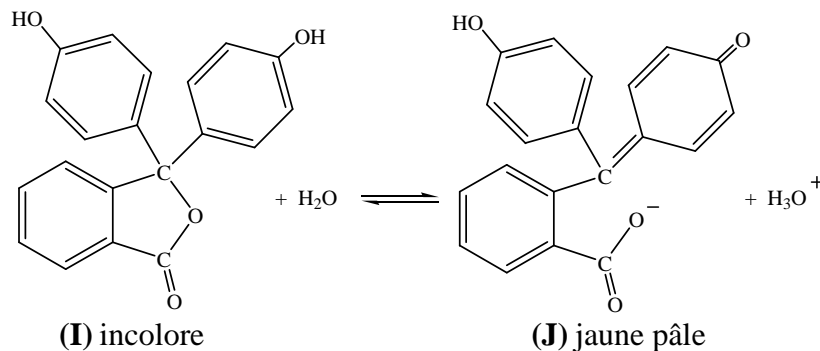


ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE
CHIMIE

EXERCICE 1 :

Problème 1

1.1. Les indicateurs acido-basiques (connus aussi comme les indicateurs de pH) sont des substances qui changent de couleur avec le pH. Ce sont généralement des acides faibles qui se dissocient légèrement dans l'eau en donnant des ions. La molécule incolore de phénolphthaléine (**I**) présente deux couples acido-basiques de $pK_{a1} = 7,5$ et de $pK_{a2} = 9,8$. La réaction associée au pK_{a1} correspond à la formation de (**J**).



1.1.1 Les valeurs de pK_a usuelles pour des phénols sont entre 9 et 11. Ici le pK_{a1} est de 7,5. Expliquer pourquoi cette valeur est si faible pour la phénolphthaléine en écrivant les flèches de la réaction pour former (**J**).

1.1.2 Le pK_{a2} est associé à la formation d'un dianion (**R**) dont la solution aqueuse est d'une couleur rouge-violet très intense. Représenter la structure de (**R**) et écrire la réaction de sa formation. Proposer une explication pour rendre compte du changement de couleur de la solution lorsqu'on passe de la forme (**J**) à la forme (**R**).

La coloration de la solution de (**R**) étant très intense, la phénolphthaléine est utilisée comme indicateur coloré pour les déterminations approchées du pH d'une solution. La zone de virage de l'indicateur, décelable visuellement, est comprise entre pH 9,2 et 10,4.

1.1.3 Quelles sont les formes de (**I**) qui sont impliquées dans la zone de virage ? Quels sont les rapports approximatifs des quantités de ces formes aux limites de la zone de virage ?

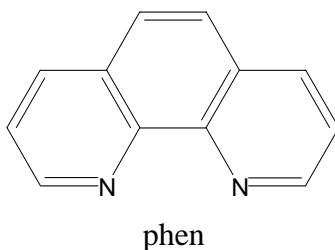
1.1.4 En utilisant la méthode VSEPR, représenter la structure géométrique de l'atome de carbone central du dianion (**R**).

1.1.5 Rappeler les conditions nécessaires pour qu'une molécule soit aromatique. Tous les cycles du dianion (**R**) sont-ils aromatiques ? Justifier.

1.2. Les complexes de métaux de transition donnent presque toujours des solutions colorées avec des valeurs du coefficient d'absorption molaire ϵ entre approximativement 10 et 100 [$M^{-1}.cm^{-1}$].

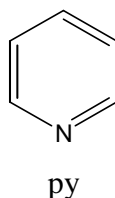
1.2.1 Quelle est la nature de la transition électronique responsable de la coloration de la plupart des complexes de métaux de transition ?

La phénanthroline (notée phen) est un ligand bidenté des métaux de transition. Ce ligand forme en particulier un complexe stable avec les ions de Fe(II) : $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (1).



1.2.2 Représenter la structure tridimensionnelle du complexe (1). Montrer, en le représentant dans l'espace, que ce complexe est chiral.

La pyridine (noté py) est aussi un ligand des ions de Fe(II) et elle donne un complexe $[\text{Fe}(\text{py})_6]^{2+}$ (2).



1.2.3 Représenter la structure tridimensionnelle du complexe (2). Ce complexe est-il chiral ?

1.2.4 Décompter les électrons du centre métallique dans les complexes (1) et (2) (pour le fer $Z = 26$). La règle des 18 électrons est-elle respectée ? Ces complexes sont-ils diamagnétiques ou paramagnétiques ? Peut-on déduire de ce résultat une information quant à la stabilité de ces complexes ?

1.2.5 Y'a-t-il un autre effet qui permette d'évaluer la stabilité relative de ces deux complexes ? Expliquer.

Si deux équivalents du ligand phen sont mis à réagir avec le zinc(II) (pour le zinc $Z = 30$), un complexe tétracoordiné est formé : $[\text{Zn}(\text{phen})_2]^{2+}$ (3).

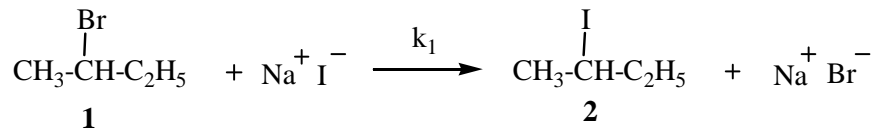
1.2.6 Préciser l'état d'oxydation du zinc et décompter les électrons dans ce complexe.

1.2.7 Dans un complexe à quatre ligands, deux géométries sont possibles : plan-carré et tétraédrique. Quelle est la géométrie du complexe $[\text{Zn}(\text{phen})_2]^{2+}$ (3) ? Expliquer.

1.2.8 Les solutions du complexe (3) sont-elles colorées ? Expliquer.

Problème 2

2. On étudie la réaction de l'iodure de sodium (Na^+I^-) sur le 2-bromo-butane (1) dans un solvant polaire et aprotique :

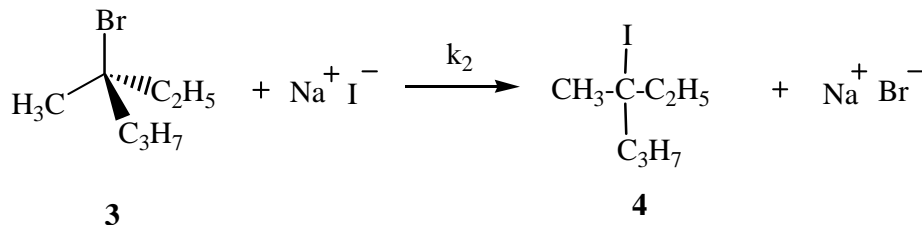


2.1 Quel est le type de réaction impliqué ?

2.2 Cette réaction effectuée avec le 2-bromobutane (**1**) de configuration absolue (*R*) conduit au dérivé iodé (**2**) de configuration absolue (*S*). Ecrire le mécanisme de cette réaction et préciser l'aspect stéréochimique.

2.3 Représenter l'état de transition de la réaction. Représenter les recouvrements orbitaux mis en jeu de façon à rendre compte de la stéréochimie de la réaction. Expliquer brièvement l'aspect stéréoélectronique.

On étudie dans un second temps la réaction de l'iodure de sodium (Na^+I^-) sur le 3-bromo-3-méthyle hexane (**3**) dans un solvant polaire et protique :



2.4 Quel est le type de cette réaction sachant que l'équation de vitesse de réaction v est de la forme : $v = k_2[\mathbf{3}]$ où k_2 désigne la constante de réaction et $[\mathbf{3}]$ la concentration molaire en **3** ?

2.5 Ecrire le mécanisme impliqué et indiquer la géométrie de ou des intermédiaire(s) réactionnel(s).

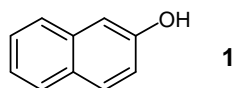
2.6 Préciser l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme et la stéréochimie du produit final (**4**). La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier.

ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

EXERCICE 2 : AROUND DU β -NAPHTOL

Dans cet exercice, on examine différentes propriétés du β -naphthol **1**.

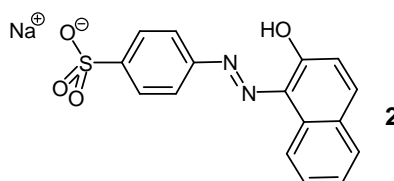


1 On s'intéresse tout d'abord à la réactivité nucléophile du cycle aromatique du β -naphthol.

1.1 Quel est le mécanisme générique des substitutions électrophiles sur les molécules aromatiques ? On notera l'électrophile E^+ et on pourra utiliser le benzène comme exemple de molécule aromatique.

1.2 Quelle est le site du β -naphthol qui sera privilégié lors des réactions de substitution électrophile ? Justifier votre réponse.

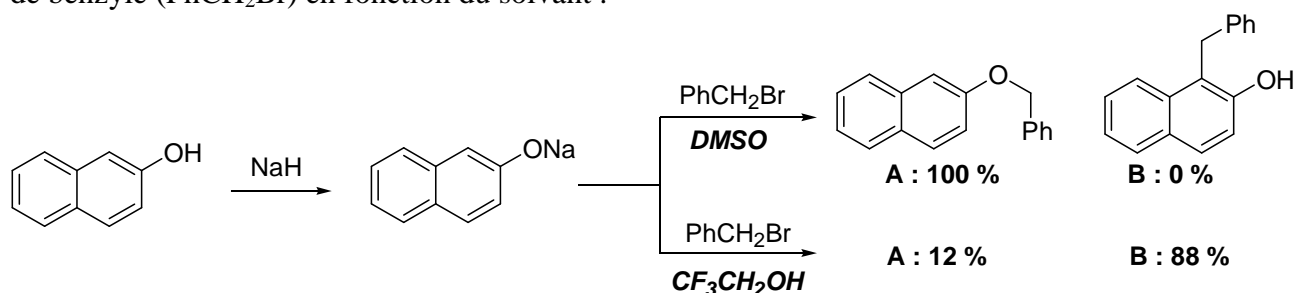
1.3 On désire synthétiser le colorant **2** suivant à l'aide d'une réaction de couplage diazoïque :



1.3.1 Ecrire le mécanisme impliqué lors de la transformation d'une amine primaire en ion diazonium.

1.3.2 Proposer une voie de synthèse du colorant **2** à partir d'une amine primaire convenablement choisie. Justifier votre réponse.

2 On étudie ensuite la réactivité de l'anion naphtolate, base conjuguée du β -naphthol, sur le bromure de benzyle (PhCH_2Br) en fonction du solvant :



2.1 D'après les différentes structures limites de la forme mésomère du naphtolate, préciser les principaux sites nucléophiles de cet anion.

2.2 Le diméthylsulfoxyde (DMSO) de formule $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ et le 2,2,2-trifluorométhanol sont des solvants qui ne possèdent pas les mêmes propriétés.

2.2.1 Pour chaque solvant préciser ses caractères : polaire et/ou apolaire, protique et/ou aprotique en définissant ces termes.

2.2.2 En fonction de ces propriétés, préciser quels seront les sites nucléophiles du naphtolate les mieux solvatés pour chacun des solvants. Quelle influence peut-on attendre d'effets de solvation préférentielle sur la nucléophilie du naphtolate ?

2.2.3 Expliquer alors les résultats expérimentaux obtenus par réaction de substitution sur le bromure de benzyle.

3 On s'intéresse finalement aux propriétés acides du β -naphtol. Il s'agit en particulier d'examiner les propriétés acides du β -naphtol dans son premier état électronique excité.

3.1 *Propriétés acides du β -naphtol dans son état fondamental*

3.1.1 Ecrire la réaction de dissociation faisant intervenir les états acide et basique du β -naphtol.

3.1.2 Quelle méthode expérimentale pourriez-vous proposer pour déterminer la constante d'équilibre acido-basique dans l'état fondamental ? Justifier votre réponse.

3.2 *Propriétés acides du β -naphtol dans son premier état électronique excité*

3.2.1 Proposer un schéma énergétique synthétique récapitulant les phénomènes susceptibles de se manifester après absorption d'un photon par une molécule.

3.2.2 La durée de vie du premier état électronique excité du β -naphtol est de l'ordre de la nanoseconde. Cette durée de vie vous semble-t-elle compatible avec la mise en œuvre de la méthode proposée en 3.1.2 pour déterminer la constante d'équilibre acido-basique du β -naphtol dans l'état excité ? Justifier votre réponse.

3.2.3 Il est possible d'évaluer un ordre de grandeur du changement de la constante d'équilibre acido-basique lors du passage de l'état fondamental à l'état excité en étudiant les propriétés d'absorption des états acide et basique du β -naphtol. En mobilisant un cycle thermodynamique approprié, montrer que l'observation d'une bande d'absorption à longueur d'onde plus élevée pour le β -naphtolate que pour le β -naphtol suggère que le β -naphtol est plus acide dans son premier état excité électronique que dans son état fondamental.

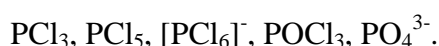
ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

EXERCICE 3 : (CONSEILLE POUR LES CANDIDATS DE LA DISCIPLINE SECONDAIRE)

1. Dans cet exercice on s'intéresse à quelques exemples de la chimie du phosphore. Le numéro atomique de cet élément est $Z = 15$.

1.1 Ecrire une structure de Lewis pour les composés phosphorés suivants :



1.2 En s'appuyant sur la théorie VSEPR, représenter la structure géométrique pour chacun des composés précédents.

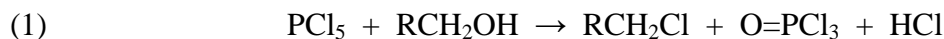
1.3 Ecrire une forme de mésomérie pour l'ion PO_4^{3-} .

1.4 Serait-il possible de remplacer l'atome de phosphore par un atome d'azote pour former des composés azotés analogues stables? Expliquer.

1.5 L'acide phosphorique est un triacide (H_3PO_4 , $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{pK}_{a2} = 7,2$; $\text{pK}_{a3} = 12,3$). Ecrire les réactions acido-basiques pour chaque valeur de pK_a .

1.6 Sous quelle(s) forme(s) se trouve majoritairement l'acide phosphorique à $\text{pH} = 7$?

PCl_5 réagit violemment avec de l'eau pour former du chlorure d'hydrogène HCl et de l'oxychlorure de phosphore $\text{O}=\text{PCl}_3$. La réaction de PCl_5 avec un alcool aliphatique RCH_2OH en quantité équimolaire est moins violente et forme un composé chloré RCH_2Cl ainsi que $\text{O}=\text{PCl}_3$. (Réaction 1)



Le mécanisme de cette transformation se fait en 3 étapes :

1.7 La première étape est une addition nucléophile. Identifier le nucléophile et écrire cette étape dont l'intermédiaire formé est une espèce globalement neutre.

1.8 La seconde étape consiste en une déprotonation et une perte d'un ion chlorure. La troisième est une substitution nucléophile sur l'atome de carbone portant un bon groupe partant. Ecrire les deux étapes du mécanisme et identifier le groupe partant sur l'atome de carbone.

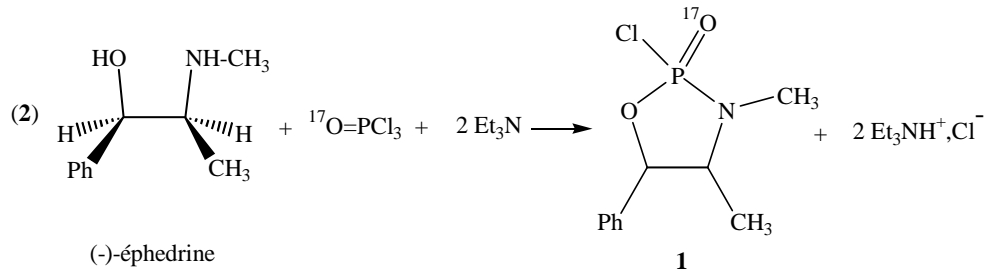
2. Le $\text{O}=\text{PCl}_3$ ainsi formé peut être synthétisé avec un autre isotope d'oxygène ^{18}O , par exemple ^{17}O .

2.1 Donner la configuration électronique de l'oxygène ($Z = 8$).

L'oxygène présente trois isotopes stables : ^{16}O , ^{17}O , et ^{18}O . L'isotope le plus abondant est ^{16}O , avec une abondance naturelle de 99,76%, par contre ^{17}O a une abondance de seulement 0,037% et ^{18}O se trouve à 0,2%.

2.2 Donner la définition d'un isotope naturel. Quelles sont les différences physiques et chimiques entre des isotopes du même élément chimique ?

L'utilisation de différents isotopes permet entre autre d'identifier les différents stéréoisomères formés lors d'une réaction chimique. Un exemple est la réaction (2) mettant en jeu $^{17}\text{O}=\text{PCl}_3$ et la (-)-éphédrine en présence d'une base, la triéthylamine.



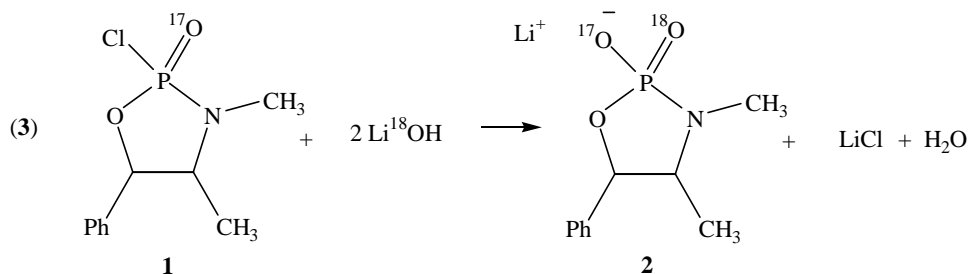
2.3 Sur la (-)-éphédrine indiquer la fonction alcool et la fonction amine.

2.4 Proposer un mécanisme pour la réaction (2) sachant qu'elle est analogue à celle d'un alcool ou d'une amine sur un chlorure d'acyle $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$. Pourquoi est-il nécessaire d'ajouter une base ?

2.5 Combien de centres asymétriques comporte le composé cyclique (1) formé dans la réaction (2) ? Justifier.

2.6 La réaction (2) conduit à ce composé cyclique (1) sous deux formes stéréoisomères. Représenter ces deux stéréoisomères et expliquer leur formation.

Un des stéréoisomères formés dans la réaction (2) est traité avec un excès de Li^{18}OH pour conduire au composé (2) (réaction 3).



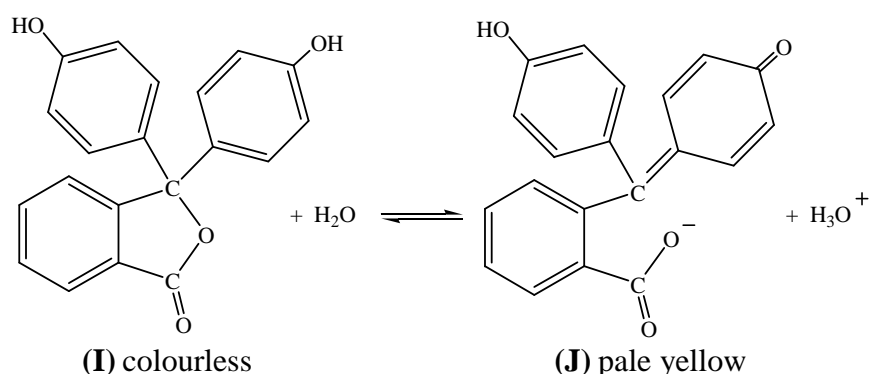
2.7 Compléter la structure de Lewis du composé (2) en ajoutant tous les doublets libres et écrire une autre forme de résonance impliquant l'atome de phosphore.

2.8 L'existence de ces formes de résonance affecte-t-elle la configuration absolue de l'atome du phosphore ? Expliquer.

EXAM OF SCIENTIFIC CULTURE
CHEMISTRY

EXERCICE 1 :**Problem 1**

1.1. Acid-base indicators (also known as pH indicators) are substances that change their colour as a function of the pH. In general, these are weak acids that dissociate only slightly in water to give ion pairs. The colourless molecule of phenolphthalein (**I**) presents two acid-base couples with the corresponding pKa values of : $pK_{a1} = 7.5$ and $pK_{a2} = 9.8$. The reaction associated to the pK_{a1} value corresponds to the formation of (**J**).



1.1.1 In general pKa values of phenol derivatives are between 9 and 11. Here the pK_{a1} value equals to 7.5. Explain why this value is so low for phenolphthalein by writing the arrows of the reaction forming (**J**).

1.1.2 The pK_{a2} is associated to the formation of the dianion (**R**) which gives an intensely red-purple coloured aqueous solution. Draw the structure of (**R**) and write the reaction of its formation. Propose an explanation for the observed colour change when passing from form (**J**) to form (**R**).

Since the colour of the solution of (**R**) is very intense, phenolphthalein is used as an indicator for titrations within a characteristic pH range. The colour change occurs within a pH range of 9.2 to 10.4, which can easily be detected visually.

1.1.3 Which are the forms of (**I**) that are predominant within this pH range ? What are approximately the relative quantities of these forms within the limit of this pH range ?

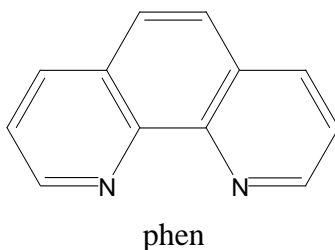
1.1.4 By using V.S.E.P.R. theory, draw the geometry of the central carbon atom of the dianion (**R**).

1.1.5 Recall the necessary conditions for a molecule to be aromatic. Are all the cycles of the dianion (**R**) aromatic ? Justify your answer.

1.2. Transition metal complexes almost always give coloured solutions with a molar absorption coefficient ϵ between approximately 10 and 100 [$M^{-1}.cm^{-1}$].

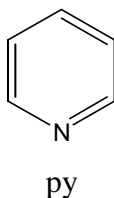
1.2.1 What is the nature of the electronic transition responsible for the colouring of most of the transition metal complexes ?

Phenanthroline (abbreviated phen) is a bidentate ligand for transition metals. This ligand forms stable complexes, in particular with Fe(II) ions : $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (**1**).



1.2.2 Draw the three-dimensional structure of the complex (**1**). By drawing this structure demonstrate that this complex is chiral.

Pyridine (abbreviated py) is also a ligand for Fe(II) ions and forms the complex $[\text{Fe}(\text{py})_6]^{2+}$ (**2**).



1.2.3 Draw the three-dimensional structure of the complex (**2**). Is this complex chiral ?

1.2.4 Give the electron count of the metal center of the complexes (**1**) and (**2**) (for iron $Z = 26$). Is the 18 electron rule obeyed ? Are these complexes diamagnetic or paramagnetic ? Based on these results what information can be deduced concerning the stability of these complexes ?

1.2.5 Is there another effect possible which allows to evaluate the relative stability of these complexes ? Explain.

When two equivalents of the ligand phen are reacted with zinc(II) (for zinc $Z = 30$), a tetracoordinated complex is formed : $[\text{Zn}(\text{phen})_2]^{2+}$ (**3**).

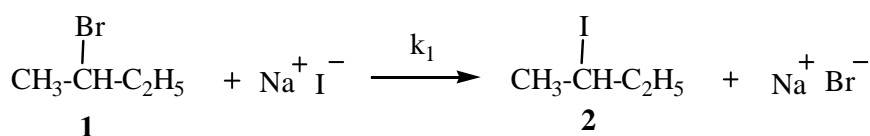
1.2.6 Give the oxidation state of the zinc ion and give the electron count of this complex.

1.2.7 For a complex containing four ligands two different geometries are possible : square planar and tetrahedral. Which is the geometry of the complex $[\text{Zn}(\text{phen})_2]^{2+}$ (**3**) ? Explain.

1.2.8 Are the solutions of (**3**) coloured ? Explain.

Problème 2

2. The reaction of sodium iodide (Na^+I^-) with 2-bromo-butane (**1**) is studied in a polar and aprotic solvent :

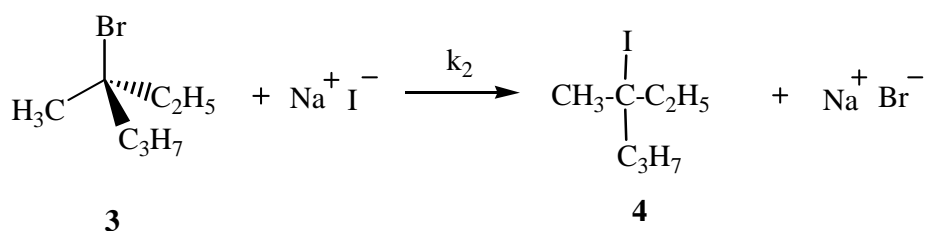


2.1 Identify the type of this reaction.

2.2 When this reaction is realized with 2-bromobutane (**1**) in the absolute configuration (*R*) the iodo derivative of (**2**) is obtained with the absolute configuration (*S*). Write the mechanism of this reaction and indicate the stereochemical aspect.

2.3 Draw the transition state of this reaction. Show the overlapping of the orbitals in order to explain the stereochemistry of the reaction. Explain briefly the stereochemical aspect involved.

In a second reaction sodium iodide (Na^+I^-) is reacted with 3-bromo-3-méthyl hexane (**3**) in a polar and protic solvent :



2.4 What is the type of this reaction knowing that the rate expression v is the following :

$v = k_2[\mathbf{3}]$ where k_2 is the reaction constant and $[\mathbf{3}]$ is the molar concentration of **3** ?

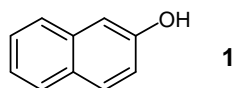
2.5 Write the mechanism involved and indicate the geometry of the reaction intermediate(s).

2.6 Indicate the rate determining step of the mechanism and the stereochemistry of the final product (**4**). Is this reaction stereoselective ? Justify your answer.

EXAM OF SCIENTIFIC CULTURE
CHEMISTRY

PROBLEM 2 : ABOUT β -NAPHTHOL

In this problem, we examine several properties of β -naphthol **1**.

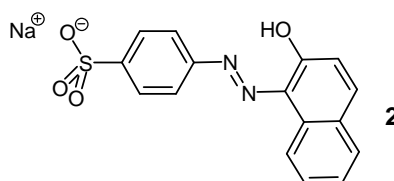


1 We are first interested in the nucleophilic reactivity of the aromatic ring of β -naphthol.

1.1 What is the mechanism of electrophilic substitutions on aromatic molecules ? The electrophile will be designated by E^+ and the benzene will be used as a representative example of an aromatic molecule.

1.2 What is the β -naphthol site that will react during electrophilic substitutions ? Explain your answer.

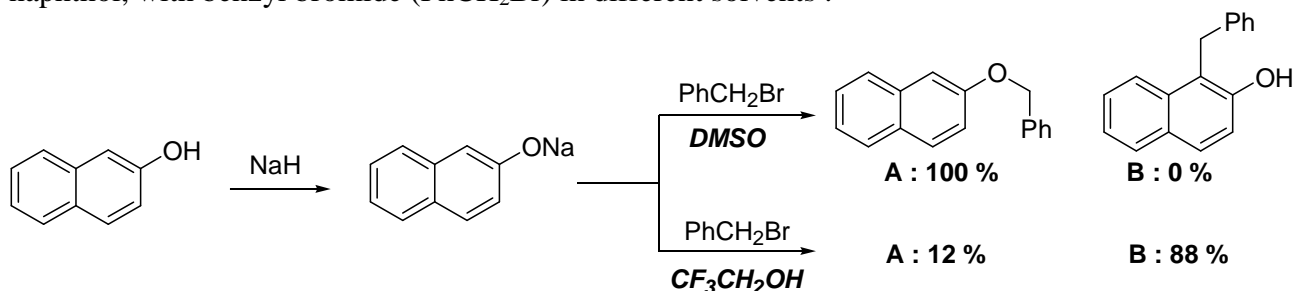
1.3 One is interested to synthesize the dye **2** by a diazoic coupling :



1.3.1 Describe the mechanism involved during the conversion of a primary amine into the corresponding diazonium ion.

1.3.2 Propose a synthetic pathway for the dye **2** starting from an appropriate primary amine. Explain your answer.

2 One now examines the reactivity of the naphtholate anion, the conjugated basic state of β -naphthol, with benzyl bromide (PhCH_2Br) in different solvents :



2.1 Indicate the principal nucleophilic sites of this anion from the different limit structures of the mesomeric form of the naphtholate.

2.2 Dimethylsulfoxide (DMSO ; formula : $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$) and 2,2,2-trifluoromethanol are solvents which do not exhibit the same properties.

2.2.1 Precise for each solvent its features : polar and/or apolar, protic and/or aprotic, after providing the definitions of each term.

2.2.2 As a function of the latter properties, precise what will be the most solvated nucleophilic sites of the naphtholate for each solvent. What is the significance of the preferential solvation effects on the nucleophilic properties of the naphtholate ?

2.2.3 Explain the experimental results of the substitution on benzyl bromide.

3 One is eventually interested in the acidic properties of β -naphthol, in particular in its first electronic excited state.

3.1 *Acidic properties of β -naphthol in its ground state*

3.1.1 Write the dissociation reaction involving the acidic and basic states of β -naphthol.

3.1.2 Which experimental method would you propose to measure its protonation constant in the ground state ? Explain your answer.

3.2 *Acidic properties of β -naphthol in its first electronic excited state*

3.2.1 Propose a synthetic energetic scheme involving the different phenomena which can occur after absorption of a photon by a molecule.

3.2.2 The life time of the first electronic excited state of the β -naphthol is in the nanosecond range. Would this life time be compatible with the method proposed in 3.1.2 to measure the protonation constant of β -naphthol in its excited state ? Explain your answer.

3.2.3 It is possible to derive an order of magnitude of the change of the protonation constant from the ground to the excited state by studying the absorption properties of the acidic and basic states of β -naphthol. By using an appropriate thermodynamic cycle, demonstrate that the observation of an absorption band at a higher wavelength for the β -naphtholate than for the β -naphthol suggests that β -naphthol is more acidic in its first electronic excited state than in its ground state.

EXAM OF SCIENTIFIC CULTURE

CHEMISTRY

PROBLEM 3 : (ADVISED FOR CANDIDATES OF THE SECONDARY DISCIPLINE)

1. In this exercise some examples of phosphorus chemistry will be studied. The atomic number of this element is $Z = 15$.

1.1 Write the Lewis structure of the phosphorus containing compounds below :



1.2 Using the V.S.E.P.R. theory, draw the geometric structure of each of the above compounds.

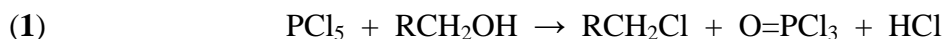
1.3 Write one mesomeric form of the ion PO_4^{3-} .

1.4 Would it be possible to replace the phosphorus atom with a nitrogen atom in order to form the analogous nitrogen compounds ? Explain.

1.5 Phosphoric acid is a triacid (H_3PO_4 , $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{pK}_{a2} = 7,2$; $\text{pK}_{a3} = 12,3$). Write the acid-base reactions corresponding to each pK_a value.

1.6 What are the major forms of phosphoric acid at $\text{pH} = 7$?

PCl_5 reacts very violently with water to form hydrogen chloride HCl and trichlorophosphineoxyde. $\text{O}=\text{PCl}_3$. The reaction of PCl_5 with an aliphatic alcohol RCH_2OH in an equimolar quantity is much less violent and a chlorinated compound RCH_2Cl is formed in addition to $\text{O}=\text{PCl}_3$. (Reaction 1)



The mechanism of this transformation presents three steps :

1.7 The first step is a nucleophilic addition. Identify the nucleophile and write this step in which the formed intermediate is globally neutral.

1.8 The second step consists in a deprotonation and the loss of a chloride ion. The third step is a nucleophilic substitution on the carbon atom bound to a good leaving group. Write both steps of this mechanism and identify the leaving group bound to the carbon atom.

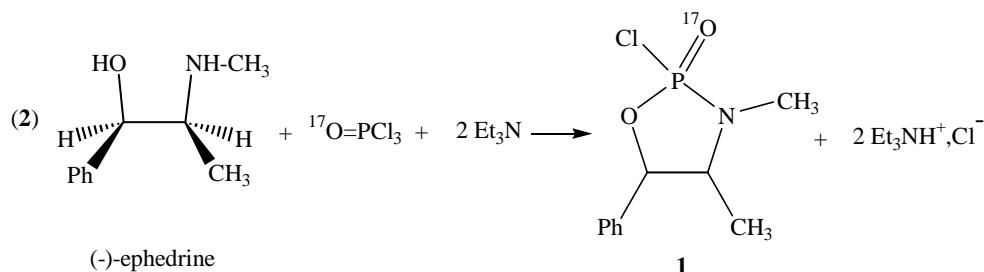
2. The $\text{O}=\text{PCl}_3$ formed above can also be synthesized with another isotope of oxygen ^{18}O , for example ^{17}O .

2.1 Give the electronic configuration of oxygen ($Z = 8$).

Oxygen exists with three stable isotopes : ^{16}O , ^{17}O , and ^{18}O . The most abundant isotope is ^{16}O , with a natural abundance of 99,76%, ^{17}O however, has an abundance of only 0,037% and ^{18}O exists at 0,2%.

2.2 Give the definition of a natural isotope. What are the physical and chemical differences between isotopes of the same chemical element ?

The use of different isotopes allows, among other things, the identification of different stereoisomers formed during a chemical reaction. An example is the reaction (2) reacting $^{17}\text{O}=\text{PCl}_3$ with (-)-ephedrine in the presence of a base, triethylamine.



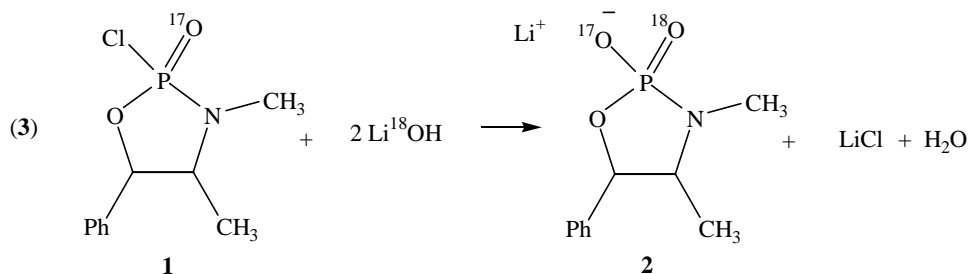
2.3 Within the molecule (-)-ephedrine indicate the alcohol function and the amine function.

2.4 Propose a mechanism for the reaction (2) knowing that this reaction is analogous to the reaction of an alcohol or an amine with an acyl chloride $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$. Why is it necessary to add a base ?

2.5 How many asymmetric centers can be found in the cyclic compound (1) formed in reaction (2) ? Justify your answer.

2.6 This cyclic compound (1) formed during the reaction (2) gives two different stereoisomers. Draw both stereoisomers and explain their formation.

One of these stereoisomers formed in reaction (2) is treated with an excess of Li^{18}OH to give compound (2) (reaction 3).



2.7 Complete the Lewis structure of compound (2), add all lone pairs and write another mesomeric form involving the phosphorus atom.

2.8 Does the fact that these resonance forms exist have an influence on the absolute configuration of the phosphorus atom ? Explain.