

Nom de l'étudiant:

Code de l'étudiant:

Langue de composition: Français

Pays traducteur : France

35^{èmes} Olympiades Internationales de Chimie

Athènes, Grèce

Examen Théorique

Judi 10 Juillet 2003

Ce texte d'examen comprend 29 pages numérotées ainsi que cette page de couverture et deux pages d'annexes contenant : les Constantes Fondamentales, les formules utiles et les facteurs de conversion, ainsi que le Tableau Périodique des Eléments. De plus, on vous donne 5 pages de papier brouillon jaune, un stylo et une calculatrice scientifique.

Ecrivez votre nom en haut de cette page et votre code sur chaque feuille. Vous devez écrire vos réponses dans l'espace prévu en dessous de chaque question. Mentionnez tout ce qui vous paraît approprié (calculs, structures, etc..) dans cet espace fourni. Donnez les résultats avec le nombre correct de chiffres significatifs. Donnez les résultats avec les unités appropriées. N'écrivez pas au dos des feuilles d'énoncé.

Vous pouvez séparer les différentes feuilles au cours de l'examen, mais vous devez les rassembler dans le bon ordre avant de les remettre dans l'enveloppe fournie. L'examen dure 5h.

L'examen comprend 35 questions réparties en 4 sections :

Section	Catégorie	Questions	Points
A	Chimie Générale	1 – 24	30,5
B	Chimie Physique	25 – 30	33
C	Chimie Organique	31 – 33	34
D	Chimie Inorganique	34 – 35	27,5
Total		35	125

Les questions de 1 à 24 valent entre 1 et 3 points chacune. Aucun point n'est donné ou retiré pour les réponses incorrectes ou manquantes dans les questions à choix multiples. Pour la plupart des questions, inscrivez \checkmark dans la case de votre choix (une seule) ou entourez les lettres O ou N correspondant à votre choix, sauf si les instructions sont différentes.

Les questions 25 à 35 valent entre 2 et 17,5 points par question comme indiqué pour chacune d'elles.

Bonne chance.

SECTION A : Chimie générale**QUESTION 1** (1 point)

La solubilité s (mol.L^{-1}) de $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ est relié au produit de solubilité K_s de ce sel de thorium peu soluble par l'équation:

- (a) $s = (K_s/128)^{1/4}$
- (b) $s = (K_s/256)^{1/5}$
- (c) $s = 256 K_s^{1/4}$
- (d) $s = (128 K_s)^{1/4}$
- (e) $s = (256 K_s)^{1/5}$
- (f) $s = (K_s/128)^{1/5} / 2$

QUESTION 2 (1 point)

Laquelle des équations suivantes doit être utilisée pour calculer $[\text{H}^+]$ dans une solution aqueuse de HCl ayant une concentration c_{HCl} ? ($K_e = 1.10^{-14}$).

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_e/[\text{H}^+]$
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_e$
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_e/[\text{H}^+]$

QUESTION 3 (1 point)

La masse molaire du glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) est de 180 g.mol^{-1} et N_A est la constante d'Avogadro. Laquelle des affirmations suivantes n'est pas correcte?

- (a) Une solution aqueuse de glucose de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ est obtenue en dissolvant 90 g de glucose de manière à donner 1000 mL de solution.
- (b) 1,00 mmol de glucose a une masse de 180 mg.
- (c) Une quantité de 0,0100 mole de glucose contient $0,0100 \times 24 \times N_A$ atomes.
- (d) 90,0 g de glucose contient $3 \times N_A$ atomes de carbone.
- (e) 100 mL d'une solution $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ contient 18 g de glucose.

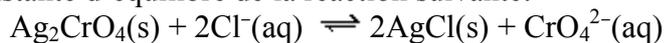
QUESTION 4 (1 point)

Si la masse volumique d'un composé B liquide est ρ (en g.cm^{-3}), M est la masse molaire de B (g.mol^{-1}) et N_A la constante d'Avogadro, alors le nombre de molécules de B dans un litre de ce composé est:

- (a) $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$
- (b) $(1000 \times \rho \times N_A) / M$
- (c) $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$
- (d) $(N_A \times \rho \times M) / 1000$

QUESTION 5 (1 point)

La constante d'équilibre de la réaction suivante:



est donnée par la relation:

- (a) $K = K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} / K_{\text{s}(\text{AgCl})}^2$
- (b) $K = K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} \cdot K_{\text{s}(\text{AgCl})}^2$
- (c) $K = K_{\text{s}(\text{AgCl})} / K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$
- (d) $K = K_{\text{s}(\text{AgCl})}^2 / K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$
- (e) $K = K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{s}(\text{AgCl})}$

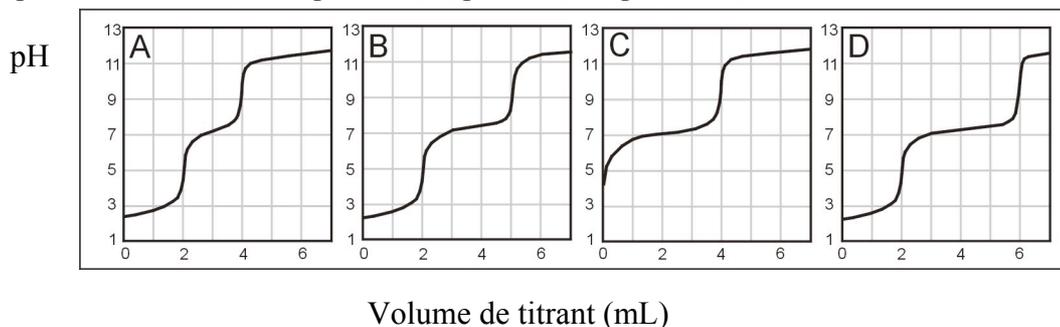
QUESTION 6 (1 point)

Quel volume de NaOH de concentration 1,00 mol.L⁻¹ faut-il ajouter à 100,0 mL d'une solution de H₃PO₄ de concentration 0,100 mol.L⁻¹ pour obtenir une solution tampon de phosphate dont le pH est environ 7,2 ? Les valeurs de pK_a pour H₃PO₄ sont pK₁ = 2,1 ; pK₂ = 7,2 ; pK₃ = 12,0.

- (a) 5,0 mL
- (b) 10,0 mL
- (c) 15,0 mL
- (d) 20,0 mL

QUESTION 7 (1,5 point)

Diverses solutions contenant H₃PO₄ avec ou sans NaH₂PO₄ sont titrées par une solution aqueuse standard de base forte. Attribuez à chaque solution l'une des courbes de titrage suivantes (pH en fonction du volume de titrant) en fonction de sa composition. Pour H₃PO₄ : pK₁ = 2,1 ; pK₂ = 7,2 ; pK₃ = 12,0.



Cas a : L'échantillon contient H₃PO₄ uniquement.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

Cas b : L'échantillon contient H₃PO₄ et NaH₂PO₄ dans un rapport 2:1.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

Cas c : L'échantillon contient H₃PO₄ et NaH₂PO₄ dans un rapport 1:1.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

QUESTION 8 (1 point)

Un système d'oxydant et de carburant, composé de N,N-diméthylhydrazine $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ et N_2O_4 (tous deux liquides), est utilisé couramment pour la propulsion spatiale. Les composés réagissent stoechiométriquement de façon à ce que N_2 , CO_2 et H_2O soient les seuls produits formés (tous gazeux dans les conditions de la réaction). Combien de moles de gaz sont formées à partir d'une mole de $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8
- (b) 9
- (c) 10
- (d) 11
- (e) 12

QUESTION 9 (1 point)

L'électrolyse complète d'une mole d'eau nécessite la quantité suivante d'électricité (F est la constante de Faraday):

- (a) F
- (b) $(4/3) F$
- (c) $(3/2) F$
- (d) $2 F$
- (e) $3 F$

QUESTION 10 (2,5 points)

Identifiez la particule X apparaissant dans chacune des réactions nucléaires suivantes :



QUESTION 11 (1 point)

On mélange dans un calorimètre deux solutions initialement à la même température formées de 10,0 mL d'une solution de HCl de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10,0 mL d'une solution de NaOH de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe une augmentation de température égale à ΔT . Estimez l'augmentation de température qui se produirait si on utilisait 5,0 mL de NaOH de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ au lieu des 10,0 mL. Considérez que les pertes thermiques sont négligeables et que les capacités calorifiques des deux solutions sont égales.

- (a) $(1/2) \times \Delta T$
- (b) $(2/3) \times \Delta T$
- (c) $(3/4) \times \Delta T$
- (d) ΔT

QUESTION 12 (1 point)

Les sources naturelles d'antimoine comportent 2 isotopes stables : ^{121}Sb , ^{123}Sb . Les sources naturelles de chlore comportent 2 isotopes stables : ^{35}Cl , ^{37}Cl . Les sources naturelles d'hydrogène comportent 2 isotopes stables : ^1H , ^2H . Combien de pics observe-t-on dans un spectre de masse de basse résolution pour le fragment ionique SbHCl^+ ?

- (a) 4
- (b) 5
- (c) 6
- (d) 7
- (e) 8
- (f) 9

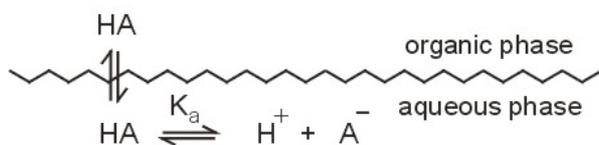
QUESTION 13 (1 point)

Le plus petit angle de diffraction d'un faisceau monochromatique de rayon X sur un cristal est de $11,5^\circ$. On observera donc un deuxième ordre de diffraction du rayon X sur ce même cristal à un angle de :

- (a) 22,0 degrés
- (b) 22,5 degrés
- (c) 23,0 degrés
- (d) 23,5 degrés
- (e) 24,0 degrés
- (f) 24,5 degrés

QUESTION 14 (1 point)

La forme non dissociée d'un acide faible organique HA, peut être extraite d'une phase aqueuse par un solvant organique non miscible avec l'eau selon le schéma suivant :



Concernant cette extraction, les affirmations suivantes sont-elles correctes: Oui (O) ou Non (N)?

- (a) La constante de distribution (K_D) de l'acide HA dépend du pH de la phase aqueuse. O N
- (b) HA ne peut être extrait efficacement qu'à partir d'une solution aqueuse acide. O N
- (c) Le rapport de distribution (D) de l'acide HA dépend du pH de la phase aqueuse. O N
- (d) Le rapport de distribution (D) de l'acide HA dépend principalement de sa concentration. O N

QUESTION 15 (1 point)

Concernant la loi de Beer-Lambert, les affirmations suivantes sont-elles correctes : Oui (O) ou Non (N) ?

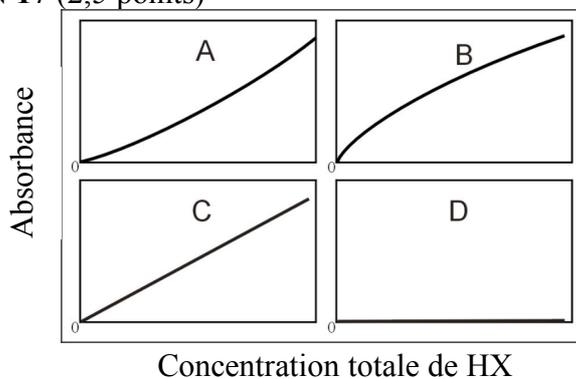
- (a) L'absorbance est proportionnelle à la concentration du composé absorbant. O N
- (b) L'absorbance est reliée de manière linéaire à la longueur d'onde de la lumière incidente. O N
- (c) Le logarithme de la transmittance est proportionnel à la concentration du composé absorbant. O N
- (d) La transmittance est inversement proportionnelle au logarithme de l'absorbance. O N
- (e) La transmittance est inversement proportionnelle à la concentration du composé absorbant. O N

QUESTION 16 (1 point)

Calculez la longueur d'onde en nanomètres (nm) d'une radiation monochromatique ayant les caractéristiques numériques suivantes

- Cas a : 3000 Å 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
- Cas b : 5×10^{14} Hz 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
- Cas c : 2000 cm^{-1} 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
- Cas d : 2×10^6 GHz 150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()

QUESTION 17 (2,5 points)



Les figures précédentes indiquent l'absorbance de solutions de l'acide faible HX en fonction de la concentration. Associez chaque cas suivant avec sa courbe respective:

Cas a : Solutions aqueuses de HX pur. Seul HX non dissocié absorbe la lumière.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

Cas b : Solutions aqueuses de HX pur. Seul l'ion X^- absorbe.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

Cas c : Toutes les solutions de HX contiennent un excès d'une base forte. Seul HX non dissocié absorbe.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

Cas d : Toutes les solutions de HX contiennent un excès d'un acide fort. Seul HX non dissocié absorbe.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

Cas e : Solutions aqueuses de HX pur. HX et X^- absorbent. Les mesures sont faites à une longueur d'onde où les coefficients d'absorption de X^- et HX sont égaux et différents de zéro.

Courbe A (), Courbe B (), Courbe C (), Courbe D ()

QUESTION 18 (1 point)

Lequel des acides suivants est le plus fort?

- (a) l'acide perchlorique, HClO_4
- (b) l'acide chlorique, HClO_3
- (c) l'acide chloreux, HClO_2
- (d) l'acide hypochloreux, HClO
- (e) Ils sont tous de force égale parce qu'ils contiennent du chlore

QUESTION 19 (1 point)

Laquelle des structures suivantes décrit le mieux le système cristallin du fer dans lequel la coordinence est 8?

- (a) cubique simple
- (b) cubique centré
- (c) cubique faces centrées
- (d) hexagonal compact
- (e) aucune des réponses précédentes

QUESTION 20 (1 point)

Lequel des éléments suivants possède la plus grande troisième énergie d'ionisation ?

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) Mg
- (e) Al

QUESTION 21 (1 point)

À quel élément de la deuxième période appartiennent les six énergies d'ionisation suivantes (IE) exprimées en électron volt ?

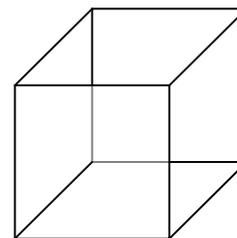
IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆
11	24	48	64	392	490

- (a) B
- (b) C
- (c) N
- (d) O
- (e) F

QUESTION 22 (3 points)

L'argent métal forme un solide cubique à faces centrées (cfc).

(a) Dessinez la maille cfc.



(b) Combien d'atomes y a-t-il dans la maille cfc ?

(c) La masse volumique de l'argent est de $10,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Quelle est la longueur de l'arête de la maille ?

(d) Quel est le rayon atomique des atomes d'argent dans le cristal ?

QUESTION 23 (1 point)

Les affirmations suivantes sont-elles correctes : Oui (O) ou Non (N)?

- (a) HF a une température d'ébullition plus élevée que HCl. O N
- (b) HBr a une température d'ébullition plus basse que HI. O N
- (c) Le HI pur peut être produit en faisant réagir du KI avec de l'acide sulfurique concentré. O N
- (d) Des solutions aqueuses d'ammoniaque sont des solutions tampons parce qu'elles contiennent le couple $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$. O N
- (e) L'eau pure à 80°C est acide. O N
- (f) Lors d'une électrolyse d'une solution aqueuse de KI avec des électrodes de graphite, le pH au voisinage de la cathode est < 7 . O N

QUESTION 24 (2 points)

Sous certaines conditions de concentration et de température, HNO_3 réagit avec le Zn produisant NO_2 et NO dans un rapport 1:3. Combien de moles de HNO_3 réagissent avec une mole de Zn ?

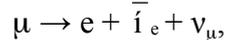
- (a) 2,2
- (b) 2,4
- (c) 2,6
- (d) 2,8
- (e) 3,0
- (f) 3,2

SECTION B : CHIMIE PHYSIQUE

QUESTION 25 : Le muon (8 points)

Le muon (μ) est une particule subatomique de la famille des leptons qui a la même charge et le même comportement magnétique que l'électron. En revanche, il a une masse différente de celle de l'électron et est instable : il se désintègre en d'autres particules quelques microsecondes après sa création. Nous allons déterminer la masse du muon par deux approches différentes.

a) La désintégration la plus commune du muon est la suivante :



où $\bar{\nu}_e$ est l'antineutrino de l'électron, et ν_μ est le neutrino du muon. Dans une expérience utilisant un muon immobile, $(\bar{\nu}_e + \nu_\mu)$ porte une énergie totale de $2,000 \cdot 10^{-12}$ J, tandis que l'électron est émis avec une énergie cinétique de $1,4846 \cdot 10^{-11}$ J. Déterminez la masse du muon.

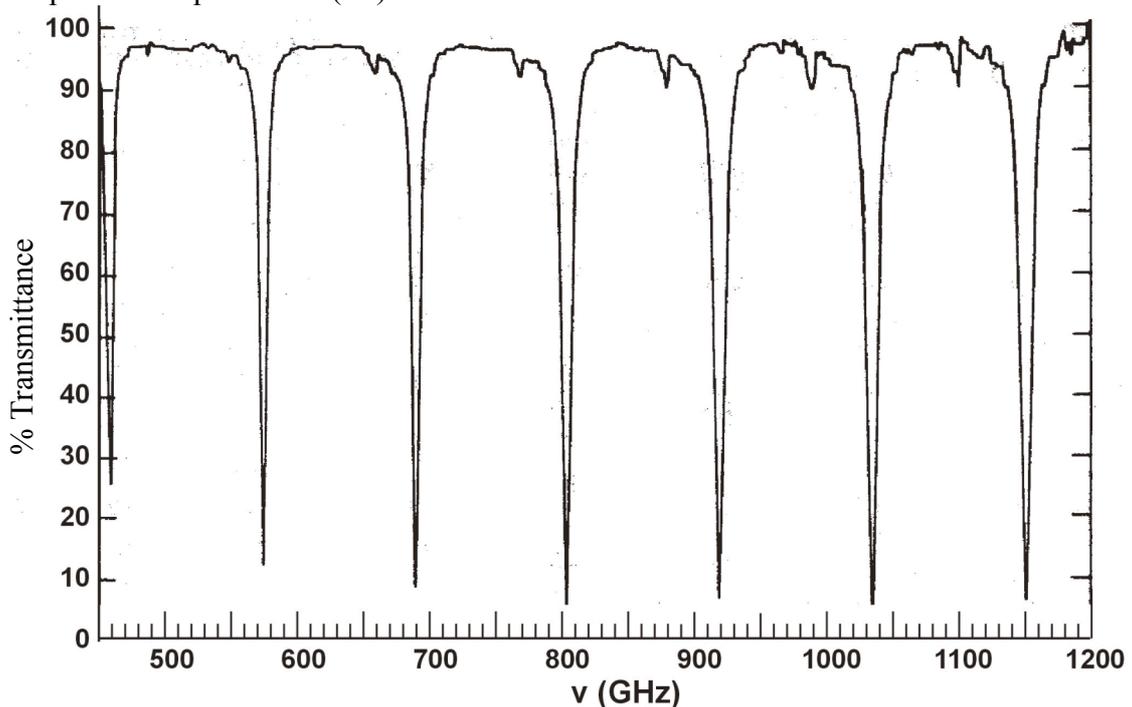
b) L'étude de la spectroscopie des atomes qui capturent un muon à la place d'un électron montre que ces atomes spéciaux peuvent être formés dans plusieurs états d'excitation. Dans un atome formé d'un noyau ^1H et d'un muon, on observe que la transition du troisième état excité vers le premier état excité se fait avec un photon de longueur d'onde égale à 2,615 nm. Déterminez la masse du muon.

QUESTION 26 : Spectre de CO (5 points)

Les niveaux d'énergie rotationnelle des molécules diatomiques correspondent à la formule $E_J = B.J.(J+1)$, où J est le nombre quantique rotationnel de la molécule et B sa constante rotationnelle : B est relié à la masse réduite μ et à la longueur de liaison R

de la molécule par la relation suivante : $B = \frac{h^2}{8\pi^2\mu R^2}$.

En général, les transitions spectroscopiques nécessitent des photons ayant une énergie égale à la différence d'énergie entre deux états de la molécule ($h\nu = \Delta E$). Les transitions rotationnelles observées se produisent toujours entre des niveaux rotationnels adjacents, donc $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B.(J+1)$. En conséquence, les transitions rotationnelles successives qui apparaissent dans le spectre ci-dessous respectent l'équation : $h.(\Delta\nu) = 2B$.



En exploitant le spectre donné relatif à $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, déterminez les grandeurs suivantes avec les unités appropriées:

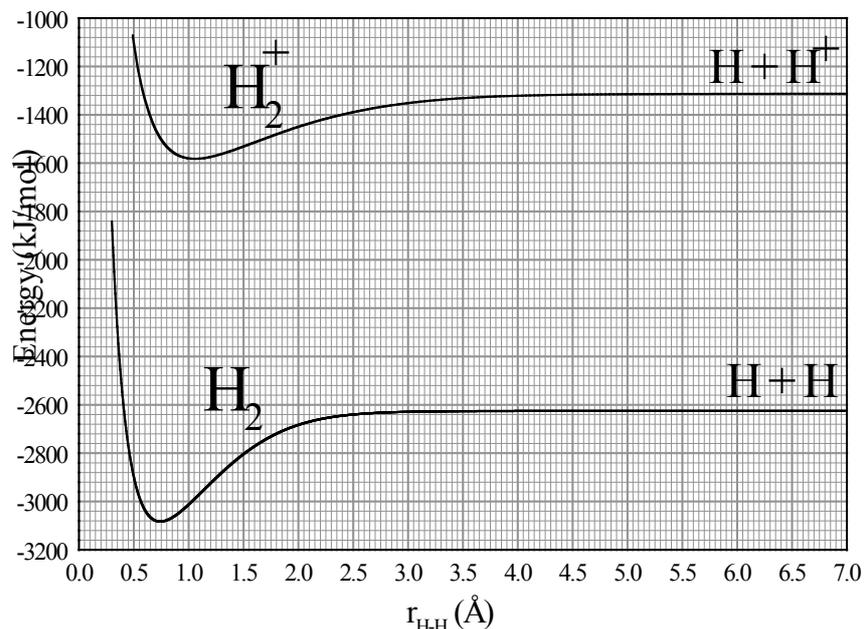
a) $\Delta\nu$

b) B

c) R

QUESTION 27 : Molécule de dihydrogène (6 points)

Le graphe suivant représente les courbes d'énergie potentielle de la molécule de H_2 et de son cation H_2^+ .



En utilisant les informations fournies sur le graphique, donnez les réponses numériques aux questions suivantes avec les unités appropriées:

1. Quelles sont les longueurs d'équilibre des liaisons de H_2 et H_2^+ ?

2. Quelles sont les énergies de liaison de H_2 et H_2^+ ?

3. Quelle est l'énergie d'ionisation de la molécule de H_2 ?

4. Quelle est l'énergie d'ionisation de l'atome de H ?

5. En utilisant une radiation électromagnétique de fréquence $3,9 \cdot 10^{15}$ Hz pour ioniser H_2 , quelle serait la vitesse de l'électron ainsi expulsé ? (ignorez l'énergie moléculaire vibrationnelle)

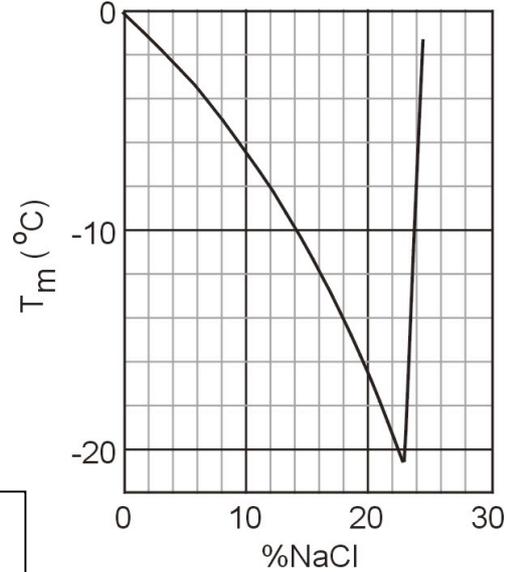
QUESTION 28 : Cryoscopie (4 points)

Les chimistes ont souvent besoin de bains dans lesquels ils peuvent mener des réactions à des températures inférieures à celle de la solidification de l'eau (0°C) et bien au-dessus de la température de sublimation du dioxyde de carbone (-78 °C). Dans ce cas ils mélangent de l'eau glacée à sa température de fusion et du NaCl. En fonction des quantités utilisées, on peut atteindre des températures allant jusqu'à -20°C.

On prépare un bain froid en mélangeant 1 kg de glace à 0°C avec 150g de NaCl dans un récipient thermiquement isolé. Entourez les lettres O ou N pour indiquer si les affirmations suivantes sont justes (O) ou fausses (N) :

1. Le processus de mélange est spontané :
O N
2. La variation d'entropie au cours du processus de mélange est négative :
O N

3. Ce diagramme décrit la variation de la température de solidification de la solution aqueuse de NaCl en fonction de la composition de la solution (pourcentage en masse). Déterminez la température de solidification du bain préparé en vous basant sur le diagramme.



4. Si une masse égale de MgCl₂ avait été utilisée à la place de NaCl, la température de solidification aurait-elle été supérieure ?
O N

QUESTION 29 : Piscine (5 points)

Une très grande piscine pleine d'eau à une température de 20°C est chauffée pendant 20 minutes par une résistance de puissance de chauffage 500 W. En supposant que l'eau de la piscine n'est en contact qu'avec la résistance, déterminez les quantités suivantes :

a) La quantité de chaleur fournie à l'eau

b) La variation d'entropie de la résistance est-elle positive, négative ou nulle ?

(i) $\Delta S_{\text{résistance}} > 0$

(ii) $\Delta S_{\text{résistance}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{résistance}} < 0$

c) La variation d'entropie de l'eau est-elle positive, négative ou nulle ?

(i) $\Delta S_{\text{piscine}} > 0$

(ii) $\Delta S_{\text{piscine}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{piscine}} < 0$

d) La variation d'entropie de tout le système est-elle positive, négative ou nulle ?

(i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$

(ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$

(iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$

e) Le processus est-il réversible ? O N

QUESTION 30 : Vitesse moyenne d'un gaz (5 points)

L'expérience décrite ici est un moyen simple de déterminer la vitesse moyenne u des molécules en phase gaz d'un liquide volatil. Un récipient large et peu profond (une boîte de Petri) à moitié rempli d'éthanol avec son couvercle juste à côté sont placés sur une balance électronique ; la balance est remise à zéro à $t = 0$. Les lectures sur la balance sont reportées sur le diagramme. A $t = 5$ min le couvercle est mis sur le récipient. Le liquide ne s'évapore plus mais les molécules piégées poussent contre le couvercle ce qui diminue la mesure lue sur la balance de δm . Ainsi, la force exercée sur le couvercle est $f = \delta m \cdot g$. La force est aussi égale à la variation de la quantité de mouvement des molécules qui s'évaporent, c'est-à-dire $f = \frac{1}{2} \cdot u \cdot \frac{dm}{dt}$. En utilisant les données fournies, déterminez la vitesse moyenne des molécules d'éthanol à 290 K. On prendra $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.



SECTION C : Chimie Organique**PROBLEME 31 : Identification d'un ester** (14 points)

2,81g d'un diester **A** optiquement actif, comportant uniquement des atomes de Carbone, Hydrogène et Oxygène, sont saponifiés par 30,00 mL d'une solution de NaOH de concentration $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. A la suite de la saponification, il est nécessaire d'ajouter 6,00 mL d'une solution de HCl de concentration $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ pour juste neutraliser la soude en excès. Les produits issus de la saponification sont : un diacide carboxylique **B**, MeOH et un alcool optiquement actif **C**.

L'alcool **C** réagit avec I_2 / NaOH pour donner un précipité jaune et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

Le diacide **B** réagit avec Br_2 dans CCl_4 pour donner un unique produit non optiquement actif (composé **D**).

L'ozonolyse de **B** donne un seul produit.

- Déterminez la masse molaire du composé **A**.

$M_A =$

- Donnez les structures des composés **A**, **B** et **C** sans donner d'information stéréochimique.

A	B	C

- Donnez les structures possibles (avec les liaisons en gras et en pointillés) pour **C**.

Structures possibles pour C

4. Donnez la structure de **D**, en utilisant la projection de Fischer.

Structure de D

5. Donnez la structure de **B** en précisant la stéréochimie.

Structure de B

Le diester **A** réagit également avec Br_2 dans CCl_4 et est ainsi converti en un mélange de deux composés (**E**, **F**) tous deux optiquement actifs.

6. Donnez toutes les structures possibles pour **E** et **F**, en utilisant la projection de Fischer. Identifiez tous les centres stéréogènes en inscrivant *R* ou *S* sur toutes les structures.

Structure(s) possible(s) pour E	Structure(s) possible(s) pour F

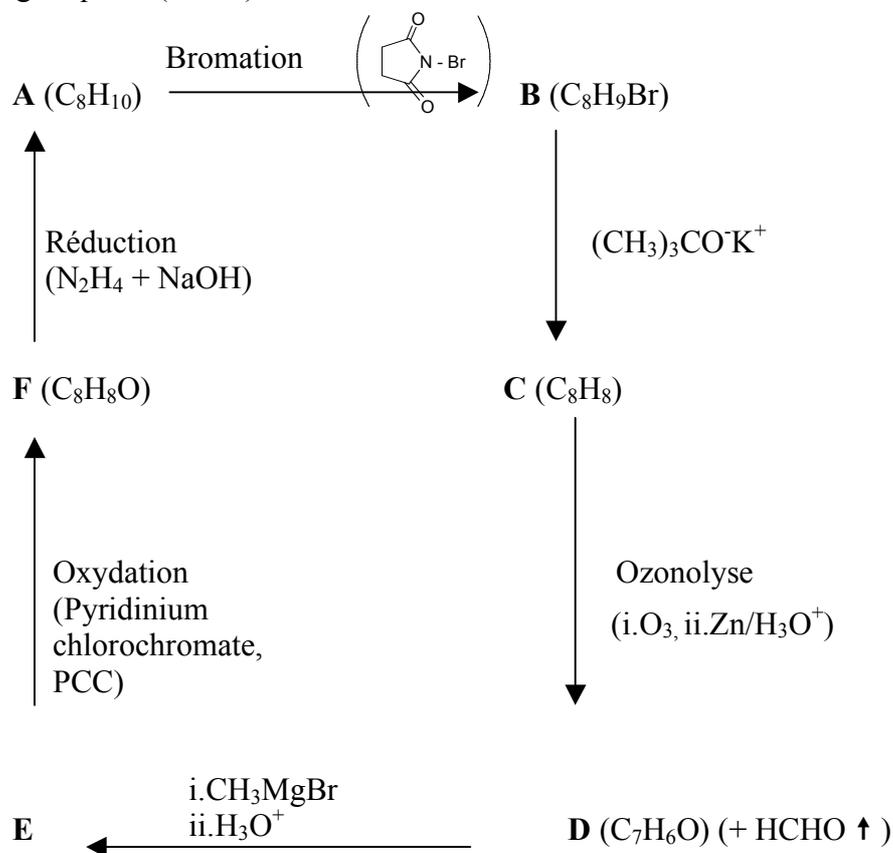
Si on utilise Na^{18}OH pour la saponification du composé **A**, l'oxygène isotopique est-il incorporé à **B**, à **C** ou à **B** et **C** ?

7. Inscrivez la bonne réponse:

- a. Seulement **B**
- b. Seulement **C**
- c. **B** et **C**

PROBLEME 32 : Puzzle RMN (9 points au total)

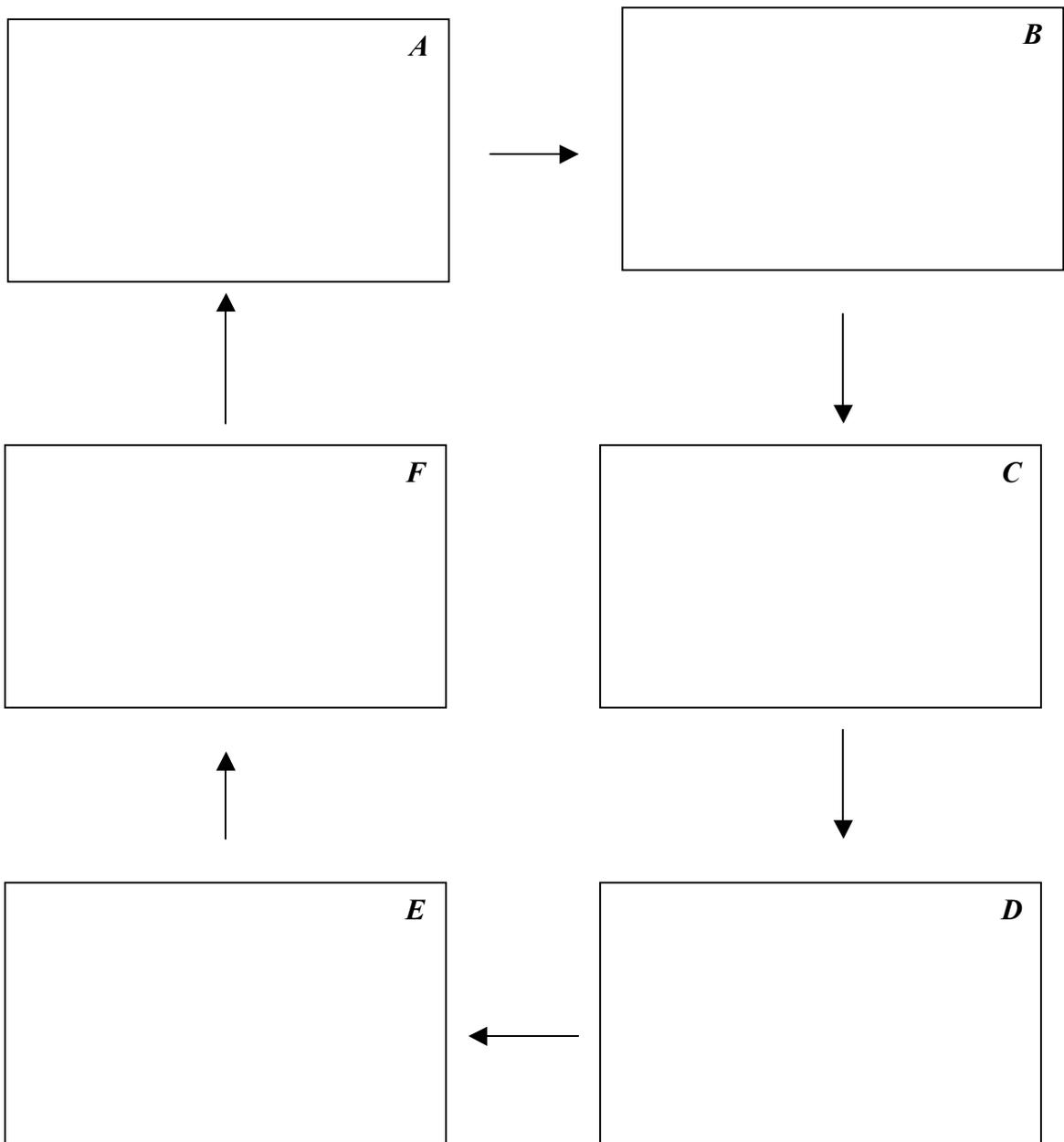
Un composé organique A (C_8H_{10}) subit la chaîne de réactions suivantes :



En vous basant sur les spectres ^1H -RMN donnés, dessinez les structures des composés **A**, **B**, **C**, **D**, **E** et **F**. Faites correspondre chaque groupe d'atomes d'hydrogène de chaque composé aux différents pics présents sur les spectres RMN, comme montré dans l'exemple.

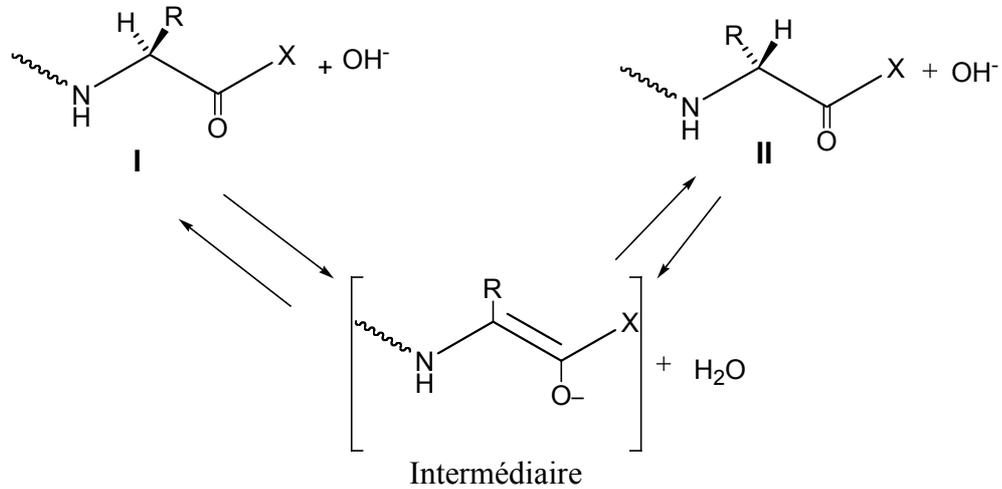
Code de l'étudiant :

Code de l'étudiant :



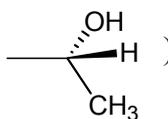
PROBLEME 33 : Les peptides (11 points)

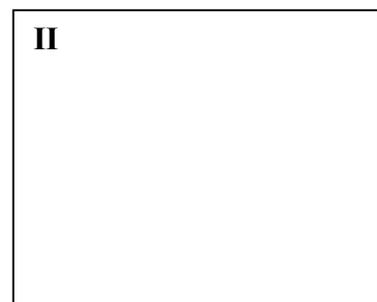
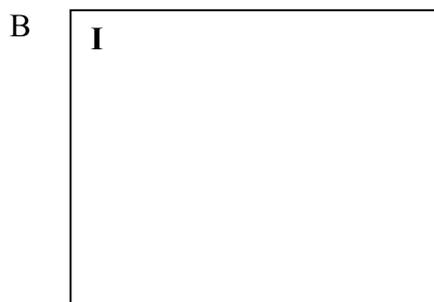
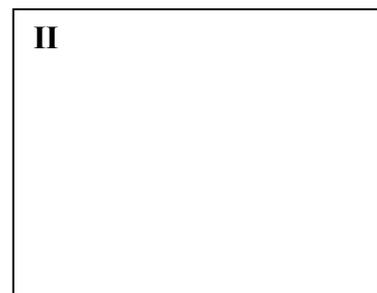
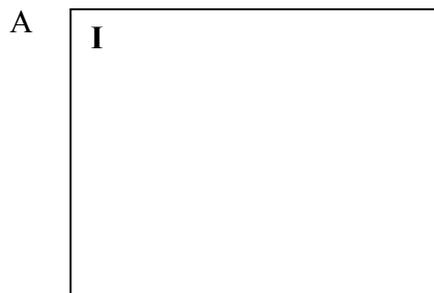
La racémisation des acides aminés et des peptides peut suivre un mécanisme d' α -énolisation. Ce processus peut être fortement accéléré par la présence de bases fortes ou par chauffage :



1. Ecrivez les structures I et II (avec les liaisons en gras et en pointillés) sur les acides hydroxyaminés suivants **A** et **B** qui auraient atteint l'équilibre par le mécanisme d' α -énolisation décrit ci-dessus.

A: Sérine ($R = -CH_2OH$)

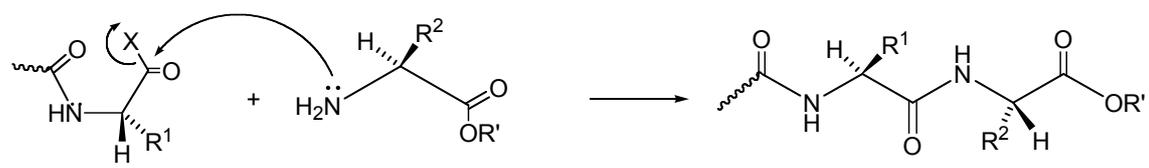
B: (2*S*, 3*R*)-Thréonine ($R =$ )



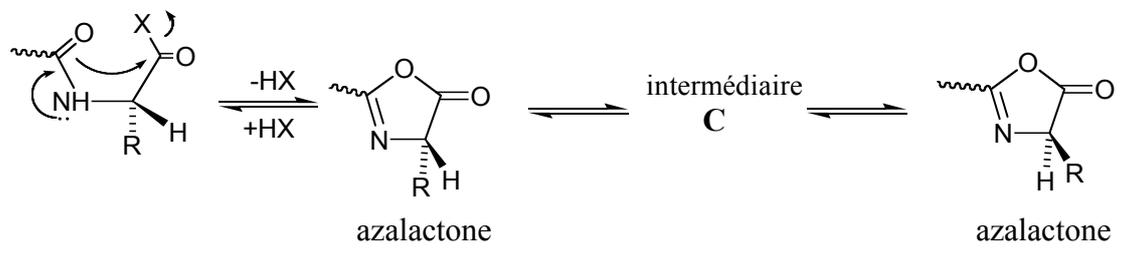
2. Cochez la case correspondant à la relation correcte entre les structures que vous avez dessinées pour chaque composé ci-dessus **A** et **B** :

	Enantiomères	Diastéréoisomères
A _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Enantiomères	Diastéréoisomères
B _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Au cours de la synthèse peptidique, afin de former une nouvelle liaison peptidique, le groupe carboxyle doit être activé, c'est-à-dire qu'il doit porter un bon groupe partant. Cela est représenté dans le schéma simplifié ci-dessous :



Suite à cette étape une deuxième racémisation peut se produire. L'oxygène du groupe amide est à une distance de 5 carbones du groupe carboxyle activé et peut donc attaquer intramoléculairement le carboxyle activé pour former un intermédiaire cyclique à 5 chaînons (une azalactone) qui s'isomérise rapidement au niveau du centre stéréogène. Cette racémisation est représentée dans le schéma simplifié suivant :



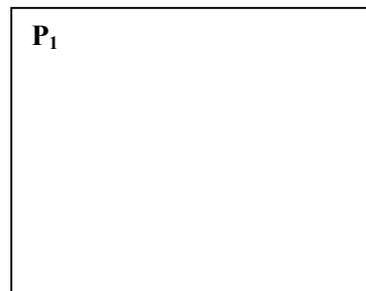
3. Donnez la structure du composé intermédiaire aux deux azalactones **C** qui explique l'inversion de stéréochimie au niveau du centre stéréogène :

Intermédiaire C

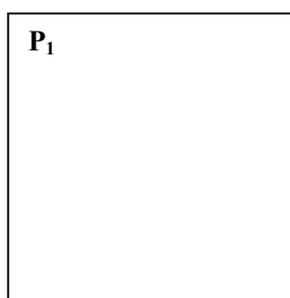
Les azalactones sont des composés très réactifs qui peuvent réagir avec le groupe amine d'un acide aminé. Ainsi l'équilibre de la réaction de couplage peut être complètement déplacé malgré la formation des produits de racémisation ou d'épimérisation.

4. Si la N-benzoyl glycine, $C_9H_9NO_3$, est chauffée à $40^\circ C$ en présence d'anhydride acétique, elle est convertie en une substance très réactive de formule brute $C_9H_7NO_2$ (P_1).

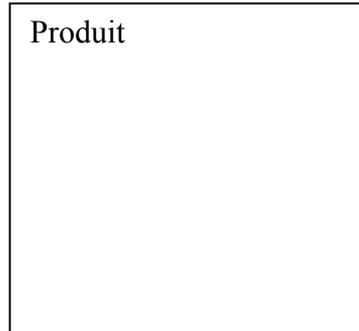
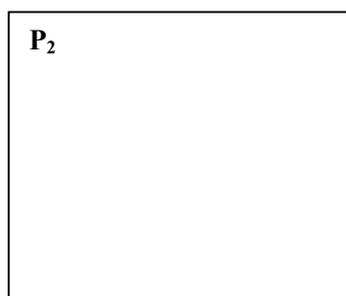
A : Proposez une structure pour cette substance P_1 .



B : Ecrivez les produits issus de la réaction entre P_1 et l'ester éthylique de la *S*-alanine (P_2) (la chaîne latérale R de l'acide aminé alanine est un groupe méthyle) en utilisant les représentations stéréochimiques (liaisons en gras et en pointillés) pour les réactifs et le produit.



+

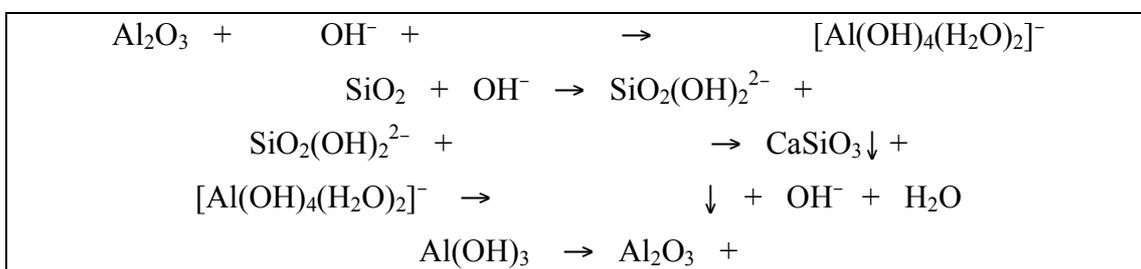


SECTION D : Chimie Inorganique**QUESTION 34 : Aluminium** (17.5 points).

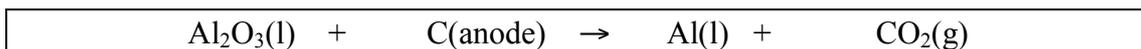
L'une des plus importantes usines de Grèce, située près de l'ancienne cité de Delphes, produit de l'alumine (Al_2O_3) et de l'aluminium métal en utilisant de la bauxite extraite des mines du mont Parnasse. La bauxite est un oxyde hydroxyde mixte d'aluminium – $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ où $0 < x < 1$.

La production d'aluminium métal se fait en deux étapes :

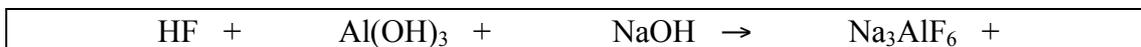
(i) Procédé Bayer : Extraction, purification et déshydratation de la bauxite (compositions typiques des bauxites utilisées dans l'industries : Al_2O_3 40-60%, H_2O 12-30%, SiO_2 libre et combiné 1-15%, Fe_2O_3 7-30%, TiO_2 3-4%, F, P_2O_5 , V_2O_5 , etc., 0,05-0,2%). Le procédé consiste en une dissolution dans une solution aqueuse de soude (NaOH), la séparation des impuretés solubles, une précipitation partielle de l'hydroxyde d'aluminium et un chauffage à 1200°C . Complétez et équilibrez les réactions suivantes du procédé (i) :



ii) Procédé Héroult-Hall : Electrolyse de l'alumine pure dissoute dans la cryolite fondue, Na_3AlF_6 . La composition typique de l'électrolyte varie entre Na_3AlF_6 (80-85%), CaF_2 (5-7%), AlF_3 (5-7%), Al_2O_3 (2-8% rechargé régulièrement). L'électrolyse est menée à 940°C , sous une pression constante de 1 atm, dans une cellule d'acier recouverte de carbone (cathode) avec des anodes de carbone. Equilibrez la réaction principale de l'électrolyse :



Comme la cryolite est un minerai assez rare, elle est préparée par la réaction suivante : Complétez et équilibrez cette réaction :



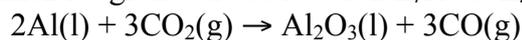
Pendant le processus d'électrolyse, de nombreuses réactions parasites se produisent, dégradant les anodes de graphite (C) ou diminuant le rendement.

iii) En utilisant les données thermodynamiques fournies ci-dessous, qui sont considérées comme indépendantes de la température, déterminez les grandeurs thermodynamiques $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ à 940°C pour la réaction suivante :



	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (graphite)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	11	109				

iv) A la même température et en utilisant les données de la table de la question (iii) déterminez les grandeurs de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction suivante :



sachant que $\Delta_r S^\circ = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Ecrivez vos calculs)

v) L'aluminium pur est un métal blanc-argenté qui possède une structure cristalline cubique faces centrées (cfc). L'aluminium est facilement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré pour donner le cation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, et également dans des bases fortes à température ambiante pour donner l'anion tétrahydroxyaluminate hydraté, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$. Dans les deux cas un dégagement de H_2 se produit. AlF_3 est produit par réaction de Al_2O_3 avec HF gazeux à 700°C , alors que les autres composés trihalogénés, AlX_3 , sont produits par la réaction exothermique directe de Al avec le dihalogène correspondant. Ecrivez les 4 réactions chimiques décrites ci-dessus.

vi) AlCl_3 est un solide cristallin qui a un plan réticulaire où les aluminium (III) sont en coordinence 6, alors qu'au point de fusion ($192,4^\circ\text{C}$), la structure change pour donner un dimère moléculaire de coordinence 4, Al_2Cl_6 . Le dimère moléculaire constitué de liaisons covalentes, se dissocie, en phase gaz et à haute température, en molécules d' AlCl_3 trigonales planes. Pour le dimère moléculaire Al_2Cl_6 , en phase gaz, deux distances différentes Al — Cl ont été mesurées (206 et 221 pm). Dessinez la structure stéréochimique du dimère, et inscrivez sur le schéma les distances Al — Cl correspondantes.

vii) Quel est l'état d'hybridation de(s) (l')atome(s) d'Al dans Al_2Cl_6 et AlCl_3 ?

QUESTION 35 : Cinétique (10 points)

La réaction acido-catalysée $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ est d'ordre partiel 1 en ion hydrogène. A une concentration en ion hydrogène fixée, le temps nécessaire pour réduire la concentration en iode de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ a été mesuré pour différentes concentrations initiales des réactifs.

- i) En vous basant sur les informations fournies dans le tableau suivant, remplissez les blancs.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol.L^{-1})	$[\text{I}_2]$ (mol.L^{-1})	Time (min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	...
1,50
...	...	0,36

- ii) Déduisez-en la loi de vitesse de la réaction et calculez la constante de vitesse apparente.

- iii) Calculez le temps nécessaire pour faire réagir 75% de CH_3COCH_3 en présence d'un excès de I_2 .

- iv) Montrez à l'aide d'un graphique la dépendance de la vitesse en fonction de $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ et $[\text{I}_2]$, pour des concentrations initiales fixées des autres réactifs.

v) Si la vitesse est doublée lorsqu'on augmente la température de 10°C à partir de 298 K , calculez l'énergie d'activation de cette réaction.