

**Toute réponse non justifiée sera considérée comme nulle.**

**Tout résultat numérique non accompagné de son unité sera considéré comme faux.**

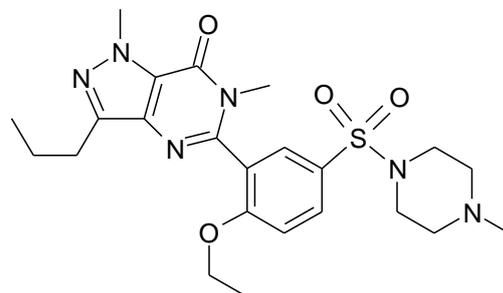
Les calculatrices sont autorisées.

**EXERCICE 1 : L'AZOTE ≈ 22% DE LA NOTE**

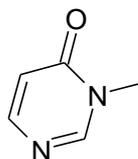
**I- Géométrie**

Le sildenafil est le principe actif d'un composé pharmaceutique commercialisé sous le nom de Viagra.

On donne ci-contre la représentation topologique du sildenafil :



On souhaite expliquer la géométrie autour d'un atome d'azote de (A). On étudie ainsi pour simplifier le composé suivant :



Pour chacun des azotes, le doublet non liant n'est pas représenté dans l'écriture ci-dessus.

Pour l'azote du bas, on admet que le doublet non liant n'est pas délocalisable (ne participe pas à la conjugaison).

- Quelle serait selon la théorie VSEPR la géométrie autour de chacun des atomes d'azote ? (on notera  $N_{(b)}$  l'azote « du bas » et  $N_{(h)}$  l'azote du haut).

- En fait l'environnement autour de l'azote du haut est plan. Proposer une explication.

Les distances  $d_{AB}$ , relatives aux éléments azote et oxygène, sont données ci-après en fonction du caractère simple, double ou triple de la liaison A – B :

A-B	$d_{A-B}$ (pm)	$d_{A=B}$ (pm)	$d_{A\equiv B}$ (pm)
NN	145	125	110
NO	138	118	

Le protoxyde d'azote, longtemps utilisé comme gaz anesthésique, a pour formule  $N_2O$ .

- Écrire toutes les formules mésomères possibles pour  $N_2O$  sachant que l'atome central est un atome d'azote.

- Rechercher, parmi toutes les formules de Lewis possibles, celle(s) susceptible(s) de décrire le plus correctement le protoxyde d'azote  $N_2O$ .

## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

5. Commenter ce résultat, sachant que les longueurs réelles des liaisons sont respectivement  $d_{\text{NN}} = 113$  pm et  $d_{\text{NO}} = 119$  pm.

L'ion azide  $\text{N}_3^-$  présente une structure linéaire ; une seule longueur de liaison  $d_{\text{NN}} = 116$  pm est expérimentalement observée dans ce composé.

6. Établir les différentes formules mésomères de cet ion.

7. Commenter sa structure en liaison avec l'hybride de résonance.

## II. Réaction de diazotation de l'aniline pour l'obtention d'espèces colorées

La réaction de diazotation s'effectue par action de l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  sur l'aniline. L'acide nitreux n'étant pas une espèce stable en solution aqueuse, il est préparé juste avant son utilisation en faisant réagir à froid de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur une solution de nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ .

8. Donner un schéma de Lewis pour l'ion nitrite et pour l'acide nitreux.

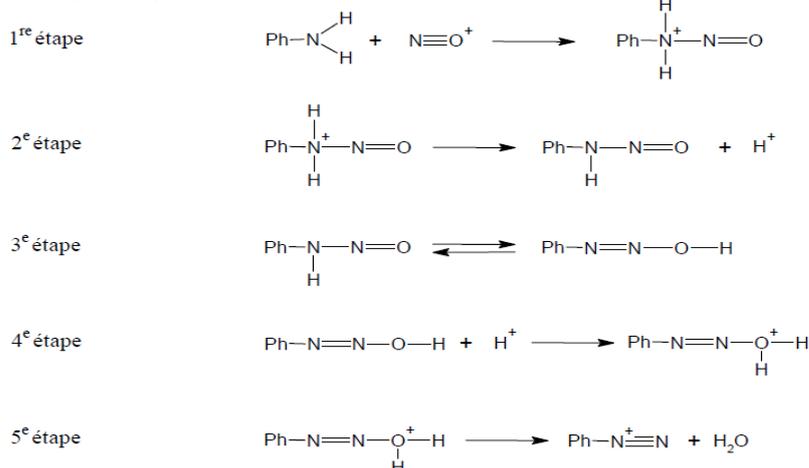
Le mécanisme de formation de l'ion benzènediazonium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^+$ , par action de l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$  sur l'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ , est donné figure 5 en annexe, en fin d'énoncé.

9. Indiquer le site électrophile du cation nitrosonium.

10. Compléter la figure 5 en ajoutant les doublets non liants. Indiquer le mouvement des électrons pour chaque étapes du mécanisme.

11. nature de la réaction

Figure 5



## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

11. Indiquer la nature de la réaction mise en jeu dans chaque étape ( $A_N$ ,  $A_E$ ,  $S_N$ , E, A/B, redox...).

### EXERCICE 2 : ORGA $\approx$ 20% DE LA NOTE

On fait réagir le (3R, 4S)-3-chloro-3,4-diméthylhexane en présence d'ions hydroxyde. Selon les conditions opératoires 2 types de réaction peuvent avoir lieu.

**TOUTES LES REPONSES DOIVENT ETRE JUSTIFIEES !**

12. Dessiner le réactif, en justifiant votre réponse.

**A température ambiante :**

13. Donner le type de réaction en justifiant ainsi que le mécanisme. Représenter les produits obtenus.

14. La réaction est-elle :

- régiosélective
- énantiosélective
- diastéréosélective
- énantiospécifique
- diastéréospécifique
- aucune sélectivité ?

15. Le mélange obtenu est-il optiquement actif. Justifier votre réponse

**A température élevée :**

16. Donner le type de réaction ainsi que le mécanisme, en dessinant le réactif selon une projection de Newman judicieuse. Représenter les produits obtenus.

17. La réaction est-elle :

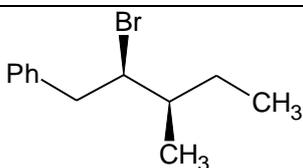
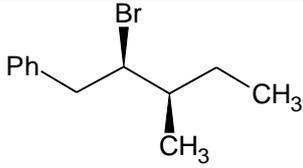
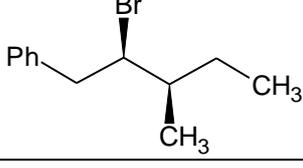
- régiosélective
- énantiosélective
- diastéréosélective
- énantiospécifique
- diastéréospécifique

18. Le mélange obtenu est-il optiquement actif.

## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

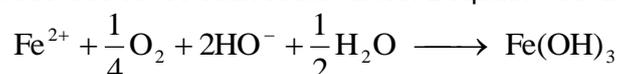
--	--	--	--	--

19. En vrac, indiquer le type de mécanisme et le produit majoritaire selon les COP suivantes

cas	Réactif	COP	Type de mécanisme, justification	Produit(s)
a)		CH <sub>3</sub> OH, T <sub>ambiante</sub>		
b)		CN <sup>-</sup> , T <sub>ambiante</sub>		
c)		HO <sup>-</sup> , Δ		

### EXERCICE 3 : CINÉTIQUE DE LA RÉACTION ENTRE LE DIOXYGÈNE ET Fe<sup>2+</sup> ≈ 18% DE LA NOTE

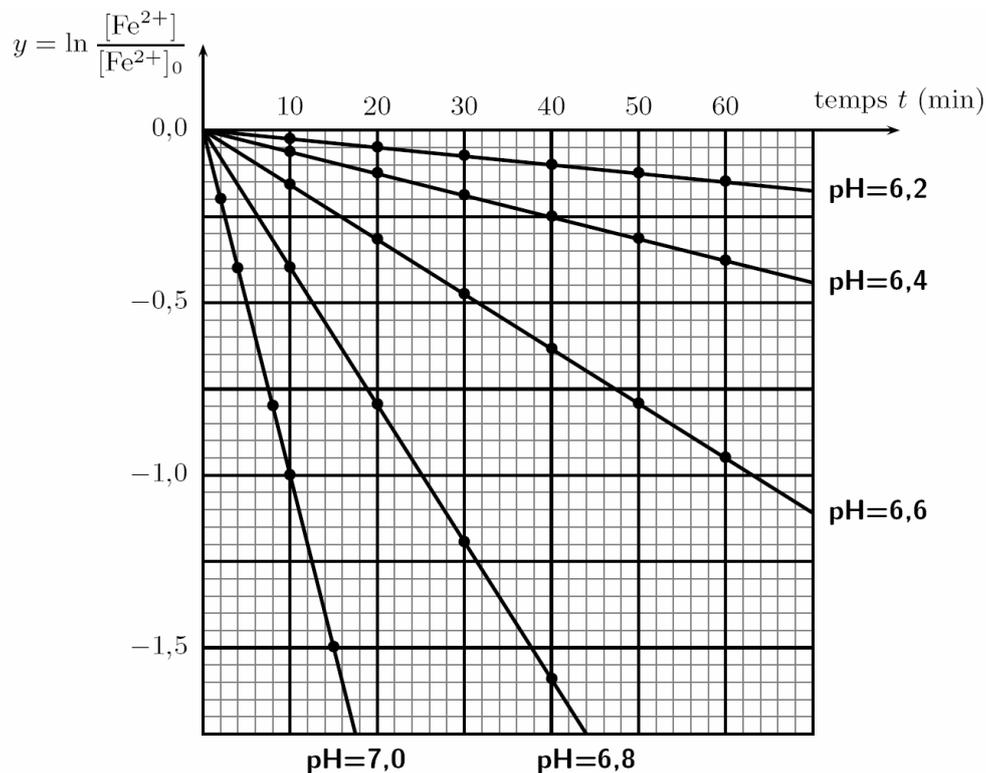
On s'intéresse à la cinétique de la réaction d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) par O<sub>2</sub> qui joue un grand rôle dans le cycle du fer dans les eaux des lacs ou les eaux souterraines. L'équation de la réaction sera écrite :



Pour déterminer la vitesse d'oxydation dans les conditions des eaux naturelles, le système tampon des eaux naturelles a été choisi c'est-à-dire qu'un mélange de gaz O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dont la composition est fixée barbote dans une solution d'hydrogencarbonate de sodium à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. La température est constante et égale à 25 °C. Les concentrations sont choisies de telle sorte que FeCO<sub>3</sub> ne précipite pas et comme la concentration en dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle *fixée* en dioxygène ( $[\text{O}_{2(\text{aq})}] = k_H \cdot p_{\text{O}_2}$ ) on cherchera à montrer que la vitesse de disparition de Fe<sup>2+</sup> peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

Différentes expériences sont menées à différents pH constants et à pression partielle constante en dioxygène ( $p_{\text{O}_2} = 0,2$  bar). Les résultats sont présentés dans le graphique ci-après sur lequel on a représenté les courbes  $\ln([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]_0)$  en fonction du temps  $t$  pour chacune des expériences menées à différents pH. On donne également les modélisations de ces courbes.



**Modélisation des courbes ( $t$  en minutes)**

À  $pH = 6,2$ ,  $y = -10^{-2,6} \cdot t$   
 À  $pH = 6,4$ ,  $y = -10^{-2,2} \cdot t$   
 À  $pH = 6,6$ ,  $y = -10^{-1,8} \cdot t$   
 À  $pH = 6,8$ ,  $y = -10^{-1,4} \cdot t$   
 À  $pH = 7,0$ ,  $y = -10^{-1,0} \cdot t$

20. Montrer *clairement* que l'examen d'une seule des cinq expériences permet de déterminer un des deux ordres partiels  $\alpha$  ou  $\beta$ . Déterminer cet ordre partiel.

21. Expliciter clairement une procédure basée sur une régression linéaire (à spécifier) qui permettra de déterminer l'ordre partiel manquant et la constante  $k$  associée.

Grandeur en ordonnée :

Grandeur en abscisse :

Valeurs d'ordonnée :				
Valeurs d'abscisse :				

## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

22. Ecrire la ligne (L19) du code python qui permet de faire la régression linéaire, puis celle (L23) qui permet d'afficher la valeur de l'ordre partiel manquant et celle (L24) qui affiche la valeur de k dans les conditions de l'expérience ( $\theta = 25\text{ °C}$  et  $p_{O_2} = 0,2\text{ bar}$ ) ?

```
8 # 1- importation des bibliothèques
9 import numpy as np
10 import matplotlib.pyplot as plt
11
12 # 2- conditions initiales et variables
13 logkapp=np.array([-2.6, -2.2, -1.8, -1.4, -1])
14 pH=np.array([6.2, 6.4, 6.6, 6.8, 7])
15 pKe=14
16
17 #3- regression Lineaire
18
19 .....
20
21 #4- affichage de la valeur de bêta et de k
22 .....
23 .....
24 .....
25 .....
```

Des commandes python sont données en fin d'énoncé.

L19 :

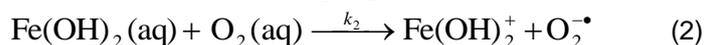
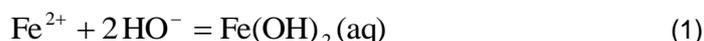
L23 :

L24 :

23. Au laboratoire, les solutions de fer(II) sont conservées en milieu acide. Interpréter ce mode de conservation.

24. Une *partie* du mécanisme de la réaction étudiée est proposée ci-dessous. On précise que la première étape constitue un équilibre rapidement établi de constante d'équilibre  $K^\circ$  tandis que la deuxième étape de constante de vitesse  $k_2$  est l'étape cinétiquement déterminante.

$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$  représente une espèce solubilisée.



Montrer que cette partie de mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux. Quelle serait l'influence de la pression partielle en dioxygène selon ce mécanisme ?

### EXERCICE 4 : ATOMISTIQUE : COMPLEXE $\text{Fe}/\text{O}_2 \approx 32\%$ DE LA NOTE

On s'intéresse à la famille de la colonne du fer (Fe), du ruthénium (Ru) et de l'osmium (Os) est étudiée ; il s'agit de trois éléments métalliques – le dernier élément de la colonne, le hassium n'a pas encore été isolé au niveau macroscopique et par conséquent, ses propriétés n'ont pas encore été reportées.

25. Rappeler la règle de Klechkowski.

26. Établir, la configuration électronique de l'élément fer ( $Z=26$ ) dans son état fondamental et en déduire la place de cet élément dans le tableau périodique (ligne et colonne). Déterminer sa place dans la classification périodique puis identifier ses électrons de valence.

Fe :

Ligne :

Colonne :

e- de valence :

27. Donner, en la justifiant, la configuration électronique de valence des ion  $\text{Ru}^{2+}$  et  $\text{Ru}^{3+}$  dans son état fondamental sachant que l'élément ruthénium est situé juste en-dessous du fer dans le tableau périodique des éléments. Peut-on dire quel cation est le plus stable ? Si oui, lequel et pourquoi ?

## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

28. Déterminer le numéro atomique  $Z$  de l'élément osmium, sachant qu'il est situé juste en-dessous du ruthénium.

29. Quelle est la formule pour déterminer l'énergie d'une OA d'un atome poly-électronique ? Quelle est la différence importante avec celle pour l'hydrogène ?

30. Quelles sont les conditions pour que 2 orbitales aient une interaction NON nulle

31. Donner le diagramme simplifié d'OM de  $O_2$ , en rappelant son principe de construction et en explicitant les interactions prises en compte. Représenter chaque OM. On prendra **y l'axe internucléaire**.

32. Donner la configuration électronique et l'indice de liaison de  $O_2$

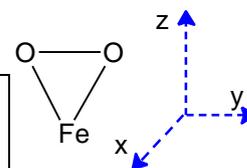
33. Si on veut affaiblir la liaison OO, faudrait-il ajouter ou enlever un électron ?

34. On s'intéresse au complexe  $Fe(\eta^2-O_2)$  :

Nous allons utiliser la méthode des fragments en considérant le fragment Fe et  $O_2$ .

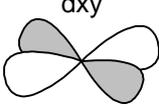
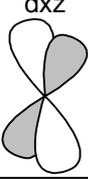
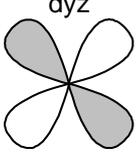
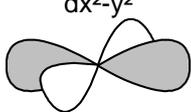
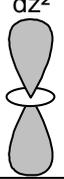
Quels sont les plans de symétrie de ce complexe commun avec les fragments :

- xoy
- xoz
- yoz



## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

35. On ne prend en compte que l'interaction entre les OM  $\pi^*$  de  $O_2$  et les OA d de Fe. Indiquer si ces orbitales sont symétriques S ou anti-symétriques A, par rapport aux plans déterminés dans la question précédente (ne pas remplir le tableau si le plan indiqué n'est pas plan de symétrie)

Orbitales Plan	$\pi^*$ (à dessiner)	$\pi^*$ (à dessiner)					
xoy							
xoz							
yoz							

36. Déterminer les interactions entre chaque  $\pi^*$  de  $O_2$  et celles des OA d du fer, qui conduisent à un recouvrement non nul. Puis les dessiner.

### EXERCICE 5 : ATOMISTIQUE : DIAGRAMME DE HHE $\approx$ 7% DE LA NOTE

37. Quelles sont les OA pour l'hydrogène et pour l'hélium à considérer pour faire le diagramme de HHe. Qui possède les OA les plus basses et pourquoi ?

38. Construire le diagramme d'OM : en plaçant qualitativement les OM p/r aux OA et en représentant chaque OA et OM (H sera placé à gauche).

39. Donner la configuration électronique de HHe. Cette molécule peut-elle exister ?

### Commandes python

Fonctions	Actions réalisées
<code>p = np.polyfit(x,y,n)</code>	Modéliser le nuage de points par un polynôme de degré n. p est un array dont le développement est le suivant $P(x)=p[0]\times x^{deg}+p[1]\times x^{deg-1}+\dots+p[deg]$ (pour une régression linéaire n=1, p[0] correspond à la pente et p[1]= oo)
<code>np.polyval(p,x)</code>	Calculer les ordonnées de la droite de régression linéaire