



# DS Chimie 4



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.
- 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.



## Problème 1 : Autopsie d'un meurtrier

Comme le montrent l'avertissement sanitaire figurant sur certains paquets de cigarettes et la campagne de sensibilisation de la ligue contre le cancer, la fumée de cigarette contient de nombreuses substances nocives :

**La fumée contient  
du benzène,  
des nitrosamines,  
du formaldéhyde et  
du cyanure  
d'hydrogène**

Avertissements sanitaires selon l'arrêté du 25 avril 2002

**AUTOPSIE D'UN MEURTRIER**

ACÉTALDÉHYDE (irritant des voies respiratoires) ACIDE CYANHYDRIQUE (était employé dans les chambres à gaz)

ACROLÉINE (irritant des voies respiratoires) \* TOLUIDINE

ACÉTONE (dissolvant) AMMONIAC (détergent)

\* NAPHTYLAMINE \* URÉTHANE

MÉTHANOL (carburant pour fusée) TOLUÈNE (solvant industriel)

\* BENZÈNE \* ARSENIC (poison violent)

HYLNITROSAMINE \* DIBENZACRIDINE

BENZÈNE (ite) PHÉNOL

AMMONIUM \* BUTANE

\* URANIUM \* (dans les batteries) \* POLONIUM 210 (élément radioactif)

OXYDE DE CARBONE (échappement) STYRÈNE

\* PYRÈNE \* DDT (insecticide)

CHLORURE DE VINYLE \* \* GOUDRONS (les plus cancérigènes)

MERCURE (thermomètre) PLOMB (essence et gaz d'échappement)

Lors de sa combustion, la cigarette produit une fumée qui contient environ 4000 substances toxiques (dont au moins 50 cancérigènes). Certains composés proviennent de l'environnement (pesticides, produits radioactifs), d'autres composés sont ajoutés, comme l'ammoniac qui favorise la fixation de la nicotine et la dépendance.

\* SUBSTANCES CANCÉRIGÈNES CONNUES

0810 111 101

**Arsenic (As), plomb (Pb), mercure (Hg), polonium (Po)**

1. Donner la configuration électronique de l'arsenic ( $Z = 33$ ) dans son état fondamental sous forme abrégée (en précisant le gaz rare précédent). Quels sont les électrons de valence de l'arsenic ?
2. Même questions pour le polonium ( $Z = 84$ ).

**Composés carbonés (oxydes de carbone, acide cyanhydrique, formaldéhyde)**

3 Donner la formule de Lewis du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

4 La molécule de  $\text{CO}_2$  est-elle polaire ? Justifier.

Le moment dipolaire de la molécule  $\text{CO}$  vaut  $0,112 \text{ D}$  et est orienté de C vers O. La distance  $\text{CO}$  vaut  $113 \text{ pm}$ . On donne la charge élémentaire  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  et on rappelle que  $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ .

5 L'orientation du moment dipolaire est-elle en accord avec l'électronégativité des atomes C et O ?

6 À partir de la valeur du moment dipolaire, déterminer les charges partielles (autrement dit le pourcentage ionique) sur les atomes C et O : on donnera le rapport  $q/e$ .

7 Proposer une formule de Lewis du monoxyde de carbone respectant la règle de l'octet : en quoi permet-elle d'expliquer l'orientation du moment dipolaire ?

L'ion cyanure a pour formule  $CN^-$  : il peut capter un proton  $H^+$  pour conduire à l'acide cyanhydrique HCN.

- 8 Donner la formule de Lewis de l'ion  $CN^-$ .
- 9 Donner la formule de Lewis et la géométrie de l'acide cyanhydrique (ou cyanure d'hydrogène), HCN.

L'acide cyanhydrique possède un isomère : l'isocyanure d'hydrogène, de formule HNC. Il peut se former par protonation de l'ion cyanure sur l'atome d'azote. Sur Terre, il est présent en très faible quantité, mais on l'observe en quantité importante dans les nuages interstellaires.

- 10 Proposer une formule de Lewis pour HNC.
- 11 Donner la formule de Lewis et la géométrie du formaldéhyde  $H_2CO$ . Discuter la valeur des angles.

### Composés azotés

- 12 Donner la formule de Lewis de l'ammoniac ( $NH_3$ ). En déduire la figure de répulsion correspondant selon la méthode VSEPR et en déduire la géométrie de cette molécule. La dessiner avec la représentation adaptée.
- 13 L'acide conjugué de l'ammoniac  $NH_3$  est l'ion ammonium  $NH_4^+$  : donner sa formule de Lewis et sa géométrie.
- 14 La base conjuguée de l'ammoniac  $NH_3$  est l'ion amidure  $NH_2^-$  : donner sa formule de Lewis et sa géométrie.
- 15 Attribuer, en justifiant la réponse, l'angle de liaison HNH à chacune des trois espèces précédentes ( $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_2^-$ ) parmi la liste suivante :  $180^\circ$  ;  $178^\circ$  ;  $134^\circ$  ;  $122^\circ$  ;  $120^\circ$  ;  $118^\circ$  ;  $115^\circ$  ;  $111^\circ$  ;  $109,5^\circ$  ;  $107^\circ$  ;  $104^\circ$  ;  $90^\circ$ .

La combustion des substances azotées de la cigarette conduit à la formation d'oxydes d'azote tels que NO et  $NO_2$ .

- 16 Proposer une formule de Lewis pour NO et  $NO_2$  (l'enchaînement des atomes est ONO, sans cycle).

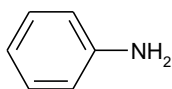
Dans l'organisme, les oxydes d'azote peuvent eux-mêmes se transformer en acide nitrique ( $HNO_3$ ), acide nitreux ( $HNO_2$ ) et leurs bases conjuguées : ions nitrate ( $NO_3^-$ ) et ions nitrite ( $NO_2^-$ ).

- 17 Donner la formule de Lewis des ions  $NO_3^-$  et  $NO_2^-$ .
- 18 En déduire la formule de leurs acides conjugués : acide nitrique  $HNO_3$  et acide nitreux  $HNO_2$ . (dans les deux cas, les H sont portés par un oxygène)

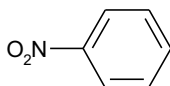
Dans la molécule  $HNO_2$ , on observe deux longueurs de liaisons NO différentes :  $d_1$  et  $d_2$  ( $d_1 > d_2$ ) ; dans l'ion  $NO_2^-$ , on observe une seule longueur de liaison NO :  $d_3$ .

- 19 Justifier avec précision le fait que les deux liaisons NO ont même longueur dans  $NO_2^-$ .
- 20 Attribuer à  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  la valeur qui lui correspond parmi les suivantes : 118 pm, 124 pm et 143 pm. Justifier.
- 21 Le protoxyde d'azote  $N_2O$ , couramment connu sous le nom de gaz hilarant en raison de l'ivresse qu'il crée, est utilisé en anesthésie. Proposer deux formules mésomères de poids à peu près comparables pour la molécule  $N_2O$ . Indication : l'enchaînement des atomes est NNO et la règle de l'octet est vérifiée pour les deux formules.

### La paranitroaniline.



**l'aniline**

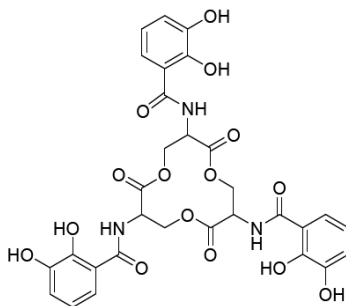


**le nitrobenzène**

- 22 Attention : il peut manquer les doublets non liants sur ces représentations. Proposer 4 formules mésomères, dont 3 à séparation de charge pour la molécule d'aniline. Le groupe amino  $-NH_2$  est dit « mésomère donneur ». Justifier.
- 23 On donne dans l'annexe deux formules mésomères possibles pour la paranitroaniline. Ces formules ne font apparaître que les doublets liants. Sur l'annexe fournie, compléter ces formules en faisant apparaître les doublets non-liants, les charges formelles et les flèches de déplacements de doublets permettant de passer de la formule **B** à la formule **B'**. Justifier alors le nom de composé « push-pull » pour cette molécule.

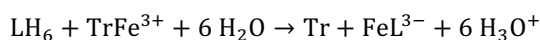
## Problème 2 : Capture du fer par les bactéries (d'après ENS BCPST)

L'entérobactine est un sidérophore hexadenté produit par certaines bactéries comme *Escherichia coli* ou *Salmonella typhimurium*.

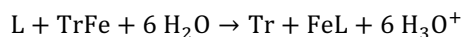


entérobactine

Ces bactéries peuvent survivre dans l'organisme humain ( $\text{pH}_{\text{fixé}} = 7,4$ ) en utilisant le fer de ce dernier. L'entérobactine capte le fer complexé par la transferrine selon la réaction d'équation :



Cette partie concerne l'étude cette réaction d'échange de ligand. Dans les conditions physiologiques cette réaction est considérée comme **totale**. Pour la suite nous allons volontairement alléger les notations en omettant notamment les charges. Le ligand entérobactine est notée L, le ligand transferrine Tr. L'équation de la réaction est écrite :



On suppose que la réaction est d'ordre partiel p par rapport à l'entérobactine L et d'ordre partiel q par rapport au complexe fer-transferrine TrFe

1- Donner l'expression de la vitesse de la réaction.

On réalise l'expérience suivante : On considère une solution (tamponnée à  $\text{pH} = 7,4$ ) de complexe TrFe (concentration initiale  $C_0 = [\text{TrFe}]_0$ ). On ajoute sans dilution à  $t = 0$  un très large excès d'entérobactine L et on mesure à intervalles de temps réguliers l'absorbance du mélange à 520 nm. Au bout d'un certain temps l'absorbance ne varie plus et elle est notée  $A_\infty$ .

On obtient pour  $[\text{L}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (en très large excès) les résultats ci-dessous.

$t$ (min)	0	100	200	400	700	1400	$\infty$
$A_t$	0,290	0,395	0,485	0,605	0,715	0,805	0,830
$\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$	1,00	0,806	0,639	0,417	0,213	0,046	0,000

À cette longueur d'onde le solvant et les ligands libres n'absorbent pas, **seuls les complexes TrFe et FeL absorbent avec des coefficients d'extinction molaires respectifs notés  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$** .

2- Donner l'expression de la vitesse de la réaction dans les conditions expérimentales choisies et déterminer l'expression théorique de  $C = [\text{TrFe}]$  au cours du temps (loi cinétique) si  $\beta = 1$ .

3- Montrer que :

$$\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = \frac{C}{C_0} = \frac{[\text{TrFe}]}{[\text{TrFe}]_0}$$

4- À l'aide des données expérimentales, montrer que la réaction est bien d'ordre partiel 1 par rapport à TrFe et donner la valeur de la constante de vitesse apparente.

5- Proposer une expérience complémentaire qui permettra d'accéder à la valeur de l'ordre partiel  $\alpha$ . Expliquer succinctement (expérimentalement, on trouve que  $\alpha = 1$ ).

Annexe à compléter et à rendre

