

# CHIMIE

(Option biologie-biochimie)

DUREE: 3 heures

---

|                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>LA CALCULATRICE EST AUTORISEE</b></p> <p><b>POUR CETTE EPREUVE</b></p> |
|------------------------------------------------------------------------------|

*Ce sujet comporte une partie de chimie générale et une partie de chimie organique indépendantes.*

*Il est fortement conseillé aux candidats de prendre connaissance de la totalité du sujet et des commentaires éventuels.*

*Il sera tenu le plus grand compte de la qualité de la présentation et des schémas. Chaque question précisément posée demande une réponse précise: toute affirmation non justifiée dans le contexte proposé ne sera pas retenue.*

*Tous les résultats doivent être clairement justifiés.*

**Tournez la page S.V.P.**

## **PREMIERE PARTIE : CHIMIE GENERALE**

Les différentes parties A, B, C et D sont indépendantes.

### **Données générales**

Masse molaire de quelques éléments en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

| Elément       | O     | N     | Fe    | Cl    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Masse molaire | 16,00 | 14,00 | 55,85 | 35,50 |

Potentiel standard à  $\text{pH} = 0$  du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

Potentiel standard à  $\text{pH} = 0$  du couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  :  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ .

Constante globale de formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  :  $\beta_1 = 2,0.10^2$

Produit de solubilité de  $\text{AgSCN}$  :  $K_s = 1,0.10^{-12}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

## Partie A : L'atome

**A.1-** Le fer appartient à la 4<sup>ème</sup> période et à la 8<sup>ème</sup> colonne. Donner son numéro atomique.

**A.2-** Donner sa configuration électronique dans son état fondamental en rappelant les règles utilisées.

**A.3-** Donner la configuration électronique dans leur état fondamental des deux ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

## Partie B :

### Etude thermodynamique de l'équilibre de dimérisation de $\text{FeCl}_3$ .

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de  $\text{FeCl}_3$  de constante  $K^\circ$  à température donnée T.



**B.1-** Calculer la variance de cet équilibre. Interpréter la valeur obtenue.

On mesure à deux températures  $T_1 = 700 \text{ K}$  et  $T_2 = 800 \text{ K}$  et sous la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , la densité du mélange gazeux. On obtient respectivement  $d_1 = 10,5$  et  $d_2 = 9,6$ .

On appelle  $\alpha$  le taux de dissociation de  $\text{FeCl}_3$  à l'équilibre. On rappelle que  $\alpha$  est le rapport de la quantité de matière dissociée sur la quantité de matière initiale.

On rappelle que la densité d'un mélange gazeux est donnée par la formule  $d = \frac{M}{29}$  où M est la masse molaire du mélange gazeux en  $\text{g.mol}^{-1}$ , 29 étant approximativement la masse molaire de l'air en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

**B.2-** Montrer que  $d = \frac{5,6}{1 - \frac{\alpha}{2}}$ .

**B.3-** Calculer  $\alpha_1$  à 700 K et  $\alpha_2$  à 800 K.

**B.4-** Donner l'expression littérale de la constante  $K^\circ(T)$  en fonction des pressions partielles à l'équilibre en  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  puis en fonction de  $\alpha$ .

**B.5-** Calculer la constante  $K^\circ(T)$  aux deux températures.

**B.6-** Calculer l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ$  en la supposant indépendante de la température. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

**B.7-** On suppose de même que  $\Delta_r S^\circ$  est indépendant de la température. Calculer  $\Delta_r S^\circ$ .  
Pouvait-on prévoir le signe de  $\Delta_r S^\circ$  a priori ? Justifier.

**B.8-** Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur l'équilibre ? Justifier.

**Tournez la page S.V.P.**

## Partie C :

### Etude cinétique de la réaction d'oxydation des ions stanneux par les ions ferrique

On étudie la cinétique d'oxydation des ions stanneux  $\text{Sn}^{2+}$  par les ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  en solution aqueuse.

**C.1-** Donner l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction.

On cherche à déterminer les ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement par rapport aux réactifs  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et l'ordre global de la réaction. Pour cela on réalise deux séries d'expériences. On appelle  $k$  la constante cinétique de la réaction.

Première série d'expériences : on se place dans le cas d'un large excès d'ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  et on réalise plusieurs séries d'expériences avec plusieurs concentrations initiales différentes en ions stanneux  $\text{Sn}^{2+}$ . On constate que le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale en ions stanneux.

Deuxième série d'expériences : on réalise des mélanges en ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  et en ions stanneux  $\text{Sn}^{2+}$  de manière à ce que le mélange soit dans les proportions stoechiométriques. On mesure le temps de demi réaction. Les résultats sont consignés dans le tableau où  $c$  est la concentration initiale en ions ferriques et  $t_{1/2}$  le temps de demi réaction. Les résultats sont donnés en fonction de la première expérience avec  $c_0$  et  $t_0$ .

|                                  |       |                  |                  |                  |                  |                    |
|----------------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| <b>c.</b> en mol.L <sup>-1</sup> | $c_0$ | $c_1 = 1,5 c_0$  | $c_2 = 2 c_0$    | $c_3 = 2,5 c_0$  | $c_4 = 3 c_0$    | $c_5 = 4 c_0$      |
| $t_{1/2}$ en s                   | $t_0$ | $t_1 = 0,44 t_0$ | $t_2 = 0,25 t_0$ | $t_3 = 0,16 t_0$ | $t_4 = 0,11 t_0$ | $t_5 = 0,0625 t_0$ |

**C.2-** Donner pour la première série d'expériences, l'expression de la vitesse  $v$  de réaction en fonction de  $k$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0$ , concentration initiale en ions ferrique et  $[\text{Sn}^{2+}]$ , concentration en ions stanneux,  $\alpha$  et  $\beta$  puis en fonction de  $k_{\text{app}}$ ,  $\alpha$  et  $[\text{Sn}^{2+}]$  où  $k_{\text{app}}$  sera une constante que l'on exprimera en fonction de  $k, \beta$  et  $[\text{Fe}^{3+}]_0$ .

**C.3-** Définir pour la première série d'expériences, le temps de demi réaction puis déduire l'ordre partiel par rapport à l'ion stanneux. Exprimer alors le temps de demi réaction pour la première série d'expériences en fonction de  $k_{\text{app}}$ .

**C.4-** Justifier que  $\beta$  ne peut pas être égal à zéro.

**C.5-** On suppose  $\beta$  différent de zéro. Donner l'équation différentielle vérifiée par la concentration en ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ .

**C.6-** Intégrer cette équation différentielle et exprimer le temps de demi réaction en fonction de  $\beta$ ,  $k$  et  $[\text{Fe}^{3+}]_0$ .

**C.7-** Déterminer la valeur de  $\beta$  en exploitant judicieusement les données du tableau. En déduire l'ordre global de la réaction.

## Partie D : le fer en solution aqueuse

L'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  est utilisé comme réactif d'identification des ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  en solution aqueuse. Il forme un ion complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  de couleur rouge perceptible à l'œil à partir d'une concentration d'environ  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**D.1-** On dissout  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{FeCl}_3$  et  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{KSCN}$  dans  $500 \text{ mL}$  d'eau. Calculer les concentrations à l'équilibre de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$  et  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . La solution est-elle colorée ?

**D.2-** La notation  $\text{Fe}^{3+}$  est une notation abrégée de l'ion complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  qui possède des propriétés acido-basiques. On constate que l'ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  est un acide faible de  $\text{pK}'_{\text{A}} = 3,05$ , une molécule d'eau ligand pouvant céder un proton  $\text{H}^+$ .

**D.2.1-** Donner la formule de la base conjuguée de l'ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

**D.2.2-** Ecrire la réaction de l'ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  sur l'eau et donner l'expression littérale de  $\text{K}'_{\text{A}}$  en fonction des concentrations utiles à l'équilibre.

**D.2.3-** Calculer le pH d'un litre de solution contenant  $0,1 \text{ mol}$  de  $\text{FeCl}_3$ .

Dans la suite on négligera les propriétés acido-basiques de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  qui sera écrit  $\text{Fe}^{3+}$  tout simplement.

**D.3-** L'apparition de la teinte rouge du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  a été mise à profit dans la méthode de Charpentier-Volhard de dosage des ions chlorure d'une solution. Pour cela, un excès connu d'ions  $\text{Ag}^+$  est ajouté à la solution contenant les ions chlorure de concentration inconnue et l'excès d'ions  $\text{Ag}^+$  est dosé par les ions thiocyanate en présence d'ions ferrique.

**D.3.1-** Soit une solution contenant  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions  $\text{Ag}^+$  et  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$ . L'addition d'ions  $\text{SCN}^-$  à cette solution provoque la précipitation du thiocyanate d'argent  $\text{AgSCN}$ .

Calculer la concentration résiduelle en ions  $\text{Ag}^+$  lors de l'apparition de la teinte rouge de  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

**D.3.2-** A  $10,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  de concentration inconnue  $C$  sont ajoutés  $20,0 \text{ mL}$  d'une solution à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ . L'excès d'ions argent  $\text{Ag}^+$  est dosé en présence d'ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  par une solution à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{KSCN}$ . L'équivalence (persistance de la couleur rouge) est observée pour une addition de  $6,0 \text{ mL}$  de solution de thiocyanate.

Calculer la concentration de la solution en ions chlorure  $\text{Cl}^-$ .

Tournez la page S.V.P.  
**DEUXIEME PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE**

**Remarque préliminaire**

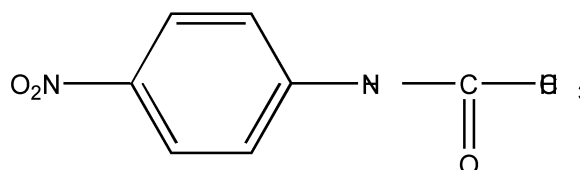
Les composés étudiés se comportent comme des composés monofonctionnels vis-à-vis des réactions proposées. Pour l'étude des mécanismes réactionnels, on ne considérera que la fonction mise en jeu.

**I : Synthèse du Rivotril**

Le Rivotril est un hypnotique faisant partie de la famille des benzodiazépines. On en propose la synthèse.

1- Le benzène est mis à réagir en présence d'un mélange sulfonitrique pour donner un produit A. A est réduit par de l'étain en milieu acide pour donner B<sub>1</sub>. B<sub>1</sub> donne B par retour en milieu basique. B réagit avec l'anhydride éthanoïque pour donner C. C est traité à nouveau par le mélange sulfonitrique pour donner D majoritairement ci-dessous.

Composé D



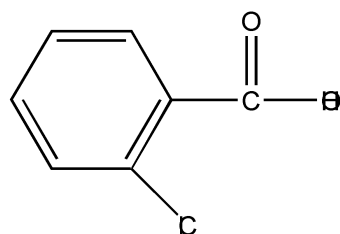
a- Donner les formules semi-développées de A, B, B<sub>1</sub>, C.

b- Donner le mécanisme de formation de A.

c- Justifier l'orientation dans la formation de D.

d- Quel type de réaction subit le produit A ?

2- Le benzène, à nouveau, est mis à réagir avec le 1-chloropropane en présence de  $\text{AlCl}_3$ . On obtient le 2-phénylpropane, composé E. E par action d'un oléum ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré enrichi en  $\text{SO}_3$ ) donne majoritairement F. F réagit avec  $\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{AlCl}_3$  anhydre pour donner G majoritairement. G subit une désulfonation en présence d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué et à chaud pour donner H de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$ . H est oxydé par  $\text{KMnO}_4$  concentré et chaud en milieu acide pour donner I (cf ci-dessous) qui réagit sur  $\text{SOCl}_2$ , agent chlorurant, pour donner J.



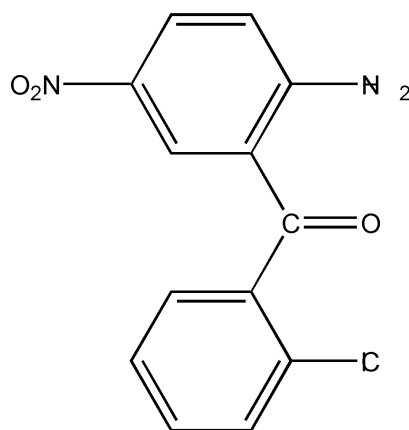
Composé **I**

**a-** Donner les formules semi-développées de tous les composés de **E**, **F**, **G**, **H** et **J**.

**b-** Quel a été le rôle de la sulfonation ? Qu'aurait-on obtenu sans sulfonation, en faisant réagir  $\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{AlCl}_3$  sur **E** ?

**c-** Donner l'équation bilan de la réaction de passage de **I** à **J**.

**3-** **J** réagit en présence d' $\text{AlCl}_3$  avec **D** pour donner **K**. **K** est hydrolysé par  $\text{HCl}$  concentré et chaud pour donner **L**, qui en milieu basique, donne **L**.



Composé **L**

Donner la formule semi-développée du composé **K**.

**4-** On fait réagir l'éthène avec l'acide hypobromeux  $\text{HOBr}$  pour obtenir le 2-bromoéthan-1-ol **M**. **M** est oxydé en acide carboxylique et donne **N**. **N** est traité par  $\text{PCl}_5$  pour donner **P**.

**P** et **L** réagissent ensemble pour donner par liaison amide le produit **Q** de formule brute :  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrClN}_2\text{O}_4$ .

**Q** est traité par  $\text{NH}_3$  pour donner **R**. **R** subit une condensation intramoléculaire, du même type que celle de la réaction de la 2,4-DNPH avec un composé carbonyle, pour donner **S**, le Rivotril de formule brute  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_3$ .

**a-** Donner les formules semi-développées des composés **M**, **N**, **P**, **Q**, **R**, **S**.

**b-** Rappeler le mécanisme de condensation de la 2,4-DNPH sur un aldéhyde.

Tournez la page S.V.P.

## II : Détermination de la structure d'un composé organique

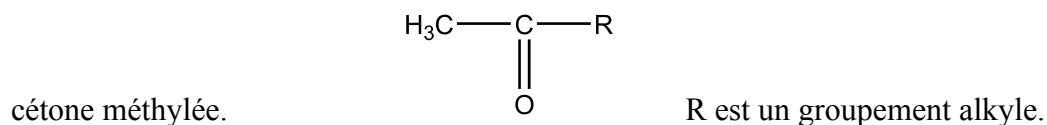
On cherche à déterminer la structure d'un composé organique **A** difonctionnel dont les deux fonctions organiques sont indépendantes et de formule brute  $C_9H_{18}O_3$ .

*Les deux parties sont indépendantes.*

### Première partie : analyse du composé A.

1- Déterminer le nombre d'insaturations de **A**.

2- On fait réagir **A** avec un excès d'iodure de méthylmagnésium  $CH_3MgI$ . On observe un dégagement de méthane. Après hydrolyse en milieu acide, on obtient, comme produit principal un composé **B** de formule brute  $C_9H_{20}O_2$ . Si on procède à l'oxydation ménagée de **A** on obtient **C** de formule brute  $C_9H_{16}O_3$ . **C** donne un test positif à la 2,4-DNPH mais un test négatif à la liqueur de Fehling. Par ailleurs, on constate la présence d'une cétone méthylée dans le composé **C**.



a- Proposer deux fonctions organiques possibles correspondant au dégagement de méthane.

b- Quelle fonction est mise en évidence par le test à la 2,4-DNPH et le test à la liqueur de Fehling.

c- Rappeler le mécanisme de l'addition de l'iodure de méthylmagnésium  $CH_3MgI$  suivie d'une hydrolyse en milieu acide sur l'éthanoate d'éthyle, ester à 4 atomes de carbone.

d- En déduire la fonction organique permettant de passer de **A** à **B** avec conservation globale du nombre d'atomes de carbone.

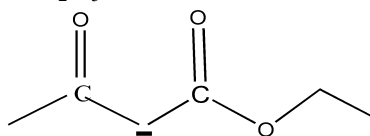
e- Proposer au moins deux formules planes semi-développées pour **A** sachant que **A** possède deux atomes de carbone asymétriques.

### Deuxième partie : synthèse de A.

3- On peut obtenir **A** par la synthèse suivante :

On chauffe en milieu acide ( $H_2SO_4$ ) le 2-méthylcyclopropan-1-ol pour obtenir **D** majoritaire. **D** est soumis à l'action de l'ozone en milieu non réducteur pour obtenir **E**. **E** réagit avec le chlorure

de thionyle  $\text{SOCl}_2$  pour obtenir **F** qui est mis en présence d'éthanol pour obtenir **G**. **G** subit l'action de la base éthanolate de sodium  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  en milieu éthanol pour obtenir le carbanion **H**,



très stable issu de la déprotonation entre les deux groupements  $\text{C}=\text{O}$ .

**H** est mis en présence d'iodure de méthyle  $\text{CH}_3\text{I}$  pour donner **J** par une réaction de substitution nucléophile. **J** subit à nouveau l'action de la base éthanolate de sodium  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  en milieu éthanol pour obtenir un autre carbanion **K** très stable par déprotonation entre les deux groupements  $\text{C}=\text{O}$ . **K** réagit ensuite avec l'iodure d'éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  pour obtenir **L** par une réaction de substitution nucléophile. **L** est réduit par  $\text{NaBH}_4$  dans l'éthanol pour obtenir après hydrolyse en milieu acide **A**.

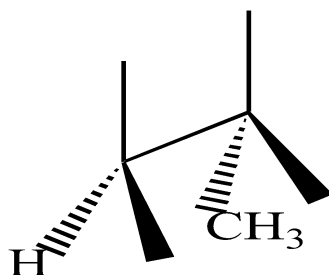
**a-** Donner les formules semi-développées de tous les produits de **D** à **L**.

**b-** Justifier la stabilité de **H**.

**c-** Donner une formule plane semi-développée de **A**.

**d-** Combien de stéréoisomères possède **A** ? Justifier.

**e-** Représenter le stéréoisomère (R,R) avec la convention suivante :



**Fin de l'épreuve**