

NOM : **DS1 sans calculatrice**
2h**Partie 1 : questions de cours et applications directes $\approx 39\%$ 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 $3p_z$.

- 2- Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome de fer ${}_{26}\text{Fe}$. Donner la configuration électronique de Fe^{2+} et Fe^{3+} . Y-a-t-il des structures qui présentent une stabilité particulière, justifier ?

- 3- Pour ${}_{26}\text{Fe}$, identifier ses électrons de valence. Donner sa position dans la classification périodique. A quelle grande famille appartient-il ?

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

- 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 $X-Y$?

- 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 .

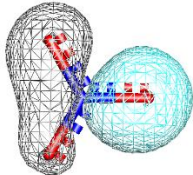
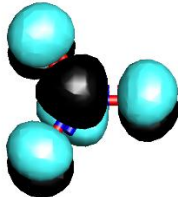
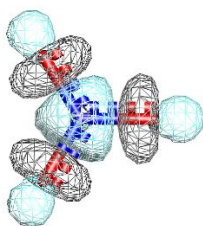
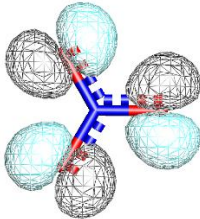
L'élément azote est présent dans la composition des acides aminés indispensables au développement des végétaux. L'élément azote sous forme d'ions nitrate NO_3^- est directement assimilable par les végétaux (effet rapide). Cependant, les ions nitrate NO_3^- sont facilement lessivés par les eaux de pluie 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.

- 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.

- 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.

- 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.

	OM A	OM B	OM C	OM D
				
σ / π				
l / nl / al				
Classement énergétique				

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

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'isomérie.

Type de méca :

Pourquoi ?

Méca :

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).

Type de méca :

Pourquoi ?

Méca :

Partie 2 : ATOMISTIQUE : COMPLEXE $\text{Fe}/\text{O}_2 \approx 18\%$ DE LA NOTE

On étudie le complexe hémoglobine/ O_2 . L'hémoglobine comporte 4 unités hémiques qui portent chacune un ion Fe^{2+} capable d'interagir avec O_2 . Le système sera schématisé par le cation $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ (la configuration électronique de Fe^{2+} a été donnée réponse 2).

- 13-** 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**.

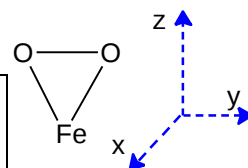
- 14-** Donner la configuration électronique et l'indice de liaison de O_2

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

- 16-** On s'intéresse au complexe $\text{Fe}(\eta^2-\text{O}_2)$ représenté ci-contre :

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



- 17-** On ne prend en compte que l'interaction entre les OM π^* 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**)

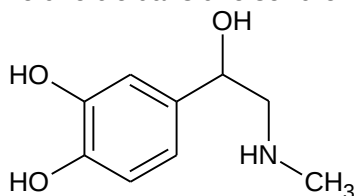
Orbitales Plan	π^* (à dessiner)	π^* (à dessiner)	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
xoy							
xoz							
yoz							

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.

Partie 3 : un peu d'adrénaline et ça repart !!! $\approx 28\%$ 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.

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 ?

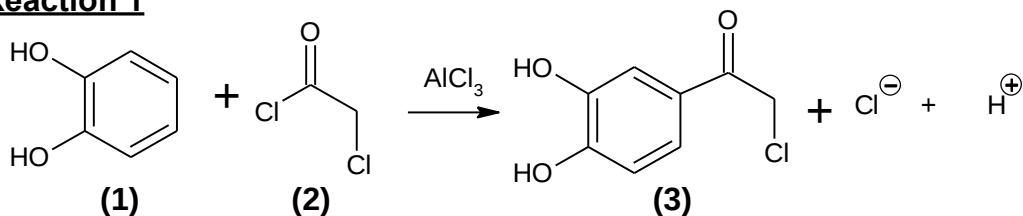
21- Parmi les molécules représentées en réponse 19, identifier :

- celles qui ont les mêmes températures de fusion et d'ébullition ?.....
- celles qui ont la même réactivité vis à vis d'un réactif achiral ?.....
- celles qui ont les mêmes propriétés biologiques ?.....

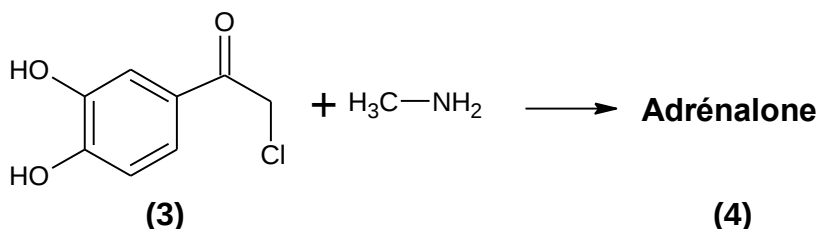
Description d'une synthèse de l'adrénaline

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).

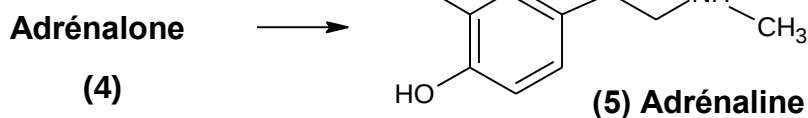
Réaction 1



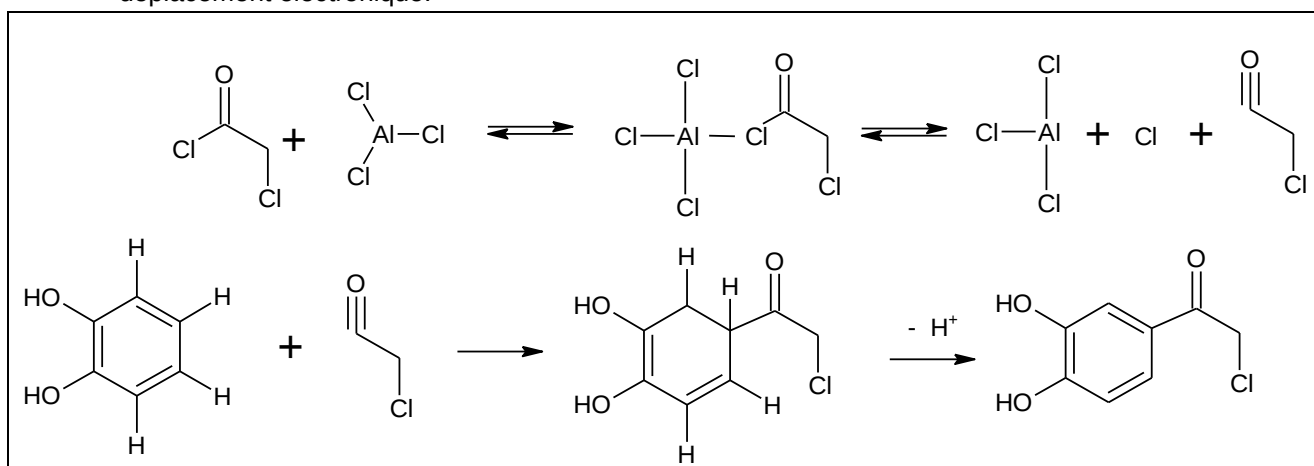
Réaction 2



Réaction 3



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.



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'adrénalone.

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

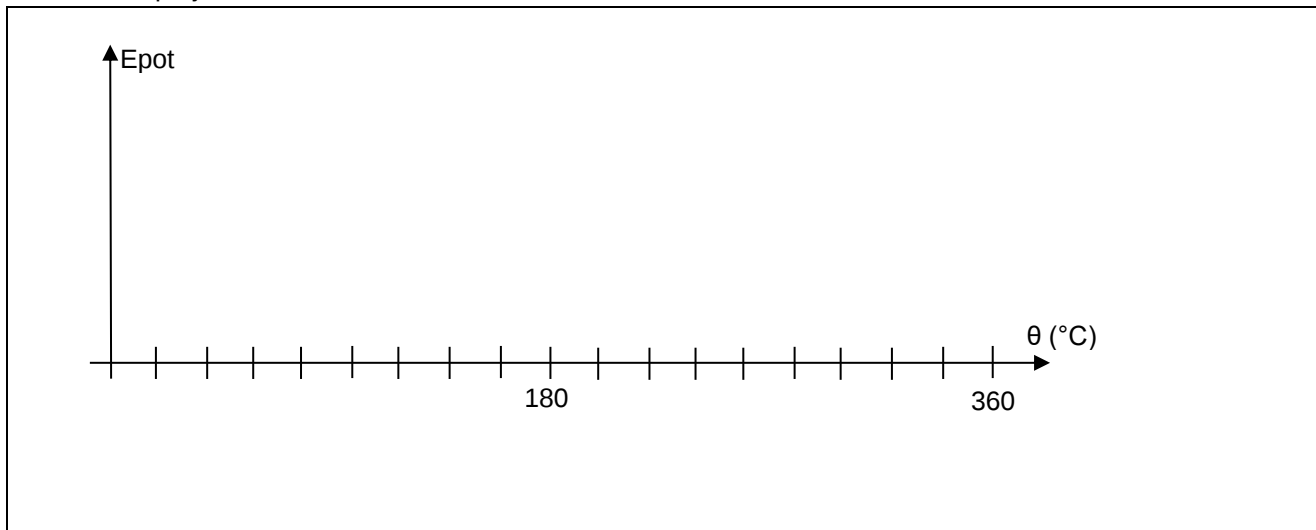
Afin de récupérer le composé **A** pur, on doit tout d'abord faire réagir le mélange des stéréoisomères avec un composé chiral pur. L'acide tartrique se révèle être une molécule de choix pour effectuer ce type de séparation. En effet, en solution aqueuse, il se produit une réaction entre les stéréoisomères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

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 ?

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

28- On s'intéresse à la conformation de la méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$. 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.



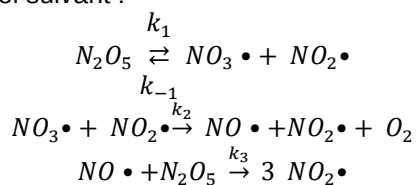
Données :

	Adrénaline	Acide tartrique
Couple	$(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2)$	$(\text{R}'\text{-COOH}/\text{R}'\text{-COO}^-)$
pKa à 25°C	8.6	pKa ₁ =3.0

PARTIE 4 : CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE $\text{N}_2\text{O}_5 \approx 14\%$ DE LA NOTE

On étudie en phase gazeuse la cinétique de la réaction de décomposition du pentaoxyde d'azote selon l'équation-bilan : $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2\bullet + \text{O}_2$

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 ?

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.

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

```

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 .....
19 .....
20 .....
21
22
23 # 3- Calcul de la regression linéaire attendue et exploitation
24 reglin=.....
25 k=.....
26
27
28 # 4- affichage de k
29 .....
30
31 #tracé de la courbe par la méthode intégrale
32 plt.plot(t,.....,'+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('.....')
37 plt.grid() #parce que c'est plus joli
38 plt.show()
```

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 $P(x)=p[0]\times x^{deg}+p[1]\times x^{deg-1}...+p[deg]$ (pour une régression linéaire n=1, p[0] correspond à la pente et p[1]= 0)
<code>np.polyval(p,x)</code>	Calculer les ordonnées de la droite de régression linéaire