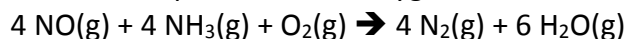


## DM2 PC\*2 pour le 8/10/2025

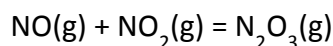
### A. Les oxydes d'azote

Dans le cadre des nouvelles normes Euro 6, des efforts doivent être menés pour réduire les émissions en oxydes d'azote NO<sub>x</sub> des véhicules Diesel. Pour cela, les équipementiers automobiles équipent les véhicules de systèmes catalytiques où le monoxyde d'azote est converti en diazote N<sub>2</sub> et en eau H<sub>2</sub>O par l'ammoniac NH<sub>3</sub> en présence de dioxygène O<sub>2</sub> selon la réaction :



1. Indiquer, en justifiant, le type de réaction subie par le monoxyde d'azote NO.

Les oxydes NO et NO<sub>2</sub> ne sont pas les seuls oxydes d'azote présents à l'état gazeux. Lorsque ces deux oxydes d'azote sont en présence, il peut se former une liaison entre les deux molécules pour former le trioxyde de diazote N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il s'établit alors l'équilibre suivant :



Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO<sub>2</sub>, il existe quatre possibilités d'assemblages possibles qui sont indiqués sur la Figure 1. La liaison formée est représentée en gras.

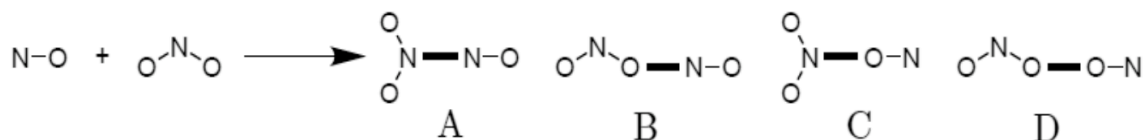


Figure 1 - Différents assemblages possibles lors de la formation d'une liaison entre NO et NO<sub>2</sub>.

2. Proposer un schéma de Lewis pour NO, NO<sub>2</sub> et chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la Figure 1.

Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, nous allons utiliser la théorie des orbitales moléculaires (OM). Nous allons tout d'abord nous intéresser au diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO.

3. Construire, en le justifiant, le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. On donnera l'allure des orbitales moléculaires en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on précisera leur caractère  $\sigma$  ou  $\pi$  et liant, anti-liant ou non liant.

On négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes. On supposera également que les différences d'énergie entre chacune des orbitales sont faibles.

La molécule NO présente un nombre impair d'électrons. L'allure de l'orbitale simplement occupée SO nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

4. Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires OM du monoxyde d'azote NO. Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées, que l'on appellera SO, de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O<sub>2</sub> et le fragment N. Le diagramme résultant est donné sur la Figure 2.

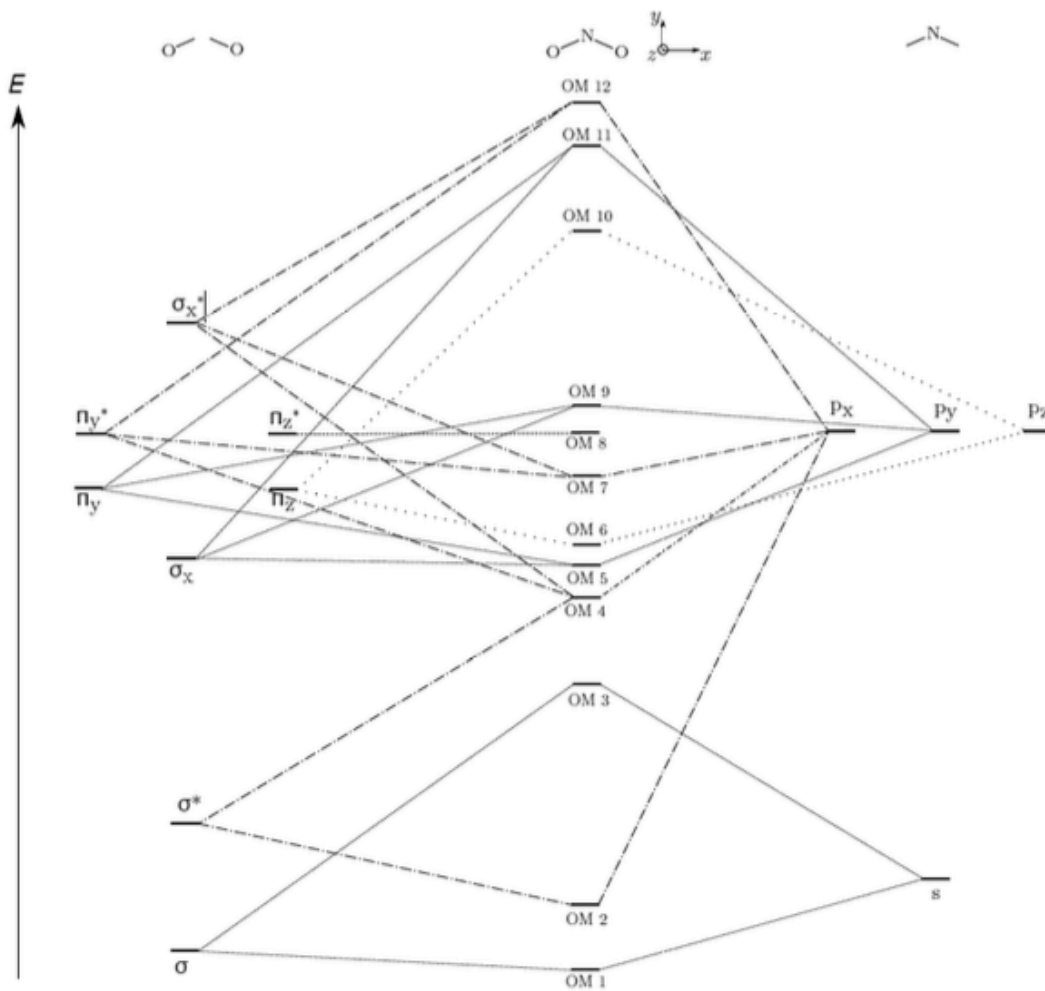


Figure 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de NO<sub>2</sub>

5. Préciser l'allure des orbitales du fragment O<sub>2</sub> et des orbitales du fragment N.

6. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.

7. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la Figure 2.

Cette molécule possède un nombre impair d'électron. On a donc une orbitale occupée par un seul électron. Cette orbitale est alors appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données sur la Figure 3.

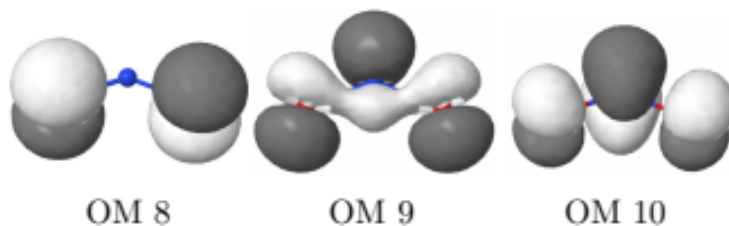


Figure 3 – Allure des orbitales moléculaires 8 à 10 de  $\text{NO}_2$

**8.** En utilisant le diagramme de la Figure 2, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée sur la Figure 3. La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée SO est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote.

On admettra que la liaison dans la molécule de  $\text{N}_2\text{O}_3$  se forme entre les deux atomes pour lesquels la probabilité de présence des électrons non appariés est la plus élevée.

**9.** Parmi les isomères du trioxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_3$  présentés sur la Figure 1, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ .

Pour vérifier si cet isomère prédit par la théorie des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur le composé pur ont été menées.

**10.** Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'élongation N-N à  $253 \text{ cm}^{-1}$  pour la molécule de  $\text{N}_2\text{O}_3$ . En déduire l'isomère majoritaire observé expérimentalement parmi ceux de la Figure 1 et le comparer à celui prédit à la question 9. par la théorie.

**11.** Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N-O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N-N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N-O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N-O soient légèrement différentes.

A l'état solide, le trioxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_3$  peut être étudié par diffraction des rayons X. Il cristallise à  $-160^\circ \text{C}$  dans une maille orthorhombique (les trois vecteurs de base sont orthogonaux) de paramètres de maille  $a = 507 \text{ pm}$ ,  $b = 648 \text{ pm}$  et  $c = 863 \text{ pm}$  avec quatre molécules par maille. Les longueurs de liaisons sont similaires à celles obtenues en spectroscopie micro-ondes, trois longueurs de liaisons N-O : 112 pm, 120 pm et 121 pm et une distance N-N de 189 pm.

**12.** Donner l'expression ayant permis de calculer la masse volumique indiquée en Annexe à partir des

paramètres de maille.

**13.** En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus en diffraction des rayons X et sur les autres propriétés fournies dans les données, donner le type de solide cristallin auquel appartient ce cristal ainsi que la nature des interactions à l'origine de la cohésion à l'état solide.

DONNEES

- Numéros atomiques : N : 7 ; O : 8

- Electronégativités sur l'échelle de Pauling : H : 2,20 ; C : 2,55 ; N : 3,04 ; O : 3,44

- Le tableau suivant rassemble la masse molaire  $M$ , la température de fusion  $T_{fus}$ , la température de vaporisation  $T_{vap}$ , le moment dipolaire  $\mu$ , la masse volumique du solide  $\rho_s$  à  $-160^\circ\text{C}$  et la masse volumique du liquide  $\rho_l$  de  $\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

	$M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$T_{fus}$ (°C)	$T_{vap}$ (°C)	$\mu$ (D)	$\rho_s$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\rho_l$ (g.cm <sup>-3</sup> )
$\text{N}_2\text{O}_3$	76,01	-100,7	3,5	2,12	1,78	1,45
$\text{N}_2\text{O}_4$	92,01	-9,3	21,15	0	1,96	1,45

## Titration d'un acide aminé contenu dans un complément alimentaire

Durant le traitement anticancéreux, les patientes peuvent ressentir des fatigues intenses ou des épisodes de stress. La glycine ou acide 2-aminoéthanoïque est un acide aminé connu pour activer le glutathion, un puissant antioxydant qui permet une meilleure adaptation au stress [13]. La glycine est solide à température ambiante et est très soluble dans l'eau.

1. Tracer le diagramme de prédominance de la glycine en fonction du pH. Représenter une formule topologique de la forme prédominante de la glycine pour chaque domaine.

Par la suite, on notera GH la forme de la glycine prédominante à pH = 7.

### A. La glycine en tant que ligand : synthèse du *cis-bis(glycinato)cuivre(II) monohydraté*

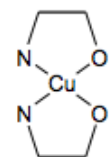
On s'intéresse dans cette partie à la synthèse du complexe  $\text{cis-CuG}_2, \text{H}_2\text{O}$ , utilisant la glycine comme ligand. Le protocole suivant est décrit dans la littérature est extrait

- Copper (II) acetate monohydrate 0,01 mole (2,0 g) is dissolved in 25 cm<sup>3</sup> of hot water. 25 cm<sup>3</sup> of hot ethanol is added and the solution is kept hot.
- Glycine (GH) 0,02 mole (1,5 g) is dissolved in 25 cm<sup>3</sup> of hot water.
- The two solutions are mixed while hot. ( $\approx 70^\circ \text{C}$ , on a steam bath).
- The solution is cooled on ice. A needle-like precipitate of  $\text{cis-CuG}_2, \text{H}_2\text{O}$ , is obtained. This is filtered at the pump, and the filtrate is preserved. The solid is washed once with ethanol and air dried.

2. Quel qualificatif donne-t-on au ligand glycinato  $\text{G}^-$ .

3. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du complexe  $\text{CuG}_2, \text{H}_2\text{O}$ , en prenant en compte les conditions expérimentales. Calculer sa constante d'équilibre. Préciser le rôle des ions acétate dans l'équation de réaction.

Le complexe obtenu, nommé complexe « cis » est représenté schématiquement ci-contre.



4. Représenter le complexe en faisant apparaître la formule semi-développée des ligands.

Si on laisse trop chauffer le milieu réactionnel lors de la synthèse et on obtient, après analyses, un isomère de ce complexe appelé « trans-  $\text{cis-CuG}_2, \text{H}_2\text{O}$  ». Cet isomère a une structure différente.

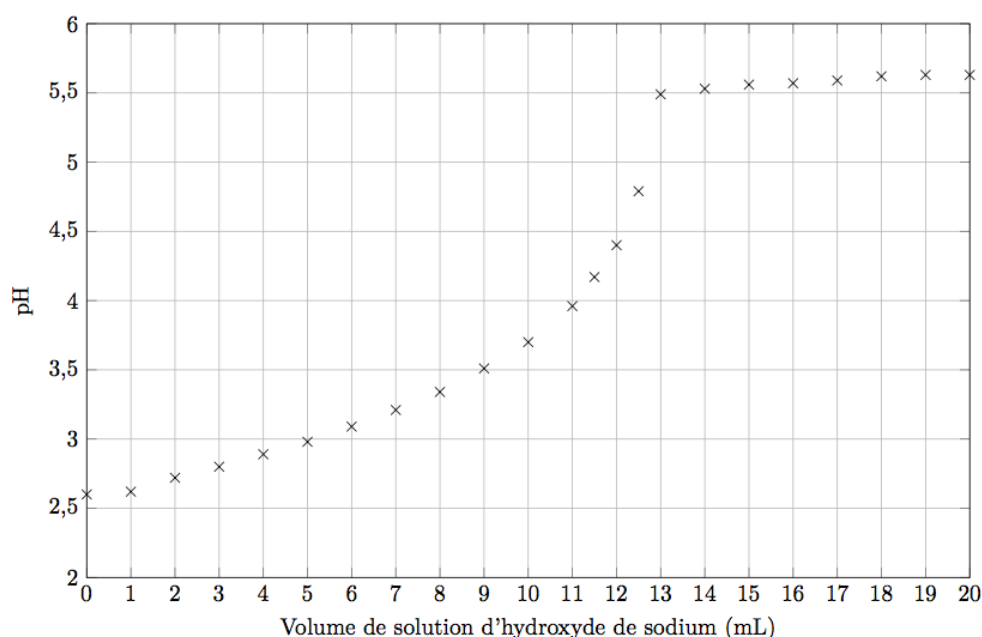
5. Proposer une structure possible pour ce complexe « trans ».

Une synthèse a permis d'obtenir une masse  $m = 1,44 \text{ g}$  du complexe  $\text{cis-CuG}_2, \text{H}_2\text{O}$ .

6. Exprimer puis calculer le rendement de la synthèse.

## B. Dosage de la glycine

Afin de déterminer la teneur en glycine d'un complément alimentaire commercial affichant «glycine pure à 98 %», un comprimé de 500 mg est dissout dans une fiole jaugée de 100 mL complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée  $S_0$ . Un volume de 20,0 mL de la solution  $S_0$  est prélevé, auquel est ajouté un volume de 20 mL d'une solution de nitrate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  ;  $2 \text{NO}_3^- (\text{aq})$ ) à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette solution, notée  $S$ , est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq})$ ;  $\text{HO}^-(\text{aq})$ ) à la concentration  $1,0030 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (incertitude-type associée  $u(C) = 0,0010 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe donnant l'évolution du pH est présentée sur la Figure 1. Les expériences sont menées à 298 K.



**Figure 1**– Évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium. Coordonnées du point anguleux ( $V = 13,0 \text{ mL}$  ;  $\text{pH} = 5,49$ ).

**2.** Déterminer une valeur du pH de la solution  $s_0$  à 298 K. Expliquer la non-pertinence d'un titrage direct de la glycine  $\text{GH}(\text{aq})$  contenue dans la solution  $s_0$  par la solution d'hydroxyde de sodium.

Lors de l'ajout de la solution de nitrate de cuivre (II), les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  forment avec la glycine  $\text{GH}(\text{aq})$  un complexe de formule  $\text{Cu}(\text{G})_2(\text{aq})$ .

**3.** Donner l'équation de la réaction modélisant la formation du complexe  $\text{Cu}(\text{G})_2(\text{aq})$ . L'excès d'ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  et la formation du complexe  $\text{Cu}(\text{G})_2(\text{aq})$  conduisent à un abaissement du pH permettant de pouvoir considérer la formation de ce complexe comme quantitative.

**4.** Écrire alors l'équation de la réaction support de ce titrage suivi sur la Figure 1. Proposer une interprétation au point anguleux observé sur cette courbe de suivi par pH-métrie.

**5.** Justifier l'ajout de nitrate de cuivre (II) pour une meilleure détection de l'équivalence.

La manipulation a été réalisée plusieurs fois dans des conditions de répétabilité. L'exploitation des résultats a permis de déterminer l'incertitude-type associée à la lecture du volume équivalent :  $V_e = 12,988 \text{ mL}$  et  $u(V_e) = 0,054 \text{ mL}$ .

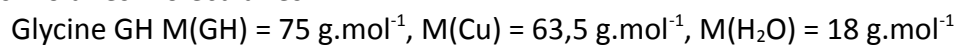
**6.** Déterminer la masse de glycine dans un comprimé, assortie d'une estimation de son incertitude-type. On négligera les incertitudes liées à l'utilisation de la verrerie de précision.

Les informations extraites de la notice du complément alimentaire permettent de conclure qu'un comprimé de 500 mg contient 98 % en masse de glycine avec une incertitude-type estimée à 3 mg.

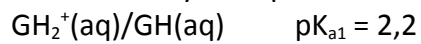
**7.** Vérifier la compatibilité de la mesure de la masse de glycine dans un comprimé avec ce qui est indiqué sur la notice du complément alimentaire.

Données :

Masses molaires moléculaires :



Constantes thermodynamiques :



Constante globale de formation du complexe  $\text{CuG}_2 \beta = 10^{15,4}$

Constantes de solubilité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \quad pK_s = 19$