

## CHIMIE

Durée : 2 heures

Rappel : l'usage de la calculatrice est autorisé.

**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 porte sur un thème commun : **autour de l'ion cyanure**. Elle est constituée de 4 parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes.

**Une copie-annexe est à rendre obligatoirement (le candidat veillera tout particulièrement à remplir les cartouches d'identification de l'ensemble de ses feuillets dont celui de la copie-annexe).** Les données nécessaires à la résolution des différentes parties sont placées en fin de sujet en page 7.

Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

L'acide cyanhydrique, encore appelé acide prussique, possède une forte odeur d'amande. Il est soluble dans l'eau et extrêmement toxique puisque 50 mg suffisent à entraîner la mort d'un être humain. Sa base conjuguée, moins toxique, peut donner de nombreux complexes colorés et particulièrement stables.

### 1. Propriétés basiques des ions cyanure

On dispose d'une solution  $S_1$  de cyanure de potassium de concentration inconnue. Pour la déterminer, on prélève un volume de 20 mL de la solution  $S_1$  que l'on dilue jusqu'à un volume de 150 mL pour obtenir une solution  $S_2$ . Cette solution  $S_2$  est titrée par une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration  $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$  en effectuant un suivi pH-métrique.

- 1.1. Donner la définition d'un acide et d'une base selon Brønsted. Préciser la condition nécessaire pour qu'un acide puisse être considéré comme fort dans l'eau.
- 1.2. À l'aide de la figure 1 (**copie-annexe à rendre**), déterminer la concentration molaire en ions cyanure de la solution  $S_1$ .
- 1.3. Déterminer le  $pK_a$  du couple  $HCN_{(aq)}/CN^-_{(aq)}$  à l'aide d'une méthode graphique s'appuyant sur la figure 1.

### 2. Les ions cyanure et l'or

Les ions cyanure sont utilisés pour extraire l'or métallique des minerais. En solution aqueuse, on rencontre l'élément or  $Au$  aux degrés d'oxydation I et III.

- 2.1. En considérant les valeurs des potentiels standard d'oxydoréduction, écrire l'équation de la réaction se produisant entre ces différentes espèces. Etablir l'expression de la constante d'équilibre associée et en préciser sa valeur. Conclure sur la stabilité de l'ion or(I).

Les ions or forment des complexes en présence d'ions cyanure. Le diagramme E-pCN de l'or (**copie-annexe à rendre** figure 2) s'exploite de la même façon que les diagrammes E-pH : si en ordonnée figure le potentiel, en abscisse figure la valeur de  $pCN = -\log [CN^-]$ . Il est adapté à l'étude des phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré (présence d'ions cyanure). La concentration de tracé est prise égale à  $c_{tra} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La température est fixée à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . À chaque espèce chimique est attribué son domaine de stabilité (existence ou prédominance).

2.2. Dédire du diagramme E-pCN, l'effet de la concentration en ions cyanure sur la stabilité de l'ion  $Au^+$  en solution aqueuse.

On opère pour une valeur fixée de  $[CN^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et à un  $pH = 10,5$ . On injecte du dioxygène gazeux sous la pression partielle de 0,2 bar.

2.3. Montrer que dans ces conditions d'extraction, le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple  $O_{2(g)}/H_2O(l)$  est de 0,59 V. Placer le point correspondant sur le diagramme E-pCN (**copie-annexe à rendre**). Conclure sur l'effet de l'injection de dioxygène gazeux dans ces conditions. En déduire l'équation de la réaction qui se produit.

2.4. Proposer un type de réaction qui permette d'envisager ultérieurement la récupération du métal  $Au_{(s)}$ . Donner un réactif pour effectuer cette réaction et écrire l'équation de réaction correspondante.

### 3. Formation de cyanhydrine par addition d'ions cyanure sur un composé carbonylé

L'addition d'acide cyanhydrique sur un composé carbonylé conduit à un alpha-hydroxynitrile encore appelé cyanhydrine.

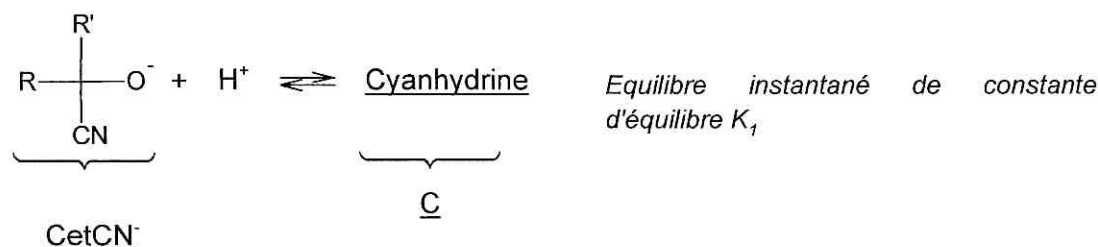
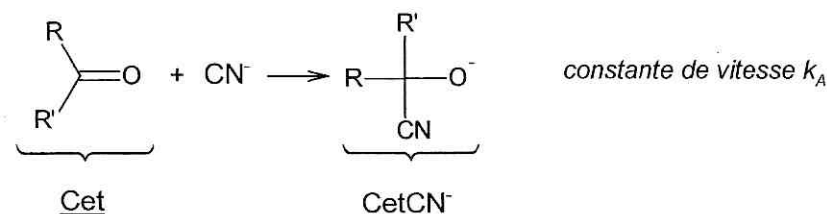
#### 3.1. Aspect microscopique

Pour étudier qualitativement le mécanisme de formation d'une cyanhydrine, on suit la cinétique de cette réaction grâce à l'évolution de la couleur du mélange réactionnel. La cétone utilisée est jaune intense (la couleur persiste même à faible concentration). La cyanhydrine formée est incolore. Il suffit donc de noter le temps nécessaire à la décoloration du mélange pour évaluer la cinétique de la réaction. En fonction d'ajout ou non au mélange réactionnel initial (acide cyanhydrique et cétone), on obtient les résultats suivants :

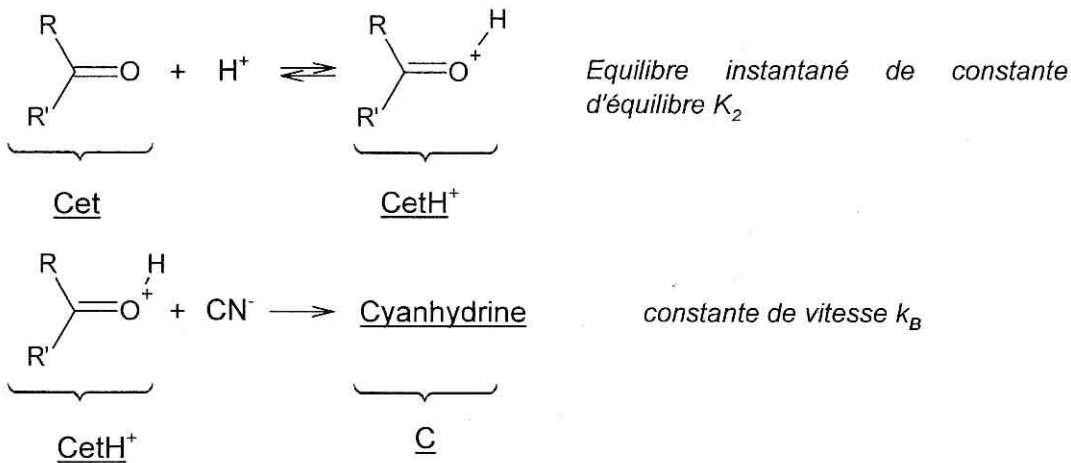
Ajout au mélange réactionnel initial	Temps de décoloration
Aucun	8 à 10 heures
Acide chlorhydrique	Pas de décoloration, même après 14 jours
Une goutte de solution d'hydroxyde de potassium à 15 %	15 secondes

À partir de ces résultats, on considère qu'a priori deux mécanismes A et B sont envisageables.

Mécanisme A : addition nucléophile des ions cyanure sur la cétone, notée Cet, suivie d'une protonation du produit formé



**Mécanisme B** : protonation de la cétone suivie d'une addition nucléophile des ions cyanure sur la cétone protonée



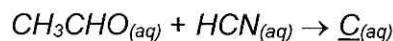
En solution aqueuse, l'acide cyanhydrique est en équilibre acido-basique avec sa base conjuguée suivant l'équation de réaction :



- 3.1.1. Déterminer l'expression de la vitesse de chacun des deux mécanismes A et B en fonction des constantes de vitesse  $k_A$  et  $k_B$ , des constantes d'équilibre  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_a$ , et des concentrations molaires en cétone  $[\text{Cet}]$ , en ion hydrogène  $[\text{H}^+]$  et en acide cyanhydrique  $[\text{HCN}]$ .
- 3.1.2. Montrer que l'analyse qualitative des résultats obtenus expérimentalement permet de choisir l'un des deux mécanismes.

### 3.2. Aspect macroscopique

On cherche à vérifier le mécanisme de formation des cyanhydrines à partir de résultats expérimentaux quantitatifs. La réaction étudiée est celle de l'addition de l'acide cyanhydrique sur l'éthanal. On note  $\text{C}$  la cyanhydrine formée.



On se place à la température  $T = 298 \text{ K}$  dans un milieu tamponné à  $\text{pH} = 4,2$  pour une concentration initiale en acide cyanhydrique notée  $[\text{HCN}]_0$  et une concentration initiale en éthanal notée  $[\text{Et}]_0$ .

On étudie la cinétique de cette réaction en effectuant deux expériences dont les conditions initiales sont différentes.

- expérience 1 :  $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Et}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- expérience 2 :  $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Et}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  (on considère que la concentration en acide cyanhydrique est constante au cours du temps  $[\text{HCN}] \approx [\text{HCN}]_0$ )

Les documents **1** et **2** donnent les tracés de deux courbes expérimentales obtenues pour chacune des expériences :

- $\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$  en fonction du temps  $t$
- $\frac{1}{[\text{Et}]}$  en fonction du temps  $t$

On admet que la vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme :  $v = k [\text{HCN}]^a [\text{CH}_3\text{CHO}]^b$



- 3.2.1. Montrer que l'étude de l'expérience 1 permet de déterminer l'ordre global de la réaction. En donner la valeur. *Les démonstrations détaillées des expressions littérales utilisées sont attendues.*
- 3.2.2. Montrer que l'étude de l'expérience 2 permet de déterminer les ordres partiels  $\alpha$  et  $\beta$  de la réaction. En donner les valeurs. *Les démonstrations détaillées des expressions littérales utilisées sont attendues.*
- 3.2.3. Déterminer graphiquement la valeur de  $k$  pour un milieu tamponné à  $pH = 4,2$ . *Les détails de la méthode utilisée sont attendus.*

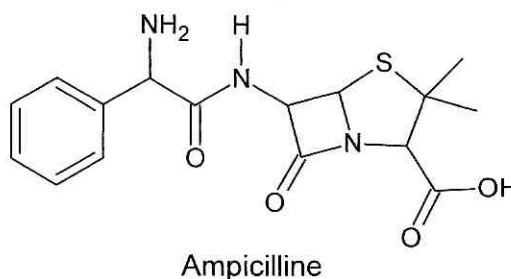
Pour valider définitivement la nature du mécanisme de formation de la cyanhydrine, on détermine la constante de vitesse apparente  $k$  à différentes valeurs de  $pH$ . Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$pH$	4,6	4,8	5,0
$k$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,349 \times 10^{-2}$	$2,138 \times 10^{-2}$	$3,388 \times 10^{-2}$

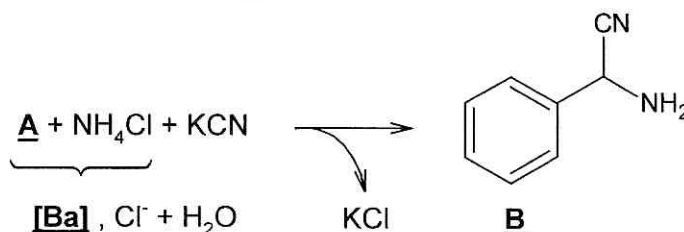
- 3.2.4. Ces résultats sont-ils en accord avec le mécanisme réactionnel retenu ? Donner l'expression littérale de la constante de vitesse  $k$ .

#### 4. Des ions cyanure à la synthèse d'un antibiotique

La (D)-2-phénylglycine intervient dans la synthèse de l'ampicilline un antibiotique à large spectre qui est utilisé pour traiter les infections bactériennes depuis 1961.

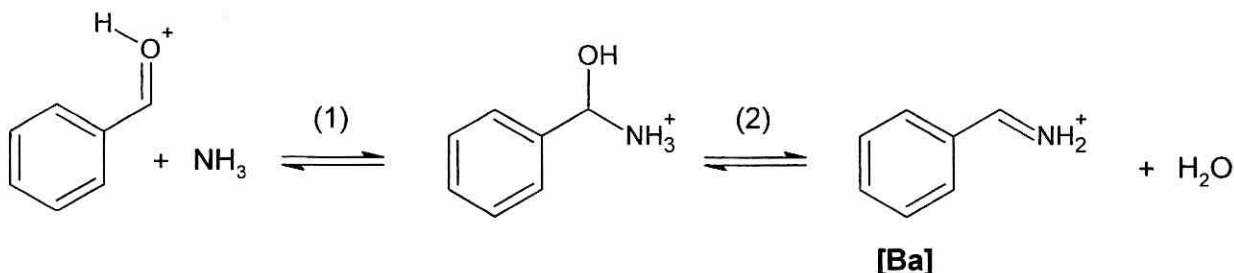


Dans un premier temps, on synthétise la 2-phénylglycine par la méthode de Strecker. Elle fait intervenir une réaction multicomposant entre du cyanure de potassium  $KCN$ , du chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  et le composé **A**. Un intermédiaire ionique **[Ba]** et de l'eau se forment pour conduire, après traitement, à la molécule **B**.



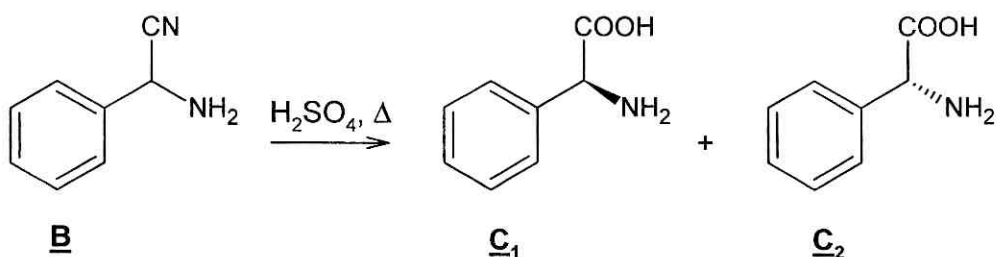
- 4.1. Écrire les formules topologiques des réactifs nécessaires à la synthèse magnésienne de l'alcool benzylique  $C_6H_5CH_2OH$ .
- 4.2. Le composé **A**, dont le spectre infrarouge (IR) est fourni dans le **document 3**, est obtenu par oxydation ménagée de l'alcool benzylique  $C_6H_5CH_2OH$  avec le réactif de Collins (complexe de trioxyde de chrome  $CrO_3$  et de pyridine dans le dichlorométhane). En vous appuyant sur l'analyse du spectre IR, donner la formule topologique du composé **A**.

La formation de l'intermédiaire ionique **[Ba]** met en jeu les équilibres ci-dessous :



- 4.3. Préciser le mécanisme de l'étape (1). Proposer un mécanisme multiétapes pour la transformation (2).
- 4.4. Nommer le mécanisme mis en jeu lors de la formation de **B** à partir de **[Ba]** et le détailler.
- 4.5. Indiquer si la transformation de **A** en **B** est stéréosélective. Justifier.

Par hydrolyse à chaud en milieu acide, on transforme **B** en **C<sub>1</sub>** et **C<sub>2</sub>** (2-phénylglycine) :



- 4.6. Identifier la relation de stéréochimie qui lie **C<sub>1</sub>** et **C<sub>2</sub>**. Justifier.
- 4.7. Les acides aminés naturels trouvés dans les molécules du vivant sont de la série L. Préciser lequel de ces deux acides aminés, **C<sub>1</sub>** ou **C<sub>2</sub>**, se rencontre dans les molécules du vivant.
- 4.8. Quelle est la valeur du pouvoir rotatoire du mélange réactionnel contenant un mélange équimolaire de **C<sub>1</sub>** et **C<sub>2</sub>**, à l'issue de la synthèse ?

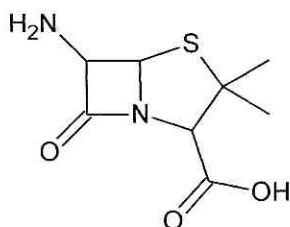
Pour isoler la (D)-2-phénylglycine, on transforme le mélange équimolaire de **C<sub>1</sub>** et **C<sub>2</sub>** en (D)-2-phénylglycinate de méthyle et (L)-2-phénylglycinate de méthyle.

La solution de phénylglycinate de méthyle obtenue est laissée à réagir avec une solution d'acide (+)-tartrique dans l'éthanol pendant 16 h à 5 °C. Un précipité se forme. Il est essoré sous pression réduite, recristallisé puis mis en solution dans de l'hydroxyde de sodium concentré.

Après 15 minutes, le pH est ramené à 6,5 par addition d'acide chlorhydrique concentré. Dans ces conditions, on observe l'apparition d'un nouveau précipité de masse 1,08 g composé d'un mélange de (D)-2-phénylglycine et de (L)-2-phénylglycine. On dissout ce précipité dans 100 mL d'eau. La solution obtenue est versée dans une cuve polarimétrique d'une longueur de 20 cm. La mesure du pouvoir rotatoire de cette solution conduit à la valeur  $\alpha = -3,35^\circ$ .

- 4.9. Expliquer le principe et l'intérêt d'une recristallisation.
- 4.10. Déterminer le pourcentage massique de (D)-2-phénylglycine présent dans le précipité de masse 1,08 g. Conclure.

L'ampicilline est fabriquée industriellement à partir de l'acide 6-aminopénicillanique (issu du champignon penicillium chrysogenum) et de la 2-phénylglycine par hémisynthèse.



Acide 6-aminopénicillanique

- 4.11. Donner la structure et la géométrie du groupe caractéristique qui se forme lors de la condensation de deux acides alpha-aminés. On s'appuiera sur l'écriture d'une forme mésomère.

*Pour simplifier l'analyse, on admettra que la réactivité de l'acide 6-aminopénicillanique est strictement identique à celle d'un acide aminé.*

- 4.12. Peut-on obtenir, avec un bon rendement, l'ampicilline en réalisant un mélange équimolaire de 2-phénylglycine et d'acide 6-aminopénicillanique ? Justifier et indiquer trois sous-produits possibles. *Dans un souci de rapidité d'écriture, on pourra utiliser des symbolismes pour l'écriture des deux réactifs.*
- 4.13. En utilisant le **document 5**, écrire la formule topologique du composé obtenu par réaction du groupe amino de la 2-phénylglycine sur le chlorométhanoate de phénylméthyle en présence de soude.
- 4.14. A l'aide des **documents 4, 5 et 6**, proposer une stratégie de synthèse organique multiétapes permettant d'obtenir uniquement l'ampicilline. Préciser les formules des espèces chimiques formées au cours des différentes étapes. *Aucun mécanisme réactionnel n'est attendu.*

**Données pour l'ensemble des exercices à 298 K :**

Produit ionique de l'eau associé à la réaction d'autoprotolyse :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Constante de Nernst :  $\ln 10 \times \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$

Pression standard de référence :  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

**Potentiels standard d'oxydoréduction :**

$$E_1^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}_{(s)}) = 1,68 \text{ V}$$

$$E_2^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1,41 \text{ V}$$

$$E_3^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(s)}) = 1,50 \text{ V}$$

$$E_4^\circ(\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E_5^\circ(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Zn}_{(s)}) = - 1,26 \text{ V}$$

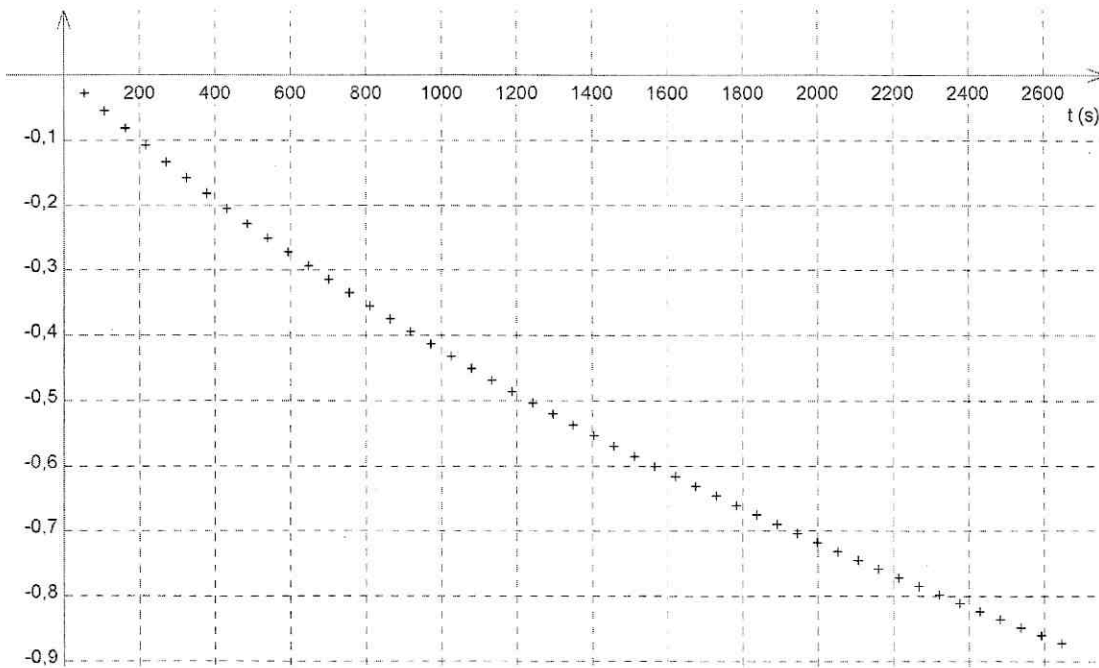
**Pouvoir rotatoire spécifique :**

(D)-2-phénylglycine :  $[\alpha]_D = - 156 \text{ }^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

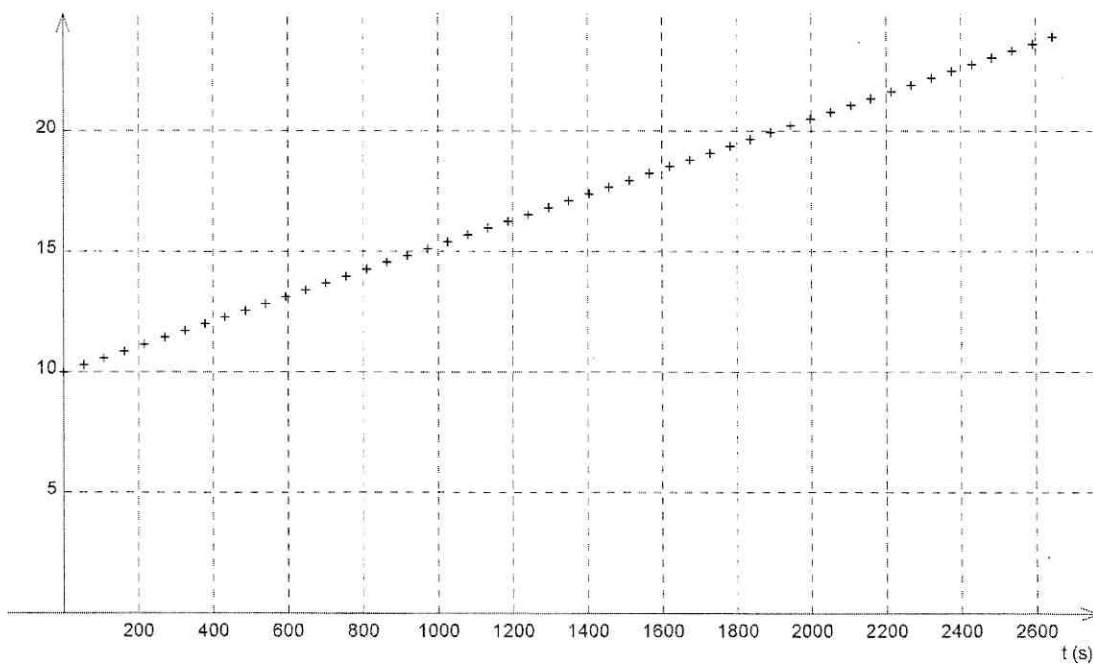
Document 1 : Document relatif à l'expérience 1 :  $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Et}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Courbe expérimentale de  $\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$  en fonction du temps t :

$$\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$$



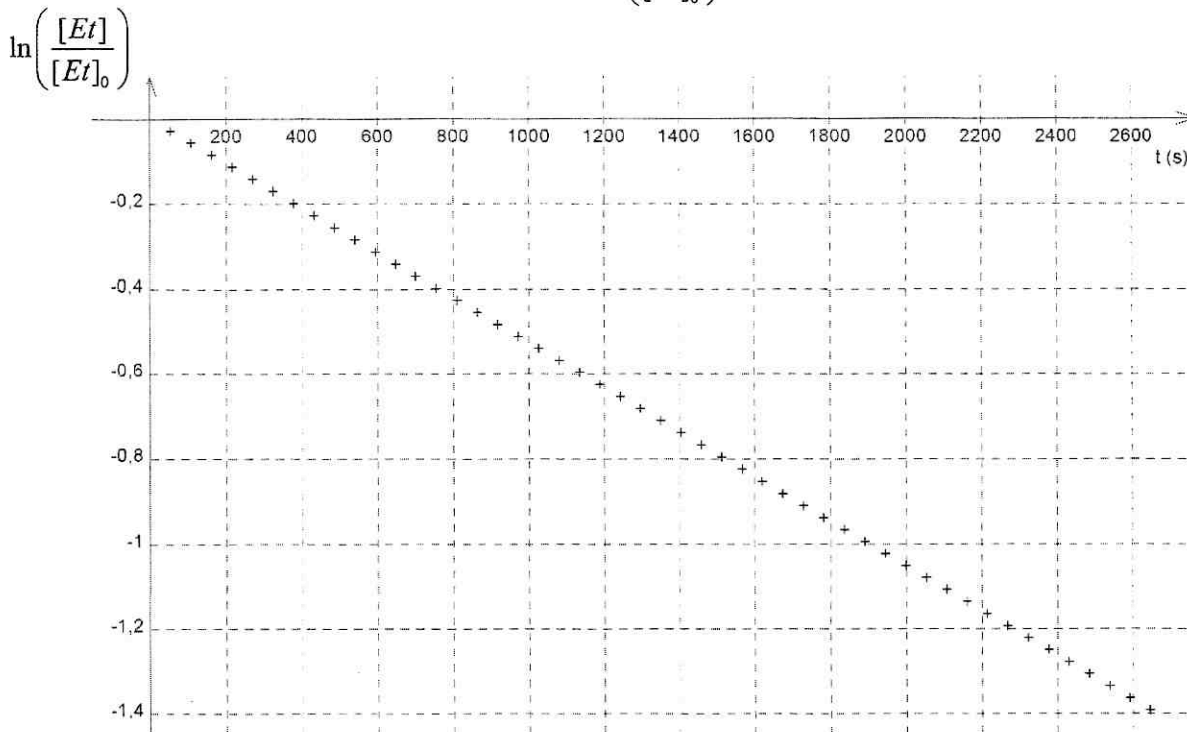
$\frac{1}{[\text{Et}]}$  en  $\text{L.mol}^{-1}$  Courbe expérimentale de  $\frac{1}{[\text{Et}]}$  en fonction du temps t :



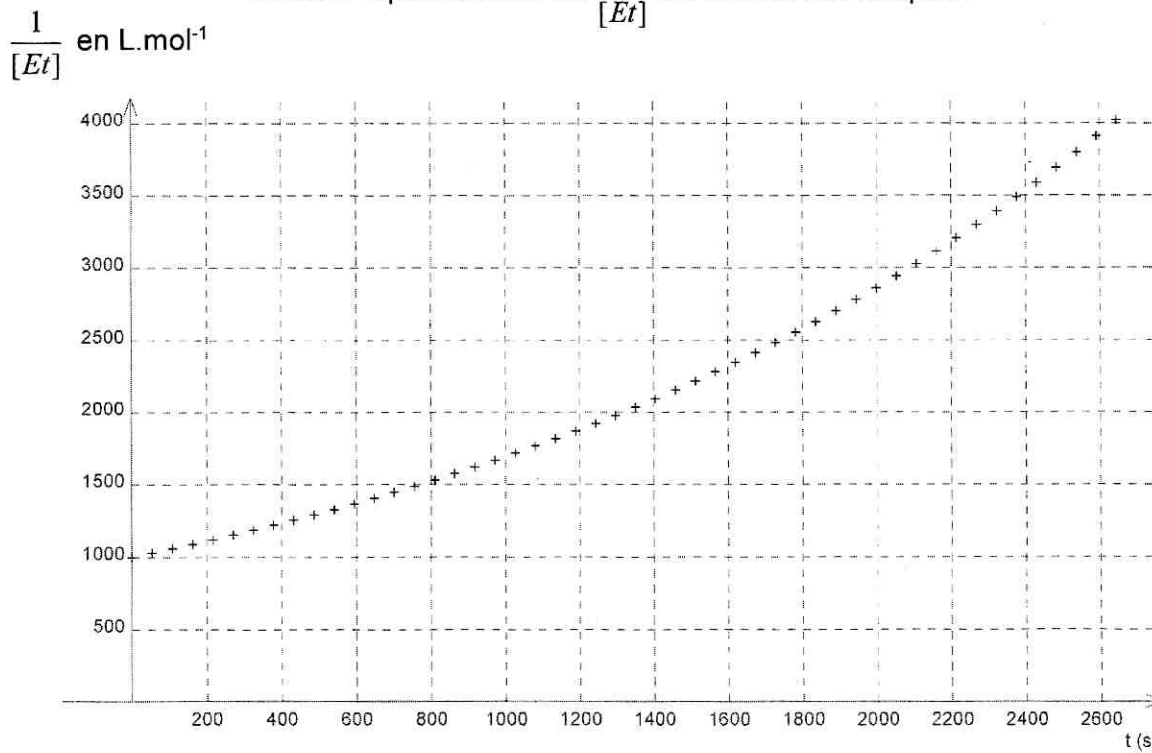


Document 2 : Document relatif à l'expérience 2 :  $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Et}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

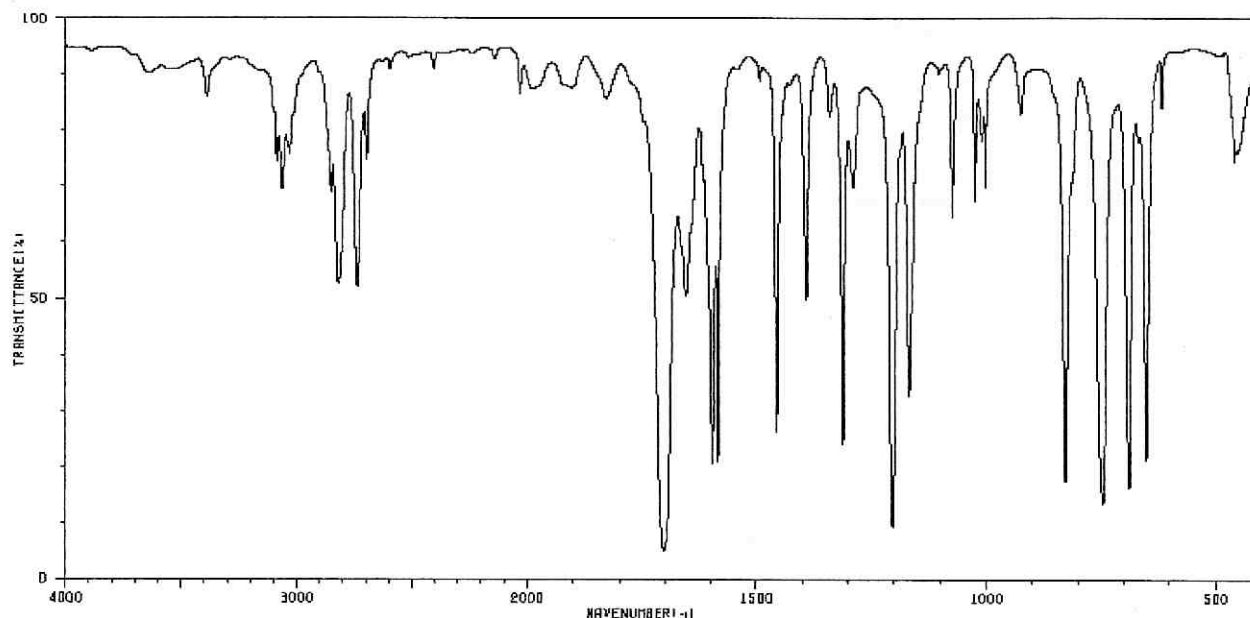
Courbe expérimentale de  $\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$  en fonction du temps t



Courbe expérimentale de  $\frac{1}{[\text{Et}]}$  en fonction du temps t :



Document 3 : spectre IR du produit **A**



**SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**

**Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation**

C<sub>tet</sub> : C tétraogonal

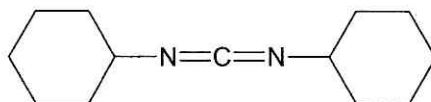
C<sub>tri</sub> : C trigonal >C=

C<sub>di</sub> : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C <sub>tri</sub> -H	Élongation	3030-3100	M
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Élongation	3000-3100	M
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	M
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	F
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	M
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes

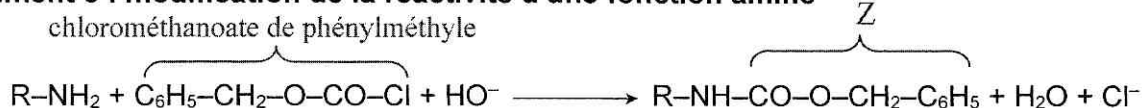
#### Document 4 : activation d'un groupe carboxyle (acide carboxylique)

Le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) est un activateur fréquemment employé qui permet d'augmenter le caractère électrophile de l'atome de carbone d'un groupe carboxyle déprotoné.

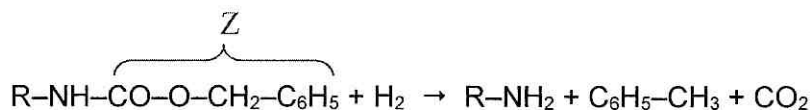


L'atome d'oxygène du groupe carboxyle déprotoné, donc chargé négativement, doit être activé en un meilleur *groupe sortant*. Celui-ci, nucléophile, attaque le carbone central du DCC qui se trouve donc temporairement attaché au groupe carboxyle. Cet intermédiaire est hautement électrophile. Il est utilisé essentiellement pour le couplage peptidique.

#### Document 5 : modification de la réactivité d'une fonction amine

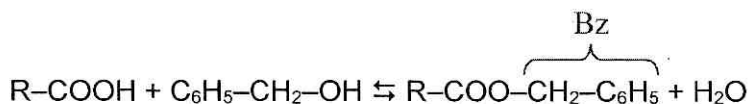


Le groupement  $\text{-NH}_2$  peut réagir avec un site électrophile. Par contre, l'espèce formée au cours de cette réaction ( $\text{R-NH-Z}$ ) n'est plus nucléophile. Cette transformation peut être considérée comme totale. Le rendement est supérieur à 90%

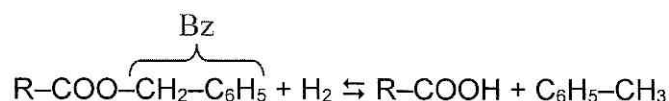


Cette réaction a lieu sous catalyse hétérogène en utilisant du palladium  $Pd$  déposé sur du carbone. La transformation est totale et s'accompagne de la libération d'un gaz et de toluène. Le rendement est proche de 100%.

#### Document 6 : modification de la réactivité d'un groupe carboxyle (acide carboxylique)



C'est une réaction d'estérification. L'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation, ce qui déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester benzylique ( $\text{R-COO-Bz}$ ). Dans ce cas-là, le rendement est élevé. La substitution de l'hydrogène par le groupement nommé Bz pour simplifier rend l'ester benzylique peu réactif vis à vis des nucléophiles.



Cette réaction a lieu sous catalyse hétérogène en utilisant du palladium  $Pd$  déposé sur du carbone. La transformation est totale et s'accompagne de la libération d'un gaz et de toluène. Le rendement est proche de 100%.



Nom de famille (naissance) :  
 (Suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse/époux)

Prénom(s) :

N° d'inscription :

Né(e) le :

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours : .....

Epreuve : .....

**CONSIGNES**

- Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.
- Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.
- Numéroté chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.
- Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.
- N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.

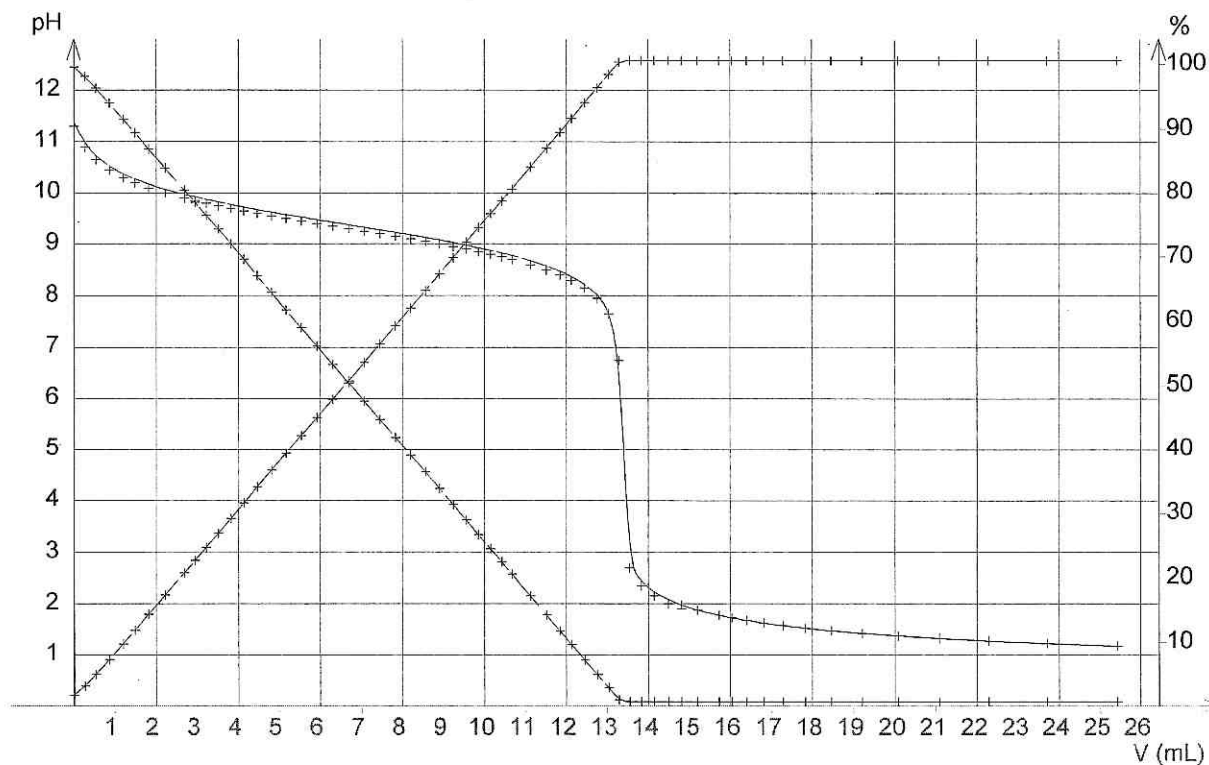


Figure 1 : courbe du titrage pH-métrique d'une solution de cyanure de potassium  $S_2$  par de l'acide chlorhydrique associée aux courbes de répartition en % des espèces  $HCN$  et  $CN^-$ .

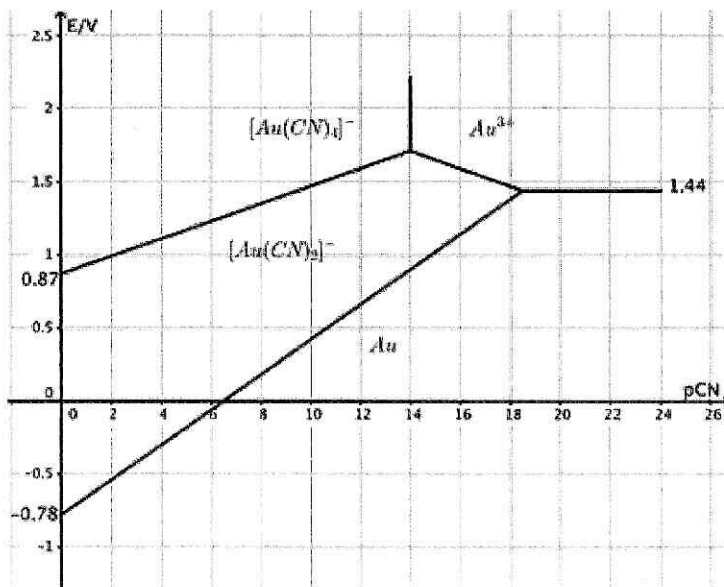


Figure 2 : diagramme E-pCN de l'or