

Le sujet comporte 25 questions pour un total de 59 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Quelques composés du carbone [Centrale TSI 2006]

I. L'élément carbone

Le numéro (nombre) atomique du carbone est 6.

1. Donner deux isotopes naturels du carbone. Préciser leurs nombres respectifs de protons et de neutrons. (2)

Solution: Les isotopes ^{12}C et ^{14}C sont présents naturellement. Ils possèdent 6 protons et respectivement 6 ou 8 neutrons.

2. Donner la configuration électronique du carbone dans son état fondamental. Indiquer quels sont les électrons de la couche de valence. (2)

Solution: La configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. Ils possèdent 4 électrons de valence.

3. Dans quelle colonne et dans quelle ligne du tableau périodique trouve-t-on le carbone ? (2)

Solution: Le carbone appartient à la deuxième ligne et à la quatorzième colonne de la classification.

II. Ion carbure

L'ion carbure est l'ion C_2^{2-} .

4. Écrire la formule de Lewis de cet ion. (2)

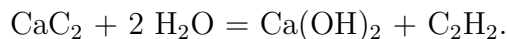
Solution:



La réaction d'eau sur le carbure de calcium CaC_2 donne en quantités de matières égales de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et un composé (A) ne contenant que du carbone et de l'hydrogène.

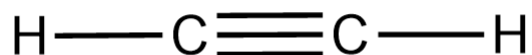
5. Écrire l'équation - bilan de cette réaction. (1)

Solution:



6. Préciser la formule de Lewis du composé (A) obtenu. (1)

Solution:



III. Carbone lié à un autre élément : liaisons hétéronucléaires

Moment dipolaire d'une liaison

Lorsque deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, le doublet de liaison peut être plus attiré par un atome que par l'autre. Il en résulte une charge partielle sur chacun des atomes de la liaison et donc un moment dipolaire. On donne les longueurs des liaisons et les normes p des moments dipolaires à l'état gazeux des halogénures d'hydrogène HX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). On précise que les atomes F, Cl, Br, I sont placés dans cet ordre en descendant la colonne de la classification périodique.

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
Longueur en nm	0,092	0,128	0,142	0,162
p en D	1,82	1,07	0,79	0,38

avec $1 \text{ D (debye)} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$

7. Calculer le pourcentage ionique δ de chaque molécule. On donne : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (4)

Solution: Le moment dipolaire s'écrit :

$$p = \delta \cdot e \cdot l.$$

Le pourcentage ionique s'écrit donc :

$$\delta = \frac{p}{e \cdot l}.$$

On trouve pour les différentes molécules :

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
δ	0,41	0,17	0,12	0,05

8. Donner une définition de l'électronégativité ou une relation définissant cette propriété. Décrire rapidement l'évolution de cette propriété dans la classification périodique. Quel est l'élément le plus électronégatif ? Indiquer sa position (numéro de ligne et de colonne) dans la classification périodique. (4)

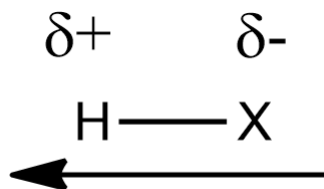
Solution: L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer et retenir les électrons.

Elle augmente de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique.

Le fluor est le plus électronégatif. Il est situé dans la 2ème ligne et la 17ème colonne de la classification.

9. Dans l'échelle de Pauling l'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,1 et celle de l'iode vaut 2,5. Indiquer les signes des charges partielles sur les atomes d'halogénure d'hydrogène HX. Représenter le vecteur moment dipolaire correspondant. Commenter l'évolution du pourcentage ionique δ dans la série de HF à HI. (3)

Solution:



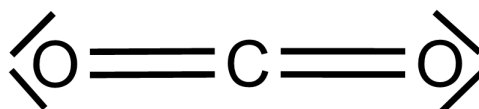
Le pourcentage ionique diminue de F à I tout comme l'électronégativité des halogènes.

Moment dipolaire global d'une molécule

Une molécule de plus de deux atomes peut posséder un moment dipolaire global, par addition vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons.

10. Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone CO₂. Quelle est sa géométrie ? S'agit-il d'une molécule polaire ? (3)

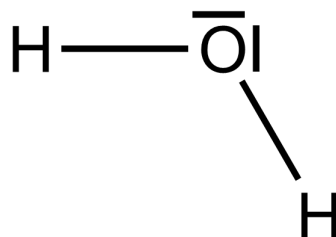
Solution:



Il s'agit d'une molécule linéaire et apolaire.

11. Écrire la formule de Lewis de la molécule d'eau. La molécule d'eau est-elle linéaire ? (2)

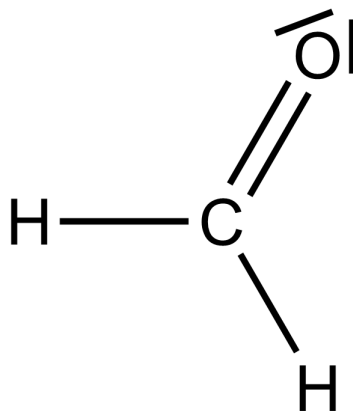
Solution:



Il s'agit d'une molécule coudée.

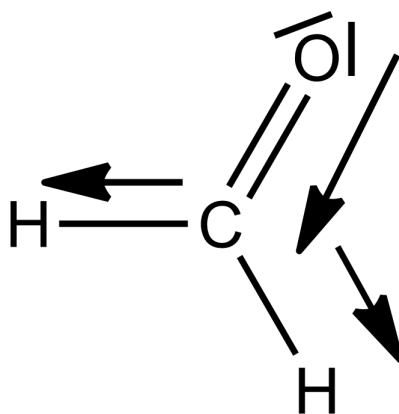
12. La molécule de méthanal H_2CO présente l'enchaînement suivant : HCH avec O lié au C central. Écrire sa formule de Lewis. (2)

Solution:



13. Le méthanal a une structure plane et les angles entre les liaisons sont voisins de 120° . Calculer le moment dipolaire du méthanal sachant que les moments dipolaires relatifs aux liaisons CH et CO valent dans cette structure 0,4 D et 2,3 D respectivement. On donne de plus les électronégativités dans l'échelle de Pauling : 2,1 pour H, 2,5 pour C et 3,5 pour O. (5)

Solution: Les moments dipolaires des liaisons sont représentés ci-dessous :



Ainsi, sur l'axe de la liaison C=O, le moment dipolaire global vaut :

$$p = p_{C=O} + 2 \cdot p_{C-H} \cdot \cos(60).$$

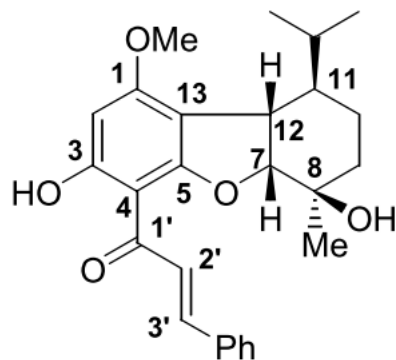
Il faut bien prendre la projection des moments dipolaires des liaisons C-H sur l'axe central C=O de la molécule. L'application numérique donne : $p = 2,7$ D.

14. Le liquide tétrachlorométhane CCl_4 n'est pas miscible à l'eau. Donner une interprétation de ce fait expérimental sachant que la géométrie de la molécule de tétrachlorométhane CCl_4 est un tétraèdre régulier (pyramide à base triangulaire) avec C au centre et Cl sur chacun des sommets.

(1)

Solution: L'eau est polaire tandis que CCl_4 est apolaire.

II) Le (-)-Linderol A [CCP PC 2008]

**(-)-Linderol A**

où Ph est le groupement phényle (C_6H_5) et Me est le groupement méthyle (CH_3).

15. Le (-)-Linderol A est-il une molécule chirale ? Justifier votre réponse. (1)

Solution: Le (-)-Linderol A est non superposable à son image par un miroir plan. La molécule est chirale.

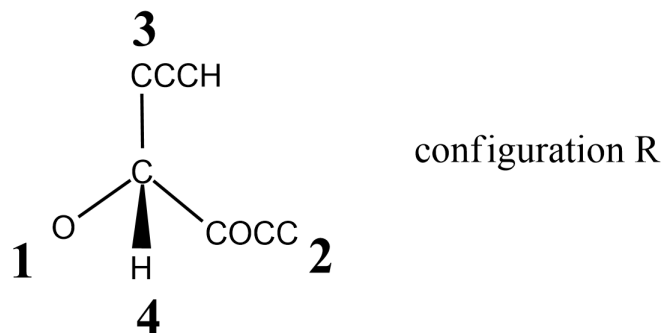
16. Combien d'atomes de carbone asymétriques possède le (-)-Linderol A ? (1)

Solution: Le (-)-Linderol A possède 4 atomes de carbone asymétriques.

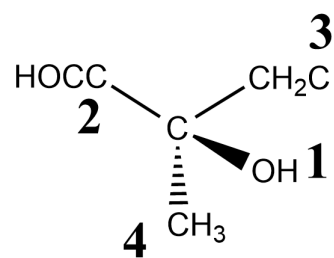
17. Donner la configuration absolue des centres C7 , C8 et C11 en justifiant votre réponse. (6)

Solution: Le (-)-Linderol A possède 4 atomes de carbone asymétriques.

Pour l'atome de carbone C7 :

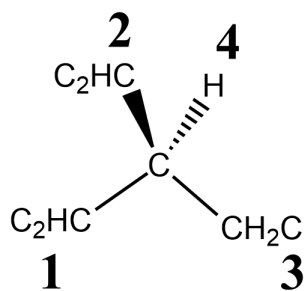


Pour l'atome de carbone C8 :



configuration R

Pour l'atome de carbone C11 :

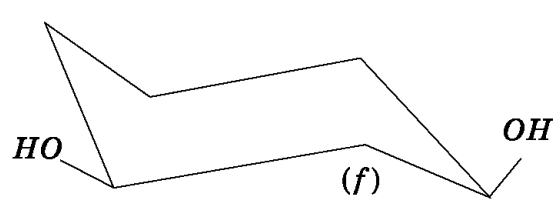
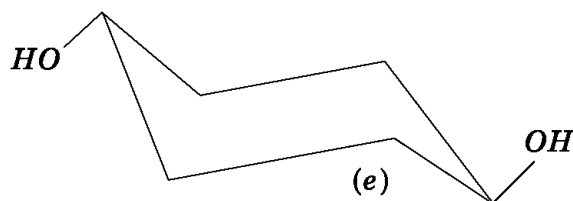
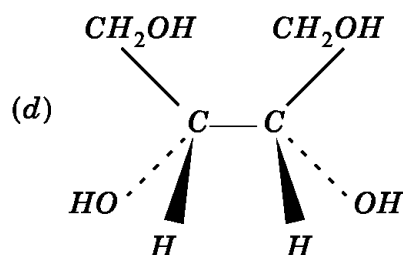
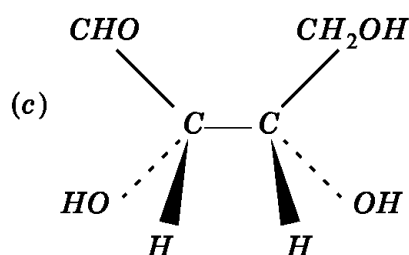
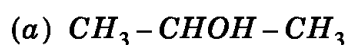


configuration R

III) Activité optique des alcools [Centrale PSI 2007]

Certaines substances, dites optiquement actives, ont la propriété de faire tourner la direction de polarisation d'une onde électromagnétique polarisée rectilignement qui les traverse.

En solution aqueuse, seules les substances dont les molécules sont chirales présentent une activité optique (si l'on n'a pas un mélange racémique des deux énantiomères). On considère les molécules suivantes (a, b, c, d, e, f) qui comportent toutes une ou plusieurs fonctions aldéhyde et/ou alcool.



18. Parmi ces six molécules, indiquer lesquelles sont chirales.

(2)

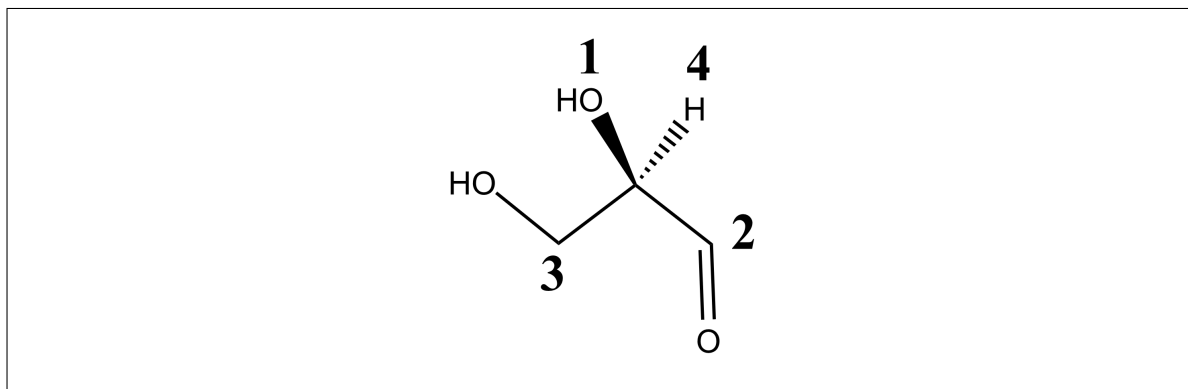
Solution: Les molécules b et c sont chirales.

Les sucres sont des composés organiques comprenant une fonction aldéhyde et une ou plusieurs fonctions alcool. La numérotation de la chaîne carbonée commence par le carbone aldéhydique, classé 1.

19. Le plus simple d'entre eux est le glycéraldéhyde $\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CHO}$. Représenter en Cram l'isomère du glycéraldéhyde où le carbone 2 est de configuration R.

(2)

Solution:



20. Les hexoses ont pour formule générale : $\text{HOCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$. Combien cette structure contient-elle de carbones asymétriques ? En déduire le nombre de stéréoisomères correspondant à cette formule. (2)

Solution: Il y a 4 atomes de carbones asymétriques, donc 16 stéréoisomères possibles.

21. Parmi ceux-ci, le D -glucose est celui où les carbones asymétriques ont la configuration suivante : C2 (R) , C3 (S) , C4 (R) , C5 (R) . Sachant que le L - glucose est l'énantiomère du D -glucose, donner la configuration absolue des carbones du L -glucose. (1)

Solution: La configuration absolue des carbones du L -glucose est : C2 (S) , C3 (R) , C4 (S) , C5 (S) .

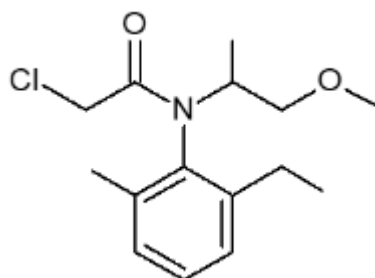
22. Le D -mannose est tel que : C2 (S) , C3 (S) , C4 (R) , C5 (R). Quelle est la relation d'isomérisation entre le D -glucose et le D -mannose ? (1)

Solution: Ils sont diastéréoisomères.

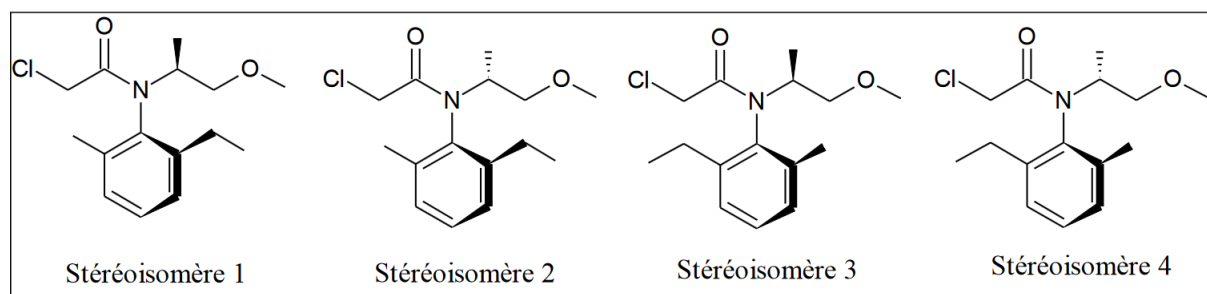
IV) Le métolachlore [Agrégation de physique 2021]

Le S-métolachlore est un herbicide agissant sur les graminées, notamment utilisé dans les champs de maïs, dont l'évolution de la synthèse a permis une nette diminution de l'impact sur l'environnement lors de son utilisation.

La représentation topologique du métolachlore est :



Il présente quatre stéréoisomères :



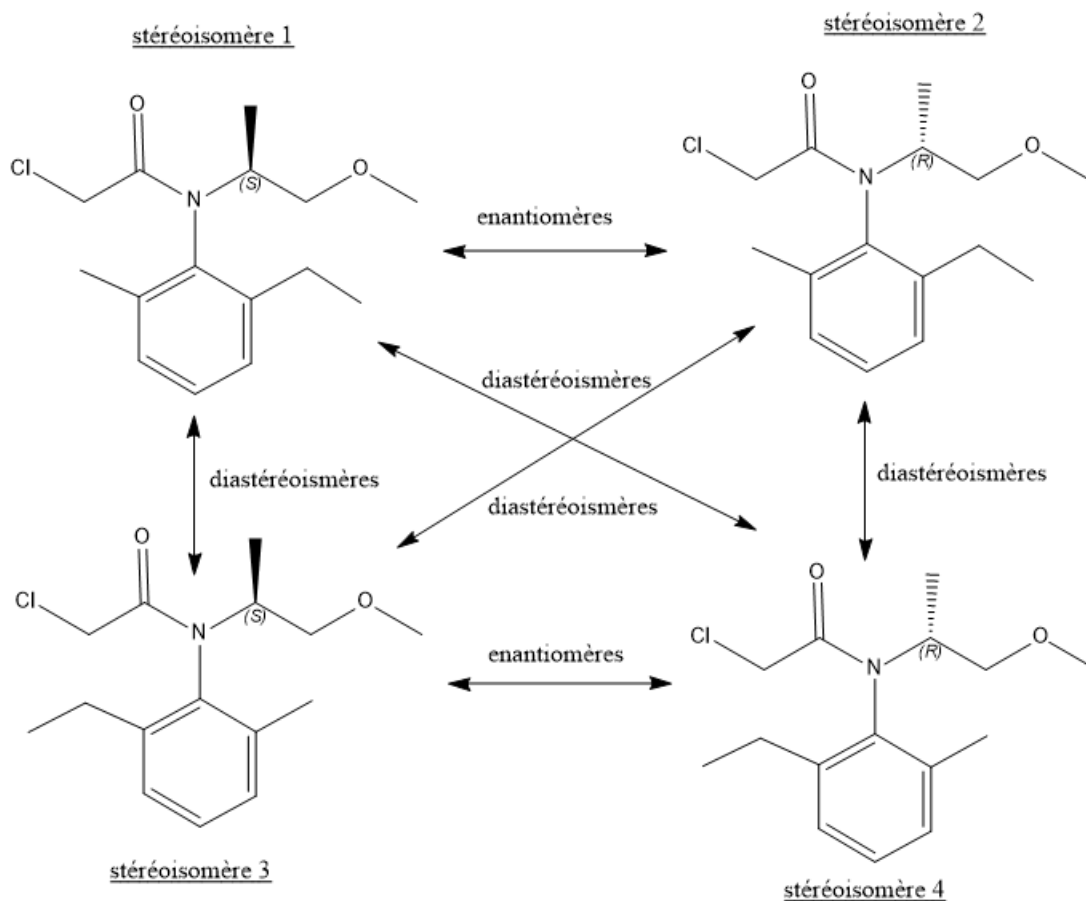
Le caractère herbicide du métolachlore est dû au descripteur stéréochimique S de l'atome de carbone asymétrique. On précise que la liaison entre l'atome d'azote N et le cycle à 6 atomes ne peut effectuer de rotation (elle est fixée).

23. Définir les termes stéréoisomères, énantiomères et diastéréoisomères. (3)

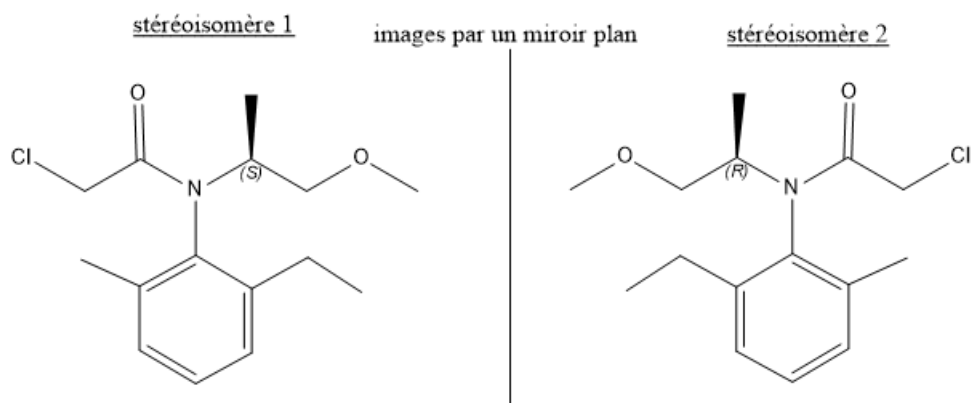
Solution: stéréoisomères : ensemble des formes 3D d'une molécule
 énantiomères : stéréoisomères images par un miroir plan et non superposables
 diastéréoisomères : stéréoisomères non images par un miroir plan et non superposables.

24. Indiquer la relation de stéréoisomérisie existant entre les différents stéréoisomères. (4)

Solution:



On peut le vérifier en dessinant l'image par un miroir plan :



25. Identifier, en justifiant la réponse, les stéréoisomères responsables de l'activité herbicide

du métolachlore.

(2)

Solution: Les stéréoisomères 1 et 3 sont responsables de l'activité herbicide du métolachlore.