

Consignes :

- L'épreuve comporte de la physique et de la chimie qui présenteront une importance voisine dans le barème de notation.
- La numérotation des questions traitées doit apparaître clairement dans les réponses.
- Toute réponse doit être justifiée.
- Avant toute application numérique, une expression littérale est exigée. On veillera à donner les valeurs numériques avec leurs unités.

Introduction :

Les techniques spectrophotométriques sont des méthodes d'étude permettant de doser ou d'identifier de nombreuses espèces chimiques. Elles utilisent l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique (lumière visible, IR ou UV).

Dans la première partie du problème, on étudie plusieurs aspects des phénomènes physiques associés à la spectrophotométrie. Dans la seconde, on développe plusieurs applications en chimie des techniques spectrophotométriques.

CHIMIE

Les parties I et II sont indépendantes.

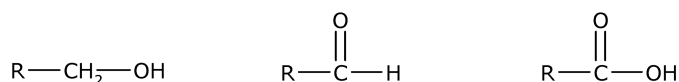
I. Application de la spectrophotométrie IR en chimie

Dans cette partie, on étudie quelques réactions d'oxydo-réduction en chimie organique. La spectroscopie IR sera utilisée comme outil pour déterminer la structure des molécules organiques.

I.1. De l'alcool primaire à l'acide carboxylique.

I.1.1. Couples rédox

- a) Nommer la fonction chimique présente dans les molécules symbolisées de la manière suivante où R représente un groupe alkyle.



- b) Ecrire deux demi équations rédox mettant en jeu ces différentes espèces. Préciser, à chaque fois, le rôle oxydant ou réducteur de chaque molécule.

- c) Quelle particularité de l'espèce $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ met-on en évidence ?

- d) Les spectres IR des molécules précédentes pour lesquelles R est le groupe CH_3 , sont représentés en annexe. Attribuer à chacune des molécules son spectre IR en s'appuyant sur des bandes d'absorption bien choisies. (On pourra s'aider de la table reproduite en annexe, donnant les nombres d'onde des vibrations de valence des liaisons les plus courantes)

I.1.2. Oxydation de l'alcool benzylique.

- a) Une réaction couramment réalisée au lycée est l'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque.
Quel réactif courant utilise-t-on au lycée pour effectuer cette réaction ?
Ecrire le bilan de la réaction.
- b) La réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque est effectuée à reflux du solvant. Présenter un schéma légendé du montage à reflux.
- c) L'acide benzoïque synthétisé est en général purifié par recristallisation. Le solvant de recristallisation est l'eau.
Expliquer succinctement le principe d'une recristallisation et décrire le protocole opératoire à mettre en œuvre.
- d) Quelle caractérisation simple peut-on effectuer pour vérifier la pureté de l'acide benzoïque synthétisé ?
- e) Citer une utilisation courante de l'acide benzoïque.

L'oxydation douce de l'alcool primaire à l'aldéhyde peut être réalisée en utilisant le complexe CrO_3 / pyridine. L'espèce active est le trioxyde de chrome et on considèrera, pour simplifier, qu'il appartient au couple rédox CrO_3 / CrO_2 .

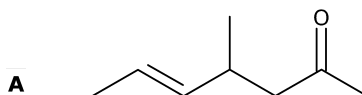
- f) Le chrome a un numéro atomique de 24.
Donner sa configuration électronique, sa place dans la classification périodique, ainsi que la configuration électronique de Cr^{6+} .
- g) Donner le nombre d'oxydation du chrome dans CrO_3 .
L'utilisation d'un tel oxydant est proscrite au lycée. Pourquoi ?
- h) Ecrire le bilan de l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par le trioxyde de chrome.

I.2. Réduction de la fonction carbonyle par le dihydrogène

A température suffisamment élevée et sous une pression de plusieurs bars, en présence d'un catalyseur, les fonctions carbonyles peuvent être réduites en alcools par le dihydrogène.

a) Ecrire le bilan de cette réaction dans le cas de la propanone.

Ce traitement n'est pas sélectif et réduit également les liaisons C=C. On envisage cette dihydrogénation catalytique sur la molécule **A** suivante :



b) Nommer cette molécule.

c) Donner la représentation topologique du produit **B** de la dihydrogénation catalytique de la molécule A.

II. Application de la spectrophotométrie UV-Visible en chimie

II.1. Utilisation à des fins analytiques

Dans cette partie, on se propose d'étudier le dosage par étalonnage des ions SCN^- présents dans la salive. Les ions thiocyanate SCN^- sont des produits du catabolisme de l'acide cyanhydrique HCN présent dans la fumée de cigarette. Ce sont des marqueurs biologiques du tabagisme.

II.1.1. Les ions thiocyanate forment un complexe coloré avec les ions ferriques : le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

a) Donner le nom du complexe en nomenclature officielle.

b) Donner le schéma de Lewis de l'ion SCN^- , les atomes étant liés dans cet ordre. Si plusieurs formules mésomères sont possibles, on les indiquera.

II.1.2.

a) Déterminer la concentration en complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ obtenue lorsqu'on réalise une solution de nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) à $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et de thiocyanate de potassium à la même concentration.

Donnée : pour l'ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ $\text{pKd} = 2,2$ où Kd est la constante de dissociation.

b) On considère une solution de concentration initiale $c_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en ion SCN^- et $y.c_0$ en ions ferriques.

Quelle valeur donner à y pour que, à l'équilibre, 99% des ions SCN^- soient complexés ?

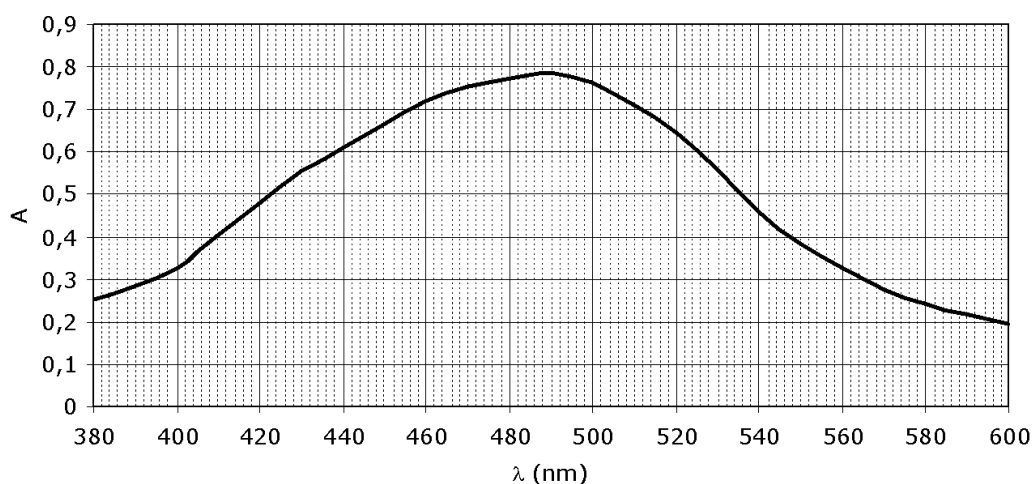
II.1.3. Gamme d'étalonnage

On prépare la gamme d'étalonnage suivante en introduisant dans les tubes numérotés 0 à 5 du nitrate ferrique en excès et du thiocyanate de potassium dans de l'acide nitrique dilué. Pour simplifier, on donne directement la concentration c en complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ présente dans chaque tube.

Le tube n°0 ne contient que du nitrate ferrique et de l'acide nitrique, dans des concentrations identiques à celles des tubes 1 à 5.

tube n°	0	1	2	3	4	5
$c = [\text{FeSCN}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	0	$4,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$

Après réalisation du « blanc », le spectre du tube n°5 est tracé. Il est représenté ci dessous.



- a) Que contient la solution placée dans la cuve pour réaliser le blanc ?
Quel est l'intérêt de la réalisation du « blanc » ?
- b) Donner, en justifiant, la couleur de l'ion FeSCN^{2+} .
A quelle longueur d'onde doit-on se placer pour réaliser les mesures d'absorbance par la suite ? Justifier.
- c) A cette longueur d'onde les résultats des mesures d'absorbance (notée A) des différents échantillons sont récapitulés dans le tableau suivant.
Tracer la droite d'étalonnage $A = f(c)$ ou en donner l'équation en effectuant une régression linéaire (le coefficient de corrélation devra être donné et sa valeur commentée).
Quelle loi vérifie-t-on ?

tube n°	0	1	2	3	4	5
$c = [\text{FeSCN}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	$4,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
A	0	0,128	0,291	0,462	0,634	0,785

II.1.4. Mesure de la concentration en ions thiocyanate dans la salive.

Un prélèvement de salive est collecté et centrifugé. Après centrifugation, on introduit 250 μL de la solution limpide surnageante dans 10,0 mL de la solution de nitrate ferrique. Dans ces conditions, tous les ions thiocyanate de la salive sont complexés.

- a) L'absorbance, mesurée dans les mêmes conditions que précédemment est de 0,654.
En déduire la concentration en complexe FeSCN^{2+} dans la cuve, puis en ions thiocyanate dans la salive.
- b) La concentration habituelle pour un non fumeur varie entre 0,5 et 2 mmol.L^{-1} ; chez les fumeurs, on peut rencontrer des concentrations voisines de 6 mmol.L^{-1} . Que peut-on en conclure à partir de la concentration en SCN^- calculée en I.1.4.a) ?

Remarque :

Les ions SCN^- sont des marqueurs biologiques du tabagisme, mais ils sont non spécifiques cependant car l'alimentation contribue également aux variations des concentrations en ions thiocyanate dans la salive. Le marqueur le plus utilisé est en réalité la cotinine, catabolite de la nicotine, dosée en utilisant des techniques chromatographiques ou immunologiques.

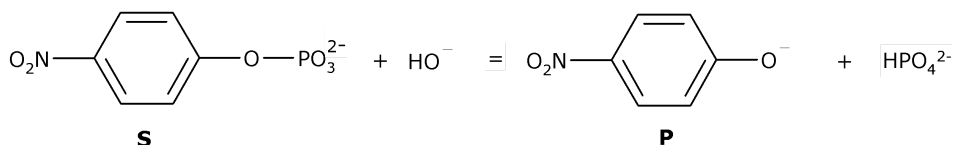
Manipulation inspirée du BUP 834 mai 2001 page 937, traduit du JCE vol 76 n°9 1999
p1281-1282

II.2. Suivi cinétique d'une réaction

Dans cette partie, les questions II.2.1., II.2.2., et II.2.3. sont indépendantes.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction **totale** d'hydrolyse du paranitrophénylphosphate (que l'on notera **S**), composé incolore, en paranitrophénolate (que l'on notera **P**), de couleur jaune en milieu basique. La réaction libère également des ions hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}).

Le bilan de la réaction est le suivant :



La réaction a lieu en milieu tamponné, à pH = 9,8.

II.2.1. Préparation de la solution tampon.

- Quelles sont les propriétés d'une solution tampon ?
- La solution tampon utilisée (tampon « tris ») est un mélange d'un acide que l'on notera RNH_3^+ et de sa base conjuguée notée RNH_2 . Le pKa du couple est de 8,2 à 25°C.
En notant c_0 la concentration molaire totale du tampon, déterminer, en fonction de c_0 , les concentrations en RNH_3^+ et RNH_2 respectivement notées c_a et c_b dans la solution tampon de pH = 9,8.
- Que peut-on penser des qualités d'une solution de pH = 9,8 préparée à l'aide d'un couple acide base de pKa = 8,2 ?

- d) La solution est préparée en introduisant une masse m_a de l'acide, sous forme chlorure (RNH_3Cl) et une masse m_b de la base (RNH_2) dans une fiole jaugée de 1,00 L et en complétant avec de l'eau distillée.
Calculer les masses m_a et m_b à introduire pour obtenir une solution tampon de concentration molaire $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données :

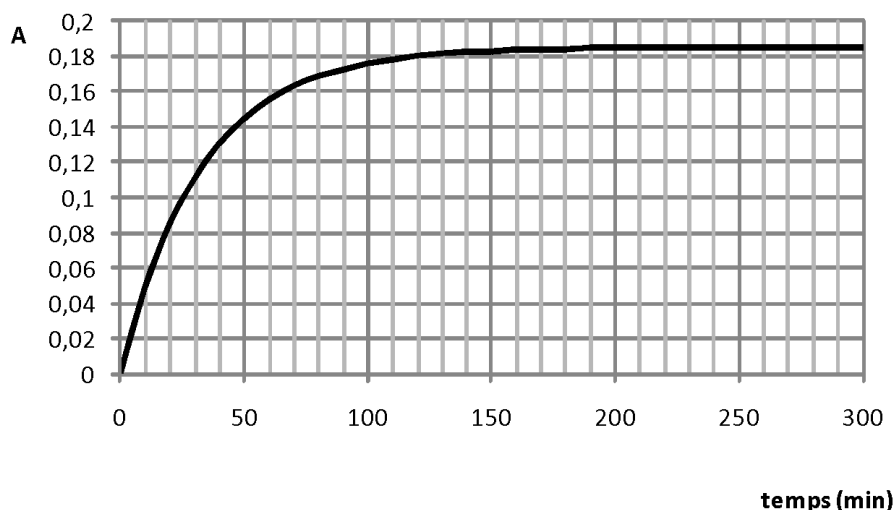
Masses molaires : RNH_3Cl $M_a = 157,6 \text{ g.mol}^{-1}$
 RNH_2 $M_b = 121,1 \text{ g.mol}^{-1}$

II.2.2. Suivi cinétique de la réaction.

La réaction $\text{S} + \text{HO}^- = \text{P} + \text{HPO}_4^{2-}$ est suivie en mesurant l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps à une longueur d'onde de 400 nm.

A cette longueur d'onde, seul **P** absorbe le rayonnement et son absorbance suit la loi de Beer Lambert.

On réalise l'expérience avec une concentration initiale en substrat $[\text{S}]_0$ de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. On enregistre l'évolution de l'absorbance au cours du temps. La courbe obtenue est reproduite ci-dessous :



Données :

coefficient d'absorption de **P** à 400 nm $\epsilon_p = 1,85 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$.

longueur de la cuve $l = 1,00 \text{ cm}$.

- Donner la définition de la vitesse volumique de la réaction.
- Exploiter la courbe pour en déduire la vitesse en $t = 0$, en $t = 50 \text{ min}$.
Comment la vitesse évolue-t-elle au cours du temps ? Pour quelle raison ?
- Définir le temps de demi-réaction et l'évaluer à partir de la courbe.

Dans les conditions de l'expérience, la vitesse de la réaction suit la loi de vitesse :

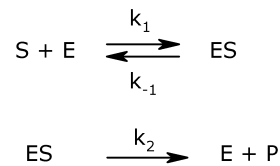
$$v = k[\text{S}].$$

- Quel est l'ordre de la réaction ? Quelle est la dimension de k ?
- Montrer que $[\text{S}](t)$ est solution d'une équation différentielle du premier ordre. La résoudre pour exprimer $[\text{S}]$ en fonction du temps, de $[\text{S}]_0$ et de k .
- En déduire l'expression du temps de demi-réaction en fonction de k . Evaluer k à partir de la détermination faite en II.2.2.c)

II.2.3. Etude du modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique

La réaction étudiée est catalysée par une enzyme, la phosphatase alcaline, que l'on notera E.

Le mécanisme simplifié de la réaction catalysée est le suivant. Il est valable au début de la réaction. Chacune des étapes est élémentaire, les constantes k_1 , k_{-1} et k_2 en sont les constantes de vitesse.



- Qu'est-ce qu'un catalyseur ?
- On rappelle que la vitesse d'une étape élémentaire est une réaction avec ordre dont les ordres partiels sont les nombres stœchiométriques. En déduire l'expression des vitesses v_1 , v_{-1} et v_2 de chaque étape en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en E, S et ES.
- Pourquoi peut-on dire que la vitesse v de formation de P, et donc de la réaction, s'écrit : $v = k_2 [ES]$
- Le composé ES est un intermédiaire réactionnel, que l'on supposera suffisamment réactif pour pouvoir considérer que sa concentration reste constante au cours du

$$[E] = \frac{(k_{-1} + k_2) [ES]}{k_1 S}$$

temps. Dans ces conditions, on admet que :

Une concentration initiale d'enzyme $[E]_0$ a été introduite au début de la réaction. A partir de la loi de conservation de la matière en enzyme et de la relation établie en II.2.3.d) exprimer la concentration $[ES]$ en fonction de $[E]_0$, $[S]$ et des constantes de vitesse du mécanisme.

- En déduire que la vitesse de la réaction s'exprime sous la forme :

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

où $v_{\max}$ et K_M sont des constantes que l'on exprimera en fonction des constantes de vitesse et de la concentration totale $[E]_0$ en enzyme.

- Dans quelles conditions retrouve-t-on la loi de vitesse $v = k[S]$ utilisée II.2.2. ? Exprimer alors k en fonction de K_M et $v_{\max}$.

ANNEXES

Table simplifiée des nombres d'onde des vibrations de valence

liaison	nombre d'onde cm^{-1}	intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool	3000-3500	bande large et intense
C-H digonal (sp)	3300-3310	m ou f
C-H trigonal (sp^2)	3300-3100	m
C-H aromatique	3030-3080	m
C-H tétragonal (sp^3)	2800-3000	F
C-H aldéhyde	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	2500-3200	bande large et intense
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	F
C=O acide carboxylique	1680-1710	F
C=C	1625-1685	m

SPECTRES IR des espèces

