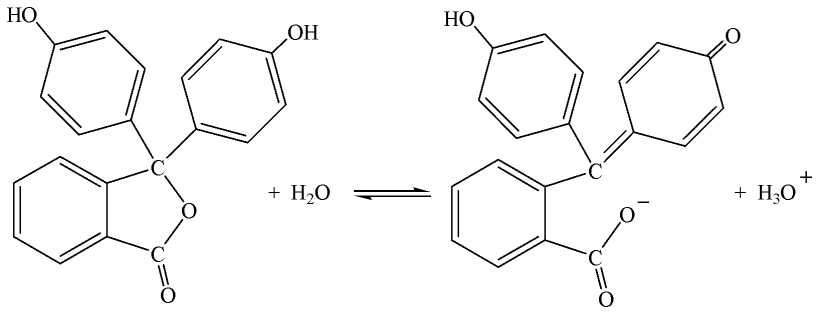
# ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE
# CHIMIE

## EXERCICE 1 :

### Problème 1

**1.1.** Les indicateurs acido-basiques (connus aussi comme les indicateurs de pH) sont des substances qui changent de couleur avec le pH. Ce sont généralement des acides faibles qui se dissocient légèrement dans l'eau en donnant des ions. La molécule incolore de phénolphthaléine **(I)** présente deux couples acido-basiques de $pKa_1$ = 7,5 et de $pKa_2$ = 9,8. La réaction associée au $pKa_1$ correspond à la formation de **(J)**.




**(I)** incolore **(J)** jaune pâle

**1.1.1** Les valeurs de pKa usuelles pour des phénols sont entre 9 et 11. Ici le $pKa_1$ est de 7,5. Expliquer pourquoi cette valeur est si faible pour la phénolphthaléine en écrivant les flèches de la réaction pour former **(J)**.

**1.1.2** Le $pKa_2$ est associé à la formation d'un dianion **(R)** dont la solution aqueuse est d'une couleur rouge-violet très intense. Représenter la structure de **(R)** et écrire la réaction de sa formation. Proposer une explication pour rendre compte du changement de couleur de la solution lorsqu'on passe de la forme **(J)** à la forme **(R)**.

La coloration de la solution de **(R)** étant très intense, la phénolphthaléine est utilisée comme indicateur coloré pour les déterminations approchées du pH d'une solution. La zone de virage de l'indicateur, décelable visuellement, est comprise entre pH 9,2 et 10,4.

**1.1.3** Quelles sont les formes de **(I)** qui sont impliquées dans la zone de virage ? Quels sont les rapports approximatifs des quantités de ces formes aux limites de la zone de virage ?

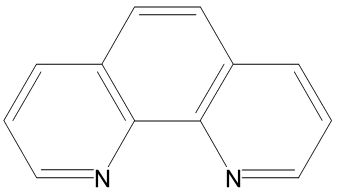
**1.1.4** En utilisant la méthode VSEPR, représenter la structure géométrique de l'atome de carbone central du dianion **(R)**.

**1.1.5** Rappeler les conditions nécessaires pour qu'une molécule soit aromatique. Tous les cycles du dianion **(R)** sont-ils aromatiques ? Justifier.

**1.2.** Les complexes de métaux de transition donnent presque toujours des solutions colorées avec des valeurs du coefficient d'absorption molaire ε entre approximativement 10 et 100 [$M^{-1}.cm^{-1}$].

**1.2.1** Quelle est la nature de la transition électronique responsable de la coloration de la plupart des complexes de métaux de transition ?

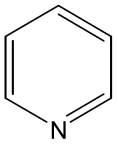
La phénanthroline (noté phen) est un ligand bidente des métaux de transition. Ce ligand forme en particulier un complexe stable avec les ions de Fe(II) : $[Fe(phen)_3]^{2+}$ **(1)**.




phen

**1.2.2** Représenter la structure tridimensionnelle du complexe **(1)**. Montrer, en le représentant dans l'espace, que ce complexe est chiral.

La pyridine (noté py) est aussi un ligand des ions de Fe(II) et elle donne un complexe $[Fe(py)_6]^{2+}$ **(2)**.




py

**1.2.3** Représenter la structure tridimensionnelle du complexe **(2)**. Ce complexe est-il chiral ?

**1.2.4** Décompter les électrons du centre métallique dans les complexes **(1)** et **(2)** (pour le fer Z = 26). La règle des 18 électrons est-elle respectée ? Ces complexes sont-ils diamagnétiques ou paramagnétiques ? Peut on déduire de ce résultat une information quant à la stabilité de ces complexes ?

**1.2.5** Y'a-t-il un autre effet qui permette d'évaluer la stabilité relative de ces deux complexes ? Expliquer.

Si deux équivalents du ligand phen sont mis a réagir avec le zinc(II) (pour le zinc Z = 30), un complexe tétracoordiné est formé : $[Zn(phen)_2]^{2+}$ **(3)**.

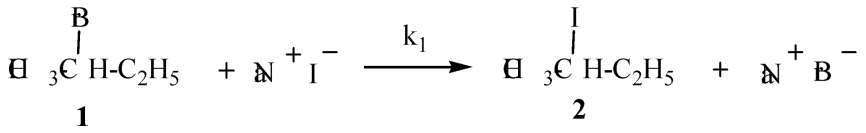
**1.2.6** Préciser l'état d'oxydation du zinc et décompter les électrons dans ce complexe.

**1.2.7** Dans un complexe à quatre ligands, deux géométries sont possibles : plan-carré et tétraédrique. Quelle est la géométrie du complexe $[Zn(phen)_2]^{2+}$ **(3)** ? Expliquer.

**1.2.8** Les solutions du complexe **(3)** sont-elles colorées ? Expliquer.

**Problème 2**

**2.** On étudie la réaction de l'iodure de sodium ($Na^+I^-$) sur le 2-bromo-butane (**1**) dans un solvant polaire et aprotique :



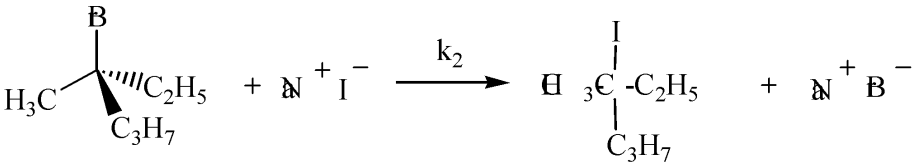
**1** **2**

**2.1** Quel est le type de réaction impliqué ?

**2.2** Cette réaction effectuée avec le 2-bromobutane (**1**) de configuration absolue (*R*) conduit au dérivé iodé (**2**) de configuration absolue (*S*). Ecrire le mécanisme de cette réaction et préciser l'aspect stéréochimique.

**2.3** Représenter l'état de transition de la réaction. Représenter les recouvrements orbitalaires mis en jeu de façon à rendre compte de la stéréochimie de la réaction. Expliquer brièvement l'aspect stéréoélectronique.

On étudie dans un second temps la réaction de l'iodure de sodium ($Na^+I^-$) sur le 3-bromo-3-méthyle hexane (**3**) dans un solvant polaire et protique :



**3** **4**

**2.4** Quel est le type de cette réaction sachant que l'équation de vitesse de réaction v est de la forme : $v = k_2[\mathbf{3}]$ où $k_2$ désigne la constante de réaction et [**3**] la concentration molaire en **3** ?

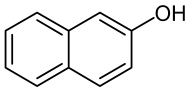
**2.5** Ecrire le mécanisme impliqué et indiquer la géométrie de ou des intermédiaire(s) réactionnel(s).

**2.6** Préciser l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme et la stéréochimie du produit final (**4**). La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier.

## ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE
## CHIMIE

### EXERCICE 2 : AUTOUR DU β-NAPHTOL

Dans cet exercice, on examine différentes propriétés du β-naphtol **1**.



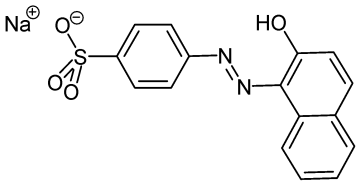

**1**

**1** On s'intéresse tout d'abord à la réactivité nucléophile du cycle aromatique du β-naphtol.

1.1 Quel est le mécanisme générique des substitutions électrophiles sur les molécules aromatiques ? On notera l'électrophile $E^+$ et on pourra utiliser le benzène comme exemple de molécule aromatique.

1.2 Quelle est le site du β-naphtol qui sera privilégié lors des réactions de substitution électrophile ? Justifier votre réponse.

1.3 On désire synthétiser le colorant **2** suivant à l'aide d'une réaction de couplage diazoïque :

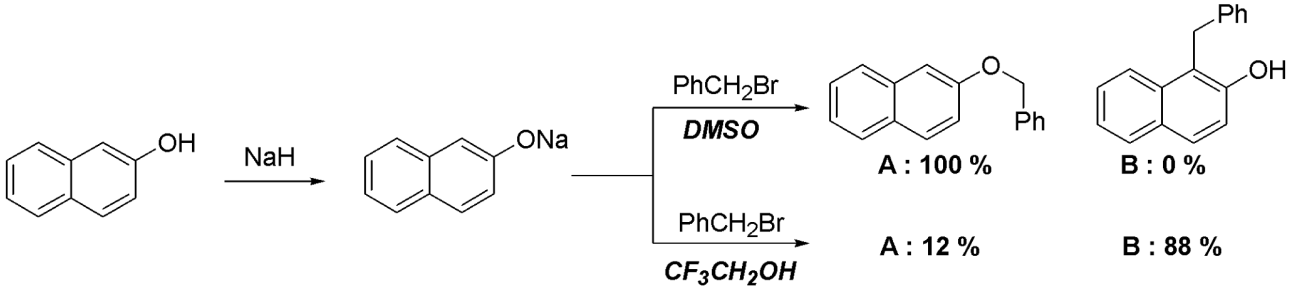



**2**

1.3.1 Ecrire le mécanisme impliqué lors de la transformation d'une amine primaire en ion diazonium.

1.3.2 Proposer une voie de synthèse du colorant **2** à partir d'une amine primaire convenablement choisie. Justifier votre réponse.

**2** On étudie ensuite la réactivité de l'anion naphtolate, base conjuguée du β-naphtol, sur le bromure de benzyle ($PhCH_2Br$) en fonction du solvant :




2.1 D'après les différentes structures limites de la forme mésomère du naphtolate, préciser les principaux sites nucléophiles de cet anion.

2.2 Le diméthylsulfoxyde (DMSO) de formule $(CH_3)_2S{=}O$ et le 2,2,2-trifluorométhanol sont des solvants qui ne possèdent pas les mêmes propriétés.

2.2.1 Pour chaque solvant préciser ses caractères : polaire et/ou apolaire, protique et/ou aprotique en définissant ces termes.

2.2.2 En fonction de ces propriétés, préciser quelles seront les sites nucléophiles du naphtolate les mieux solvatés pour chacun des solvants. Quelle influence peut-on attendre d'effets de solvatation préférentielle sur la nucléophilie du naphtolate ?

2.2.3 Expliquer alors les résultats expérimentaux obtenus par réaction de substitution sur le bromure de benzyle.

**3** On s'intéresse finalement aux propriétés acides du β-naphtol. Il s'agit en particulier d'examiner les propriétés acides du β-naphtol dans son premier état électronique excité.

3.1 *Propriétés acides du β-naphtol dans son état fondamental*

3.1.1 Ecrire la réaction de dissociation faisant intervenir les états acide et basique du β-naphtol.

3.1.2 Quelle méthode expérimentale pourriez vous proposer pour déterminer la constante d'équilibre acido-basique dans l'état fondamental ? Justifier votre réponse.

3.2 *Propriétés acides du β-naphtol dans son premier état électronique excité*

3.2.1 Proposer un schéma énergétique synthétique récapitulant les phénomènes susceptibles de se manifester après absorption d'un photon par une molécule.

3.2.2 La durée de vie du premier état électronique excité du β-naphtol est de l'ordre de la nanoseconde. Cette durée de vie vous semble t-elle compatible avec la mise en œuvre de la méthode proposée en 3.1.2 pour déterminer la constante d'équilibre acido-basique du β-naphtol dans l'état excité ? Justifier votre réponse.

3.2.3 Il est possible d'évaluer un ordre de grandeur du changement de la constante d'équilibre acido-basique lors du passage de l'état fondamental à l'état excité en étudiant les propriétés d'absorption des états acide et basique du β-naphtol. En mobilisant un cycle thermodynamique approprié, montrer que l'observation d'une bande d'absorption à longueur d'onde plus élevée pour le β-naphtolate que pour le β-naphtol suggère que le β-naphtol est plus acide dans son premier état excité électronique que dans son état fondamental.

## ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE
## CHIMIE

**EXERCICE 3 : (CONSEILLÉ POUR LES CANDIDATS DE LA DISCIPLINE SECONDAIRE)**

**1.** Dans cet exercice on s'intéresse à quelques exemples de la chimie du phosphore. Le numéro atomique de cet élément est Z = 15.

**1.1** Ecrire une structure de Lewis pour les composés phosphorés suivants :

$PCl_3$, $PCl_5$, $[PCl_6]^-$, $POCl_3$, $PO_4^{3-}$.

**1.2** En s'appuyant sur la théorie VSEPR, représenter la structure géométrique pour chacun des composés précédents.

**1.3** Ecrire une forme de mésomérie pour l'ion $PO_4^{3-}$.

**1.4** Serait-il possible de remplacer l'atome de phosphore par un atome d'azote pour former des composés azotés analogues stables? Expliquer.

**1.5** L'acide phosphorique est un triacide ($H_3PO_4$, $pK_{a1} = 2,1$ ; $pK_{a2} = 7,2$ ; $pK_{a3} = 12,3$). Ecrire les réactions acido-basiques pour chaque valeur de pKa.

**1.6** Sous quelle(s) forme(s) se trouve majoritairement l'acide phosphorique à pH =7 ?

$PCl_5$ réagit violemment avec de l'eau pour former du chlorure d'hydrogène HCl et de l'oxychlorure de phosphore $O{=}PCl_3$. La réaction de $PCl_5$ avec un alcool aliphatique $RCH_2OH$ en quantité équimolaire est moins violente et forme un composé chloré $RCH_2Cl$ ainsi que $O{=}PCl_3$. (Réaction 1)

(1) $$PCl_5 + RCH_2OH \rightarrow RCH_2Cl + O{=}PCl_3 + HCl$$

Le mécanisme de cette transformation se fait en 3 étapes :

**1.7** La première étape est une addition nucléophile. Identifier le nucléophile et écrire cette étape dont l'intermédiaire formé est une espèce globalement neutre.

**1.8** La seconde étape consiste en une déprotonation et une perte d'un ion chlorure. La troisième est une substitution nucléophile sur l'atome de carbone portant un bon groupe partant. Ecrire les deux étapes du mécanisme et identifier le groupe partant sur l'atome de carbone.

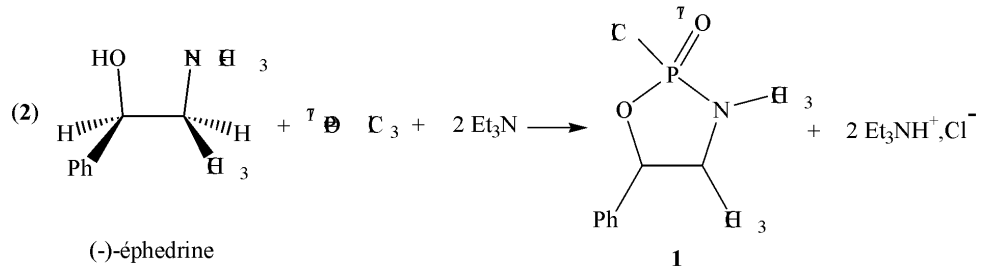
**2.** Le $O{=}PCl_3$ ainsi formé peut être synthétisé avec un autre isotope d'oxygène $^{18}O$, par exemple $^{17}O$.

**2.1** Donner la configuration électronique de l'oxygène (Z = 8).

L'oxygène présente trois isotopes stables : $^{16}O$, $^{17}O$, et $^{18}O$. L'isotope le plus abondant est $^{16}O$, avec une abondance naturelle de 99,76%, par contre $^{17}O$ a une abondance de seulement 0,037% et $^{18}O$ se trouve à 0,2%.

**2.2** Donner la définition d'un isotope naturel. Quelles sont les différences physiques et chimiques entre des isotopes du même élément chimique ?

L'utilisation de différents isotopes permet entre autre d'identifier les différents stéréoisomères formés lors d'une réaction chimique. Un exemple est la réaction (**2**) mettant en jeu $^{17}O{=}PCl_3$ et la (-)-éphédrine en présence d'une base, la triéthylamine.




(-)-éphedrine **1**

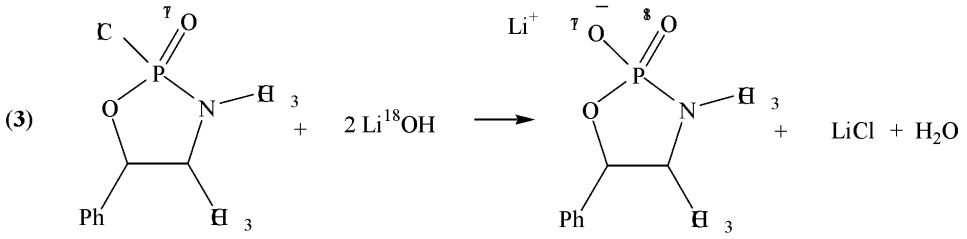
**2.3** Sur la (-)-éphédrine indiquer la fonction alcool et la fonction amine.

**2.4** Proposer un mécanisme pour la réaction (**2**) sachant qu'elle est analogue à celle d'un alcool ou d'une amine sur un chlorure d'acyle R-C(O)-Cl. Pourquoi est-il nécessaire d'ajouter une base ?

**2.5** Combien de centres asymétriques comporte le composé cyclique (**1**) formé dans la réaction (**2**) ? Justifier.

**2.6** La réaction (**2**) conduit à ce composé cyclique (**1**) sous deux formes stéréoisomères. Représenter ces deux stéréoisomères et expliquer leur formation.

Un des stéréoisomères formés dans la réaction (**2**) est traité avec un excès de $Li^{18}OH$ pour conduire au composé (**2**) (réaction **3**).




**2.7** Compléter la structure de Lewis du composé (**2**) en ajoutant tout les doublets libres et écrire une autre forme de résonance impliquant l'atome de phosphore.

**2.8** L'existence de ces formes de résonance affecte-t-elle la configuration absolue de l'atome du phosphore? Expliquer.