

ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

EXERCICE 1 :

1 En chimie organique, les amines peuvent être considérées comme dérivant de l'ammoniac NH_3 , par remplacement des atomes d'hydrogène par des groupes alkyles ou aryles.

1.1 En utilisant la méthode VSEPR, classer par valeur croissante l'angle H-A-H des composés CH_4 , NH_3 et H_2O . Justifier la réponse.

1.2 Donner la valeur de l'angle H-N-H pour l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$) et justifier la réponse.

Les amines les plus légères, comme par exemple CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, sont gazeuses à 20°C . Les autres sont des liquides ou des solides selon leur poids moléculaire. En revanche, les points d'ébullition des alcools correspondants sont plus élevés (ces alcools sont liquides à température ambiante).

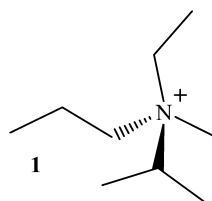
1.3 Expliquer la différence des points d'ébullition entre les amines et les alcools.

Les amines de type NRR_1R_2 sont chirales, mais ne présentent aucune activité optique et les énantiomères ne peuvent pas être séparés.

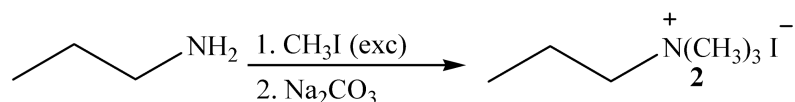
1.4 Donner la définition de la chiralité et de l'activité optique. Expliquer le fait qu'une amine tertiaire n'est pas optiquement active.

En revanche, un ammonium quaternaire de type $[\text{NRR}_1\text{R}_2\text{R}_3]^+$ présente une activité optique.

1.5 Justifier cette propriété en représentant les deux énantiomères de l'ammonium **1**. Donner la configuration absolue en nomenclature R et S pour chacun des énantiomères. Justifier la réponse.



2 La réaction entre une amine tertiaire et un dérivé halogéné est appelée alkylation d'Hofmann. La perméthylation d'Hofmann ou méthylation exhaustive, consiste à utiliser l'iodométhane comme réactif. En présence d'un excès d'iodométhane et de carbonate de sodium, l'ion ammonium quaternaire **2** est obtenu à partir de la propylamine.

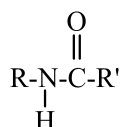


2.1 Quel est le type de réaction mis en jeu lors de l'alkylation d'Hofmann ? Écrire le mécanisme de la réaction.

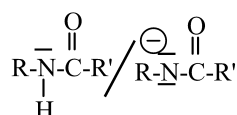
2.2 Quel est le rôle du carbonate de sodium au cours de cette transformation ? La conversion serait-elle aussi efficace sans sa présence ?

2.3 Si la réaction est réalisée avec une amine tertiaire, comme $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, un mélange de produits est observé. Quels autres produits sont-ils formés dans ces conditions et quelle réaction est-elle responsable de leur formation ?

3 Les amides sont des amines acylées :

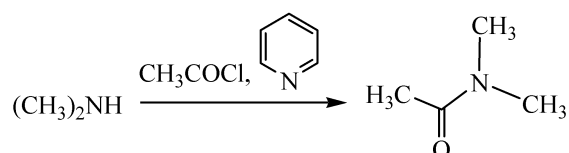


Les amides sont des acides beaucoup plus forts que les amines. Le couple $\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$ possède un $\text{pK}_a = 34$. À titre de comparaison, le couple acido-basique d'un amide explicité ci-dessous a un pK_a de l'ordre 17.



3.1 Expliquer la différence de pK_a entre les amines et les amides.

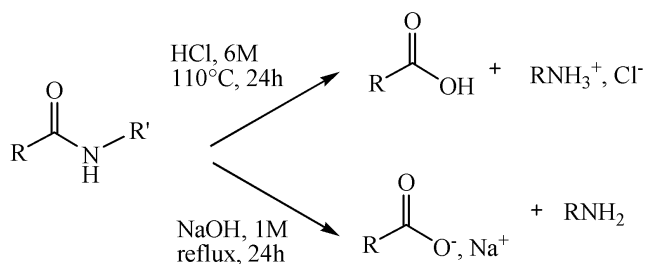
Les amides peuvent être préparés à partir des amines primaires ou secondaires en présence d'un chlorure d'acyle ($\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$) comme montré dans l'exemple ci-dessous :



Dans cette réaction, le rôle de la pyridine est double : elle est à la fois une base et un catalyseur nucléophile.

3.2 Écrire le mécanisme de cette réaction en montrant explicitement les deux rôles de la pyridine.

L'hydrolyse des amides nécessite généralement des conditions extrêmes à cause de la liaison amide inerte.

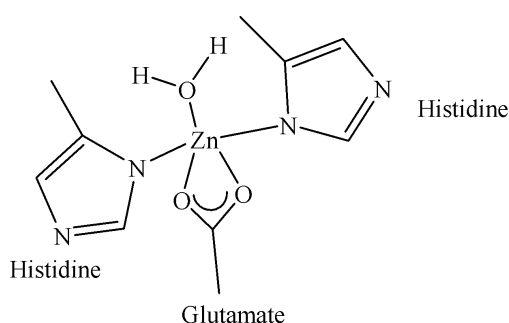


Quoique cette réaction soit difficile au laboratoire, elle est facilement obtenue dans la nature à l'aide d'enzymes hydrolytiques, comme la carboxypeptidase A. Cette enzyme contient un ion zinc dans son site actif et catalyse l'hydrolyse séquentielle des protéines en milieu biologique.

3.3 Quel est le fonctionnement d'un catalyseur ? Quelle est l'influence d'un catalyseur sur la constante de vitesse d'une réaction ou la constante d'équilibre ?

3.4 L'ion zinc dans le site actif de la carboxypeptidase A est essentiel à son activité. Écrire la configuration électronique de l'atome de zinc ($Z = 30$). Quel est l'état d'oxydation habituel du zinc ? Justifier la réponse.

Le zinc dans le site actif de l'enzyme est coordonné par deux histidines, les deux oxygènes d'un glutamate et une molécule d'eau comme représenté ci-dessous. Cette sphère de coordination est-elle caractéristique d'un ion zinc ? Justifier la réponse.



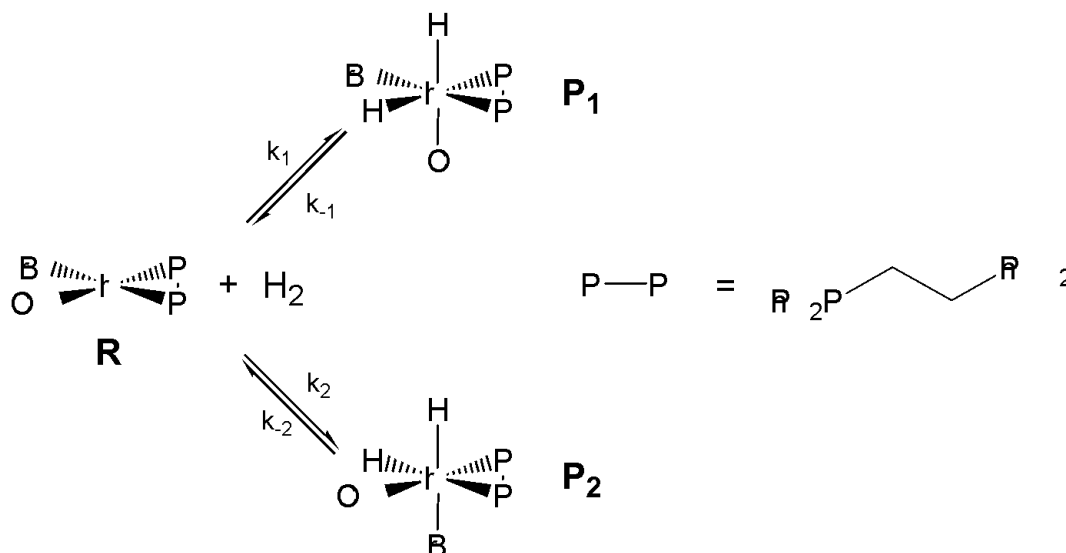
3.5 On peut remplacer le zinc du site actif de la carboxypeptidase par le Co^{II} et le Co^{III} (cobalt : $Z = 27$). L'activité de l'enzyme avec Co^{II} est supérieure à celle avec le zinc, par contre l'activité de l'enzyme avec Co^{III} est très ralentie. Proposer une interprétation au changements de réactivité de cet enzyme en présence d'ions de cobalt.

ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE CHIMIE

EXERCICE 2 : NOTIONS DE CONTRÔLE THERMODYNAMIQUE ET CONTRÔLE CINÉTIQUE

Le schéma suivant présente le mécanisme d'addition du dihydrogène sur un complexe de l'iridium de type Vaska :

Dans ce mécanisme, on considère toutes les réactions chimiques comme élémentaires.



1 Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre les complexes P_1 et P_2 ? Peut-on envisager de les séparer par une méthode chimique ou physique ? Justifiez votre réponse.

2 On s'intéresse à l'état d'équilibre résultant de l'évolution d'un système initialement constitué uniquement de R en présence d'un excès de dihydrogène en solution dans le benzène à 25°C.

2.1 À l'équilibre thermodynamique, on observe que le rapport des concentrations en P_2 et en P_1 , $[\text{P}_2]/[\text{P}_1]$, est égal à 35. En déduire la valeur de la constante d'équilibre d'isomérisation de P_1 en P_2 . Cette constante d'équilibre dépend-elle de la pression de dihydrogène ? Justifiez votre réponse.

2.2 Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction d'isomérisation de P_1 en P_2 à 25°C ($R = 8.32 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

2.3 Quelles expériences pourriez vous proposer pour déterminer les valeurs des enthalpie et entropie standard de la réaction d'isomérisation de P_1 en P_2 à 25°C ?

3 On s'intéresse désormais à la cinétique de l'évolution d'un système initialement constitué uniquement de R en présence d'un excès de dihydrogène en solution dans le benzène à 25°C. Dans un premier régime cinétique, on observe que :

- la conversion complète de R en P_1 et P_2 s'effectue en moins de 1 minute ;
- au cours de cette phase de conversion, le rapport des concentrations en P_1 et en P_2 , $[\text{P}_1]/[\text{P}_2]$, est supérieur à 0,99.

3.1 Quelle est l'expression du temps de demi-vie d'une réaction obéissant à une cinétique d'ordre un ? Justifiez votre réponse.

3.2 Déduire des données fournies un ordre de grandeur pour le produit de la constante cinétique k_1 par la concentration en dihydrogène $[\text{H}_2]$, supposée constante au cours de l'évolution.

4 On place P_1 en atmosphère de dideutérium D_2 .

4.1 On observe que l'incorporation de deutérium dans P_1 s'effectue avec une demi-vie de 10 min. En déduire un ordre de grandeur de k_{-1} .

4.2 Dédurre de **3.2** et **4.1** un ordre de grandeur pour le rapport $k_1[\text{H}_2]/k_{-1}$. Sa valeur vous semble-t-elle en accord avec l'observation de la disparition complète de **R** décrite en **3** ? Justifiez votre réponse.

5 L'isomérisation de **P**₁ en **P**₂ s'effectue à 25°C avec une durée de demi-vie de 2 h. Dédurre de cette observation la valeur de k_2 .

6 En vous aidant des données fournies à la question **2.1**, en déduire la valeur de k_2 .

7 Montrer comment les données et résultats de ce problème permettent d'illustrer les notions de contrôle thermodynamique et de contrôle cinétique en chimie.

ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

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

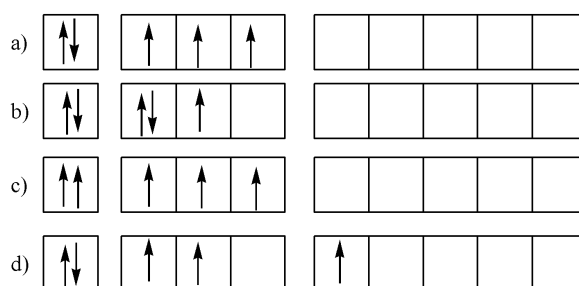
1 L'arsenic a été découvert par Albertus Magnus (Allemagne) en 1250. Son nom vient du grec arsenikon qui signifie pigment jaune (l'orpiment, sulfure jaune d'arsenic est connu depuis l'antiquité).

1.1 On considère l'atome d'arsenic ($Z = 33$). Donner la configuration électronique complète de l'arsenic à l'état fondamental. Combien a-t-il d'électrons célibataires ?

1.2 Quels sont les nombres d'oxydation minimal et maximal de l'arsenic ?

1.3 Rappeler la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli.

1.4 Parmi les représentations suivantes de la couche de la valence de l'arsenic, laquelle correspond-elle à l'état fondamental de l'élément ? Quels principes sont-ils violés dans les autres représentations ?



2 Préparation industrielle de l'acide sulfurique.

La production de H_2SO_4 en échelle industrielle est d'environ 200 millions de tonnes par an.

2.1 Écrire une structure de Lewis de la molécule H_2SO_4 . Quelle est sa géométrie ? Justifier la réponse.

Le produit de base pour la préparation de l'acide sulfurique est soit du soufre, soit des sulfures dans les minéraux comme la pyrite (FeS_2), ou soit du sulfure d'hydrogène (H_2S) présent dans les gisements de gaz naturel.

2.2 Donner la structure de Lewis de H_2S . Quel est l'état d'oxydation du soufre dans cette molécule ? Quel est l'état d'oxydation du soufre dans H_2SO_4 ?

La préparation de l'acide sulfurique est généralement effectuée en présence du dioxygène pour former d'abord du dioxyde de soufre qui est ensuite oxydé en trioxyde de soufre. La dernière étape est l'hydrolyse du trioxyde de soufre pour former l'acide sulfurique.

2.3 Écrire les réactions chimiques globales et équilibrées pour la formation de H_2SO_4 à partir de H_2S .

2.4 L'oxydation de SO_2 en SO_3 est exothermique et réversible. À volume constant, quelles sont les influences d'une variation de la température et d'une variation de la pression sur cet équilibre ? Comment évoluera le système si un gaz inerte est introduit dans l'enceinte ?

2.5 Toutes les oxydations de cette synthèse se font en présence du dioxygène. Pourquoi le dioxygène est-il aussi réactif ? Le diazote pourrait-il jouer le même rôle d'oxydant ? Justifier la réponse.

2.6 Écrire le mécanisme de l'hydrolyse de SO_3 en H_2SO_4 .

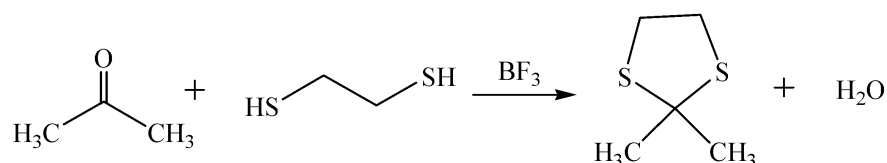
L'acide sulfurique est un diacide avec une première valeur de pK_a égale à -9 , et une deuxième valeur de pK_a de 2.

2.7 Écrire les équilibres acido-basiques de l'acide sulfurique dans l'eau et calculer le pH d'une solution de 0,5 mol de H_2SO_4 dans 1 litre d'eau.

2.8 0,5 mol de NaOH est ajoutée à la solution précédente. Écrire les réactions acido-basiques résultantes et identifier l'espèce imposant le pH. Calculer le pH de cette nouvelle solution.

3 Utilisation des produits soufrés en chimie organique.

En synthèse organique la protection de cétones peut se faire à l'aide de thiols. Par exemple l'acétone peut être transformée en thioacétal correspondant par l'action de l'éthanedithiol en présence de BF_3 dont le bilan réactionnel est montré ci-dessous :



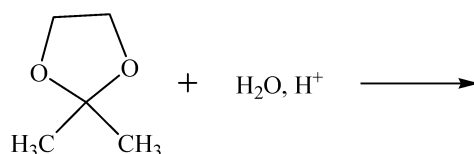
Les thioacétals sont stables en milieu basique et ils sont aussi raisonnablement stables en milieu acide.

3.1 Écrire chaque étape du mécanisme de cette transformation et expliciter le rôle de BF_3 .

Pour déprotéger le groupe carbonyle et régénérer les composés parents, un sel de mercure(II) est généralement utilisé. L'affinité des thiols vis à vis du $\text{Hg}(\text{II})$ est bien connue et en présence de H_2O l'acétone de départ est récupérée.

3.2 Comment peut-on expliquer une telle affinité entre le mercure et le soufre ? Proposer une explication.

Les acétals analogues ne sont, par contre, pas stables en milieu acide :



3.3 Donner les produits finaux de la réaction ci-dessus. Écrire le mécanisme de l'hydrolyse de l'acétal en explicitant le rôle du H^+ et expliquer l'instabilité de l'acétal en milieu acide comparé à la stabilité relative des thioacétals.