

DS1 chimie sans calculatrice

2h

Partie 1 : questions de cours et applications directes ≈ 39% DE LA NOTE

Pour ces questions de cours, une absence de réponse sera sanctionnée par un débours de points.

- 1- Pour l'atome d'hydrogène, quelle est l'énergie de l'orbitale 3p_x en eV ? Même question pour la 3s et la 3p_z. 1 pt

$$E_{3p_x} = -\frac{13.6}{3^2} \approx -1.5 \text{ eV}$$

L'énergie des OA de H ne dépendent que de n : les OA 3p_x, 3s et 3p_z ayant le même n sont dégénérées : elles ont la même énergie.

1 pt

- 2- Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome de fer ²⁶Fe. Donner la configuration électronique de Fe²⁺ et Fe³⁺. Y-a-t-il des structures qui présentent une stabilité particulière, justifier ? 2 pt

²⁶Fe : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁶

0.5 pt

Ou encore 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁶ 4s²

Fe²⁺ : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁶ 4s⁰

0.5 pt

Fe³⁺ : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s⁰

0.5 pt

Fe³⁺ est assez stable puisque les sous-couches sont soit pleines soit ½ pleines 0.5 pt

- 3- Pour ⁷⁵Re, identifier ses électrons de valence. Donner sa position dans la classification périodique. A quelle grande famille appartient-il ? 1.5 pt

Il possède 8 e- de valence : les 4s (ceux de n les plus grand) et les 3d (en cours de remplissage) 0.5 pt

Ligne : 4 (n le plus grand) ; colonne : 8 (6^{ème} du bloc d)

0.5 pt

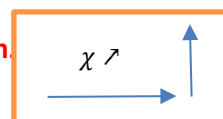
Famille : métaux de transition (sous-couche d partiellement remplie)

0.5 pt

- 4- Rappeler la définition de l'électronégativité et donner son évolution classique au sein de la classification périodique ? 1 pt

Electronégativité notée χ : tendance qu'a un atome à attirer les e- au sein d'une liaison

1 pt



- 5- Quelles sont les règles d'or que doivent respecter deux orbitales atomiques de deux atomes X et Y, pour se combiner en une orbitale moléculaire de X—Y ? 1 pt

2 OA peuvent se combiner si :

- Elles ont un recouvrement non nul (**S≠0**), cad des éléments de symétrie tous identiques
- Elles ont une **différence d'énergie raisonnable** ($\Delta E_{AB} < 10-15 \text{ eV}$)

1 pt

- 6- Construire le diagramme d'interaction de la molécule H-He⁺. Dessiner les OM (●●●● Attention à la dissymétrie). En déduire la nature de la liaison de la molécule HHe. 4 pt

OA à considérer : les OA de valence : ici 1s(H) et 1s(He) 0.5 pt

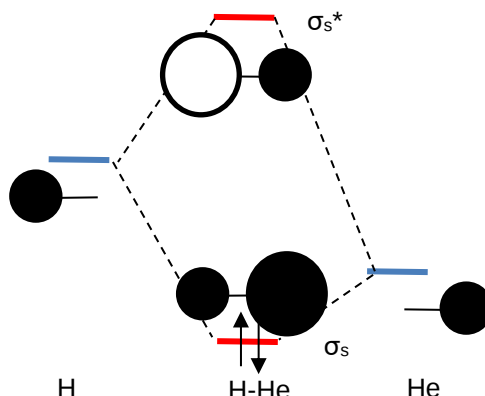
Pour trouver la dissymétrie, il faut savoir quelle OA 1s est la plus basse en énergie : celle de l'atome le plus électronégatif or $\chi(H_e) > \chi(H) \Rightarrow E_{1s}(He) < E_{1s}(H)$ 0.5 pt



- $|\Delta E_+| < \Delta E_-$ 0.5 pt
- l'OM liante est plus développée sur He
- l'OM antiliante est plus développée sur H

Dissymétrie 1 pt

Allure des OM 0.5 pt



e⁻ à placer : 2

Configuration électronique : σ_s^2 0.5 pt

$\Rightarrow i=(n_l - n_{al})/2=(2-0)/2=1 \Rightarrow 1$ liaison simple de type σ 0.5pt

L'élément azote est présent dans la composition des acides aminés indispensables au développement des végétaux. L'élément azote sous forme d'ions nitrate NO_3^- est directement assimilable par les végétaux (effet rapide). Cependant, les ions nitrate NO_3^- sont facilement lessivés par les eaux de pluie car les complexes argilo-humiques ne les retiennent pas. À l'inverse, si l'élément azote est sous forme d'ions ammonium NH_4^+ , il peut être stocké dans le sol.

7- À l'aide des observations précédentes, formuler une hypothèse sur la charge en surface du complexe argilo-humique. 1 pt

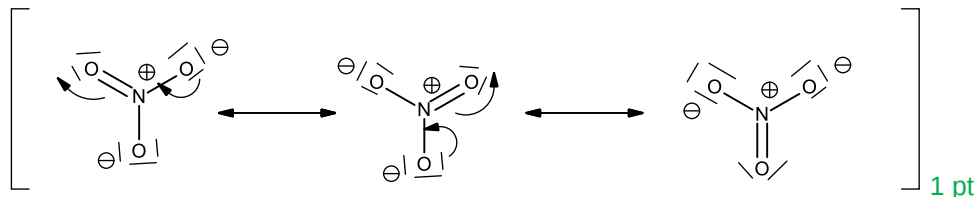
Les anions nitrate NO_3^- ne sont pas retenus par les complexes argilo-humiques au contraire des cations ammonium NH_4^+ . On peut donc supposer que les complexes argilo-humiques sont chargés négativement, ce qui favorise l'interaction électrostatique avec les cations (et inversement avec les anions) 1 pt

8- Donner les structures de Lewis des molécules azotées suivantes : ion nitrate NO_3^- , ion nitrite NO_2^- et ion ammonium NH_4^+ . En déduire la géométrie autour de l'atome d'azote de chacun de ces 3 ions. Donner une estimation des angles valenciel. 3 pt

Molécule	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
Nv	$5 + 3 \times 6 + 1 = 24$ $\Rightarrow 12$ doublets	$5 + 2 \times 6 + 1 = 18$ $\Rightarrow 9$ doublets	$5 + 4 \times 1 - 1 = 8$ $\Rightarrow 4$ doublets
Lewis			
VSEPR	AX_3	AX_4	AX_2E_1
Géométrie	Triangulaire plan 	Tétraédrique 	Coudée
angles	109.5°	120°	$<120^\circ$

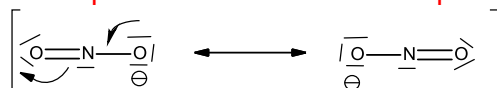
9- Expliquer pourquoi dans l'ion nitrate NO_3^- , une unique longueur de liaison N-O est observée. Classer les longueurs de liaison N-O dans les entités suivantes : NO_2^- et NO_3^- . Justifier la réponse. 3 pt

Il est possible d'écrire deux autres formes mésomères limites pour l'ion nitrate de même poids statistique :



Les liaisons N-O sont donc toutes de longueur identique dans l'ion nitrate, de longueur intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double : **2/3 simple et 1/3 double**. 1 pt

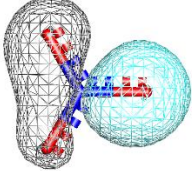
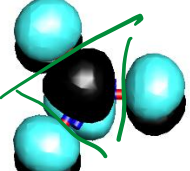
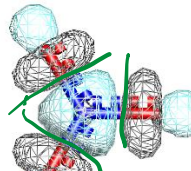
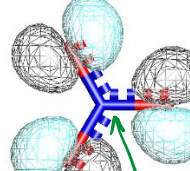
Les deux formes mésomères limites pour l'ion nitrite ont même poids statistique :



Les liaisons N-O dans l'ion nitrite sont donc aussi de longueur identique, intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double : **1/2 simple et 1/2 double**. 0.5 pt

Le caractère **double de la liaison N-O est donc plus marqué dans l'ion nitrite** que dans l'ion nitrate. Une liaison double étant plus courte qu'une liaison simple, **la liaison N-O dans l'ion nitrate est donc plus longue que celle dans l'ion nitrite**. 0.5 pt

10- Donner la nature σ/π ; liant (l) / non-liant (nl) / anti-liant (al) des OM suivantes de NO_3^- . Puis les classer de 1 à 4 par ordre d'énergie croissante. 4 pt

	OM A	OM B	OM C	OM D
				
σ / π	σ	π	σ	
l / nl / al	l	al	al	nl
Classement énergétique	1	3	4	2

pas de recopie sur N

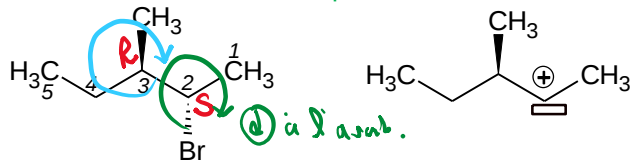
11- On fait la réaction suivante : Action du méthanol dans le méthanol à température ambiante sur le (2S,3R),2-bromo-3-méthylpentane. → S_N2

Déterminer le type de mécanisme en justifiant. Faire le mécanisme (avec les flèches courbes) et donner le(s) produit(s) (attention à la stéréochimie éventuelle). Dessiner le(s) produit(s) et s'il y en a plusieurs donner leur proportion relative et donner leur relation d'isomérisie. 5.5 pt

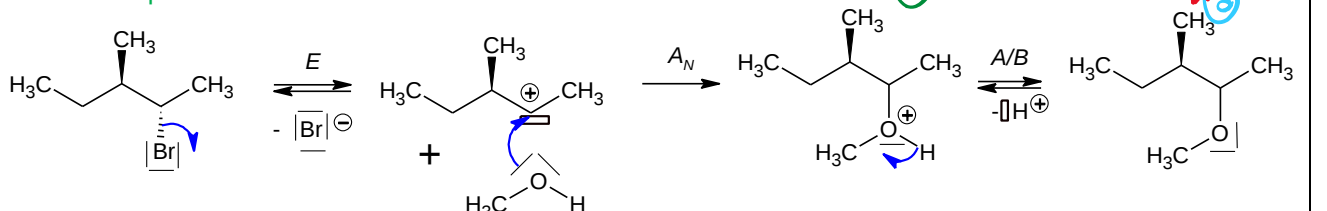
Type de méca : **S_N2** 0.5 pt

Pourquoi ? **Tamb ⇒ S_N ; le C⁺ est bof ⇒ on regarde les 2 autres critères : le Nu MeOH est mauvais et le solvant est protique** 0.5 pt

Réactif : C* + CIP 2 pt



Méca : 1.5 pt



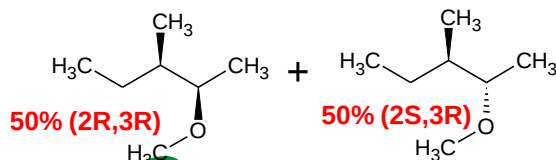
Le nucléophile étant neutre, cela ajoute une dernière étape de déprotonation !!!

perte de points dès qu'il y a un oubli de :

- charges
- flèches
- dnl

Produits obtenus : **2 diastéréoisomères**

1 pt



12- On fait la réaction suivante : Action du méthanolate à chaud sur le (2S,3R),2-bromo-3-méthylpentane dans le méthanol.

Déterminer le type de mécanisme en justifiant. Faire le mécanisme (avec les flèches courbes) et donner le(s) produit(s) (attention à la stéréochimie éventuelle). 3.5 pt

Type de méca : **E2** 0.5 pt

Pourquoi ? **car à chaud et avec une bonne base !** 0.5 pt

Méca :

••••• :

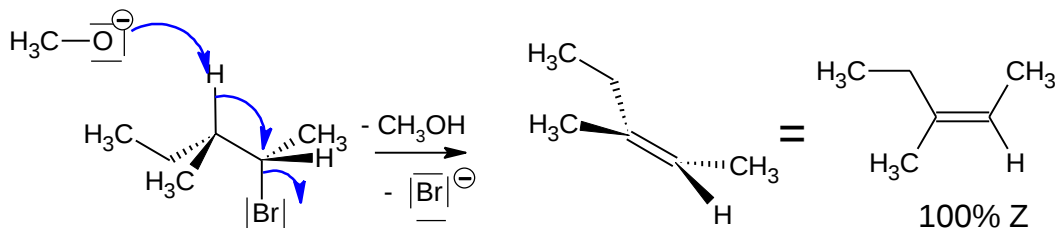
Les 2 groupes partant doivent être en anti !!! ce qui n'est pas le cas dans la conformation proposée !!!

⇒ il faut prendre l'initiative de changer la conformation !!!

La E2 est :

• **régiosélective** : elle suit la règle de **Zaitsev** et conduit à l'alcène le plus stable : ici le plus substitué (pas de conjugaison)

• **diastéréospécifique à 100%**



Méca 1.5 pt + pdt 1

Partie 2 : ATOMISTIQUE : COMPLEXE Fe/O₂ ≈ 18% DE LA NOTE

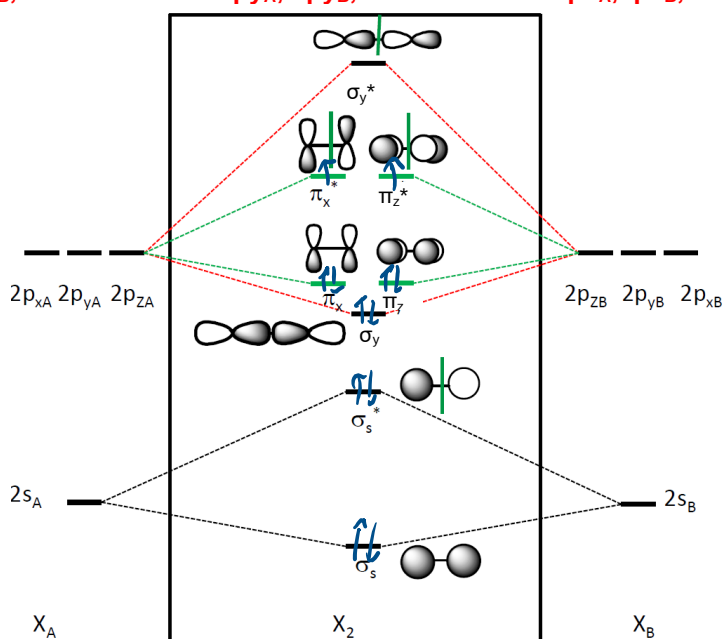
On étudie le complexe hémoglobine/O₂. L'hémoglobine comporte 4 unités hémiques qui portent chacune un ion Fe²⁺ capable d'interagir avec O₂. Le système sera schématisé par le cation Fe²⁺-O₂ (la configuration électronique de Fe²⁺ a été donnée réponse 2).

- 13-** Donner le diagramme simplifié d'OM de O₂, en rappelant son principe de construction et en explicitant les interactions prises en compte. Représenter chaque OM. On prendra **y l'axe internucléaire**. 5 pt

Principe de construction :

- On utilise les OA de la couche de valence (pleines et/ou vides)
- Les OM correspondent à une CLOA des OA considérées (interactions entre ces OA)
- Il y a interaction entre OA :
 - si S≠0 (cad mêmes éléments de symétrie), dans le cas de O₂ : interaction σ : à 4 OA : 2s_A, 2s_B, 2p_{yA}, 2p_{yB}, interaction π : 2p_{xA}, 2p_{xB}, interaction π : 2p_{zA}, 2p_{zB}
 - si leur différence d'énergie est raisonnable, dans le cas de O : **ΔE(2s/2p) est trop importante** ⇒ on a un **diagramme décorrélié**. Finalement, on obtient 4 interactions à 2 OA :

Interaction σ : 2s_A, 2s_B, interaction σ : 2p_{yA}, 2p_{yB}, interaction π : 2p_{xA}, 2p_{xB}, interaction π : 2p_{zA}, 2p_{zB}



Diag avec traits d'interaction : 2 pt ; Allure des OM 2 pt, principe de construction 1 pt

- 14-** Donner la configuration électronique et l'indice de liaison de O₂ 1 pt

On place Nv=12 e- pour O₂ ⇒ **σ_s²σ_s^{*2}σ_y²π_x²π_z²π_x^{*1}π_z^{*1}** 0.5 pt

$$I = \frac{n_l - n_{al}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2 \quad 0.5 \text{ pt}$$

- 15-** Si on veut affaiblir la liaison OO, faudrait-il ajouter ou enlever un électron ? 1 pt

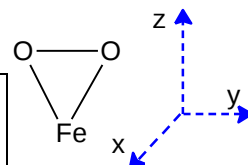
Le dernier e- placé étant **anti-liant**, il vaut mieux **l'enlever** pour renforcer la liaison (et augmenter i)

- 16-** On s'intéresse au complexe Fe(η²-O₂) représenté ci-contre :

Nous allons utiliser la méthode des fragments en considérant le fragment Fe et O₂.

Quels sont les plans de symétrie de ce complexe commun avec les fragments : 1 pt

- ☐ xoy
☒ xoz
☒ yoz

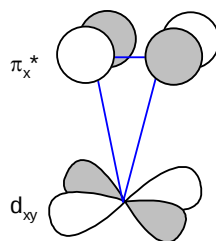
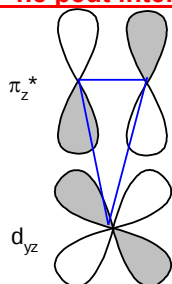


- 17-** On ne prend en compte que l'interaction entre les OM π* de O₂ et les OA d de Fe. Indiquer si ces orbitales sont symétriques S ou anti-symétriques A, par rapport aux plans déterminés dans la question précédente (ne pas remplir le tableau si le plan indiqué n'est pas plan de symétrie) 2 pt

Orbitales	π_z^* (à dessiner)	π_x^* (à dessiner)	dxy	dxz	dyz	dx^2-y^2	dz^2
Plan							
Xoy							
Xoz	A	A	A	S	A	S	S
Yoz	S	A	A	A	S	S	S

18- Déterminer les interactions entre chaque π^* de O_2 et celles des OA d du fer, qui conduisent à un recouvrement non nul. Puis les dessiner. 4 pt

⇒ la π_z^* ne peut interagir qu'avec la d_{yz} la π_x^* ne peut interagir qu'avec la d_{xy}

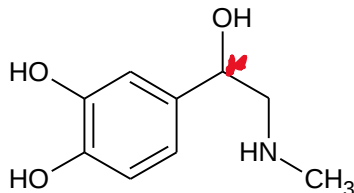


attention : il faut conserver la géométrie proposée par l'énoncé

Partie 3 : un peu d'adrénaline et ça repart !!! ≈ 28% DE LA NOTE

Certaines personnes souffrent d'allergies aux piqûres de guêpes ou d'autres insectes. Dans certains cas de réactions allergiques exacerbées, on parle de choc anaphylactique, syndrome clinique grave, qui met en jeu le pronostic vital. Le principal traitement du choc anaphylactique est l'adrénaline qui est administrée par voie intramusculaire à l'aide de dispositifs auto-injectables.

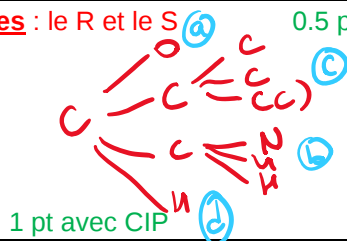
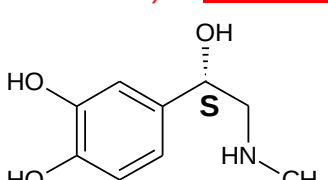
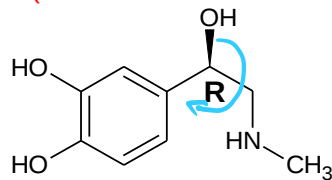
L'adrénaline, représentée ci-dessous, est une hormone sécrétée par le système nerveux central et par les glandes surrénales qui entraînent notamment une accélération du rythme cardiaque. Elle produit cet effet en se fixant sur les récepteurs cibles, comme une clé dans une serrure.



Des données sont fournies en fin de partie.

19- Combien l'adrénaline possède-t-elle de stéréoisomères puis les représenter en représentation de Cram. Indiquer la relation de stéréochimie existant entre chaque stéréoisomère. 1.5 pt

1 seul C* (aucune C=C induisant une isomérisation Z/E) ⇒ 2 stéréoisomères : le R et le S 0.5 pt



1 pt avec CIP

La L-adrénaline notée A est biologiquement douze fois plus active : ainsi il est préférable d'injecter la forme A en quantité moindre. La L-adrénaline est dextrogyre.

20- Que cela signifie dextrogyre ? Comment cette propriété se détermine-t-elle ? 2 pt

Dextrogyre : optiquement actif, qui dévie le plan de polarisation de la lumière vers la droite pour un examinateur recevant la lumière. 1 pt

Cette propriété se détermine à l'aide d'un polarimètre de Laurent, ou en intercalant la cuve qui contient la substance à étudier entre un analyseur et un polariseur et en cherchant l'extinction (cad l'orthogonalité du polariseur et de l'analyseur) 1 pt

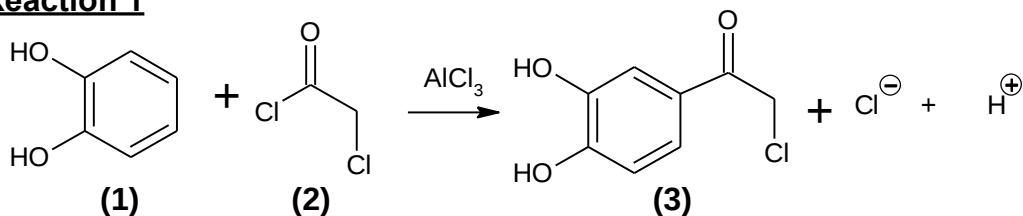
21- Parmi les molécules représentées en réponse 19-, identifier : 1.5 pt

- celles qui ont les mêmes températures de fusion et d'ébullition ? **(R et S) car énantiomères**
- celles qui ont la même réactivité vis à vis d'un réactif achiral ? **(R et S) car énantiomères**
- celles qui ont les mêmes propriétés biologiques ? **aucun**

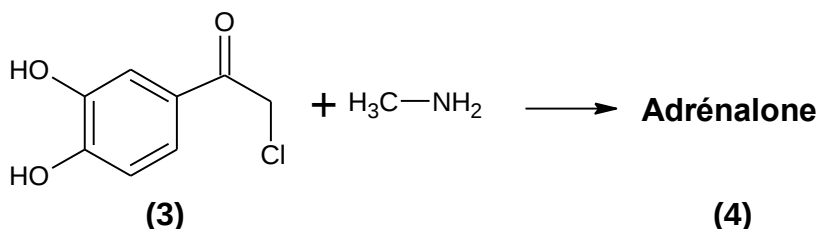
Description d'une synthèse de l'adrénaline

L'adrénaline peut être synthétisée à partir du catéchol (1). Celui-ci réagit avec le chlorure de chloroacétyle (2), pour donner la 3,4-dihydroxychloracétophénone (3). La molécule (3) réagit avec la méthylamine pour donner l'adrénalone (4). La molécule (4) conduit ensuite à un mélange racémique d'adrénaline (5).

Réaction 1



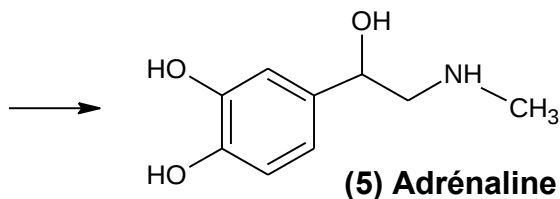
Réaction 2



Réaction 3

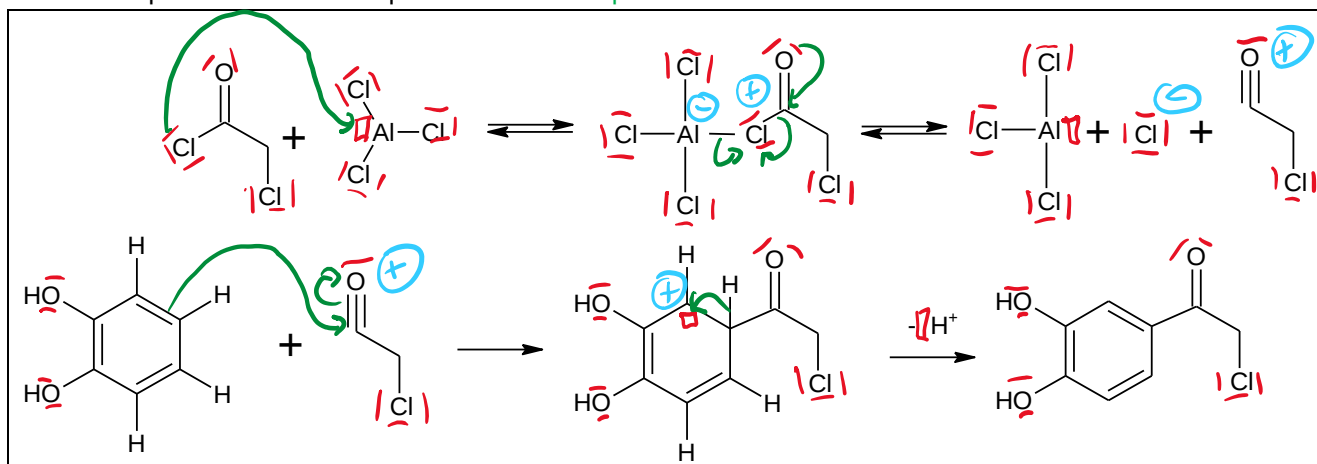
Adrénalone

(4)



22- On s'intéresse à la **réaction 1** appelée acylation de Fiedel et Crafts, dont le mécanisme partiel est fourni ci-dessous. Ajouter les doublets non liants, les lacunes, les charges et les flèches de déplacement électronique.

3 pt



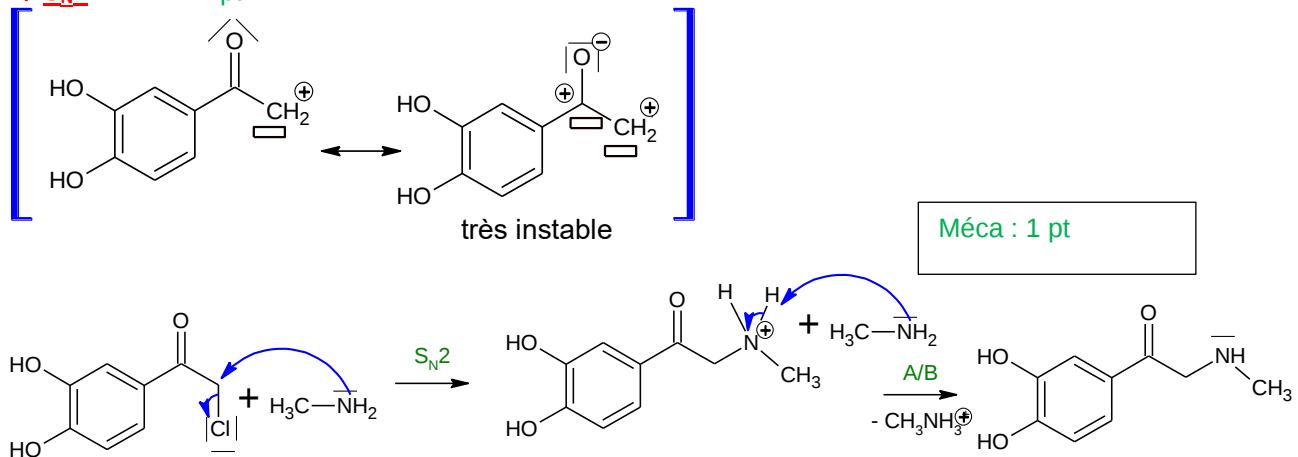
23- On s'intéresse à la réaction 2.

Identifier le type de réaction qui peut avoir lieu. Donner le mécanisme en le justifiant puis la structure de l'adrénaline. 2 pt

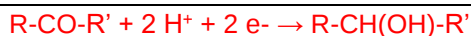
S_N , examinons le C^+ , il est primaire mais surtout déstabilisé par un groupe à effet -M

$\Rightarrow S_N2$

1 pt

**24- Quel type de réaction à lieu lors de la réaction 3 ?**

1 pt

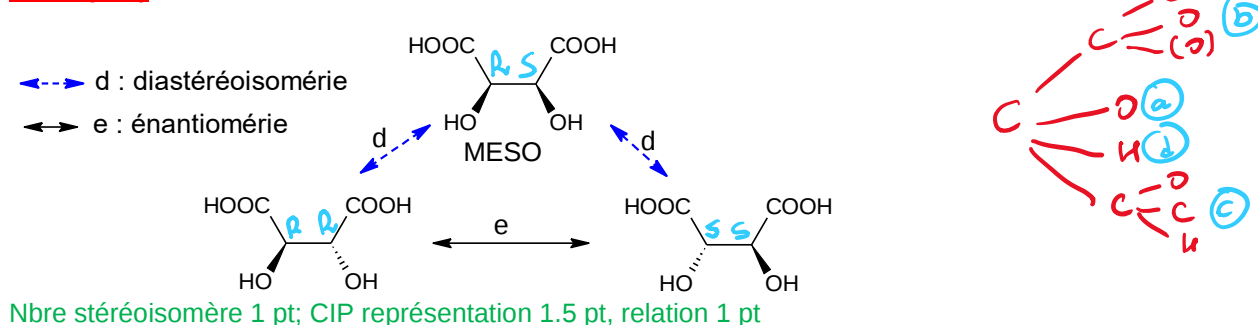


$\Rightarrow$ réduction

Afin de récupérer le composé **A** pur, on doit tout d'abord faire réagir le mélange des stéréoisomères avec un composé chiral pur. L'acide tartrique se révèle être une molécule de choix pour effectuer ce type de séparation. En effet, en solution aqueuse, il se produit une réaction entre les stéréoisomères de l'adrénaline et l'acide tartrique de configuration (R,R) en excès, conduisant à des sels.

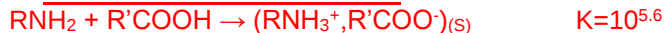
25- L'acide tartrique est aussi appelé l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque. Dessiner la molécule d'acide tartrique. Combien l'acide tartrique possède-t-il de stéréoisomères puis les représenter en représentation de Cram. Indiquer la relation de stéréochimie existant entre chaque stéréoisomère. 3.5 pt

L'acide tartrique possède 2 C^* mais 1 symétrie $\Rightarrow$ 3 stéréoisomères de configuration : (R,R) ; (S,S) et le méso (R,S)

**26- Identifier la réaction ayant lieu en solution aqueuse ainsi que les produits obtenus. Quelle(s) est(sont) la(les) relation(s) entre les produits ? Pourquoi peut-on facilement les séparer ? 3.5 pt**

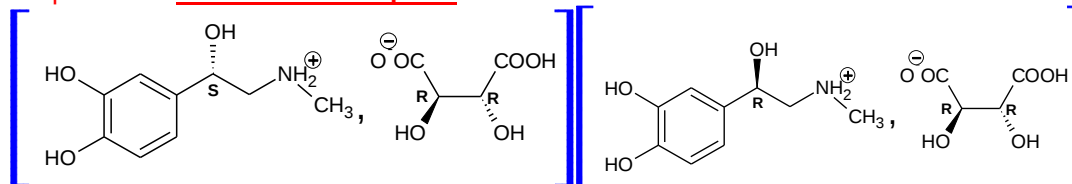
On utilise les données : l'adrénaline est une base de $pK_a=8.6$ et l'acide tartrique un acide de $pK_a = 3.0$

$\Rightarrow$ la réaction A/B est favorisée

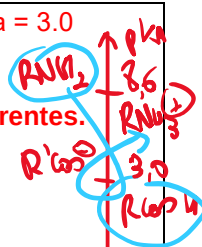


On obtient des diastéroisomères (S,R,R) et le (R,R,R) qui ont des propriétés physiques différentes.

On peut donc facilement les séparer.



Réaction 1 pt, produits 1 pt, relation 1 pt, séparation 0.5 pt



27- Comment peut-on, à partir des sels, régénérer la L-adrénaline ?

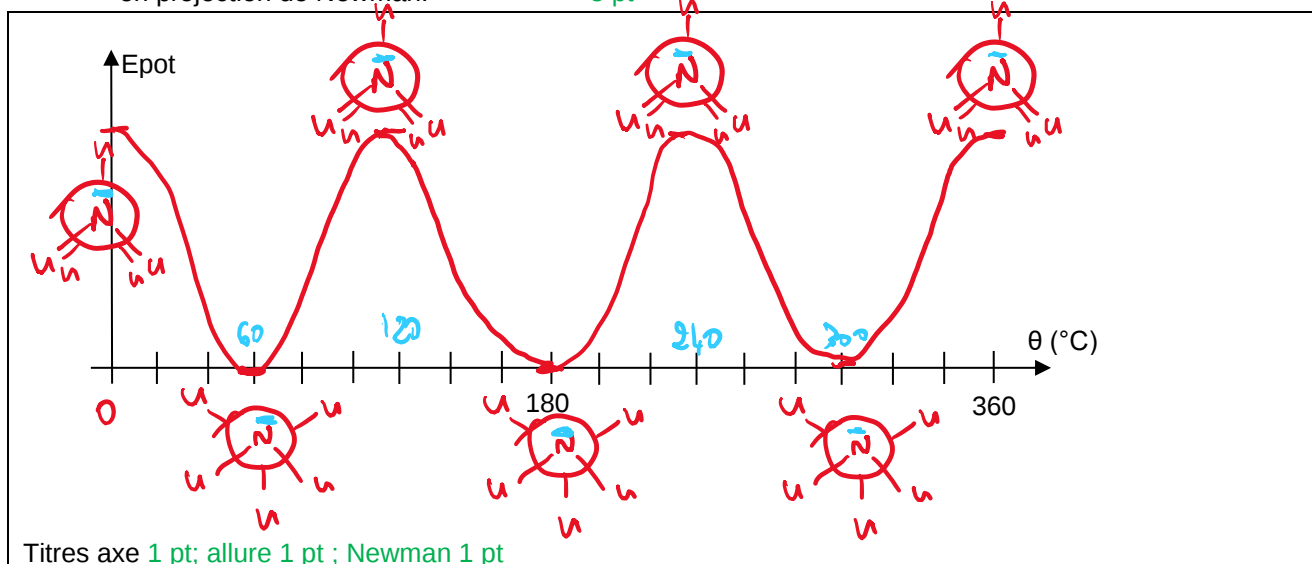
1 pt

Pour régénérer l'adrénaline, c'est-à-dire passer de RN^+H_2R' à $RNHR'$, il faut passer en milieu basique à l'aide d'une base de $pK_a > 8,6$, comme CO_3^{2-} .

•••, l'utilisation de HO^- base la plus forte dans l'eau risque de déprotoner les fonctions phénol de l'adrénaline.

28- On s'intéresse à la conformation de la méthylamine CH_3-NH_2 . Compléter le diagramme d'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre à définir (entre 0 et 360°). Représenter chaque conformation en projection de Newman.

3 pt



Titres axe 1 pt ; allure 1 pt ; Newman 1 pt

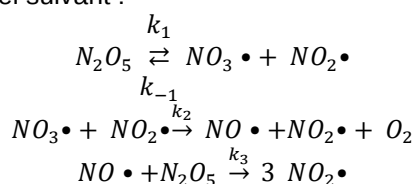
Données :

	Adrénaline	Acide tartrique
Couple	(RNH_3^+/RNH_2)	$(R'-COOH/R'-COO^-)$
pKa à 25°C	8.6	pKa ₁ =3.0

PARTIE 4 : CINÉTIQUE DE DÉCOMPOSITION DE $N_2O_5 \approx 14\%$ DE LA NOTE

On étudie en phase gazeuse la cinétique de la réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote selon l'équation-bilan : $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

On propose le mécanisme réactionnel suivant :



29- Etablir l'expression de la vitesse de cette réaction en appliquant l'AEQS à chaque intermédiaire radicalaire. Quel est l'ordre de cette réaction ?

4.5 pt

$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = +\frac{1}{4} \frac{d[NO_2 \cdot]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[O_2]}{dt}$, afin de minimiser notre énergie on privilégie la loi de vitesse avec le composé qui apparaît dans le moins d'étapes : N_2O_5 apparaît 3 fois (dans 1, -1 et 3), NO_2 5 fois, O_2 1 fois.

⇒ On choisit O_2

$$v = \frac{1}{1} \frac{d[O_2]}{dt} = v_2 = k_2 [NO_3 \cdot] [NO_2 \cdot] \quad 1 \text{ pt}$$

On identifie les IR (les composés produits puis détruits qui n'apparaissent pas dans le bilan) : $NO_3 \cdot$ et $NO \cdot$. AEQS appliquée à

$$NO_3 \cdot : 0 = v_1 - v_{-1} - v_3 \quad NO \cdot : 0 = v_2 - v_3 \quad 2 \text{ pt}$$

On développe la 1ère équation : $0 = k_1 [N_2O_5] - k_{-1} [NO_3 \cdot] [NO_2 \cdot] - k_2 [NO_3 \cdot] [NO_2 \cdot]$

$$\Rightarrow [NO_3 \cdot] [NO_2 \cdot] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5]$$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [N_2O_5] = k [N_2O_5] \quad 1 \text{ pt}$$

L'ordre de la réaction est donc égal à 1 0.5 pt

30- On souhaite vérifier l'ordre de cette réaction. On se place dans la méthode intégrale, proposer en le démontrant une courbe à tracer, impliquant une concentration C à définir et le temps. 2.5 pt

C est la concentration en N_2O_5

Alors $v = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dt} = kC$ 0.5 pt

On intègre cette équation différentielle du 1^{er} ordre à coefficient constant facilement (même un chimiste !!!)

$C = C_0 \exp(-2kt)$ 1 pt

Soit $\ln C = \ln C_0 - 2k \times t$ 0.5 pt

⇒ On trace $\ln C = f(t)$ et $\ln C_0 = \infty$ et $k = -\text{pente}/2$ 0.5 pt

31- On souhaite tracer la courbe correspondante et déterminer la constante de vitesse associée par un programme python. Compléter les lignes manquantes. 4 pt

```
8 # 1- importation des bibliothèques
9 import numpy as np
10 import matplotlib.pyplot as plt
11
12
13 # 2- Données expérimentales
14 t = [0,5,10,15,30,50] #min
15 C = [0.50,0.48,0.46,0.44, 0.38, 0.32] #mol/L
16
17 # 3- Calcul de la fonction à tracer
18 lnC=[]
19 for i in range(len(C)):
20     lnC.append(np.log(C[i]))
21
22
23 # 3- Calcul de la regression linéaire attendue et exploitation
24 reglin=np.polyfit(t,lnC,1)
25 k=-reglin[0]/2
26
27
28 # 4- affichage de k
29 print('k={:.2e} min-1'. format(k))
30
31 #tracé de la courbe par la méthode intégrale
32 plt.plot(t,lnC,'+b')
33 plt.plot(t, np.polyval(reglin,t),':r')
34 plt.title('confirmation de 1 ordre 1')
35 plt.xlabel('t (s)')
36 plt.ylabel('lnC')
37 plt.grid() #parce que c'est plus joli
38 plt.show()
```

Alternative avec un array

```
17 # 3- Calcul de la fonction à tracer
18 lnC=np.log(np.array(C))
19
20
21
```

1 pt

1 pt
1 pt

0.5 pt

0.5 pt

Commandes python

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