

- Électronégativités comparées  $\chi$  de quelques éléments chimiques :  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$  ;  
 $\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{H})$

La cellulose est hydrolysée en glucose grâce à l'action de bactéries. On considère que la totalité de la cellulose contenue dans le digesteur finira par être consommée.

**1.1.** On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse de la cellulose. Le graphique de la figure 1 donne l'évolution de la concentration massique en cellulose dans le digesteur en fonction du temps.

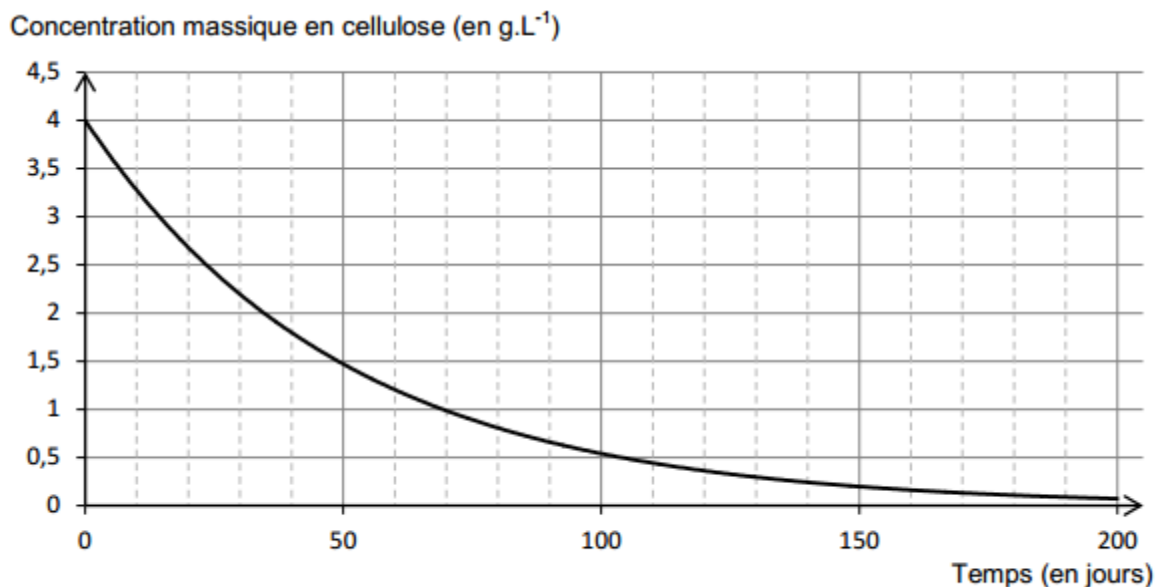


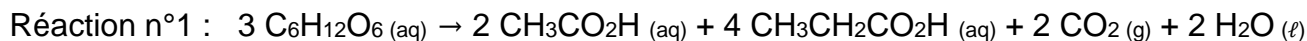
Figure 1. Évolution de la concentration massique en cellulose dans le digesteur.

Déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la réaction d'hydrolyse de la cellulose.

**1.2.** En déduire le pourcentage massique de cellulose restant dans le digesteur au bout d'une durée égale à  $3 t_{1/2}$ . Commenter.

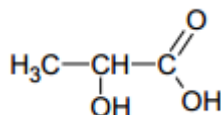
L'acidogenèse est la seconde étape du processus de conversion de la matière organique. Elle transforme les produits de l'étape d'hydrolyse en acides carboxyliques, en dioxyde de carbone et en dihydrogène.

Lors de cette étape, la dégradation du glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ), peut se faire selon différentes voies dont :



**1.3.** Écrire la formule semi-développée de l'acide propanoïque.

L'acidogenèse permet également de former de l'acide lactique, de formule semi-développée :



**1.4.** Écrire la formule topologique de la molécule d'acide lactique et entourer les groupes caractéristiques. Nommer les familles associées à ces groupes caractéristiques.

## 2. Aspect énergétique de la méthanisation

**Données :**

- À  $20^\circ C$ , le volume occupé par une mole de gaz est  $V_m = 0,024 m^3.mol^{-1}$  ;
- $1 kWh = 3600 kJ$
- Consommation énergétique annuelle moyenne par habitant :  $E_{hab} = 1,0 MWh$  ;
- Énergie libérée par la combustion d'une mole de méthane :  $E_{meth} = 838 kJ.mol^{-1}$ .

Le « biogaz » est essentiellement constitué de méthane et peut servir à produire de l'électricité. Le résidu de la méthanisation, appelé « digestat », peut être utilisé comme engrais pour l'agriculture.

L'un des avantages du procédé de méthanisation est la valorisation du « biogaz », constitué à 60 % de méthane  $CH_4(g)$  en volume. Une usine de méthanisation produit annuellement  $750\,000 m^3$  de « biogaz ».

On négligera l'apport énergétique des autres combustions éventuelles.

Estimer le nombre d'habitants dont la consommation énergétique annuelle serait couverte par cette usine de méthanisation.

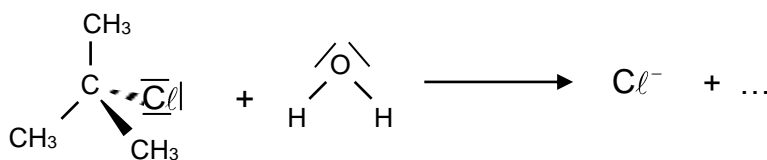
*Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti.*

*La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.*

### **Exercice n°3 : Asie 2013**

Dans un futur lointain, des lycéens d'un centre étranger, éloigné dans la galaxie, se rendent dans leur futur lycée après avoir passé leurs vacances d'été sur Terre. Ils s'aperçoivent qu'ils effectuent leur trajet en navette avec leur nouvel enseignant de sciences physiques. Pour passer le temps, celui-ci propose à ses futurs élèves de s'avancer dans le cours de terminale S.

Ils s'intéressent à la réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2méthylpropane



On rappelle que dans le modèle de la représentation de Lewis, une liaison covalente est représentée par un trait entre deux atomes et qu'un doublet non-liant est représenté par un trait localisé sur un atome.

Les parties de cet exercice sont largement indépendantes entre elles. La première partie permet de trouver la nature de la réaction après une analyse de spectres IR, la seconde partie est une étude cinétique de la réaction.

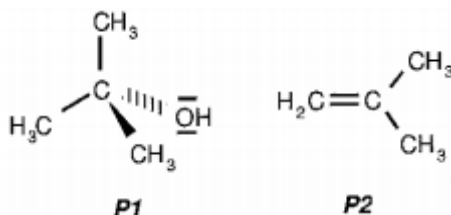
### 1. Étude de la transformation chimique

1.1. Préciser les polarités de la liaison C – Cl dans le 2-chloro-2-méthylpropane et des liaisons O-H dans l'eau, en utilisant les données d'électronégativité ci-dessous :

$$\chi(\text{H}) = 2,20 ; \chi(\text{C}) = 2,55 ; \chi(\text{Cl}) = 3,16 ; \chi(\text{O}) = 3,44.$$

1.2. À l'aide des formules de Lewis de l'eau et du 2-chloro-2méthylpropane données précédemment, identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons pouvant être mis en jeu dans cette réaction.

1.3. La réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane peut conduire à deux produits par une substitution ou une élimination. Attribuer à chaque molécule représentée ci-dessous, le type de réaction en le justifiant.



Afin de connaître le produit de réaction formé, **P1** ou **P2**, les spectres IR sont effectués.

1.4. À partir du spectre IR fourni sur le **document 1 de l'annexe 1**, identifier le produit de la réaction **P1** ou **P2** à l'aide des données mentionnées dans le tableau ci-dessous.

Groupe	O – H <sup>(1)</sup>	C – H <sup>(2)</sup>	C – H <sup>(3)</sup>	C = C
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	3200 - 3400	3000 - 3100	2810 - 3000	1620 - 1680

(1) Alcool avec liaisons H ; (2) C lié à une double liaison

(3) C ayant quatre liaisons covalentes simples

1.5. Justifier qualitativement que cette réaction puisse être suivie par conductimétrie.



## 2. Étude de la cinétique de la réaction

Deux mélanges eau / acétone sont étudiés à différentes températures. L'eau est ici en large excès, elle intervient donc comme solvant et comme réactif. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	Eau	Acétone	2-chloro-2-méthylpropane	Température (°C)
Expérience A <sub>1</sub>	30 g	20 g	1,0 mL	25
Expérience A <sub>2</sub>	30 g	20 g	1,0 mL	30
Expérience A <sub>3</sub>	30 g	20 g	1,0 mL	40
Expérience B	25 g	25 g	1,0 mL	40

Le mélange eau / acétone est introduit dans un bécher de 100 mL qui est placé dans un bain thermostaté. Lorsque la température à l'intérieur du bécher est stabilisée à la valeur désirée, une sonde conductimétrique est introduite puis 1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane est versé dans le milieu réactionnel sous agitation. Au bout de quelques secondes, l'agitation est stoppée puis la conductivité de la solution est suivie au cours du temps à l'aide d'un système informatisé. La durée de l'acquisition est de 20 minutes pour chaque étude.

On suppose que :  $\sigma(t) = K.x(t)$

$\sigma(t)$  représente la conductivité de la solution à un instant donné à laquelle a été retranchée la conductivité initiale de la solution, K est une constante qui va dépendre du mélange considéré et de la température et  $x(t)$  représente l'avancement de la réaction à un instant donné. Les graphes, placés sur l'annexe 1, représentent  $\sigma(t)$  en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales.

2.1. En comparant les expériences A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> et en justifiant brièvement, indiquer l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

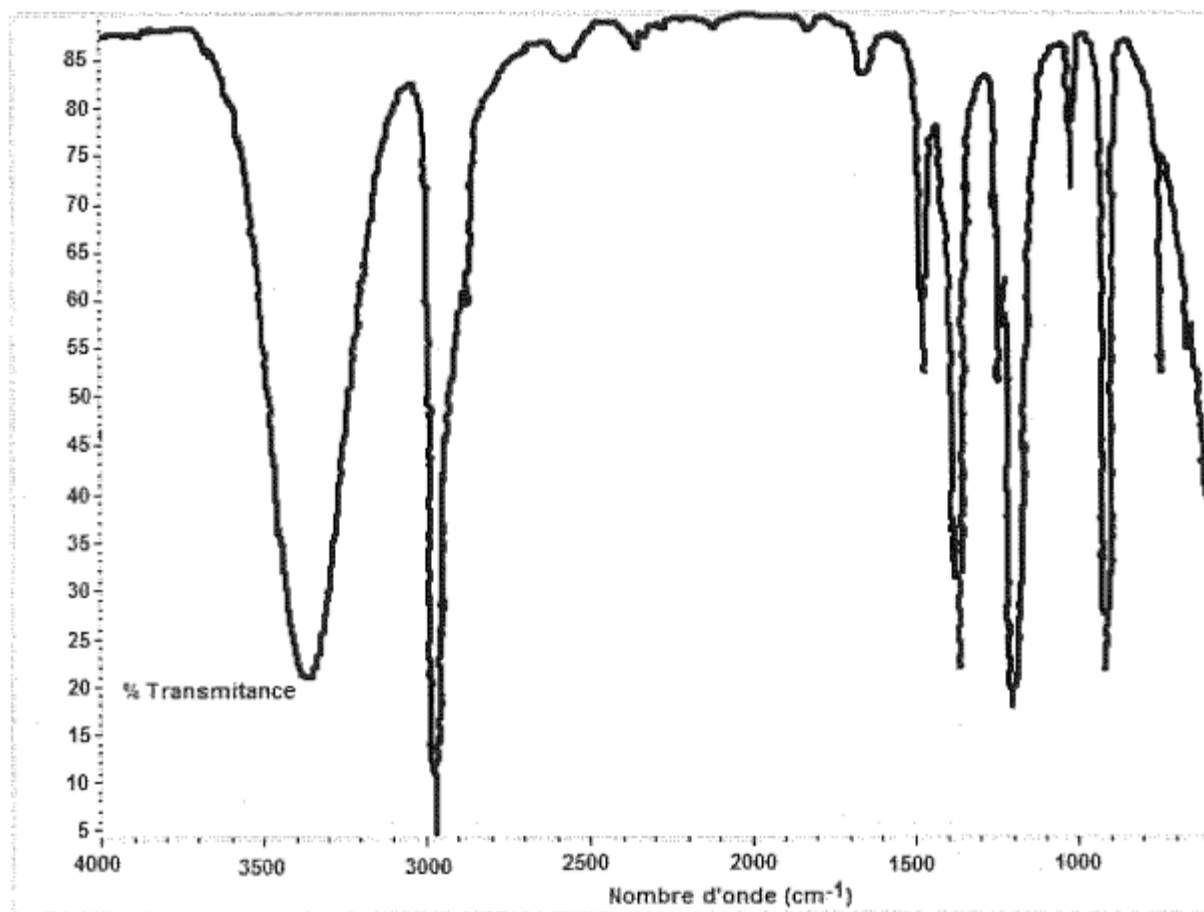
2.2. En comparant A<sub>3</sub> et B, indiquer l'influence de la proportion eau / acétone sur la vitesse de la réaction chimique. Justifier la réponse.

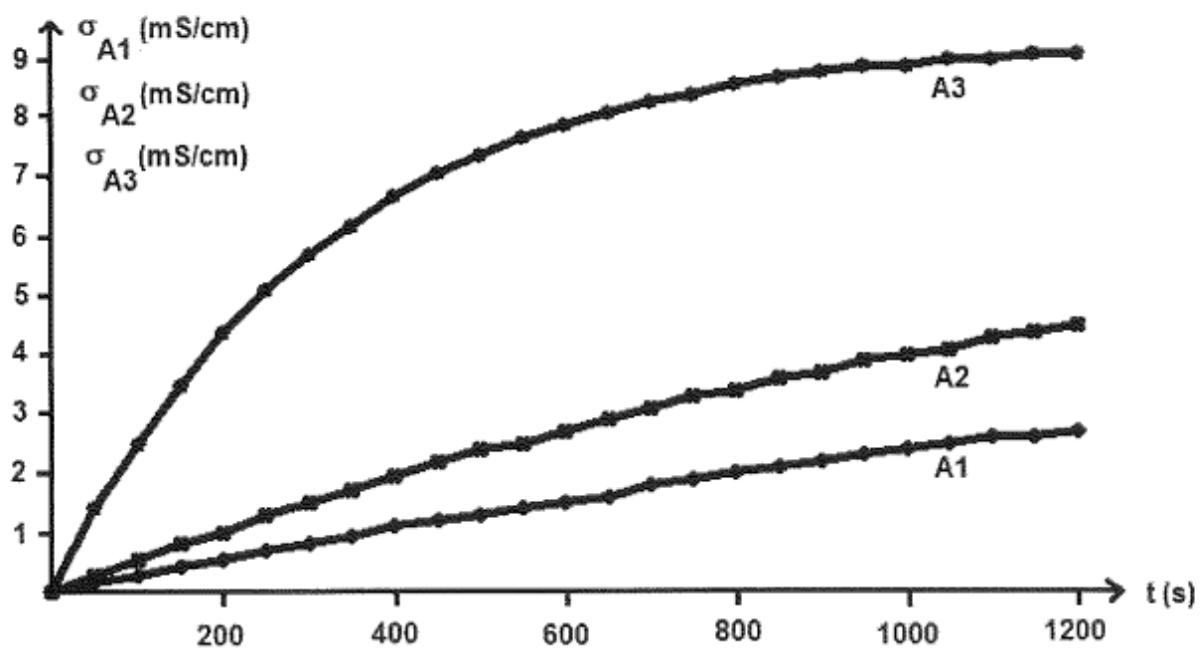
2.3. Définir le temps de demi-réaction.

2.4. Donner la valeur du temps de demi-réaction dans le cas de l'expérience A<sub>3</sub>.

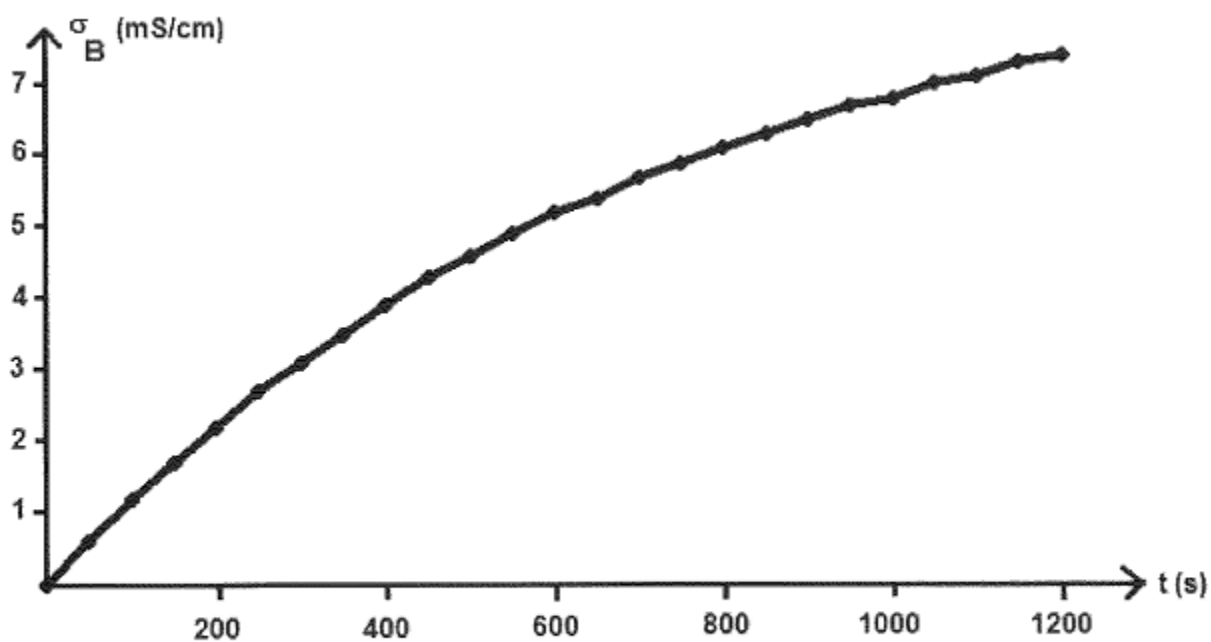
**ANNEXE 1 À RENDRE ÉVENTUELLEMENT AVEC LA COPIE**

Document 1





Document 3



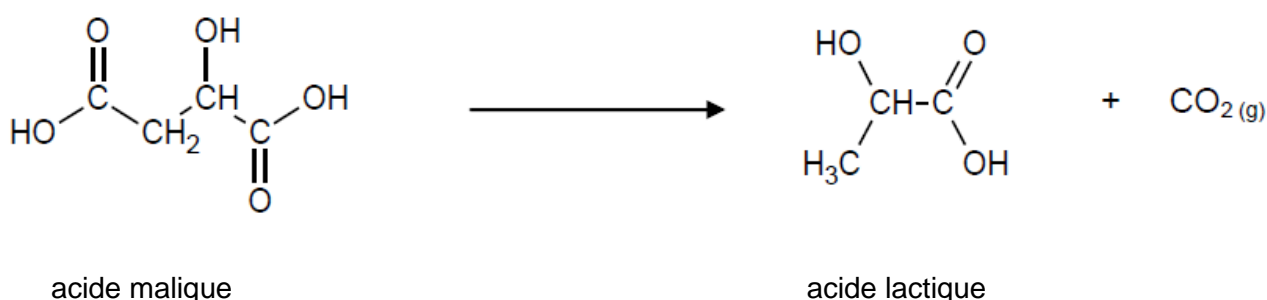
Document 4

**Exercice n°4 : Antilles Guyane sept 2017**

Après récolte et pressage des raisins, deux fermentations ont lieu, d'abord la fermentation alcoolique, puis la fermentation malolactique.

Pour qu'un vin puisse être mis en bouteille, il convient de vérifier que la fermentation malolactique, objet d'étude de cet exercice, est terminée.

La fermentation malolactique, généralement assurée par une espèce de bactérie lactique, *Oenococcus oeni*, désigne la désacidification biologique du vin. Lors de cette transformation, l'acide malique présent dans le vin se transforme en acide lactique, acide plus faible, avec production de dioxyde de carbone à l'état gazeux ; transformation modélisée par la réaction d'équation suivante :



La désacidification du vin qui résulte de la fermentation malolactique est un phénomène généralement recherché, auquel on doit l'assouplissement des vins jeunes.

*D'après [www.vignevin-sudouest.com](http://www.vignevin-sudouest.com) et <http://www.futura-sciences.com>*

Le 15 octobre 2016, un vigneron suit la fermentation malolactique d'un vin contenu dans une cuve de 10 m<sup>3</sup>. La température ambiante est de 15°C lorsque la fermentation malolactique débute. La concentration massique initiale en acide malique dans le vin est de 3,0 g.L<sup>-1</sup>. L'évolution au cours du temps de la masse d'acide lactique formé est donnée par le graphique situé **en annexe, à rendre avec la copie**.

**Données :**

- masse molaire de l'acide malique :  $M_{mal} = 134,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- masse molaire de l'acide lactique :  $M_{lac} = 90,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- pour simplifier les écritures, on notera les couples acidobasiques,
  - de l'acide malique :
 

$\text{AH}_2 / \text{AH}^-$	$pK_{A1} = 3,46$
$\text{AH}^- / \text{A}^{2-}$	$pK_{A2} = 5,10$
  - de l'acide lactique :
 

$\text{A}'\text{H} / \text{A}'^-$	$pK_A = 3,86$
-----------------------------------	---------------

## 1. Stéréochimie

- 1.1. Réécrire l'équation de la réaction chimique modélisant la transformation de l'acide malique en acide lactique en utilisant les formules topologiques des molécules.
- 1.2. Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents dans la molécule d'acide malique.
- 1.3. À l'aide de la représentation de Cram, dessiner les stéréoisomères de la molécule d'acide lactique.

## 2. Acidité et vin

L'acide malique est un diacide. Il peut apparaître sous différentes formes en fonction du  $pH$  de la solution.

- 2.1. Définir la notion d'acide. Justifier alors la notation  $AH_2$  utilisée pour l'acide malique.
- 2.2. Représenter les domaines de prédominance, en fonction du  $pH$ , des différentes formes de l'acide malique et de l'acide lactique en utilisant les notations simplifiées indiquées dans les données.
- 2.3. La concentration en ions oxonium  $H_3O^+$  dans le vin, en début de fermentation malolactique, est de  $6,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer la valeur du  $pH$  du vin en début de fermentation.
- 2.4. En déduire la forme prédominante de l'acide malique dans le vin en début de fermentation malolactique.
- 2.5. Proposer des éléments d'interprétation à « *la désacidification résultant de la fermentation malolactique* » indiquée dans le texte d'introduction.

## 3. Suivi de la fermentation malolactique

- 3.1. Montrer que la quantité de matière initiale en acide malique dans la cuve est de  $2,2 \times 10^2 \text{ mol}$ .
- 3.2. En s'appuyant sur le graphique situé **en annexe**, déterminer la quantité de matière d'acide lactique formé à l'état final.
- 3.3. La fermentation malolactique est-elle une transformation chimique totale ? Justifier.
- 3.4. Définir le temps de demi-réaction d'une transformation chimique.
- 3.5. Montrer que la masse d'acide lactique formé est proportionnelle à l'avancement de la réaction. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction pour cette fermentation malolactique. On fera apparaître la méthode utilisée sur le graphique situé **en annexe, à rendre avec la copie**.
- 3.6. À partir de quelle date le viticulteur pourra-t-il mettre en bouteille le vin de ses cuves ? Justifier.
- 3.7. Représenter sur le graphique situé **en annexe, à rendre avec la copie** l'allure quantitative de la courbe de suivi de la fermentation malolactique si la température ambiante est de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Justifier.

En déduire l'influence de cette nouvelle condition sur la mise en bouteille.

#### 4. Chromatographie sur couche mince d'un vin à mettre en bouteille.

Le viticulteur souhaite mettre le vin d'une cuve en bouteille. Il effectue une chromatographie de contrôle de la fermentation malolactique sur un échantillon de vin de la cuve. Les résultats sont présentés ci-dessous :

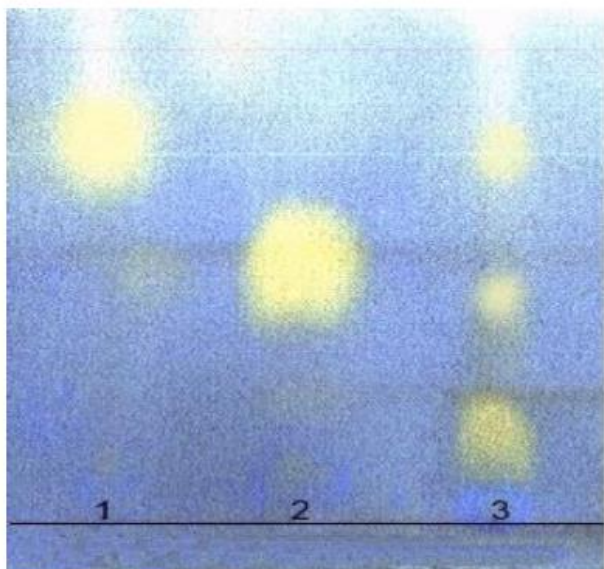
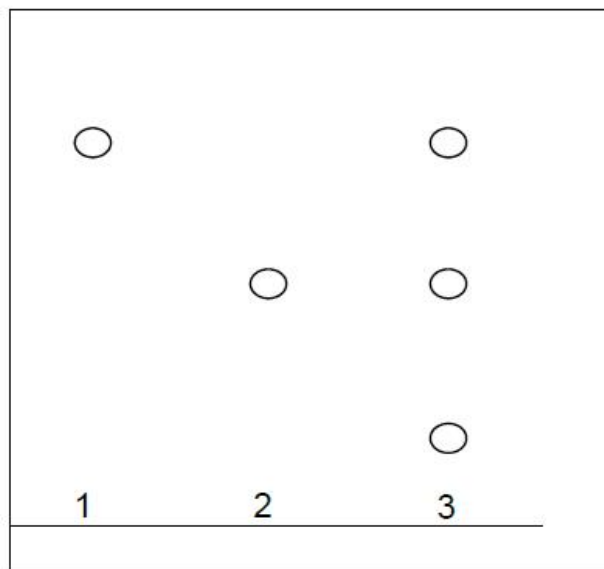


Photo du chromatogramme



schématisation du chromatogramme

Dépôt 1 : acide lactique

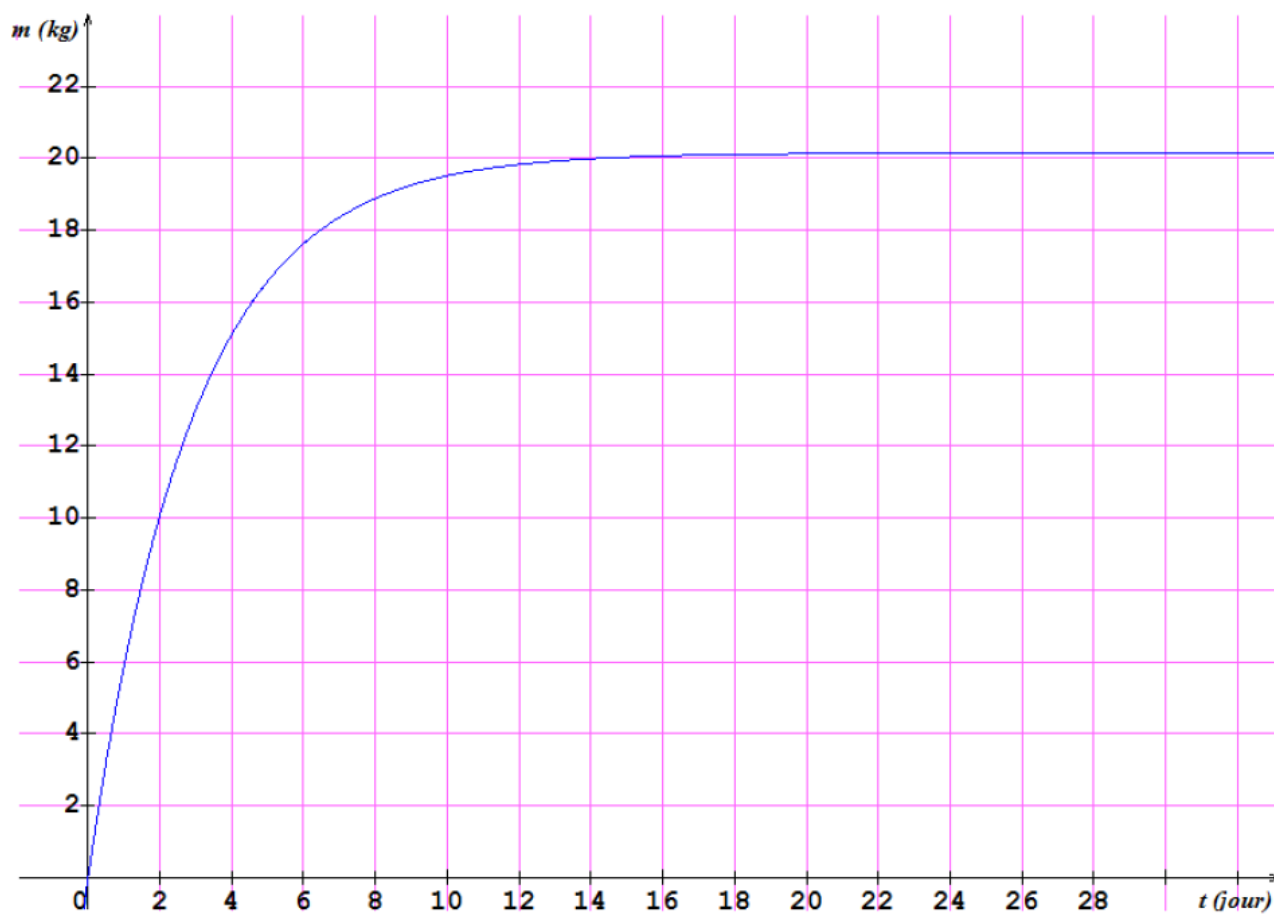
Dépôt 2 : acide malique

Dépôt 3 : vin à mettre en bouteille

**4.1.** Le viticulteur peut-il mettre ce vin en bouteille ? Justifier.

**4.2.** Quel(s) problème(s) veut-on éviter en suivant l'évolution la fermentation malolactique dans les vins avant la mise en bouteille ?

## Annexe de l'exercice I : à rendre avec la copie



Évolution de la masse d'acide lactique formé dans la cuve en fonction du temps

