



# DS Chimie 3



Durée : 2h

**CALCULATRICES AUTORISEES**

Quelques consignes pour bien démarrer :

- *Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.*
- *Ne restez pas trop longtemps bloqué sur une question.*
- *Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.*
- *A l'intérieur d'un même exercice/problème, répondez aux questions dans l'ordre. Laissez de la place si vous sautez une question.*
- *On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.*

**CHEMISTRY**  
IS LIKE  
**COOKING**  
(Just Don't Lick the Spoon)

### Exercice 1 L'Indium (20 min conseillées)



L'indium (de symbole In) est un élément de numéro atomique  $Z = 49$ , découvert en 1863. C'est un métal gris brillant malléable qui possède un point de fusion assez bas ( $156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Chimiquement proche de l'aluminium et du gallium, il est très rare. L'indium est longtemps resté un « élément de laboratoire », ne présentant pas d'usage important, mais il est désormais très utilisé, notamment dans les écrans plats LCD.

La production sans cesse croissante d'écrans LCD, de smartphones et d'autres appareils tactiles a eu pour conséquence d'épuiser de nombreuses réserves planétaires d'indium et de multiplier son prix par dix dans la première moitié des années 2000 (son prix est passé de 80 à 800 €/kg entre 2001 et 2005). La pénurie actuelle en fait une matière première minérale critique. Certains pays comme la Chine réduisent leurs exportations de cet élément, tandis que des chercheurs travaillent à la mise au point de matériaux de substitution. Le recyclage est encore peu pratiqué mais se développe.

#### Données :

Gaz rares : He ( $Z = 2$ ) ; Ne ( $Z = 10$ ) ; Ar ( $Z = 18$ ) ; Kr ( $Z = 36$ ) ; Xe ( $Z = 54$ )

Constante de Planck :  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$

Vitesse de la lumière :  $c = 3,0 \cdot 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{ C}$

$1,0\text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J}$

1. Nommer les 4 nombres quantiques qui décrivent un électron dans un atome. Préciser pour chacun précisément les valeurs qui lui sont accessibles.

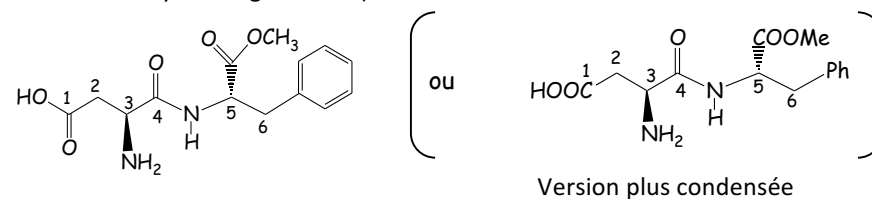
- Donner les noms et énoncer les trois règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental.
- Déduire de ces règles la structure électronique d'un atome d'indium In ( $Z = 49$ ) à l'état fondamental. On pourra écrire cette structure de manière simplifiée utilisant le symbole chimique du gaz rare qui précède entre crochets.
- Le gallium (symbole Ga) a un numéro atomique de 31. Il existe à l'état naturel sous formes de deux isotopes stables : le  $^{69}\text{Ga}$  (abondance naturelle de 60,1 %) et le  $^{71}\text{Ga}$  (abondance naturelle 39,9 %). Quelle est la composition de chacun de ces deux noyaux (nombre de protons et de neutrons) ? Justifier.
- Quelle est la masse molaire du gallium naturel ?
- L'élément cobalt ( $Z = 27$ ) entre comme l'indium dans la composition des smartphones : il est quant à lui utilisé dans les batteries lithium-ion sous forme d'oxyde de cobalt. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ . Combien d'électrons célibataires possède cet ion ?
- L'indium donne l'ion  $\text{In}^+$ . La valeur de l'énergie de première ionisation de l'indium est :  $E_i = 5,79 \text{ eV}$ . Cela correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher un électron de valence à l'atome. En déduire la longueur d'onde limite, exprimée en nm, du photon capable d'ioniser l'indium. S'agit-il d'une longueur d'onde maximale ou minimale ?

## Exercice 2 : Stéréochimie (1h30 conseillées)

### Partie 1 : l'aspartame

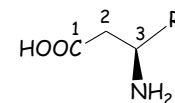
L'aspartame a été découvert en 1965 par J. Schlatter, lors de la synthèse d'une molécule devant être testée comme médicament anti-ulcéreux. L'aspartame était alors un intermédiaire de synthèse et Schlatter aurait goûté le produit tombé sur son doigt. L'aspartame a un pouvoir sucrant 180 fois plus élevé que le saccharose. Sa valeur énergétique très faible en fait un substituant du sucre dans les aliments « light » (additif E 951).

Seul le stéréoisomère **A** suivant de l'aspartame présente un goût sucré (les autres stéréoisomères ayant un goût amer).

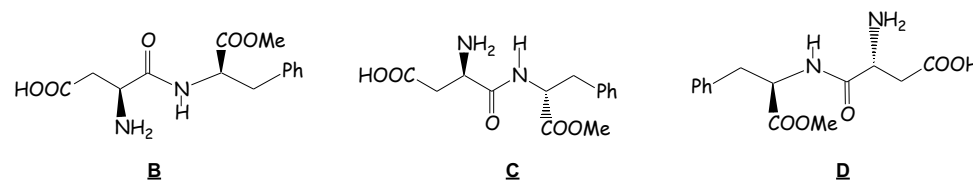


- Donner le nom des règles utilisées pour déterminer le stéréodescripteur d'un carbone asymétrique (on ne demande pas ici d'énoncer ces règles !).
- Déterminer les stéréodescripteurs des atomes de carbone asymétriques de **A**, en justifiant à l'aide des arborescences.
- Peut-on prévoir si **A** est dextrogyre ou lévogyre ?
- La molécule **A** est-elle chirale ? Justifier.

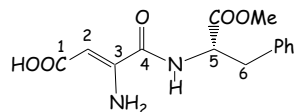
On appelle R la chaîne carbonée contenant les carbones 4 à 6 de la molécule **A** :



- Dessiner **A** en représentation de Newman, selon  $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_3$ .
- Quelle relation d'isomérisme unit **A** et les molécules suivantes ? Justifier.



- A partir de **A** on forme l'alcène **N** suivant. Donner la configuration (le stéréodescripteur) de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  de **N** en justifiant brièvement.



Le stéréoisomère **A** de l'aspartame a une température de fusion de 247°C, et son pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D du sodium à 25°C vaut :  $[\alpha_A] = +2,3^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ .

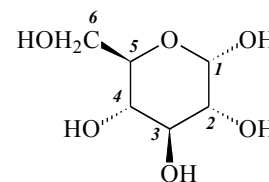
8. **A** est-il lévogyre ou dextrogyre ? Justifier. Que signifient ces termes d'un point de vue expérimental ?
9. On considère le (R,R)-aspartame que l'on nomme **B**. Indiquer les valeurs de la température de fusion  $T_{\text{fus}}(\mathbf{B})$  et celle de son pouvoir rotatoire spécifique en justifiant la réponse.
10. On réalise un échantillon en dissolvant  $m = 100\text{g}$  d'un mélange contenant **A** et **B** dans  $V = 100\text{ mL}$  d'éthanol. On introduit cette solution dans un tube de longueur  $L = 20,0\text{ cm}$ . On mesure un angle  $\alpha = 2,3^\circ$ . Comment s'appelle l'appareil permettant de mesurer  $\alpha$  ? Enoncer la loi de Biot en définissant chaque terme et son unité. Déduire de la valeur de  $\alpha$  la composition du mélange c'est à dire les titres massiques  $C_{m,A}$  et  $C_{m,B}$  de **A** et **B**.
11. Proposer une méthode pour séparer les molécules **A** et **B** d'un mélange : on donnera le nom de la méthode et on expliquera le principe de cette méthode en maximum 5 lignes.

## Partie 2 : le glucose

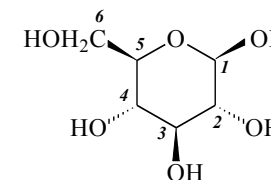
Le D-glucose, ou dextrose, est un sucre extrêmement abondant dans la nature. Il est présent dans tous les organismes vivants, à l'état libre ou en combinaison (saccharose, lactose, amidon, cellulose, glycogène). Dans le métabolisme animal, le glucose joue un rôle essentiel comme source d'énergie. Dans l'industrie, le glucose est préparé par hydrolyse de l'amidon en présence d'acides minéraux (acide sulfurique par exemple), dans des autoclaves à 110-115 °C.

En solution, le D-glucose existe principalement sous deux formes cycliques :

$\alpha$ D-glucopyranose (forme  $\alpha$ ) et  $\beta$ D-glucopyranose (forme  $\beta$ ). Ces deux formes sont en équilibre en solution aqueuse :  $\alpha \rightleftharpoons \beta$

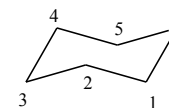


Forme  $\alpha$



Forme  $\beta$

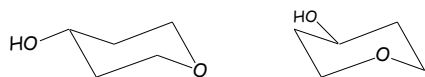
12. Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration ayant la même formule développée plane que l' $\alpha$ D-glucopyranose (en comptant  $\alpha$ D-glucopyranose lui-même) ?
13. Déterminer le stéréo-descripteur du carbone asymétrique  $C_4$  dans la forme  $\alpha$  en justifiant (l'arborescence doit figurer et les ordres de priorité doivent être clairement indiqués).
14. Quelle relation de stéréo-isomérisation lie les formes cycliques  $\alpha$  et  $\beta$  ? Justifier.
15. On donne ci-dessous une ébauche de représentation perspective chaise de ces deux molécules (seul le cycle à 6 atomes est représenté). Pour chacune de ces molécules  $\alpha$  et  $\beta$ , donner la représentation perspective chaise correspondante en complétant la représentation ci-dessous. (Les réponses présentant l'autre forme chaise ou celles présentant l'atome d'oxygène placé différemment ne seront pas notées)



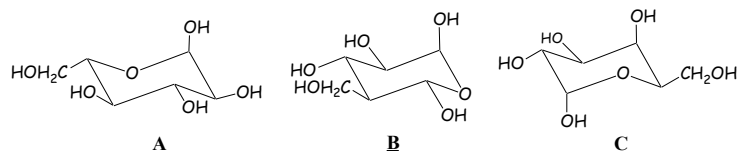
16. a) Dessiner la chaise inverse de la forme  $\alpha$  dessinée à la question 4.
- b) Que dire du stéréo-descripteur de chacun des atomes de carbone asymétriques quand on passe de la chaise à la chaise inverse ?
- c) Quelle est la relation d'isomérisation entre la chaise dessinée question 4) pour la forme  $\alpha$  et cette chaise inverse ? Justifier.
- d) Que dire de la stabilité de cette chaise inverse par rapport à celle dessinée dans la question 4) ?

17. Des deux stéréo-isomères  $\alpha$  et  $\beta$  du D-glucose, lequel est le plus stable *a priori* ? Pourquoi ?

18. Compléter les représentations suivantes de l' $\alpha$ -D-glucopyranose :



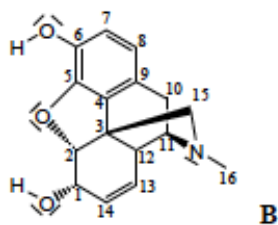
19. Quelle relation d'isomérisme unit l' $\alpha$ -D-glucopyranose aux molécules **A**, **B** et **C** suivantes (on justifiera la réponse pour qu'elle puisse être validée !) :



### Partie 3 : La morphine

*La morphine (du grec Μορφή, Morphée dieu du sommeil et des rêves) est une molécule utilisée comme médicament contre la douleur (analgésique). Découverte en 1804, sa nature chimique et son usage pharmaceutique furent établis dans les années suivantes par l'Allemand F. W. Sertürner. Son emploi en tant que drogue au début du XX<sup>ème</sup> siècle posa de nombreux problèmes dus à la dépendance qu'elle induit. Aussi est-elle listée comme stupéfiant au niveau international. Des méthodes de synthèses chimiques existent mais la production à partir du pavot reste la plus rentable.*

On donne ci-dessous la formule de la morphine **B**



20.

- Quels sont les carbones asymétriques de la molécule **B** ?
- En déduire le nombre maximal de stéréoisomères de configuration correspondant à la formule plane de cette molécule.
- Combien de stéréoisomères de configuration y-a-t-il effectivement (en comptant **B**) et pourquoi ?

### Exercice 3 : Réacteurs RCPA en série (40 min conseillées)

On considère la réaction suivante :

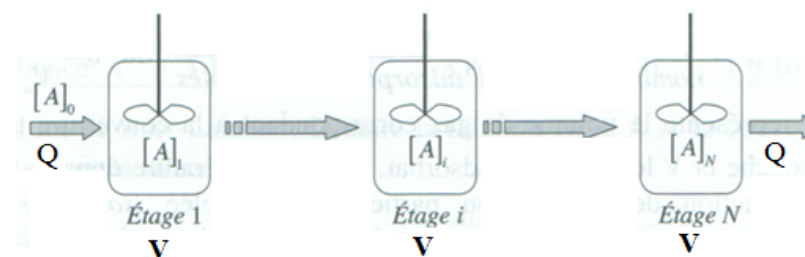
**A**  $\rightarrow$  produits.

Des études ont permis de trouver que cette réaction est d'ordre 1. On note  $k$  sa constante de vitesse. On donne :  $k = 5,33 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Cette réaction a lieu dans un réacteur isotherme constitué de  $N$  étages identiques, chacun de volume réactionnel  $V$ , et parfaitement agités.

Le réacteur est alimenté en permanence à débit volumique constant de valeur égale à  $Q = 10,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  par une solution de A de concentration  $[A]_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En régime permanent, on constate que les concentrations  $[A]_1, \dots, [A]_i, \dots, [A]_N$  en A dans les étages 1, ...,  $i$ , ...,  $N$  sont constantes dans le temps.

La concentration en entrée du réacteur  $i$  sera notée  $C_{A,E,i}$  et celle de sortie  $C_{A,S,i}$ .



- Pour l'étage 1, grâce à un bilan de matière instantané sur A, exprimer la vitesse de la réaction  $r$  en fonction de  $Q$ ,  $V$ ,  $C_{A,E,1}$  et  $C_{A,S,1}$ .
- En utilisant que l'ordre est de 1 par rapport à A, en déduire l'expression littérale de la concentration en sortie du réacteur 1 :  $C_{A,S,1}$  et la calculer.
- Exprimer et calculer alors le taux de transformation de A que l'on peut atteindre avec un seul étage de  $V = 100 \text{ L}$ .
- Par analogie, en effectuant un bilan de matière sur le deuxième réacteur, donner l'expression littérale de la concentration en sortie du réacteur 2,  $C_{A,S,2}$  en fonction de  $C_{A,E,1}$ . Exprimer et calculer alors le taux de transformation de A on peut atteindre avec deux étages de  $V = 50 \text{ L}$  chacun. Conclure.

*Repos bien mérité cet après-midi !!*