

Banque « Agro-véto »  
A-0710

## CHIMIE

Durée 3 heures 30 minutes

*L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

Cette épreuve est constituée de deux problèmes indépendants comprenant, chacun, des parties indépendantes.

### Premier problème : RÉDUCTIONS DU FER (III)

*Données*

Numéros atomiques : manganèse : 25 ; oxygène : 8  
Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : cuivre : 63,5 glucose : 180

Potentiels standard à 25 °C :

Couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{CuO}_{(s)}/\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ/\text{V}$	0,77	1,51	0,64	0,16	1,23

À 298 K, on prendra  $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$

Table de BERTRAND pour le dosage du glucose (extraits)

$m_{\text{Cu}}$  : masse de cuivre, en milligrammes, ayant servi à l'oxydation du glucose (étape a) du mode opératoire en page 2)

$m_{\text{sucré}}$  : masse de glucose, en milligrammes, contenue dans le volume de solution titrée

$m_{\text{Cu}}$	62,8	64,6	66,5	131,4	133,1	134,7	165,2	166,7	168,3
$m_{\text{sucré}}$	32	33	34	71	72	73	92	93	94

Pour les valeurs intermédiaires procéder par interpolation linéaire.

#### A. Dosage du glucose par la méthode de BERTRAND

*Structures*

**A.1.** Écrire la configuration électronique du manganèse dans l'état fondamental.

**A.2.** Donner une représentation de LEWIS de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ . Proposer une géométrie de cet ion. Discuter brièvement des valeurs relatives des longueurs de liaisons  $\text{MnO}$  d'une part et des angles entre liaisons d'autre part.

Le D-glucose peut aussi s'appeler le (2R, 3S, 4R, 5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

**A.3.** Représenter le D-glucose en projection de FISCHER.

**A.4.** En utilisant les formules de HAWORTH, représenter les structures cycliques du D-glucose.

**A.5.** Qu'appelle-t-on mutarotation ? En citer une conséquence pratique.

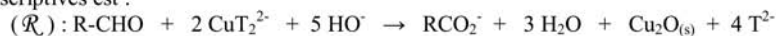
*Mode opératoire*

- a) Dans une fiole d'ERLENMEYER de 250 mL, on verse :
- 20,0 mL de la solution de glucose à doser ( $S_0$ ),
  - 20 mL d'une solution de cuivre (II), nommée, ici, solution A de FEHLING,
  - 20 mL d'une solution basique de tartrate de sodium et de potassium, nommée, ici, solution B de FEHLING.
- Porter à ébullition douce pendant trois minutes exactement. L'ébullition doit être modérée pour éviter les projections.
- Laisser reposer la fiole inclinée pour décanter le précipité. Le liquide surnageant doit être franchement bleu, sinon recommencer avec une prise d'essai plus faible ou diluer ( $S_0$ ).
- b) Décanter la presque totalité du liquide surnageant sur un entonnoir à verre fritté placé sur une fiole à vide, il convient d'éviter d'entraîner une trop grande partie du précipité. Veiller à ne jamais laisser le précipité en contact avec l'air en le maintenant toujours recouvert d'une couche de liquide.
- c) Quand la plus grande partie du liquide surnageant a été éliminée, verser 20 mL d'eau bouillante dans la fiole d'ERLENMEYER, agiter puis laisser reposer. Séparer comme précédemment la solution, puis procéder à un second lavage dans les mêmes conditions. Vider la fiole à vide, la rincer soigneusement.
- d) Verser 15 mL d'une solution de fer (III) ( $S_1$ ) sur le précipité et agiter la fiole d'ERLENMEYER jusqu'à complète dissolution du précipité. La solution prend une couleur bleu-vert.
- e) Faire passer quantitativement la solution sur l'entonnoir à verre fritté. Les particules de précipité qui se trouveraient sur le verre fritté doivent aussi être dissoutes, triturer légèrement avec un agitateur si nécessaire. Faire passer lentement le liquide dans la fiole à vide.
- f) Rincer la fiole d'ERLENMEYER avec 5 mL de ( $S_1$ ) et verser dans l'entonnoir avec les mêmes précautions.
- g) Ôter l'entonnoir. Refroidir la fiole à vide.
- h) Effectuer le dosage des cations fer (II) apparus lors de l'étape d), directement dans la fiole à vide avec une solution de permanganate de potassium, de concentration  $0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ . Lors d'une expérience menée en respectant ce protocole, on observe une coloration rose persistante pour un volume versé  $V_l = 10,4 \text{ mL}$ .

La solution B de FEHLING contient l'anion tartrate noté  $T^{2-}$ , le mélange avec la solution A conduit au complexe  $\text{CuT}_2^{2-}$  de couleur bleu.

L'anion permanganate donne une couleur rose aux solutions faiblement concentrées.

Lors de l'étape a), il se produit une transformation complexe dont une des équations descriptives est :



Où R-CHO symbolise le D-glucose.

**A.6.** Rappeler les conditions usuelles auxquelles une réaction doit satisfaire pour être utilisée lors d'un titrage.

**A.7.** Avec quel instrument de verrerie prélève-t-on les 20,0 mL de solution ( $S_0$ ) ?

Même question pour les solutions A et B de FEHLING.

**A.8.** À quel type de réaction appartient ( $\mathcal{R}$ ) ?

- A.9.** À la fin de l'étape a) pourquoi doit-on veiller à ce que le liquide surnageant soit franchement bleu ?
- A.10.** Dans l'étape b) pourquoi faut-il ne jamais laisser le précipité en contact avec l'air ?
- A.11.** Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'étape d) sachant que la solution ( $S_1$ ) est acide.
- A.12.** Écrire l'équation de la réaction de dosage de l'étape h). Calculer sa constante d'équilibre à 298 K. Conclure.
- A.13.** Déterminer la concentration massique en glucose de la solution ( $S_0$ ) en admettant que la transformation qui se produit lors de l'étape a) se réduit à la réaction d'équation ( $\mathcal{R}$ ).

Lors de l'oxydation du glucose par la liqueur de FEHLING (étape a), il ne se produit pas uniquement la réaction d'équation ( $\mathcal{R}$ ). Dans ces conditions, tous les dosages des glucides réducteurs au moyen de la liqueur de FEHLING sont empiriques et nécessitent un étalonnage. En suivant rigoureusement le protocole opératoire décrit plus haut, on peut se servir d'une table établie par BERTRAND dont un extrait est fourni dans les données en début d'énoncé.

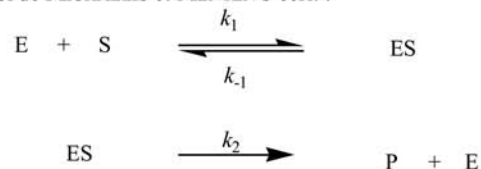
- A.14.** Indiquer une deuxième réaction possible lors de l'étape a), autre que celle décrite par l'équation ( $\mathcal{R}$ ).
- A.15.** a) Déterminer la masse de cuivre ayant servi à l'oxydation en considérant les seules réactions des étapes d) et h).  
b) À l'aide de la table de BERTRAND, déterminer la concentration massique en glucose de la solution ( $S_0$ ). Comparer avec le résultat obtenu en **A.13**.

### B. Cinétique de l'oxydation d'un alcool

Après une brève approche d'une catalyse enzymatique, on étudie la cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par l'anion hexacyanoferrate (III) en milieu basique en présence d'un catalyseur, le ruthénium (VI).

#### Catalyse enzymatique

On note E l'enzyme, S le substrat, P le produit et ES le complexe intermédiaire. Le mécanisme formel de MICHAELIS et MENTEN s'écrit :



La concentration initiale de l'enzyme, très faible devant celle du substrat, est notée  $e_0$ .

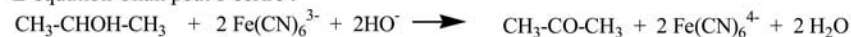
- B.16.** Rappeler en quoi consiste l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Quelles sont ses conditions d'application ?
- B.17.** En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au complexe ES, exprimer sa concentration en fonction des constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ , de la concentration  $[S]$  du substrat et de  $e_0$ .
- B.18.** Exprimer la vitesse de formation de P en fonction de la concentration de S, de  $e_0$  et des constantes de vitesse.

**B.19.** Cette réaction admet-elle un ordre ?

**B.20.** Montrer que dans deux cas particuliers la réaction admet un ordre (respectivement zéro et un). Analyser brièvement la signification chimique de ces deux cas particuliers.

*Oxydation du propan-2-ol*

L'équation-bilan peut s'écrire :



Le catalyseur est  $\text{RuO}_4^{2-}$ . Par la suite, on ne désignera les composés du ruthénium que par le nombre d'oxydation de ce métal, ainsi Ru (VI) représente  $\text{RuO}_4^{2-}$ .

On opère à 30 °C. L'évolution de la concentration en anion hexacyanoferrate (III) est suivie par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm, longueur d'onde où seul cet anion absorbe de façon notable.

Les concentrations initiales sont :

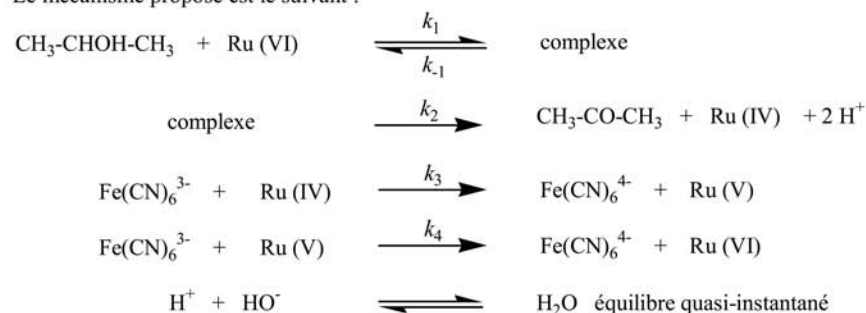
ruthénium (VI) :  $e = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

propan-2-ol :  $a = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

anion hexacyanoferrate (III) :  $c_0 = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

anion hydroxyde :  $\omega = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Le mécanisme proposé est le suivant :



Le terme complexe désigne un intermédiaire réactionnel dont on ne s'intéresse pas à la structure dans le cadre de ce problème.

L'expérience montre que  $k_4 \gg k_3$

À un instant  $t$ , on note  $c$  la concentration en anion hexacyanoferrate (III).

La loi de BEER-LAMBERT s'écrit  $A = \varepsilon.l.c$  où  $A$  est l'absorbance de la solution contenant l'anion hexacyanoferrate (III).

Dans les conditions de l'expérience,  $l = 1 \text{ cm}$  et  $\varepsilon = 1000 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

**B.21.** Rappeler les conditions de validité de la loi de BEER-LAMBERT.

**B.22.** Proposer une méthode expérimentale de détermination du coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$ .

Expérimentalement, on constate que l'absorbance  $A$  vérifie la relation suivante :

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{k_\alpha + k_\beta A}$$

Des résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

$t/\text{min}$	0	2	3	4	6	8	10	12
$A$	0,75	0,57	0,48	0,41	0,28	0,17	0,10	0,05
$-dA/dt$	0,096	0,086	0,080	0,074	0,059	0,043	0,028	0,016

**B.23.** Déterminer les valeurs des constantes  $k_\alpha$  et  $k_\beta$ .

**B.24.** Dans quelle situation cinétique se place-t-on au regard des concentrations initiales ?

**B.25.** Montrer que, compte tenu des conditions expérimentales et en appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au complexe, à Ru (IV) et à Ru (V), on peut écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_5 c}{k_6 + k_7 c}$$

Exprimer  $k_5$ ,  $k_6$  et  $k_7$  en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme et de certaines concentrations initiales.

**B.26.** Cette loi de vitesse est très proche de celle rencontrée en catalyse enzymatique. Montrer que l'on retrouve deux cas particuliers où la réaction admet un ordre, donner la signification chimique de chacun de ces deux cas particuliers.

**B.27.** Exprimer  $k_\alpha$  en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme, de certaines concentrations initiales et, éventuellement de  $\varepsilon$  et de  $l$ .

**B.28.** Même question pour  $k_\beta$ .

**B.29.** Déterminer la valeur de la constante de vitesse  $k_3$ .

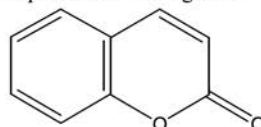
### Second problème : LA COUMARINE

*Des tables de données infra-rouge et de RMN du proton se trouvent en fin d'énoncé.*

La coumarine a été isolée par VOGEL en 1820 et a été synthétisée en 1868 par PERKIN. Actuellement le procédé de synthèse part de l'aldéhyde salicylique.

La coumarine se trouve dans de nombreux parfums et l'on retrouve son squelette dans certains médicaments tels que la warfarine qui est un anticoagulant.

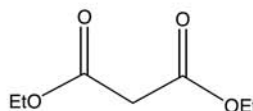
La formule de la coumarine est :



#### A. Synthèse de la coumarine

*Préliminaire : une synthèse malonique*

La formule du malonate de diéthyle est :



**A.30.** Traité par l'anion éthanolate dans l'éthanol à reflux, le malonate de diéthyle conduit à un anion **A** stabilisé par mésomérie. Écrire des formules mésomères de cet anion.

Pourquoi n'utilise-t-on pas l'anion hydroxyde pour obtenir l'anion **A** ?

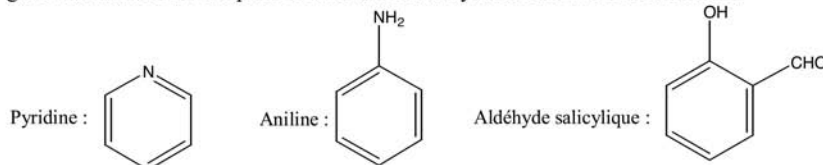
**A.31.** **A** réagit avec le bromobutane pour donner  $\text{Br}^-$  et une molécule **B**. Identifier **B**. Quel est le mécanisme de la réaction mise en jeu lors de la synthèse de **B** ?

**A.32.** On réalise une saponification de **B**, on obtient un dianion **C** qui conduit à une molécule **D** en milieu acide. Écrire les formules de **C** et de **D**. Proposer un mécanisme pour la réaction de saponification en précisant le réactif minéral utilisé.

**A.33.** Lors du chauffage de **D**, on observe un dégagement gazeux et la formation d'un composé **E**. Identifier le gaz formé et donner la formule de **E**.

*Une synthèse de la coumarine*

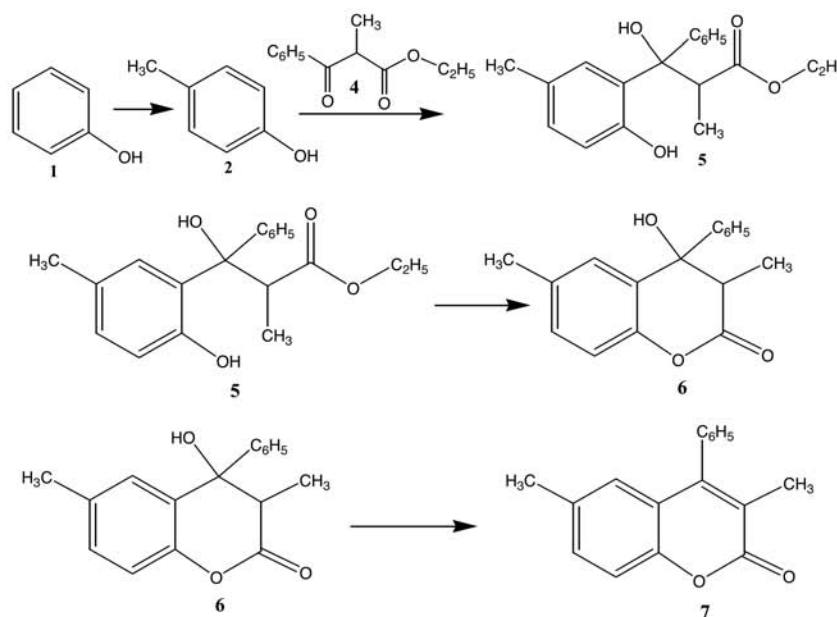
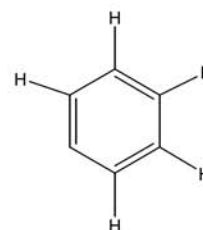
Dans une fiole d'ERLENMEYER, introduire 5 mL de pyridine, 0,25 mL d'aniline et 7,3 g d'acide propanedioïque. Agiter en maintenant la température vers 32 °C. Lorsque l'acide malonique est presque totalement dissous, ajouter 6,5 g d'aldéhyde salicylique et continuer à agiter durant 90 min. Ajouter au mélange 60 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>, agiter, filtrer sur BÜCHNER, laver le précipité avec 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, puis avec 20 mL d'eau froide et enfin avec 30 mL d'éthanol glacé. On obtient un composé **G** dont la décarboxylation conduit à la coumarine.



- A.34.** La pyridine et l'aniline sont des bases aromatiques. Justifier brièvement cette appellation. Leurs acides conjugués sont-ils aussi aromatiques ?
- A.35.** En milieu basique, l'acide propanedioïque peut conduire essentiellement à deux dianions **F** et **F'**. L'un, **F'**, fait intervenir le départ des deux atomes d'hydrogène des groupes acides carboxyliques ; l'autre, **F**, provient du départ d'un atome d'hydrogène d'un groupe acide carboxylique et d'un atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone central. Écrire deux formules mésomères du dianion **F**.
- A.36.** Le dianion **F** réagit avec l'aldéhyde salicylique selon une réaction d'addition nucléophile. Écrire l'équation-bilan de cette étape.
- A.37.** Lors du passage en milieu acide, à des réactions acido-basiques se superpose une réaction de déshydratation. Écrire la formule de l'intermédiaire réactionnel ainsi obtenu.
- A.38.** Écrire la formule de **G**, ester intramoléculaire qui contient aussi le groupe acide carboxylique, issu de l'intermédiaire réactionnel précédent.
- A.39.** Que cherche-t-on à éliminer par le lavage à l'éthanol ?

### B. Synthèse d'une coumarine substituée

Dans la suite de réactions suivantes,  $C_6H_5$  représente le noyau aromatique :



**B.40.** Indiquer les composés nécessaires à la transformation de **1** en **2**. Proposer un mécanisme pour cette réaction. Le composé **2** serait-il le seul composé obtenu ? Justifier clairement la réponse.

**B.41. Synthèse de 4**

- En présence d'éthanolate de sodium, l'éthanoate d'éthyle conduit à un anion noté **H<sup>-</sup>**. Identifier cet anion en procédant par analogie avec la première étape de la synthèse malonique.
- Rappeler le mécanisme de la réaction entre l'éthanol  $C_2H_5OH$  et le chlorure de benzoyle  $C_6H_5COCl$ . Justifier brièvement le choix pour cette réaction, du chlorure d'acyle plutôt que de l'acide lui-même.
- L'anion **H<sup>-</sup>** peut se condenser avec l'ester obtenu en **B.41.b** pour conduire au  $\beta$ -cétoester **3** :  $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ . Sachant que la première étape est analogue à celle d'une cétoélisation et que la seconde étape est une élimination, proposer un mécanisme pour cette réaction.
- Indiquer une méthode pour passer de **3** à **4**.

**B.42. Synthèse de 5**

- En milieu acide, un atome d'oxygène de **4** se protone plus facilement que les deux autres. Lequel ? Justifier brièvement par l'écriture de formules mésomères.
- Par quel type de mécanisme **2** peut conduire à **5** par réaction avec le cation issu de la protonation de **4** ?

**B.43. Synthèse de 6**

Par une réaction non étudiée ici, il est possible de transformer le groupe ester de **5** en groupe chlorure d'acyle.

- Par réaction intramoléculaire, ce chlorure d'acyle peut conduire à deux esters cycliques dont l'un est **6**. Écrire la formule de l'autre ester cyclique (lactone).
- Justifier brièvement la plus grande stabilité de **6**.

**C. Synthèse de la 4-hydroxycoumarine**

**C.44.** En milieu légèrement acide, on réalise une hydratation de la coumarine. On obtient un composé **H**. Identifier **H**. Proposer un mécanisme pour cette hydratation, justifier la régiosélectivité de l'addition de l'eau.

**C.45.** Dans des conditions douces, l'oxydation de **H** conduit à la 4-hydroxycoumarine de formule brute  $C_9H_6O_3$ , dont on donne, page suivante, les spectres infra-rouge et RMN du proton.

- Donner la formule de la 4-hydroxycoumarine.
- Identifier, au minimum, deux groupes à l'aide du spectre infra-rouge.
- En RMN, à quels protons correspondent les signaux situés à 12,6 et à 5,64 ppm ?