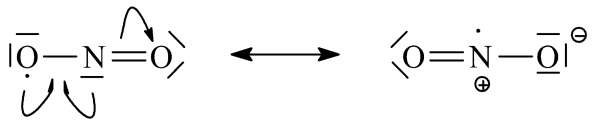
Ulm2 – 1999

1 . Le dioxyde d'azote

1. D'après les règles de remplissage (Pauli, Klechkowski) : N : $1s^2 2s^2 2p^5$ O : $1s^2 2s^2 2p^6$

2. La structure de Lewis fait apparaître un électron célibataire (il y a 23 électrons dont 17 de valence) :

Trois structures sont possibles, localisant l'électron sur un des atomes d'oxygène (une seule est représentée) ou sur l'atome d'azote :



3. Le composé est paramagnétique, possédant un électron célibataire.

4. La réduction par du cuivre de l'acide nitrique, en présence de dioxygène, conduit à la formation de dioxyde d'azote, par oxydation du monoxyde d'azote initialement formé. Les équations sont :

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 + 6\,H^+ = 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O$$

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

5. Le nombre d'oxydation de N dans NO_2 est égal à (+IV) car la somme des nombres d'oxydation dans la molécule doit être nulle.

Les principaux degrés d'oxydation de N sont :

- III	-II	0	II	III	IV	V
NH_3 ammoniac	H_2N-NH_2 hydrazine	N_2 diazote	NO monoxyde d'azote	NO_2^- nitrite	NO_2 dioxyde d'azote	NO_3^- nitrate

Les degrés extrêmes se justifient par le fait que N peut perdre 5 électrons de valence et gagner 3 électrons pour compléter sa couche externe.

2 . Étude de l'équilibre de dimérisation de NO_2

1. Le dispositif est représenté ci-dessous.

2. **a.** L'enthalpie standard pour l'équation bilan proposée est :

$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(N_2O_4) - 2\,\Delta_f H^\circ(NO_2)$ (relation de Hess) ce qui donne numériquement :

$\Delta_r H° = -55\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La réaction est exothermique, c'est compréhensible car il se forme une liaison entre deux espèces qui cherchent à compléter leur couche électronique de valence.

b. De même, l'entropie standard de réaction se calcule par la relation de Hess :

$\Delta_r S° = \Delta_f S°(N_2O_4) - 2\,\Delta_f S°(NO_2)$ ce qui donne numériquement :

$\Delta_r S° = -176\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'entropie standard de réaction est négative car la réaction génère moins de gaz qu'elle n'en consomme. Ainsi le désordre est diminué dans le système…

c. La constante d'équilibre est définie par la relation : $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T \cdot \Delta_r S° = -RT \ln K°(T)$

On en déduit sa valeur à la température $T = 298\ \text{K}$:

3. a. La pression totale dans le récipient est donnée par la relation des gaz parfaits :

$p = n_{gaz} \dfrac{RT}{V}$ soit : $p = 5{,}0 \times 10^4\ \text{Pa} = 0{,}50\ \text{bar}$

b. La pression partielle initiale de NO_2 est donnée par la relation : $p_{\text{NO}_2} = y_{\text{NO}_2} \cdot p$ où y_{X} est la fraction molaire de X, définie par :

$$y_X = \frac{n_X}{n_{gaz}}$$

Application numérique : $p_{\text{NO}_2} = 0{,}50 \cdot p = 0{,}25\ \text{bar}$

c. Pour savoir si le système est en équilibre chimique, on calcule l'affinité du système (ou l'enthalpie libre de réaction, ce qui revient au même, au signe près). Si l'équilibre chimique est établi, $A = 0$ sinon le signe de A nous donne le sens d'évolution selon la relation $A \cdot d\xi > 0$:

$$A = A° - RT \ln \Pi = RT \ln \frac{K°}{\Pi}$$

Π est le quotient de réaction défini par : $\Pi = \dfrac{p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p°}{(p_{\text{NO}_2} / p°)^2} = \dfrac{p_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot p°}{(p_{\text{NO}_2})^2}$

Ici les pressions partielles valent $p/2$ ce qui donne $\Pi = 2\dfrac{p°}{p}$

Application numérique : $\Pi = 4$

Le quotient de réaction est différent de $K°$, le système n'est pas en équilibre chimique et comme $\Pi < K°$ l'affinité est positive, le système évoluera naturellement dans le sens de la dimérisation.

4. Pour que le système soit initialement à l'équilibre, il faut que $\Pi = K°$ donc que la pression totale soit plus faible que dans l'état précédent. Il faut donc augmenter le volume.

Je ne vois pas comment justifier qualitativement l'augmentation de volume… On ne peut pas appliquer de loi de déplacement d'équilibre car le système initial n'est pas en équilibre !!

Pour avoir la valeur du volume à l'équilibre, il suffit d'écrire $\Pi = K^\circ$ soit $p = n_{gaz}\frac{RT}{V} = \frac{2}{K^\circ}p^\circ$.

Il vient donc : $V = n_{gaz}\frac{RT}{p^\circ}\frac{K^\circ}{2}$

Application numérique :

5. *Je ne comprends pas… Si on change la température, la constante d'équilibre change… et on ne peut toujours pas appliquer de loi de déplacement !! Cette question n'a aucun sens…*

6. Le système initial évolue à volume constant. Paramétrons le système avec l'avancement ξ :

$n_{NO_2} = n_0 - 2\xi \quad n_{N_2O_{42}} = n_0 + \xi$

à l'équilibre $\Pi = K^\circ$ soit : $K^\circ = \frac{n_{N_2O_4}}{(n_{NO_2})^2}\frac{p^\circ V}{RT} = \frac{p^\circ V}{RT}\frac{n_0 + \xi}{(n_0 - 2\xi)^2}$

La résolution de cette équation du second degré en ξ donne la valeur des quantités de matière à l'équilibre (on sait que $\xi < 0{,}005$ mol pour que la quantité de dioxyde d'azote ne soit pas négative…).

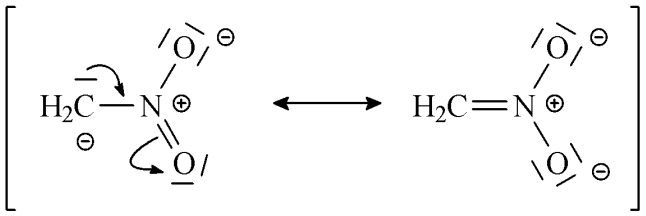
7. On travaille maintenant à pression totale constante. L'équation donnant l'avancement à l'équilibre est :

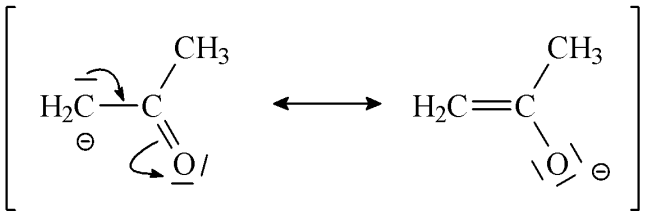
$$K^\circ = \frac{n_{N_2O_4}\cdot n_{gaz}}{(n_{NO_2})^2}\frac{p^\circ}{p} = \frac{p^\circ}{p}\frac{(n_0 + \xi)\cdot(n_0 - \xi)}{(n_0 - 2\xi)^2}$$

Comme précédemment, on sait que $\xi < 0{,}005$ mol pour que la quantité de dioxyde d'azote ne soit pas négative.

3 . Réaction de Mannich

1. Le méthane est très peu acide car la base conjuguée possède une charge négative répartie sur un seul atome de carbone, peu électronégatif. En revanche, pour la cétone comme pour le nitrométhane, la charge négative peut être répartie sur deux atomes dont un d'oxygène :

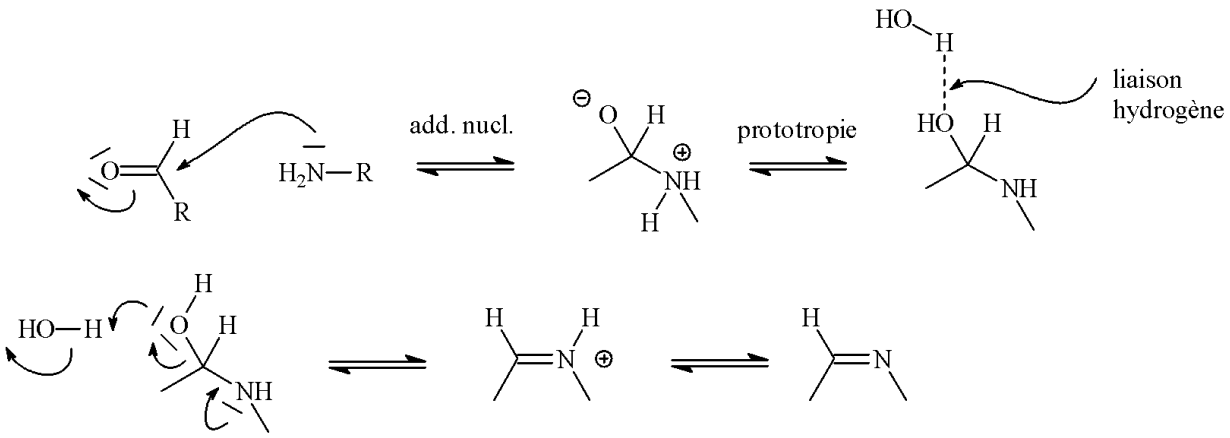




Maintenant, comparer l'acidité de la propanone et celle du nitrométhane… Il est vrai que l'on peut écrire une troisième formule mésomère analogue à la première, en permutant les rôles des deux atomes d'oxygène, pour le nitrométhane.

2. Seule la base conjuguée du nitrométhane peut exister en solution aqueuse. Les autres bases sont plus basiques que les ions hydroxyde et sont donc totalement nivelées en solution aqueuse : les réactions entre les bases B^- et l'eau sont quantitatives.

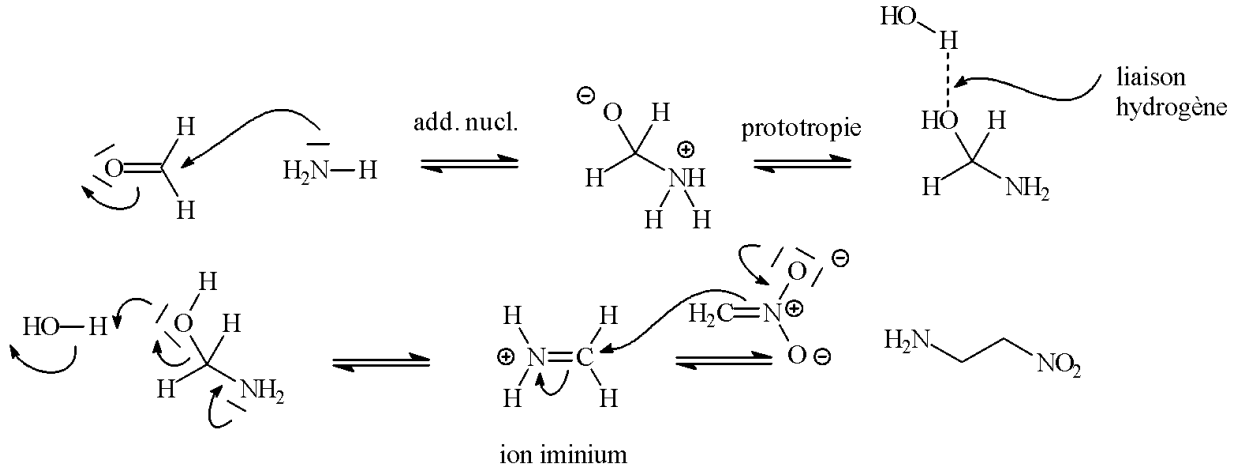
3. En milieu basique (hummm… ce ne sont pas les conditions efficaces de formation d'une imine !) on peut écrire le mécanisme suivant :



La liaison hydrogène permet une assistance au départ de l'ion hydroxyde, mauvais groupe partant.

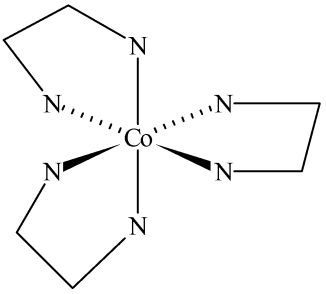
Le mécanisme de formation de l'imine est peu opérant en milieu basique… Il faut des conditions plutôt légèrement acide pour que le groupe carbonyle puisse être protoné, même partiellement, de façon à améliorer son aptitude électrophile.

4. Il se forme d'abord une imine ou, plus précisément, un ion iminium qui est attaqué au niveau de l'atome de carbone électrophile par la base conjuguée du nitrométhane :

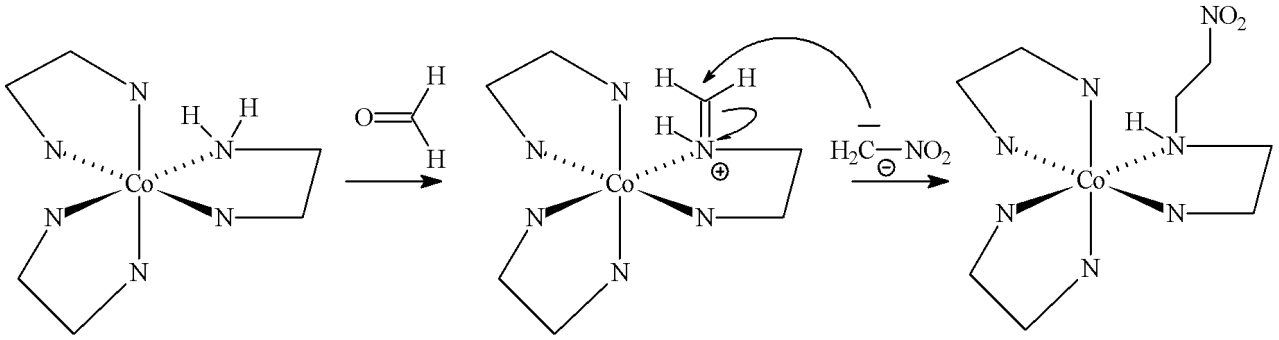


4 . Application de la réaction de Mannich

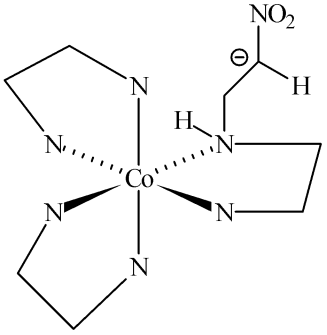
1. Le complexe est représenté ci-contre.



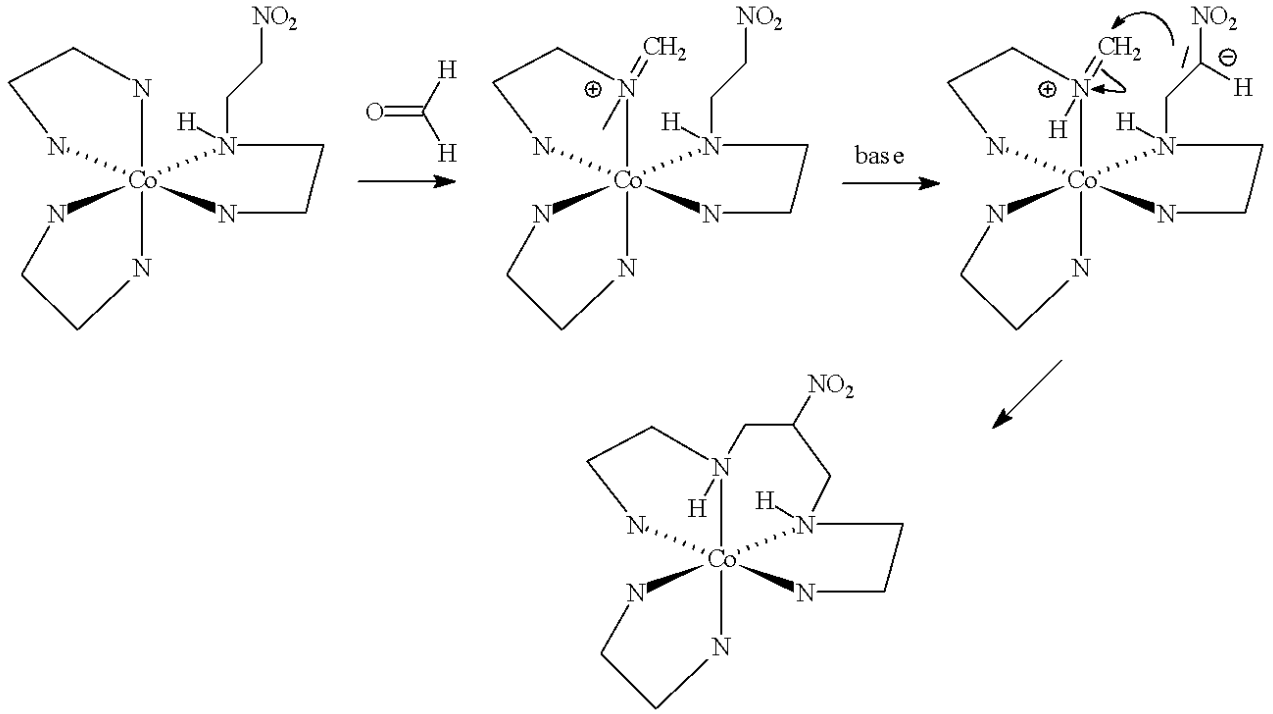
2. Il s'agit de la même réaction que dans le paragraphe 4 où l'ammoniac est remplacée par l'amine liée au cobalt. Le mécanisme est analogue, on ne représente que les intermédiaires importants, relatifs à la formation de l'ion iminium et à l'addition finale :



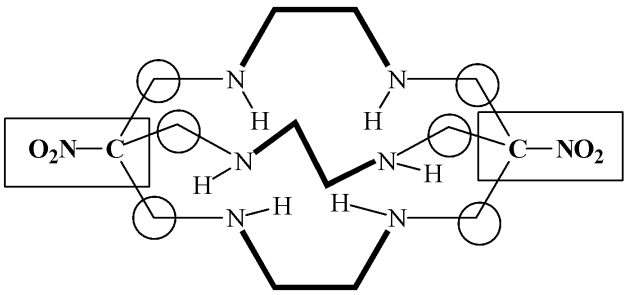
3. L'atome de carbone en position α du groupe nitro possède encore des atomes d'hydrogène acides. La base conjuguée est représentée ci-contre.



4. On se laisse guider



5. Les fragments sont identifiés sur la figure : en traits gras les molécules d'éthylènediamine, en gras les atomes des molécules de nitrométhane et, entourés dans un cercle, les atomes issus des molécules de méthanal.



6. Le cobalt permet par « effet *template* » de placer les diverses molécules d'éthylènediamine dans la bonne position pour que la réaction de Mannich se fasse de manière pseudo-intramoléculaire.

5 . Préparation de dérivés nitrés

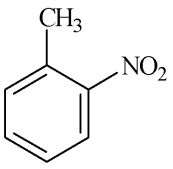
1. Il faut faire réagir le toluène avec l'acide nitrique. Deux réactifs de nitration sont envisageables : l'acide nitrique pur (fumant), très dangereux à manipuler, peu stable, et le « mélange sulfonitrique » constitué d'acides nitrique et sulfurique concentrés.

L'équation bilan est alors la suivante :

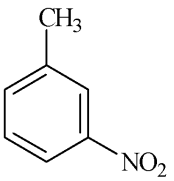
$$H-Ph-CH_3 + HNO_3 + H_2SO_4 = H_3C-Ph-NO_2 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Mode opératoire : on ajoute le mélange sulfonitrique au toluène, à température ambiante. Une fois la réaction achevée, on jette dans la glace et on récupère le solide par filtration.

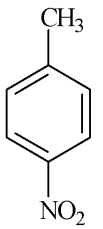
2. Les 3 mono-nitrotoluènes sont les suivants :



2-nitrotoluène (ortho)



3-nitrotoluène (méta)



4-nitrotoluène (para)

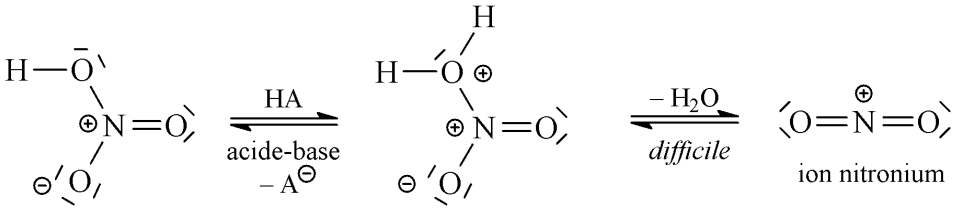
3. Mécanisme :

L'électrophile mis en évidence est l'ion nitronium $NO_2^{\oplus}$. À part son obtention, les étapes du mécanisme correspondent à celles du mécanisme général.

- *Formation de l'électrophile*

Elle met en jeu la rupture d'une liaison . Nous utilisons comme activateur un acide au moins aussi fort que l'acide nitrique — l'acide nitrique lui-même ou bien l'acide sulfurique, pur en absence d'eau — pour protoner l'atome d'oxygène d'une molécule d'acide nitrique. Ainsi l'aptitude nucléofuge du groupe hydroxyle devient-elle suffisante.

 REMARQUE : notons que l'une des molécules d'acide nitrique joue le rôle d'une base dans cette réaction !

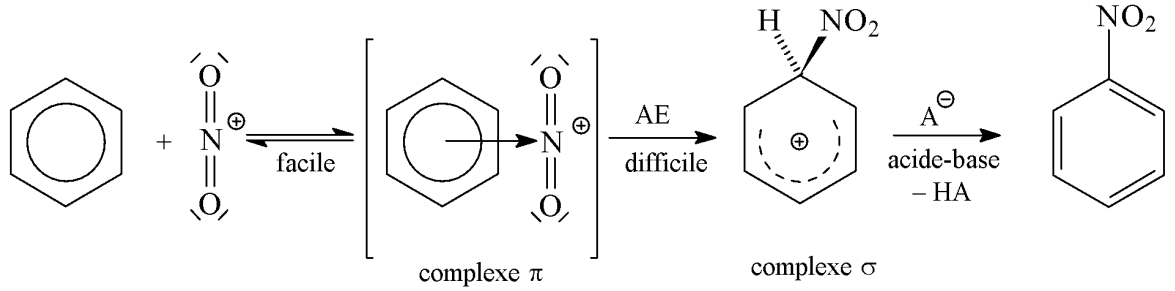


HA est, selon les cas, l'acide nitrique lui-même ou l'acide sulfurique. Dans le milieu, l'eau est partiellement protonée sous forme d'ions oxonium H_3O^+, ce qui déplace vers la droite la réaction de formation de l'ion nitronium.

 REMARQUE : comme le prévoit la méthode VSEPR, l'ion nitronium est linéaire.

- *Étapes suivantes*

Il y a ensuite formation de l'intermédiaire de Wheland par addition électrophile de l'ion nitronium sur le benzène, puis réaromatisation, conformément aux principes généraux du mécanisme. Les différentes étapes sont schématisées ci-dessous :



La base A^- est soit l'eau, soit l'ion nitrate, soit l'ion hydrogénosulfate présents dans le milieu.

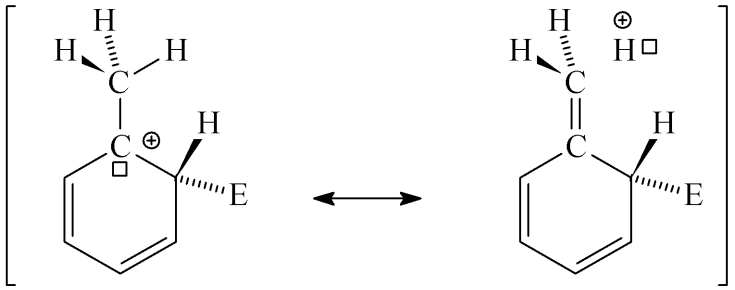
L'isomère minoritaire est le *méta*. Les majoritaires sont l'*ortho* et le *para*. Le *para* se forme plus vite que l'*ortho* mais il y a deux positions *ortho* pour une position *para*. Ici (et c'est l'un des rares cas), l'*ortho* est légèrement majoritaire.

L'explication réside dans la plus grande stabilité de l'intermédiaire de Wheland issu des attaques ortho et para. Voir documents complémentaires (cours sur CD, chapitre *aromatiques*).

L'expérience montre que les groupes *alkyle* sont activants. Ils orientent la substitution en position ortho et para.

Il est difficile de donner une explication simple à cette observation. Nous pourrions par exemple invoquer le faible effet inductif donneur en général attribué à ces groupes : la formule mésomère faisant apparaître au pied du groupe la déficience électronique, présente dans les intermédiaires ortho et para, est légèrement stabilisée, ce qui contribue à renforcer la stabilité de l'intermédiaire correspondant et à accélérer la réaction. Mais il est alors difficile d'expliquer pourquoi le tertiobutylbenzène est moins réactif que le toluène.

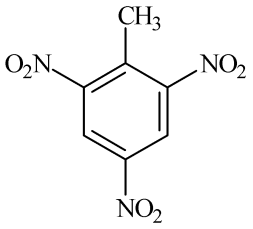
Nous pouvons aussi invoquer *le modèle de l'hyperconjugaison* : l'hyperconjugaison traduit la délocalisation électronique entre une liaison σ_{C-H} et une orbitale vide de type *p*, par l'écriture « brutale » de « formules d'hyperconjugaison » faisant apparaître la dispersion de la charge positive dans le groupe méthyle, pour les intermédiaires ortho et para. Ainsi sont-ils stabilisés par rapport à l'intermédiaire méta et la réaction favorisée en position ortho et para au détriment de la position méta.



Ce modèle élémentaire est le seul à expliquer pourquoi le *tert*-butylbenzène est moins réactif que le toluène : les intermédiaires de Wheland issus du *tert*-butylbenzène ne présentent aucune forme d'hyperconjugaison puisqu'il n'y a pas d'atome d'hydrogène sur l'atome de carbone lié au cycle.

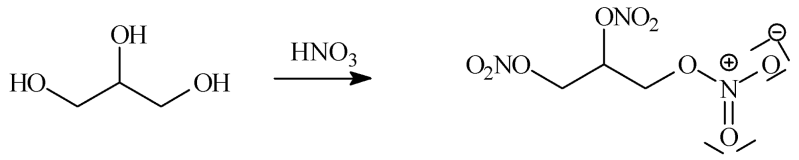
L'hyperconjugaison revient à traduire d'une manière simplifiée la délocalisation électronique dans la molécule. Elle rend ici compte du caractère globalement donneur du groupe méthyle.

4. Le trinitrotoluène est le 2,4,6-trinitrotoluène, pour les raisons invoquées précédemment. Les groupes nitro sont fortement désactivants mais désactivent moins les positions *méta* par rapport à eux, qui sont les positions activées par le groupe méthyle.



TNT

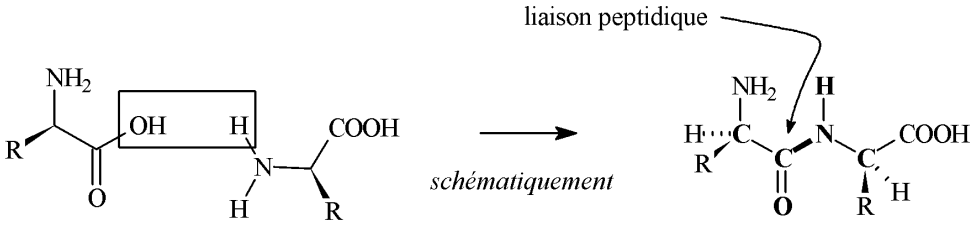
5. La glycérine est transformée en trinitroglycérine :



6. Seul ce dernier composé peut être qualifié d'ester nitrique, résultant d'une réaction analogue à l'estérification d'un alcool par un acide carboxylique.

6 . Identification dans un peptide

1. Un dipeptide est une molécule constituée de deux acides α-aminés reliés par une liaison peptidique :



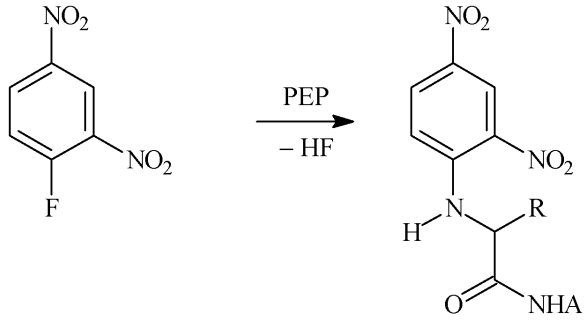
dipeptide

La « liaison peptidique » est en gras sur le schéma.

2. Les atomes engagés dans la liaison peptidique sont dans le même plan. Ils sont en gras sur le schéma.

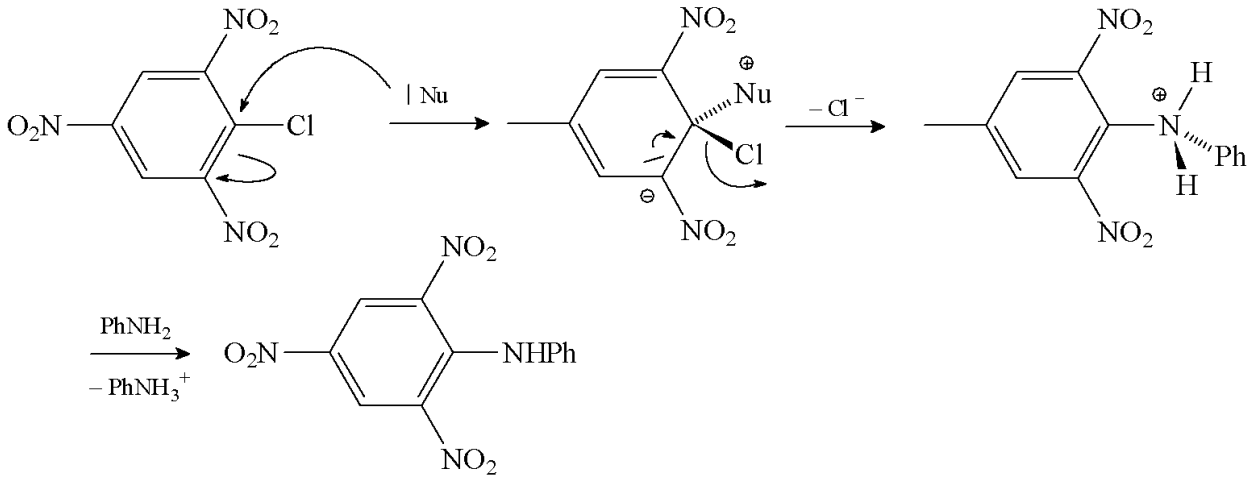
3. L'acide aminé N-terminal du peptide est le dernier acide de la chaîne qui est lié par son groupe COOH. Il présente donc un groupe amino libre.

4. Le produit obtenu résulte d'une substitution nucléophile sur le noyau benzénique.

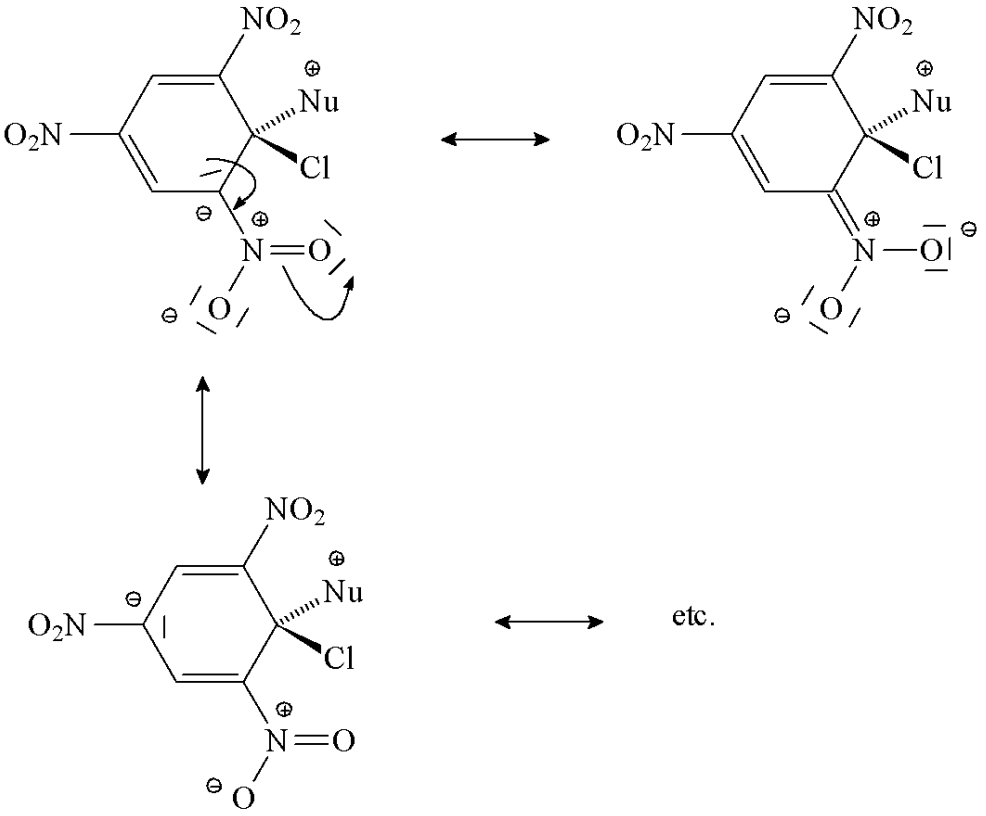


5. Cette réaction n'est pas courante, elle ne peut avoir lieu que sur des noyaux porteurs de groupes fortement attracteurs, typiquement un 1-halogéno-2,4-dinitrobenzène. Le mécanisme fait intervenir une addition nucléophile suivie d'une élimination.

Il est représenté sur un autre exemple (flemme…)

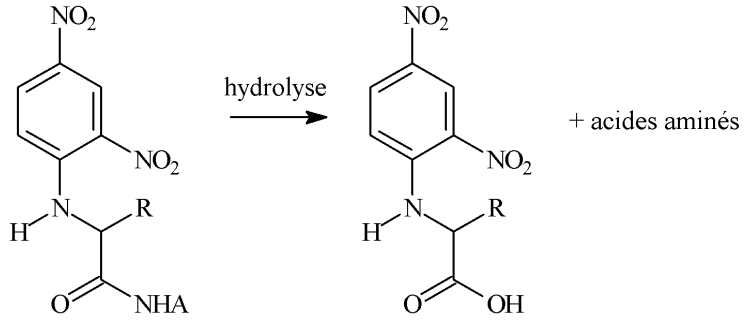


Le complexe est « très stable » parce que la charge et le doublet sont fortement délocalisés dans les groupes *nitro*. Ainsi la charge négative peut être portée par tous les atomes d'oxygène, plus électronégatifs que l'atome de carbone.



Le noyau benzénique subit plutôt des substitutions électrophiles…

6. L'hydrolyse du peptide modifié conduit à la formation des acides aminés constitutifs, sauf pour le dernier qui est sous forme modifiée :



7. L'analyse du produit indiqué ci-avant permet la détermination de l'acide aminé N-terminal (les températures de fusion des dérivés caractéristiques des 20 acides aminés naturels sont tabulées et caractéristiques de chaque composé.