

- Les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation.
- Toutes les réponses doivent être justifiées.
- Les données sont fournies à la fin de l'énoncé.
- Les résultats doivent être mis en valeur (soulignés ou encadrés)

**PARTIE 1 : CO<sub>2</sub>****CHIMIE MARINE**

Les océans recouvrent la majeure partie de la surface terrestre. Ils jouent un rôle important dans la régulation du climat et le maintien de la biodiversité. Cependant, les systèmes océaniques subissent des transformations en raison du changement climatique. Les activités humaines entraînent une émission croissante de gaz à effet de serre, ce qui conduit à des altérations significatives de la composition chimique de l'océan, impactant ainsi sa structure et sa fonctionnalité. L'analyse chimique des composants de l'océan permet d'appréhender la dynamique de cet environnement marin ainsi que ses relations avec d'autres compartiments environnementaux tels que l'atmosphère ou les sédiments.

Le dioxyde de carbone est, autour de nous, majoritairement présent sous la forme d'un gaz inodore et incolore. Sa concentration dans l'atmosphère est faible en valeur absolue (proche de 420 ppm) mais sa contribution croissante à l'effet de serre atmosphérique en fait une cause importante du dérèglement climatique. Ce gaz interagit fortement avec les eaux de surface, et en particulier les océans.

Dans cette partie, on s'intéresse à la structure du dioxyde de carbone en construisant une partie de son diagramme d'orbitales moléculaires par la méthode des fragments avant d'étudier son comportement dans l'eau.

- Donner les principes de construction utilisés pour construire un diagramme d'orbitales moléculaires tel que celui de la figure 1.
- Donner le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène. Dessiner les OM  $\pi$  liantes et  $\pi$  antiliantes que l'on nommera respectivement  $\pi_u$  et  $\pi_g$ .

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxyde de carbone, on utilise une fragmentation consistant à étudier l'interaction entre un fragment O<sub>2</sub>, dont la structure électronique a été établie dans la question précédente, et l'atome de carbone central. L'atome de carbone est placé au centre du repère d'étude et les atomes d'oxygène sont de part et d'autre le long de l'axe (Oz). On ne s'intéresse ici qu'au système  $\pi$  de la molécule. Le diagramme ainsi obtenu est représenté figure 2.

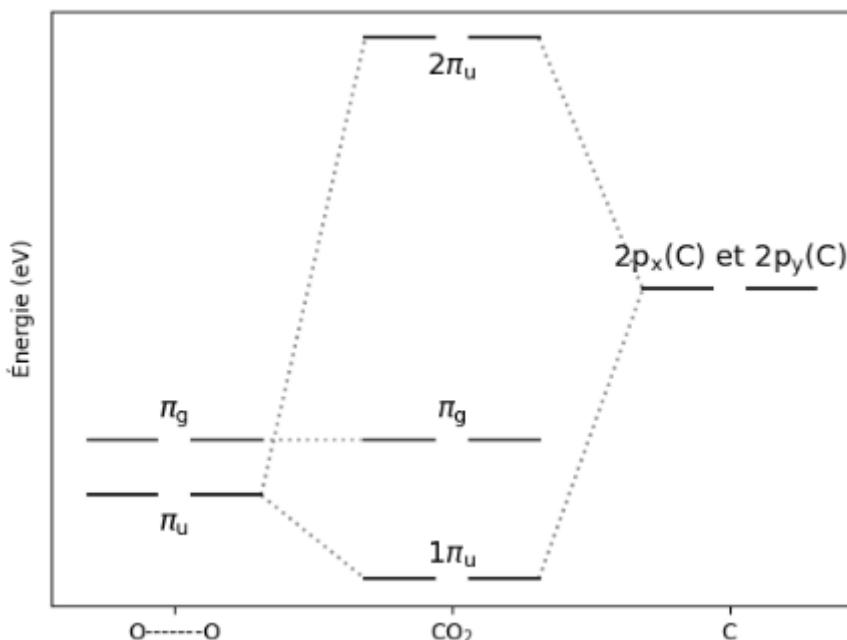


Figure 2 : diagramme d'orbitales moléculaires du système  $\pi$  de CO<sub>2</sub>

Les noms des orbitales sont des notations conventionnelles que l'on ne cherchera pas à expliquer.

- En étudiant les plans de symétrie du système, justifier les interactions entre les OM des 2 fragments. Proposer une allure pour chacune des OM.

4. Justifier que le remplissage du diagramme de la figure 2 requiert huit électrons et effectuer ce remplissage.

Des calculs de chimie quantique permettent de déterminer les valeurs suivantes pour la longueur des liaisons CO dans la molécule de dioxyde de carbone et ses ions positifs et négatifs :

- dans  $\text{CO}_2$  : 112 pm
- dans  $\text{CO}_2^+$  : 115 pm
- dans  $\text{CO}_2^-$  : 120 pm

5. Montrer que le modèle des orbitales moléculaires rend compte du résultat obtenu lors du passage de la molécule neutre à l'anion.
6. Commenter le cas du passage de la molécule neutre au cation, en particulier par comparaison avec le cas de l'anion.

En solution aqueuse, le dioxyde de carbone dissous forme trois espèces :  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .  $\text{H}_2\text{CO}_3$  peut aussi être noté  $\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2(\text{aq})$ .

Ces trois espèces sont reliées par des équilibres acido-basiques dont les  $pK_a$  (donnés à 298 K) sont :  $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})) = pK_{a1} = 6,3$   $pK_a(\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = pK_{a2} = 10,3$

7. Proposer une structure de Lewis pour l'espèce  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
8. Justifier l'équivalence entre les trois différentes notations pour  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
9. Donner le diagramme de prédominance des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution.
10. Représenter l'allure du diagramme de distribution (pourcentage de chaque espèce en fonction du pH) des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution en insistant sur les valeurs numériques les plus caractéristiques.
11. On souhaite tracer avec Python ce diagramme de distribution. Compléter sur le document Annexe les lignes 6, 7, 11, 13 et 20 du script ci-dessous.

```

1 # Packages nécessaires
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import numpy as np
4
5 # définition des constantes
6 pka1= [REDACTED]
7 pka2= [REDACTED]
8
9 # définition des fonctions pourcentage
10 def pourcent_AH2(pH): # pourcentage de AH2
11     return [REDACTED]
12 def pourcent_AH(pH): # pourcentage de AH-
13     return [REDACTED]
14
15 pH=np.linspace(0,14,100)
16
17 # tracé du diagramme de distribution
18 plt.plot(pH,pourcent_AH2(pH),'.',label="AH2")
19 plt.plot(pH,pourcent_AH(pH),'-',label="AH-")
20 plt.plot(pH, [REDACTED],label="A2-")
21 plt.title("Diagramme de distribution d'un diacide")
22 plt.legend()
23 plt.grid()
24 plt.xlabel("pH")
25 plt.ylabel("Pourcentage")
26 plt.show()

```

#### REGULATION DU PH SANGUIN

Dans ce qui suit, on assimile le sang à une solution aqueuse ionique dont le pH, d'une valeur voisine de 7,4, est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles variations. La régulation de ce pH provient essentiellement du couple  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  dont les deux espèces sont présentes dans le sang.

12. Quelle est la valeur du rapport  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$  dans le sang ?

13. Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Proposer trois méthodes de fabrication d'une solution tampon.

Dans certains cas, après des efforts physiques intenses, des crampes apparaissent. Il se forme alors dans les muscles de l'acide lactique ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ) qui est transféré dans le sang et qui réagit avec les ions hydrogénocarbonate.  $pK_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$ ;  $pK_a(\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}/\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-) = 3,9$

14. Ecrire l'équation de la réaction correspondante et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
15. Dans le sang, avant l'effort musculaire, les concentrations des différentes espèces sont les suivantes :  $[HCO_3^-] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $[H_2CO_3] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ . Dans un volume de 100 mL de sang apparaît alors après l'effort  $3,0 \cdot 10^{-4}$  mole d'acide lactique. Faire le bilan de matière des différentes espèces présentes dans le sang après l'effort et en déduire alors la valeur du pH local du sang. Conclure.
16. Expliquer à l'aide du document A, comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.

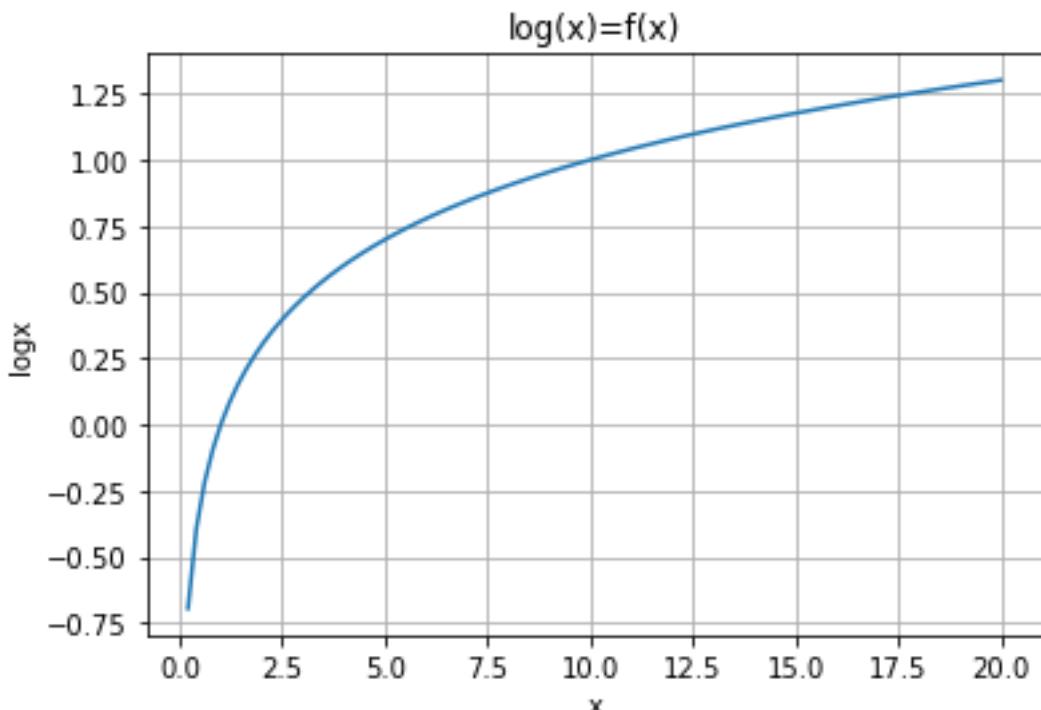
Document A : <https://fr.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9moglobine>

L'hémoglobine, couramment symbolisée par Hb, parfois Hgb, est une métalloprotéine contenant du fer, présente essentiellement dans le sang des vertébrés au sein de leurs globules rouges, ainsi que dans les tissus de certains invertébrés. Elle a pour fonction de transporter l'oxygène O<sub>2</sub> depuis l'appareil respiratoire (poumons, branchies) vers le reste de l'organisme. Elle libère l'oxygène dans les tissus afin d'y permettre la respiration cellulaire aérobie, laquelle, à travers le métabolisme, fournit l'énergie des processus biologiques essentiels à la vie. Chez l'humain, l'hémoglobine est une protéine hétéro-tétramérique formée de chaînes peptidiques identiques deux à deux. L'hémoglobine A (HbA) représente environ 95 % des molécules d'hémoglobines chez l'adulte, constituée de deux chaînes α et de deux chaînes β ; il existe également une hémoglobine A2 (HbA2) de formule α<sub>2</sub>δ<sub>2</sub>, et une hémoglobine F (HbF, fœtale) de formule α<sub>2</sub>γ<sub>2</sub>. Chacune des quatre chaînes est associée à un groupe prosthétique appelé hème et constitué d'un cation de fer complexé avec une porphyrine. L'hémoglobine est donc une hémoprotéine.

Chez les mammifères, l'hémoglobine constitue près de 96 % de la masse de matière sèche des globules rouges, et environ 35 % de leur contenu total en incluant l'eau<sup>3</sup>. Chaque molécule d'hémoglobine peut fixer jusqu'à quatre molécules d'oxygène O<sub>2</sub>, et l'hémoglobine du sang peut transporter 1,34 mL d'O<sub>2</sub> par gramme de protéine, ce qui lui permet de transporter 70 fois plus d'oxygène que la quantité d'O<sub>2</sub> dissoute dans le sang. L'hémoglobine intervient aussi dans le transport d'autres gaz que l'oxygène. Elle assure notamment le transport d'une partie du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> produit par la respiration cellulaire, et transporte également du monoxyde d'azote NO, qui joue un rôle significatif dans la signalisation cellulaire de certains processus physiologiques, et qui est libéré en même temps que l'oxygène après avoir été transporté sur un groupe thiol de l'apoprotéine.

#### Données :

On donne la courbe suivante :



$$\begin{aligned} pK_a(H_2CO_3(aq) / HCO_3^-(aq)) &= pK_{a1} = 6,3 \\ pK_a(HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)) &= pK_{a2} = 10,3 \\ pK_a(CH_3CHOHCOOH / CH_3CHOHCOO^-) &= 3,9 \end{aligned}$$

**PARTIE 2 : DES MOLECULES INTERVENANT DANS LA SIGNALISATION HORMONALE AGRO-VETO 2025**

Certaines plantes mettent en place différentes stratégies de défense hormonale pour assurer leur survie. Ces défenses se caractérisent par la production d'espèces chimiques au sein du site d'infection. La régulation hormonale est contrôlée principalement par trois précurseurs : l'acide jasmonique **1**, l'acide salicylique **2** et l'éthène. L'hormone végétale **3**, appelée acide abscissique, semble avoir un rôle important dans la régulation de la défense chez les plantes.

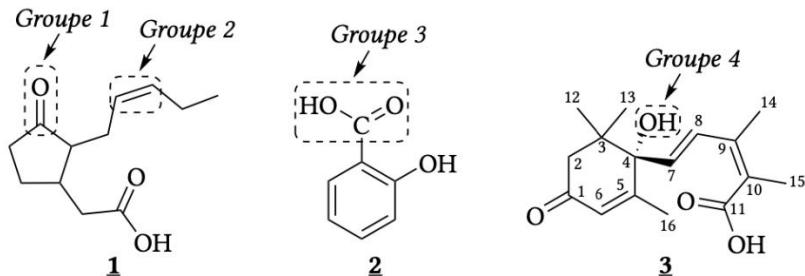


Figure 1 – Quelques molécules intervenant dans la signalisation hormonale

17. Nommer les groupes caractéristiques encadrés dans la représentation des trois entités chimiques **1**, **2** et **3** (figure 1).
18. Pour chaque entité chimique **2** et **3**, déterminer si elle est chirale. Justifier la réponse.
19. Identifier le(s) élément(s) stéréogène(s) de l'acide abscissique **3**. Donner en justifiant le stéréodescripteur du carbone numéroté 4. Dénombrer les stéréoisomères de configuration différents de l'acide abscissique **3**. Justifier la réponse.

**B. Synthèse de l'acide jasmonique 1**

L'acide jasmonique **1** et son dérivé **4** (figure 2) sont impliqués dans la stratégie de défense des plantes. Le schéma de la synthèse du jasmonate de méthyle **4** proposé par A.I.Meyers et N.Nazarenko est décrit figures 3 et 4.

Les structures des composés THF, LDA et APTS sont présentées dans les données.

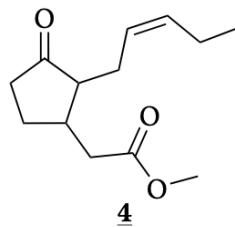
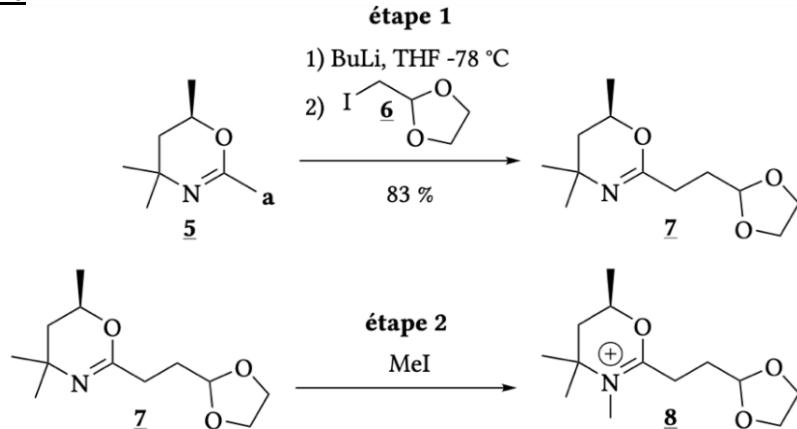
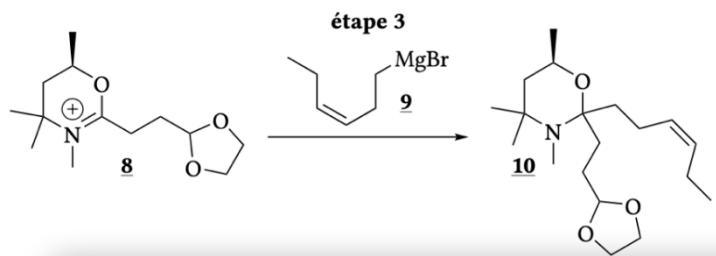


Figure 2 – Structure du jasmonate de méthyle **4**

20. Justifier le caractère acide des protons portés par l'atome de carbone noté **a** du composé **5** (figure 3). Écrire la formule de l'anion **5'** obtenu par l'action du butyllithium (BuLi) sur la molécule **5**.
21. En justifiant votre choix, écrire le mécanisme de la réaction entre l'anion **5'** et le réactif **6**.

Le composé **7** est ensuite transformé en un composé activé **8** qui peut réagir avec l'organomagnésien **9** pour donner le composé **10**.



Figure 3 – Schéma de synthèse du composé **10**

22. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'organomagnésien **9** à partir des réactifs de votre choix. Indiquer les précautions expérimentales à mettre en place et proposer, en justifiant, un solvant possible.
23. Dessiner le schéma légendé du montage de la synthèse de l'organomagnésien **9**. Au moins cinq éléments légendés correctement sont attendus.
24. Identifier, en justifiant, les sites nucléophile et électrophile impliqués dans la formation du composé **10**. En comparant les électrophilie respectives des composés **7** et **8**, proposer un intérêt à la réalisation de l'étape 2 avant l'ajout de l'organomagnésien.

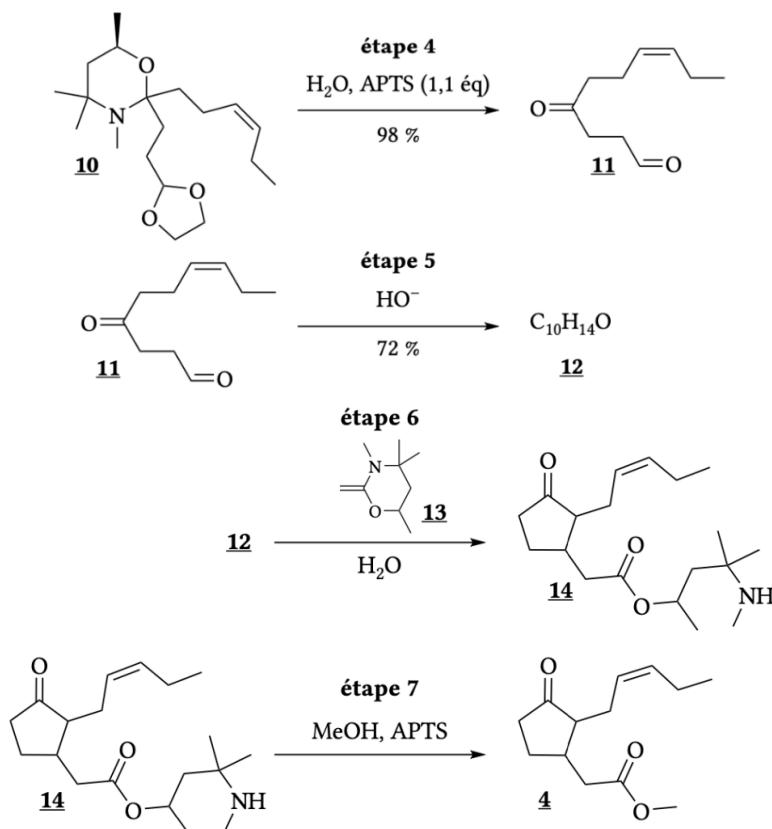
Le composé **10** est obtenu sous forme de deux stéréoisomères de configuration dont l'un est majoritaire.

25. Dessiner les deux isomères de **10** obtenus. Identifier la relation de stéréoisomérie reliant les isomères de **10**. En déduire si une séparation par une technique usuelle de laboratoire des deux composés est envisageable.

En réalité, aucune séparation n'est réalisée.

26. Discuter ce choix au regard de la suite de la synthèse (figure 4).

Le composé **10** présente une fonction N-O acétal (fonction similaire à un acétal pour lequel un atome d'oxygène a été substitué par un atome d'azote).

Figure 4 – Schéma de synthèse du composé **4**. Abréviation utilisée : éq = équivalent.

Le nombre d'équivalent d'un réactif A est la quantité de matière de A divisée par la quantité de matière d'un réactif B, le réactif B servant de référence.

Le composé **12** (figure 4) présente un cycle à cinq chaînons. Sa formule brute est C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Le spectre infrarouge du composé **12** présente, entre autres, des bandes remarquables vers 1690 cm<sup>-1</sup> et 1650 cm<sup>-1</sup>.

27. Déterminer la structure du composé **12** en attribuant les bandes d'absorption observées en infrarouge. Nommer la réaction associée et écrire son mécanisme.

#### Données de spectroscopie infrarouge :

Gamme de nombres d'onde de quelques liaisons caractéristiques

Liaison	O-H(alcool)	C <trigonal-h< th=""><th>C tétraédrique-H</th><th>C=C(non conjuguée)</th><th>C=C(conjuguée)</th></trigonal-h<>	C tétraédrique-H	C=C(non conjuguée)	C=C(conjuguée)
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	3 300 - 3 600	3 000 - 3 100	2 800 - 3 000	1 640 - 1 680	1 600 - 1 650

Liaison	C=O(ester)	C=O(carbonyle)	C=O(carbonyle conjugué)
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	1 700 - 1 750	1 700 - 1 730	1 660 - 1 700

Lors de l'étape 6, le composé **12** est transformé pour obtenir le composé **14**.

Le mécanisme de cette transformation implique de nombreuses étapes. Afin d'en simplifier son étude, une molécule modèle **15** est utilisée pour la représentation des premières étapes du mécanisme réactionnel présenté figure 5.

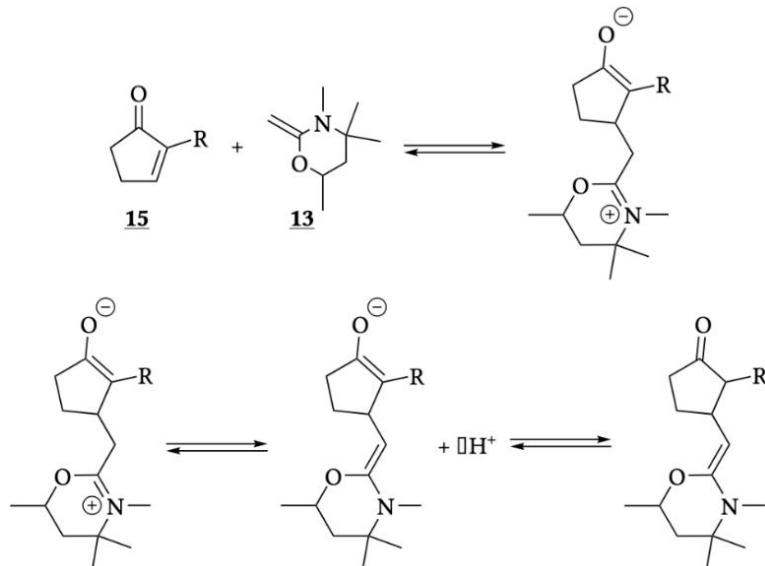


Figure 5 – Étude des premières étapes du mécanisme de la transformation chimique impliquée lors de l'étape 6

28. Dans l'annexe à rendre avec la copie, (il s'agit d'une copie de la Figure 5) compléter le mécanisme réactionnel de la figure 5 en y faisant figurer les flèches courbes et les doublets non liants. Pour la première étape, indiquer les sites nucléophile et électrophile.

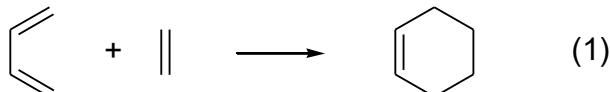
L'acide jasmonique **1** (figure 1) est obtenu par transformation du jasmonate de méthyle **4**.

**TROISIÈME PARTIE : ÉTUDE DE LA REACTION DE DIELS-ALDER (ENS)**

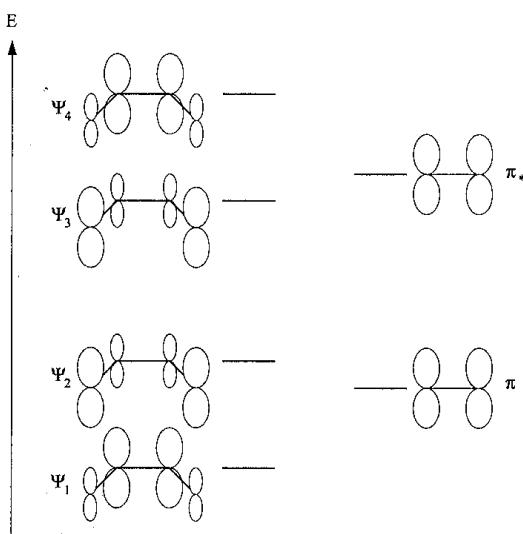
*Les formules de Lewis sont exigées dans l'écriture des mécanismes. Toutes les transformations sont effectuées sous contrôle cinétique.*

**A. Diènes/Diénophiles**

On considère la réaction du buta-1,3-diène sur l'éthène impliquant le système  $\pi$  de ces molécules.



29. Reporter le diagramme d'orbitales moléculaires fourni page suivante (p.5) et le compléter avec le signe des fonctions d'onde et le remplissage électronique. Commenter les éléments de symétrie de ces orbitales.
30. Définir les orbitales frontalières.
31. Donner les conditions générales favorisant la combinaison d'orbitales moléculaires. Pourquoi n'observe-t-on pas d'interaction entre les plus hautes orbitales occupées ?
32. Donner la représentation usuelle du mécanisme (formalisme des flèches) pour la réaction (1).
33. Indiquer sur un diagramme d'orbitales les échanges électroniques entre orbitales frontières et critiquer la représentation formelle de la question précédente en termes de doublots électroniques.

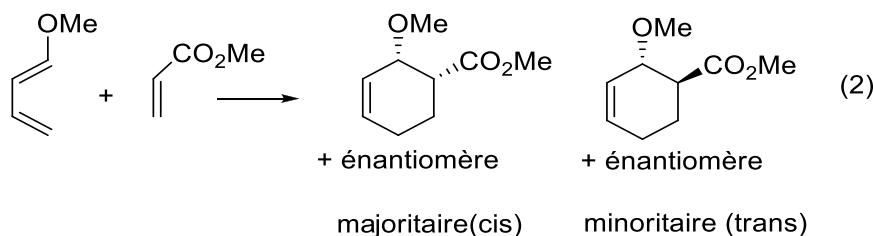


On rappelle les énergies des différentes orbitales moléculaires du buta-1,3-diène :  $E_1 = \alpha + 1,62\beta$  ;  $E_2 = \alpha + 0,62\beta$  ;  $E_3 = \alpha - 0,62\beta$  et  $E_4 = \alpha - 1,62\beta$  et de l'éthène  $E_{\pi} = \alpha + \beta$  et  $E_{\pi^*} = \alpha - \beta$ . Les constantes  $\alpha$  et  $\beta$  sont négatives.

**Par la suite, on ne s'intéressera qu'aux interactions entre orbitales frontalières.**

**B. Effets des substituants sur la réaction de Diels-Alder**

On modifie maintenant le butadiène en le substituant par un groupe méthoxy ( $\text{MeO}-$ ), et on modifie également l'éthène en lui substituant un groupe carbométhoxy ( $-\text{CO}_2\text{Me}$ ). La réaction de Diels-Alder devient alors :



On appelle :

- (cis) l'isomère dont les groupes accepteurs et donneurs se retrouvent du même côté par rapport au plan du diène initial ;
- (trans) l'isomère dont les groupes accepteurs et donneurs se retrouvent des deux côtés du plan du diène initial.
-

## Régiosélectivité

Regression

Les calculs des orbitales moléculaires par la méthode de Hückel fournissent les résultats qui seront indiqués dans des tables. Les paramètres utilisés sont :  $\alpha$  = énergie coulombienne ( $\alpha < 0$ ) et  $\beta$  = énergie de résonance ( $\beta < 0$ ). Les tables fournissent classiquement pour chaque orbitale moléculaire : son nom, son énergie et les coefficients des orbitales de base. Le 1-méthoxybutadiène met en jeu 8 électrons de type  $\pi$  et le propénoate de méthyle 8 électrons de type  $\pi$  également.

## **Étude des Orbitales Frontières**

Orbitales Moléculaires du 1-méthoxybutadiène						
	5	2	4			
H <sub>3</sub> C	6	1	3			
Orbitale	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	$\Delta_4$	$\Delta_5$	$\Delta_6$
Énergie	$\alpha + 2,718\beta$	$\alpha + 1,750\beta$	$\alpha + 1,425\beta$	$\alpha + 0,465\beta$	$\alpha - 0,711\beta$	$\alpha - 1,646\beta$
C(1)	0,26	0,37	0,02	0,50	0,61	0,41
C(2)	0,12	0,41	0,39	0,47	-0,29	-0,69
C(3)	0,05	0,35	0,54	-0,28	-0,41	0,58
C(4)	0,02	0,20	0,38	-0,60	0,58	-0,35
O(5)	0,75	0,30	-0,46	-0,30	-0,19	-0,09
CH <sub>3</sub> (6)	0,59	-0,66	0,45	0,11	0,04	0,01

Orbitales Moléculaires du propénoate de méthyle						
Orbitale	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$
Énergie	$\alpha + 2,767\beta$	$\alpha + 1,930\beta$	$\alpha + 1,336\beta$	$\alpha + 1,000\beta$	$\alpha - 0,436\beta$	$\alpha - 1,597\beta$
O(1)	0,19	0,48	0,45	0,58	0,38	0,24
C(2)	0,33	0,45	0,15	0,00	-0,54	-0,61
C(3)	0,14	0,32	0,26	-0,58	-0,29	0,63
C(4)	0,05	0,17	0,19	-0,58	0,67	-0,39
O(5)	0,74	0,08	-0,63	0,00	0,19	0,14
CH <sub>3</sub> (6)	0,54	-0,65	0,53	0,00	-0,04	-0,02

34. La régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder peut-elle être justifiée par ces données ? Détailler soigneusement la réponse.

35. La réaction de Diels-Alder (2) sur ces composés est-elle plus favorable que la réaction (1) ? Justifier.

De plus, la réaction du 1-méthoxybutadiène sur lui-même est *a priori* possible.

36. Donner la structure de tous les produits possibles. (On ne représentera que les régioisomères en précisant le nombre de stéréoisomères possibles pour chacun d'eux sans les dessiner).  
37. Expliquer pour quelle raison cette réaction n'est pas observée.

### Stéréosélectivité

La figure suivante représente les deux états de transition possibles pour la réaction (2).



Woodward a montré que les interactions orbitalaires secondaires entre d'une part les C2 et C3 du diène et d'autre part les substituants du diénophile sont fortement stabilisantes.

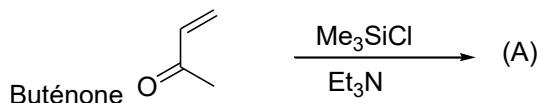
38. En déduire quel état de transition parmi ceux proposés permet d'obtenir le produit de la réaction 2.

### C. Utilisation des dérivés du silicium

On donne les enthalpies standard de dissociation de liaison à 298 K :

Liaison	D(kJ.mol <sup>-1</sup> )
Si-C	452
Si-O	800

On effectue la réaction suivante :



39. Dessiner l'ion obtenu par réaction de la base triéthylamine  $\text{Et}_3\text{N}$  sur la buténone.

40. L'ion formé à la question précédente peut ensuite réagir avec le dérivé du silicium  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  via un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}1$  pour donner le produit (A) qui est un dérivé du butadiène. Donner la structure du dérivé (A).

41. Le solvant de la réaction est le diméthylformamide (DMF). Discuter de ce choix. On donnera plusieurs arguments

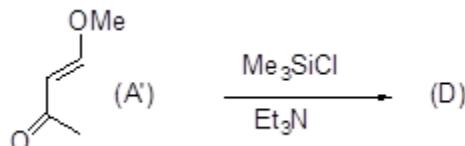
Solvant	Cyclohexane	Dichlorométhane	Acétone	Benzène	
permittivité relative $\epsilon_r$	2,0	10,4	20,7	2,3	36,7

42. Une fois formé, le diène peut réagir sur la buténone par simple chauffage suivant une réaction de Diels-Alder. Donner la structure du composé silylé (B) obtenu (ici, silylé signifie comportant un groupement  $-\text{OSiMe}_3$ ). Justifier la régiosélectivité à l'aide de charges partielles.

43. L'hydrolyse en milieu acide de (B) conduit à une cyclohexanone substituée (C) et  $\text{Me}_3\text{SiOH}$ . Donner le mécanisme d'obtention et la structure de (C).

### D. Hétéro Diels-Alder

Le diène de Danishefsky (D) est obtenu par action du chlorure de triméthylsilyle sur (A') en présence de triéthylamine.



44. Donner la structure du produit (D).

Un intérêt du diène de Danishefsky est qu'il est suffisamment réactif pour s'additionner sur un aldéhyde activé par un acide de Lewis.

Orbitales moléculaires du méthanal			Orbitales moléculaires du méthanal activé		
Orbitale	$\Pi'_1$	$\Pi'_2$	Orbitale	$\Pi'_1$	$\Pi'_2$
Energie	$\alpha + 1,618\beta$	$\alpha - 0,618\beta$	Energie	$\alpha + 2,851\beta$	$\alpha - 0,351\beta$
O(1)	0,85	-0,53	O(1)	0,94	-0,33
C(2)	0,53	0,85	C(2)	0,33	0,94

45. Expliquer à partir des données sur les orbitales frontalières du méthanal et du méthanal activé le terme « aldéhyde activé ». Divers arguments sont attendus.
46. Donner le produit obtenu par hétéro Diels-Alder du produit (D) sur le méthanal activé en supposant que la régiosélectivité au niveau du produit (D) est la même qu'à la question 42.

#### PARTIE 4 : L'ALUMINIUM

##### Données et documents :

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à  $T = 298\text{ K}$  et à pression atmosphérique.

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19}\text{ C}$

Numéro atomique :  $Z(\text{Al}) = 13$

Masse molaire :  $M(\text{Al}) = 27,0\text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cu}) = 63,5\text{ g.mol}^{-1}$

##### Couleurs et longueurs d'onde

couleurs	violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
$\lambda\text{ (nm)}$	380-450	450-520	520-565	565-590	590-625	625-740

##### L'alumine

La chromatographie est une technique classiquement mise en œuvre pour la séparation de mélanges de composés organiques et l'identification de substances ou le suivi d'avancement de réaction. Les phases fixes les plus utilisées dans ce domaine sont la silice et l'alumine. Ces deux adsorbants sont de nature polaire ; l'alumine présentant la plus forte polarité entre les deux. La silice est acide. En fonction des conditions de préparations, l'alumine peut être générée sous forme acide, neutre ou basique ; la forme basique étant celle la plus largement utilisée parmi les trois. Une série de colorants est utilisée pour juger de l'activité (du pouvoir de séparation) de l'alumine basique utilisée. Les structures de ces composés et caractéristiques associées en chromatographie sur couche mince (CCM) sont détaillées ci-dessous :

	nom	$R_F$ (éluant : éther de pétrole)
	azobenzène	0,85
	para-méthoxyazobenzène	0,69
	Sudan III	0,33
	para-aminoazobenzène	0,08

47. Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince (CCM) et décrire la mise en œuvre expérimentale.
48. Donner la définition du rapport frontal  $R_F$ . En s'appuyant sur les interactions mises en jeu avec le support, expliquer pourquoi le  $R_F$  du para-méthoxyazobenzène est plus faible que celui de l'azobenzène et pourquoi celui du para-aminoazobenzène est quasi nul.
49. Commenter la polarité de l'éluant éther de pétrole puis proposer une façon d'augmenter le  $R_F$  des composés en jouant sur la nature de l'éluant.
50. Indiquer l'ordre de sortie des composés si l'on effectue une chromatographie sur colonne d'alumine basique d'un mélange des quatre azobenzènes présentés ci-dessus en éluant avec de l'éther de pétrole.

51. Préciser les propriétés acido-basiques du para-aminobenzène puis commenter la possibilité de faire migrer cette molécule sur un support de silice. À l'inverse, indiquer s'il est judicieux de tenter de purifier des acides carboxyliques sur support d'alumine basique.

La famille des azobenzènes est connue pour sa capacité à absorber le rayonnement électromagnétique UV-visible. Les valeurs de longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) sont les suivantes : 315 nm pour l'azobenzène, 386 nm pour le para-aminoazobenzène et 507 nm (absorption importante entre 480 et 540nm) pour le Sudan III.

52. Indiquer la couleur de l'azobenzène, du para-aminoazobenzène et du Sudan III.
53. La délocalisation électronique provoque un effet batochrome, c'est-à-dire une augmentation de la longueur d'onde du maximum d'absorption. Expliquer alors l'évolution des  $\lambda_{\text{max}}$  de ces 3 molécules.
54. La molécule de para-aminoazobenzène est plane, expliquer.
55. La couche de silice comme d'alumine déposée sur aluminium se trouvent dans le commerce additionnée d'une substance luminescente (émission verte sous irradiation à 254 nm) qui permet une visualisation des dépôts sous U.V. lors de la réalisation d'une analyse par CCM. De nombreux composés apparaissent alors sous forme d'une tache sombre sur la plaque lorsque celle-ci est placée sous lampe U.V. (irradiation à 254 nm).  
Indiquer quelle caractéristique doit posséder une molécule pour pouvoir révéler le composé correspondant de cette façon. Proposer une explication justifiant la visualisation de taches sombres.
56. Proposer un autre mode de révélation pour les composés non colorés et non visibles lorsque la plaque CCM est placée sous lampe U.V.

Ordre de grandeur de pKa organique :

$$\text{pKa}(\text{Ph-NH}_3^+/\text{Ph-NH}_2)=4.6$$

$$\text{pKa}(\text{PhOH}/\text{PhO}^-)=9.9$$

$$\text{pKa}(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-)=4-5$$



## Question 11

```

1 # Packages nécessaires
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import numpy as np
4
5 # définition des constantes
6 pka1= [REDACTED]
7 pka2= [REDACTED]
8
9 # définition des fonctions pourcentage
10 def pourcent_AH2(pH): # pourcentage de AH2
11     return [REDACTED]
12 def pourcent_AH(pH): # pourcentage de AH-
13     return [REDACTED]
14
15 pH=np.linspace(0,14,100)
16
17 # tracé du diagramme de distribution
18 plt.plot(pH,pourcent_AH2(pH),'.',label="AH2")
19 plt.plot(pH,pourcent_AH(pH),'-.',label="AH-")
20 plt.plot(pH, [REDACTED],"-.",label="A2-")
21 plt.title("Diagramme de distribution d'un diacide")
22 plt.legend()
23 plt.grid()
24 plt.xlabel("pH")
25 plt.ylabel("Pourcentage")
26 plt.show()

```

N° ligne	Commande python
6	
7	
11	
13	
20	

## Question 28

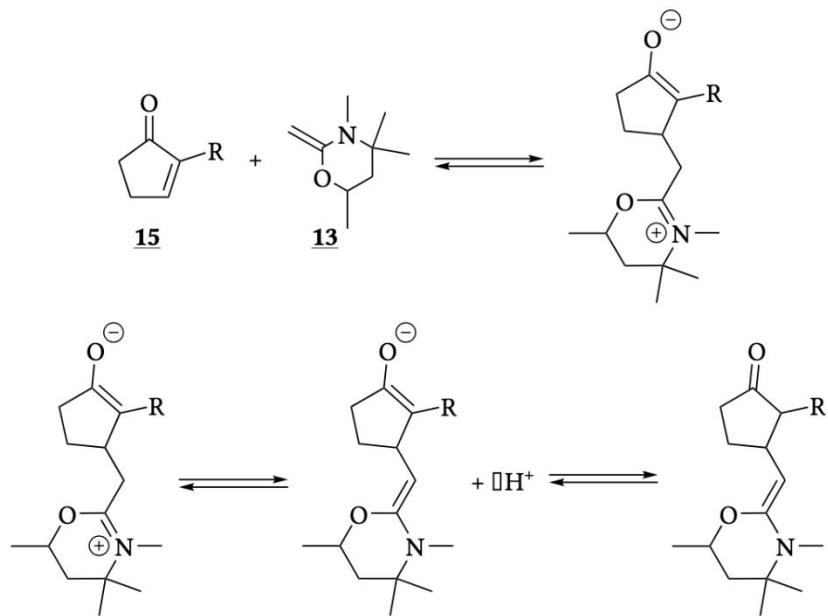


Figure 5 – Étude des premières étapes du mécanisme de la transformation chimique impliquée lors de l'étape 6