

0241-A

95442

repère à reporter sur la copie

SESSION DE 2004

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : physique

composition de chimie

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

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 est amené à prendre.

Tournez la page S.V.P.

Les solides en chimie

Ce problème étudie certains aspects de la chimie où interviennent des espèces à l'état solide. Les quatre parties sont totalement indépendantes. Les données sont regroupées ci-dessous.

Données numériques

Charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C
 $1/4\pi\epsilon_0 = 8,987 \times 10^9$ J.C⁻².m
Constante d'Avogadro : $N = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹

Données sur les éléments

$Z(\text{Cu}) = 29$
 $Z(\text{Zn}) = 30$
Masse molaire : Zn : $65,4 \times 10^{-3}$ kg.mol⁻¹
Electronégativités : H : 2,2 ; Ni : 1,8

Données géométriques

Rayons ioniques : Na⁺ : 0,102 nm ; Cl⁻ : 0,181 nm
Rayons covalents : Ni : 0,125 nm ; H : 0,037 nm
Rayons de Van der Waals : Ni : 0,210 nm ; H : 0,120 nm

Données énergétiques ($T = 298$ K)

Energie de première ionisation : $EI(\text{Na}) = 496$ kJ.mol⁻¹
Affinité électronique : $AE(\text{Cl}) = +349$ kJ.mol⁻¹
Enthalpie standard de sublimation : $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Na}) = 107$ kJ.mol⁻¹
Enthalpies standard de dissociation : $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{H}_2) = 436$ kJ.mol⁻¹ ; $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{Cl}_2) = 122$ kJ.mol⁻¹
Enthalpie standard de formation : $\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}) = -411$ kJ.mol⁻¹

Constantes d'équilibre ($T = 298$ K)

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
Produits de solubilité : Al(OH)₃ : $pK_s = 32,3$; CuI : $pK_s = 12,0$
Constante de formation du complexe Al(OH)₄⁻ : $\beta_4 = 5 \times 10^{35}$

Données électrochimiques

Potentiels standard d'oxydoréduction ($T = 298$ K) :

Cu²⁺/Cu : $E_1^\circ = 0,34$ V

Cu⁺/Cu : $E_2^\circ = 0,52$ V

I₃⁻/I⁻ : $E_3^\circ = 0,54$ V

Conductivités molaires limites des ions ($T = 298$ K) :

$\lambda_m^\circ(\text{Al}^{3+}) = 183$ S.cm².mol⁻¹

$\lambda_m^\circ(\text{Al}(\text{OH})_4^-) = 60$ S.cm².mol⁻¹

$\lambda_m^\circ(\text{Na}^+) = 50,1$ S.cm².mol⁻¹

$\lambda_m^\circ(\text{NO}_3^-) = 71,5$ S.cm².mol⁻¹

$\lambda_m^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 350$ S.cm².mol⁻¹

$\lambda_m^\circ(\text{OH}^-) = 199$ S.cm².mol⁻¹

I. Cohésion dans les solides

I.1. Propriétés physiques des corps purs

- I.1.1. Quelle est la définition d'un corps pur ?
- I.1.2. Comment définit-on l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux d'un corps pur ?
- I.1.3. La figure 1 (fournie en annexe, à rendre avec la copie) donne le diagramme de phase $p = f(T)$ d'un corps pur.
- Indiquer où se situent les différentes phases.
 - Donner l'expression générale de la variance d'un système.
 - Dans le cas du corps pur, calculer la variance :
 - dans chacun des domaines ;
 - sur les frontières entre domaines ;
 - au point t.
 - Commenter les valeurs obtenues.
 - Que représente physiquement le point c ?
- I.1.4. On étudie la frontière représentant l'équilibre liquide-solide.
- Rappeler l'expression différentielle, dG , de la fonction enthalpie libre, pour un corps pur.
 - En déduire l'expression différentielle, $d\mu$, du potentiel chimique d'un corps pur.
 - Quelle condition peut-on écrire dans le cas d'un équilibre entre deux phases d'un corps pur ?
 - En déduire l'expression de la pente de la courbe représentative de l'équilibre liquide-solide dans le diagramme de phase $p = f(T)$.
 - Pourquoi cette pente est-elle grande devant celle de la courbe représentative de l'équilibre solide-gaz ?
 - Dans le diagramme de H_2O , quelle est la particularité de la courbe d'équilibre liquide-solide ?
 - Interpréter cette particularité en comparant la structure du cristal de glace à celle de l'eau liquide.

I.2. Energie de liaison des cristaux ioniques

On considère le cristal ionique de NaCl et on étudie les propriétés énergétiques de la liaison chimique dans ce cristal.

- I.2.1. Quelle est la nature de la liaison chimique dans ce cristal ? Définir l'énergie réticulaire U .
- I.2.2. En construisant un cycle de Born-Haber, que l'on explicitera, calculer, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ l'énergie réticulaire U de NaCl à 298 K. Pour ce calcul, on assimilera énergie interne et enthalpie.

I.2.3. On représente l'énergie potentielle de la liaison chimique dans NaCl par le modèle suivant :

$$E = -\frac{e^2 NM}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^8}$$

où M est la constante de Madelung, et B une constante, r est la plus petite distance entre un ion Na^+ et un ion Cl^- au sein du cristal. La constante de Madelung vaut $M = 1,748$ pour le cristal de NaCl.

- Que représente la constante de Madelung ? Quel est le principe de son calcul ?
- Que représente le deuxième terme de cette équation ?
- Connaissant la distance à l'équilibre, r_0 , entre les ions Na^+ et Cl^- dans le cristal, déterminer l'expression littérale de B .
- Calculer E et comparer à l'énergie réticulaire U .

I.3. Structure des métaux

I.3.1. Cristal métallique

Le zinc métallique cristallise dans un réseau de type hexagonal compact, de paramètres a et c .

- Représenter la maille conventionnelle du réseau hexagonal compact. Le côté de l'hexagone sera noté a et la hauteur du prisme c .
- Déterminer le nombre d'atomes par maille.
- Indiquer où sont les contacts et calculer la coordinence.
- Calculer le rapport axial c / a .
- En réalité le réseau du Zn est déformé, le rapport axial ayant pour valeur 1,87. Sachant que la masse volumique du Zn vaut $\rho = 6,51 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, calculer le rayon métallique du Zn, r_{Zn} .

I.3.2. Les laitons

- Donner la configuration électronique de l'élément Cu et de l'élément Zn.
- Les laitons sont des alliages de Cu et de Zn, de composition et de phases allotropiques variées. Hume-Rothery a montré que le rapport entre le nombre total d'électrons de valence de type s et de type p et le nombre d'atomes considérés détermine la nature de la phase : $3/2$ pour une phase β , $21/13$ pour une phase γ et $7/4$ pour une phase ϵ . Déterminer la composition Cu_xZn_y du laiton dans chacune de ces phases.

II. Réactions de précipitation

II.1. Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

Afin d'étudier la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ en fonction du pH, on considère une solution contenant initialement des ions Al^{3+} en concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

II.1.1. Propriétés acido-basiques de $\text{Al}(\text{OH})_3$

- Ecrire les équations des réactions acido-basiques faisant intervenir l'hydroxyde d'aluminium.
- Quelles sont les propriétés acido-basiques de l'hydroxyde d'aluminium ?

II.1.2. On augmente progressivement le pH de la solution. Les effets de dilution seront négligés.

- Écrire les équations des réactions successives qui se produisent.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de chacune de ces réactions.
- Déterminer le pH :
 - à partir duquel $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite : pH_1
 - où les ions Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont en concentration égale : pH_2
 - à partir duquel $\text{Al}(\text{OH})_3$ est complètement redissous en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$: pH_3
- Donner, en fonction de la concentration en ions hydronium, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, et de c_0 l'expression de la concentration des espèces dissoutes Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.
- Tracer $\log C$ en fonction du pH pour chacune de ces espèces, où C représente la concentration de l'espèce, et \log le logarithme décimal. On utilisera l'échelle suivante : 1 cm par unité de pH et 1 cm par unité de $\log C$.
- En déduire la courbe de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ donnant $\log S$, où S est la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

II.2. Suivi conductimétrique de la précipitation et de la redissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3$

On suit la réaction de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ par conductimétrie. On fait varier le pH de la solution en ajoutant, à l'aide d'une burette, un volume croissant, V , de soude de concentration $c_B = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume initial de la solution est $V_0 = 100 \text{ mL}$. On négligera les effets de dilution.

II.2.1. La solution de départ contient HNO_3 à une concentration $c_A = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ de concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est le pH de cette solution, noté pH_0 ?

II.2.2. On distingue alors quatre domaines de pH :

Domaine A : $\text{pH}_0 \leq \text{pH} < \text{pH}_1$

Domaine B : $\text{pH}_1 \leq \text{pH} < \text{pH}_2$

Domaine C : $\text{pH}_2 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_3$

Domaine D : $\text{pH} > \text{pH}_3$

Lorsqu'on ajoute de la soude à la solution, quelle est la réaction prépondérante dans chacun des domaines ?

II.2.3. Calculer les volumes de soude à verser, V_1 , V_2 et V_3 , pour atteindre respectivement pH_1 , pH_2 et pH_3 .

- II.2.4. Dans chacun des domaines, déterminer l'expression de la concentration des espèces en solution, Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, NO_3^- , Na^+ , H_3O^+ et OH^- en fonction du volume de soude versé V , en indiquant quelles sont les espèces dont la concentration est négligeable (on ne cherchera pas à déterminer celle-ci). On présentera les résultats sous forme d'un tableau.
- II.2.5. Exprimer la conductivité σ de la solution dans chaque domaine en fonction des concentrations des espèces présentes en solution. On se limitera aux espèces en quantité non négligeable.
- II.2.6. Montrer que, dans les domaines A et D, la courbe de dosage conductimétrique, σ en fonction de V , est assimilable à une droite. Dans les domaines B et C, quelle est la condition pour que la courbe de dosage conductimétrique soit assimilable à une droite ?
- II.2.7. Déterminer le signe de la pente de chacune des droites précédentes. En déduire l'allure de la courbe de dosage.
- II.2.8. Si la concentration c_0 est inconnue, comment peut-on la déterminer à partir de cette courbe de dosage ?

II.3. Stabilisation d'un degré d'oxydation par précipitation

On étudie la stabilité des degrés d'oxydation du cuivre dans une solution contenant des ions iodure, sachant que CuI est une espèce peu soluble. Pour cela on tracera un diagramme donnant le potentiel E de la solution en fonction de $\text{pI} = -\log [\text{I}^-]$, où \log représente le logarithme décimal.

II.3.1. Montrer que l'ion Cu^+ n'est pas stable en solution aqueuse.

II.3.2. Construction du diagramme

On considère les espèces Cu , Cu^+ et Cu^{2+} en présence d'ions iodure, dont la concentration est fixée par la valeur de pI . On construira le diagramme en prenant comme convention que la concentration totale en ions cuivre dissous est égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La température est fixée à 298 K.

- Appliquer la loi de Nernst à chacun des trois couples intervenant dans ce diagramme.
- En déduire l'équation $E = f(\text{pI})$ de chacune des droites frontières intervenant dans ce diagramme.
- Tracer le diagramme E en fonction de pI sur la figure 2, donnée en annexe, à rendre avec la copie.
- Identifier les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces.
- Comment peut-on stabiliser le degré (I) de l'élément cuivre ?

II.3.3. Expérience

- Tracer, sur le diagramme précédent, la droite représentative du couple I_3^-/I^- , en prenant comme convention une concentration en I_3^- égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- On mélange une solution d'iodure de potassium KI et une solution contenant des ions Cu^{2+} . Quelle est la condition sur pI pour qu'on observe un précipité de CuI ? Ecrire l'équation de la réaction chimique correspondante.
- Comment peut-on caractériser la présence d'ions I_3^- ?

III. Catalyse hétérogène

III.1. Généralités

III.1.1. Rappeler la définition d'un catalyseur.

III.1.2. Donner la définition de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène.

III.1.3. Quelles sont les principales étapes d'une réaction chimique en catalyse hétérogène ?

III.1.4. Donner deux exemples de catalyseurs hétérogènes, appartenant à des familles chimiques différentes, en précisant le type de réaction chimique catalysée.

III.2. Etude de l'adsorption

III.2.1. Chimisorption dissociative de H₂

La molécule de dihydrogène se dissocie lors de son adsorption sur une surface de nickel, selon la réaction :



où * désigne le site d'adsorption sur la surface et H* l'espèce chimique H, adsorbée.

- Cette dissociation conduit à la formation de liaisons chimiques entre le métal Ni et l'hydrogène H : Ni-H.
Compte tenu de l'électronégativité de H et de Ni, dans quel sens s'effectue le transfert d'électrons dans cette liaison chimique ? Est-il justifié de parler d'ions hydrure adsorbés sur la surface de nickel ?
- Donner l'allure du diagramme d'orbitales moléculaires de valence de la molécule H₂, en indiquant les orbitales atomiques de base, la forme des orbitales moléculaires obtenues, leur position énergétique relative, leur remplissage électronique.
- Définir l'énergie de liaison de H-H. Donner sa valeur.
- On donne les courbes d'énergie potentielle obtenues lorsque H₂ s'approche de la surface métallique (figure 3). La courbe (I) représente l'énergie potentielle de la molécule H₂ en fonction de la distance r entre le centre de la liaison H-H et le centre des atomes de nickel de la surface, supposée plane. La courbe (II) représente l'énergie de deux atomes d'hydrogène indépendants en fonction de leur distance à la surface (voir figure 3). L'origine des énergies correspond donc à l'énergie de la molécule H₂ isolée, située à très grande distance (r_1) de la surface de nickel. On prendra $D_1 = 434 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_2 = -125 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $D_3 = -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (on précise que l'échelle des énergies n'est pas respectée sur la figure 3).
 - A quoi correspondent les énergies D_1 et D_2 ?
 - Calculer l'énergie de la liaison H-Ni.
 - La courbe (I) présente un minimum. Compte tenu de la distance r_3 et de l'énergie D_3 , à quel type de liaison ce minimum est-il associé ?

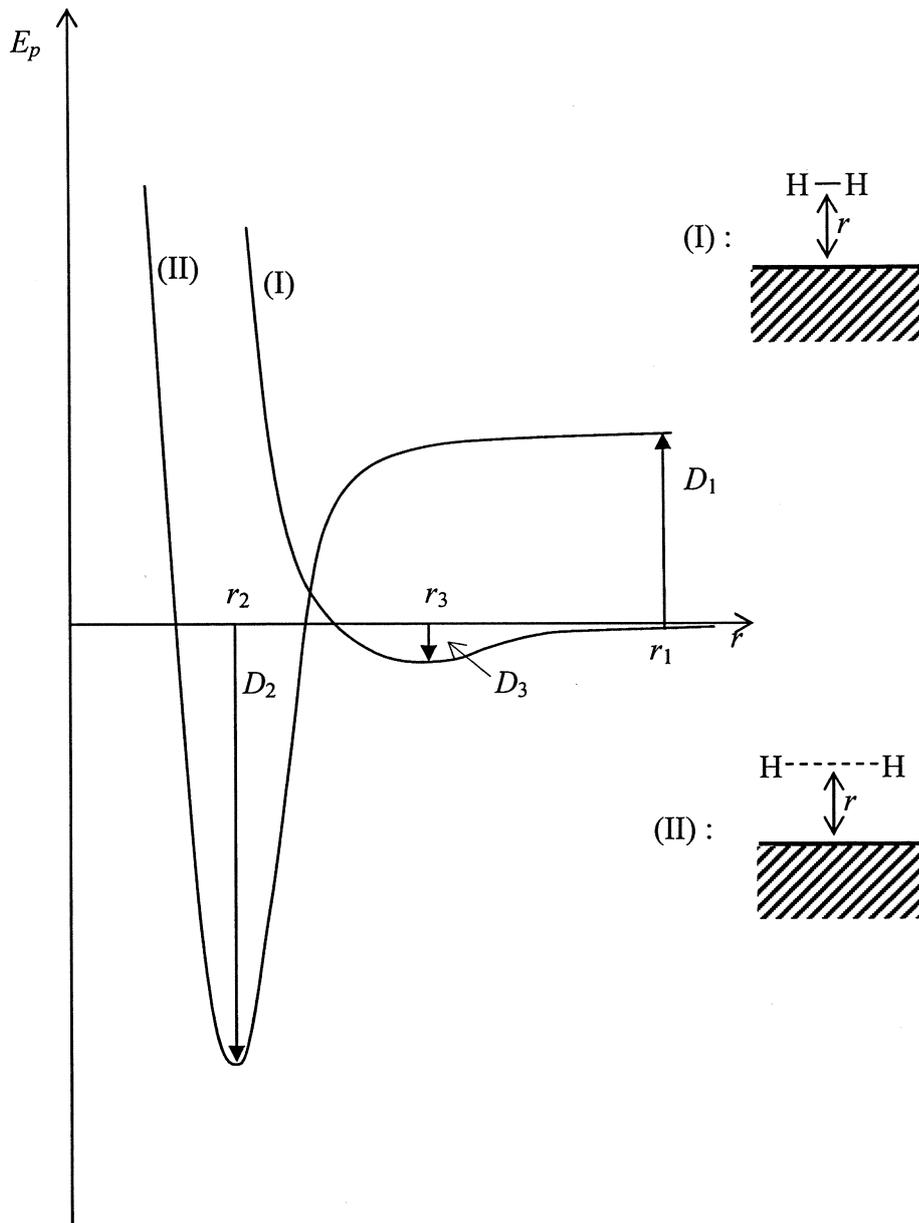


Figure 3 — Courbes d'énergie potentielle lors de l'adsorption de H_2 (I) et de $2H$ (II) et définition de la distance r pour les courbes (I) et (II).

e. Chemin réactionnel

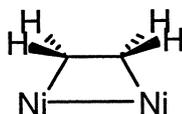
Pour faciliter la réponse on utilisera les courbes d'énergie potentielle dupliquées sur la figure 3bis, donnée en annexe, à rendre avec la copie.

- (i) Montrer que si une molécule, venant de l'infini, se rapproche de la surface de Ni en suivant le chemin de plus basse énergie, elle s'adsorbe en se dissociant.
- (ii) Montrer que ce chemin réactionnel passe par un état de transition. Indiquer sa position.
- (iii) Que peut-on dire de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation ?

III.2.2. Chimisorption moléculaire de l'éthylène C_2H_4

- a. Ecrire la structure de Lewis de la molécule C_2H_4 .
- b. Retrouver le diagramme des orbitales moléculaires π et π^* de l'éthylène en utilisant la méthode de Hückel.

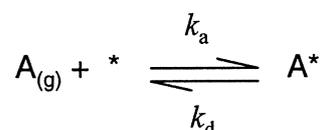
- c. Lorsque la molécule d'éthylène s'adsorbe sur la surface de Ni, elle adopte la configuration géométrique suivante appelée « di- σ » : son plan moyen est parallèle à la surface, une liaison est établie entre chaque atome de carbone et un atome de nickel, les atomes d'hydrogène sont dans un plan placé au-dessus de la liaison C-C par rapport aux deux liaisons C-Ni.



Justifier, à l'aide d'un schéma, que la liaison π de l'éthylène a contribué à l'adsorption de la molécule.

III.2.3. Isothermes d'adsorption

On considère l'adsorption d'un gaz A sur une surface selon le processus :



où les sites d'adsorption sont notés * et les sites occupés par une molécule A adsorbée sont notés A^* . La constante de vitesse de la réaction d'adsorption est k_a et la constante de vitesse de la réaction de désorption est k_d . On désigne par θ le taux d'adsorption du gaz A :

$$\theta = \frac{\text{Nombre de sites occupés par A}}{\text{Nombre de sites disponibles}}$$

On suppose que les deux réactions sont élémentaires. La vitesse de la réaction d'adsorption est donc d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en gaz A, p , et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants. La vitesse de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

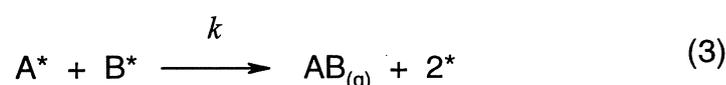
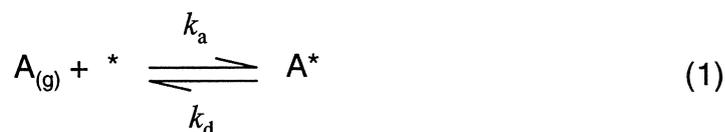
- Donner l'expression de la vitesse d'apparition des sites occupés, $d\theta/dt$.
- En déduire la valeur de θ , lorsque l'équilibre est établi. On appellera $K = k_a/k_d$ la constante de l'équilibre. L'expression de θ en fonction de K et de p est due à Langmuir (prix Nobel 1932) et correspond au taux de recouvrement de la surface dans le cadre du modèle de l'isotherme de Langmuir.
- Dans le tableau ci-dessous, la quantité de gaz CO adsorbé sur une surface de graphite est mesurée par le volume V qu'occuperait ce gaz, à une pression de 1 bar et à une température de 273 K. Ce volume V est donné en fonction de la pression partielle en CO dans la phase gazeuse.

p (bar)	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65	0,78	0,91
V (cm ³)	10,3	19,3	27,3	34,1	40,0	45,5	48,0

- Montrer que θ est proportionnel à V . (La valeur de la constante de proportionnalité n'est pas exigée, et n'est pas utile pour la suite).
- Montrer que les données sont compatibles avec l'expression de θ déterminée dans le modèle de l'isotherme de Langmuir.
- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K .

III.3. Mécanisme de réaction catalytique

On considère une réaction catalytique bimoléculaire se produisant à la surface d'un catalyseur entre deux espèces adsorbées A^* et B^* , provenant de l'adsorption de A et B gazeux. Ce type de réaction correspond à un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, dont le schéma est le suivant :



On utilise les mêmes conventions qu'en III.2.3, en particulier, les taux d'adsorption de A et de B sont notés respectivement θ_A et θ_B , et les pressions partielles en A et en B sont notées respectivement p_A et p_B .

III.3.1. Rappeler la définition d'une réaction bimoléculaire.

III.3.2. Ecrire la vitesse globale de la réaction, r_{AB} , en fonction de θ_A et de θ_B .

III.3.3. Ecrire les variations de taux d'adsorption $d\theta_A/dt$ et $d\theta_B/dt$ en fonction des constantes de vitesse, des taux d'adsorption et des pressions partielles.

III.3.4. Les équilibres (1) et (2) s'établissent rapidement devant la réaction (3). En supposant que $k\theta_B$ et $k\theta_A$ sont très petits devant k_d et k'_d , déterminer l'expression, à l'équilibre, de θ_A et θ_B à l'aide des constantes d'équilibre K et K' des réactions (1) et (2).

III.3.5. En déduire que l'expression de la vitesse globale de la réaction, r_{AB} , en fonction des pressions partielles p_A et p_B se met sous la forme :

$$r_{AB} = \frac{kKK'p_A p_B}{(1 + Kp_A + K'p_B)^2}$$

III.3.6. La réaction d'oxydation de CO par le dioxygène dans les pots catalytiques automobiles se produit selon un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, sur un catalyseur au rhodium.

- Ecrire le bilan de la réaction et l'expression de la vitesse de réaction, r_{CO_2} , en fonction des pressions partielles p_{CO} et p_{O_2} , des constantes d'équilibre d'adsorption de CO et de O_2 , respectivement K_{CO} et K_{O_2} , et de la constante de vitesse k .
- On étudie expérimentalement la réaction d'oxydation catalytique de CO en effectuant des séries de mesure de la vitesse de formation de CO_2 en fonction

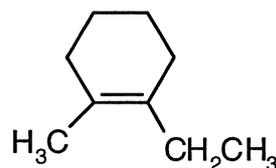
des pressions partielles p_{CO} et p_{O_2} . La température est fixée à 450K, et les constantes d'équilibre d'adsorption valent : $K_{CO} = 1,1 \times 10^{11}$ et $K_{O_2} = 2,3 \times 10^{11}$, les pressions partielles étant exprimées en mbar. Le tableau ci-dessous donne les résultats d'une série de mesures, effectuées à $p_{CO} = 1,3 \times 10^{-7}$ mbar :

p_{O_2} (mbar)	$6,7 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-7}$
r_{CO_2} (molécules.cm ⁻² .s ⁻¹)	$5,1 \times 10^{12}$	$7,0 \times 10^{12}$	$4,0 \times 10^{12}$	$2,7 \times 10^{12}$

- (i) Montrer que, d'après le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, p_{O_2} doit être une fonction affine de $\sqrt{\frac{p_{O_2}}{r_{CO_2}}}$.
- (ii) Montrer que les résultats des mesures sont compatibles avec le mécanisme proposé.
- (iii) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k .

III.4. Stéréochimie et catalyse hétérogène

On considère la molécule de 1-éthyl-2-méthylcyclohexène :



III.4.1. Donner, en la justifiant, la configuration absolue, Z ou E, de cette molécule.

On effectue une hydrogénation catalytique de cette molécule sur nickel de Raney.

III.4.2. Donner la formule semi-développée du produit obtenu.

III.4.3. Combien de stéréoisomères obtient-on ? Le mélange est-il racémique ?

III.4.4. Combien le produit obtenu possède-t-il de centres stéréogènes ?

III.4.5. Dessiner et indiquer la configuration absolue de chacun d'eux dans chaque stéréoisomère.

III.4.6. La réaction d'hydrogénation est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ?

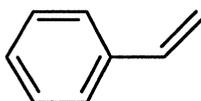
III.4.7. Nommer et représenter la conformation la plus stable des stéréoisomères obtenus.

IV. Synthèse de peptides en phase solide : le procédé Merrifield

On s'intéresse à la fabrication de chaînes peptidiques à partir d'acides α -aminés. La synthèse de Merrifield est basée sur l'emploi d'un support solide, constitué d'une résine de polymère, sur laquelle on peut fixer les chaînes peptidiques. Cette méthode permet l'automatisation du processus de synthèse des peptides. La première synthèse totale d'une protéine naturelle, l'insuline, a été réalisée grâce à ce procédé, en 1964.

IV.1. Fabrication de la résine

On considère la molécule de styrène (phényléthène).



IV.1.1. La double liaison est conjuguée avec le cycle aromatique. Expliquer ce que traduit cette notion de conjugaison.

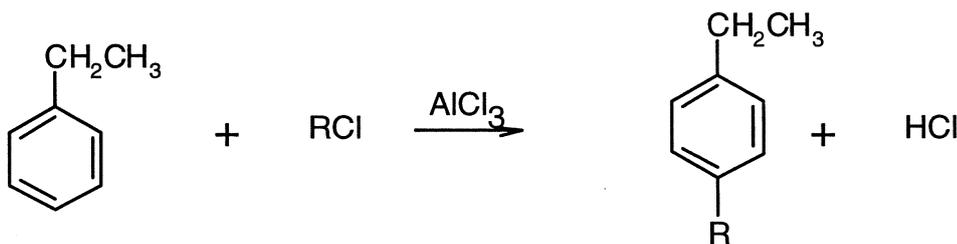
IV.1.2. Ecrire le bilan global de la réaction de polymérisation du styrène, et représenter la chaîne polymérique obtenue, en précisant quel est le monomère et quel est le motif élémentaire.

IV.1.3. On effectue la polymérisation du styrène selon un mécanisme radicalaire.

- Comment amorcer la réaction de polymérisation radicalaire ?
- Ecrire le mécanisme de la réaction de polymérisation radicalaire du styrène.

IV.1.4. Afin de permettre l'ancrage ultérieur de la chaîne peptidique, on effectue une alkylation de Friedel et Crafts (découverte en 1877) sur le noyau aromatique.

- Le schéma général d'une alkylation de Friedel et Crafts est le suivant :

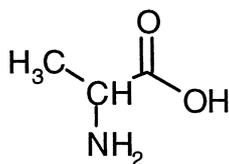


où $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ est un substituant alkyle remplaçant la chaîne polymérique et RCl est un halogénoalcane.

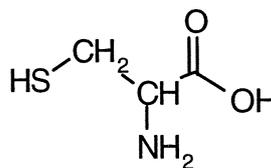
- Détailler le mécanisme de cette réaction.
 - Préciser le rôle de AlCl_3 .
- La fixation de R s'effectue majoritairement en position *para* par rapport à CH_2CH_3 . Comment peut-on expliquer cette orientation ?

IV.2. La liaison peptidique

On considère deux acides aminés : la L-alanine, notée Ala, et la L-cystéine, notée Cys :



[Ala]



[Cys]

IV.2.1. Quelle est la signification du préfixe «L» dans le nom conventionnel de ces deux acides aminés ? Dessiner la L-Ala et la L-Cys en représentation de Fischer. Quelle est leur configuration absolue en nomenclature de Cahn-Ingold-Prelog ?

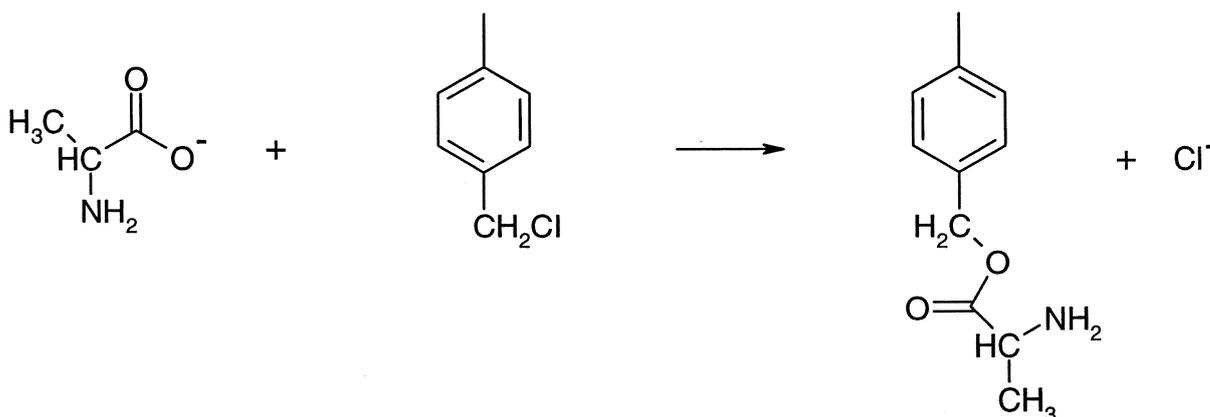
IV.2.2. Ces deux acides aminés réagissent, en milieu neutre, pour former un ou plusieurs dipeptides. Donner le mécanisme de cette réaction. A quelle classe appartient-il ?

IV.2.3. Combien de dipeptides peuvent être formés ? Donner leur formule semi-développée.

IV.2.4. Dans les acides aminés, on peut protéger la fonction amine -NH₂, en formant un dérivé noté BocNH-, et la fonction acide en formant un ester. Montrer qu'en choisissant judicieusement la position des groupements protecteurs, on peut former un seul dipeptide, obtenu après déprotection des extrémités.

IV.3. La synthèse en phase solide de chaînes peptidiques

Dans la synthèse par le procédé Merrifield, le polystyrène utilisé comprend un substituant R identique à CH₂Cl. On fixe un premier acide aminé, l'alanine, sur le polystyrène selon la réaction :

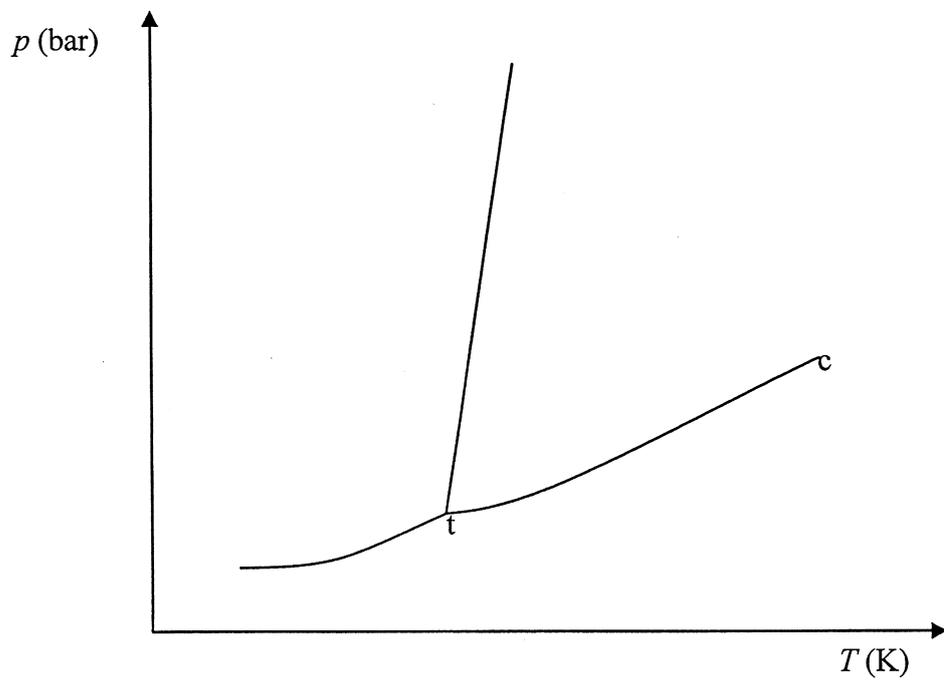


IV.3.1. De quel type de réaction s'agit-il ?

IV.3.2. On utilise alors un acide aminé N-protégé qui réagit avec l'acide aminé fixé sur la résine polymérique. Ecrire l'équation de la réaction.

- IV.3.3. On souhaite fabriquer le polypeptide $(AlaCysAla)_n$. On rappelle que, dans l'écriture d'une chaîne peptidique, l'extrémité aminée (donc l'acide aminé *N*-terminal) est à gauche et l'extrémité carboxylique (donc l'acide aminé *C*-terminal) est à droite. Montrer comment on peut faire croître la chaîne peptidique par une succession de réactions chimiques.
- IV.3.4. Pourquoi cette méthode de synthèse en phase solide est-elle plus efficace qu'une méthode en solution, comme celle évoquée dans la question IV.2.4 ?
- IV.3.5. On sépare le peptide obtenu de la résine polymérique.
- Comment est définie la structure primaire d'un peptide ?
 - Quel type de liaison assure la structure secondaire d'un peptide ? Citer des exemples de structures secondaires de peptides.
- IV.3.6. Si le rendement de chaque étape (fixation d'un acide aminé supplémentaire) est de 98 %, quel est, au 50^{ème} acide aminé fixé, le rendement global de formation du polymère ? Commenter, et proposer une solution permettant d'améliorer le rendement.

Annexe

Figure 1 — *Diagramme de phase d'un corps pur*

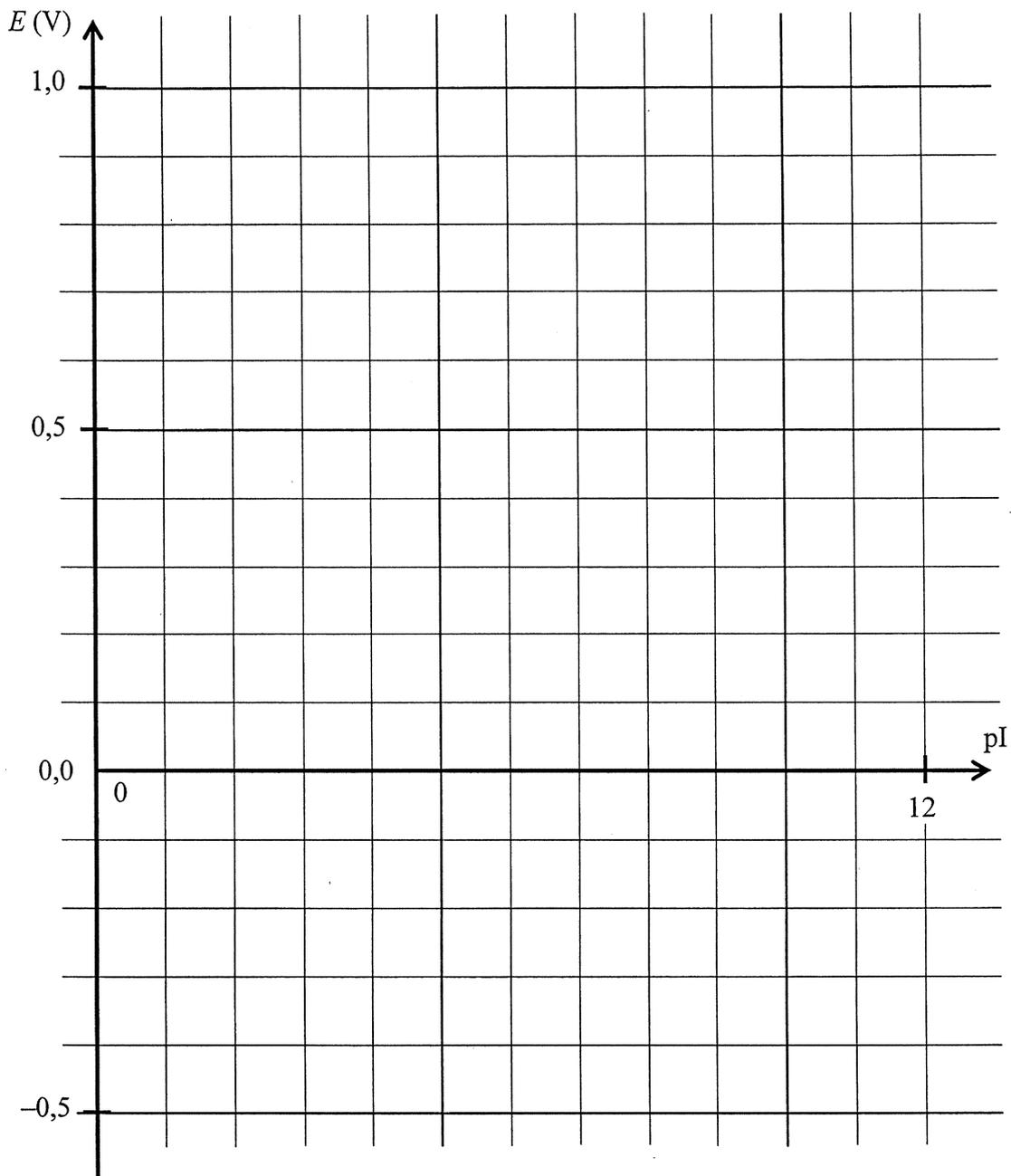


Figure 2 — *Diagramme $E = f(pI)$*

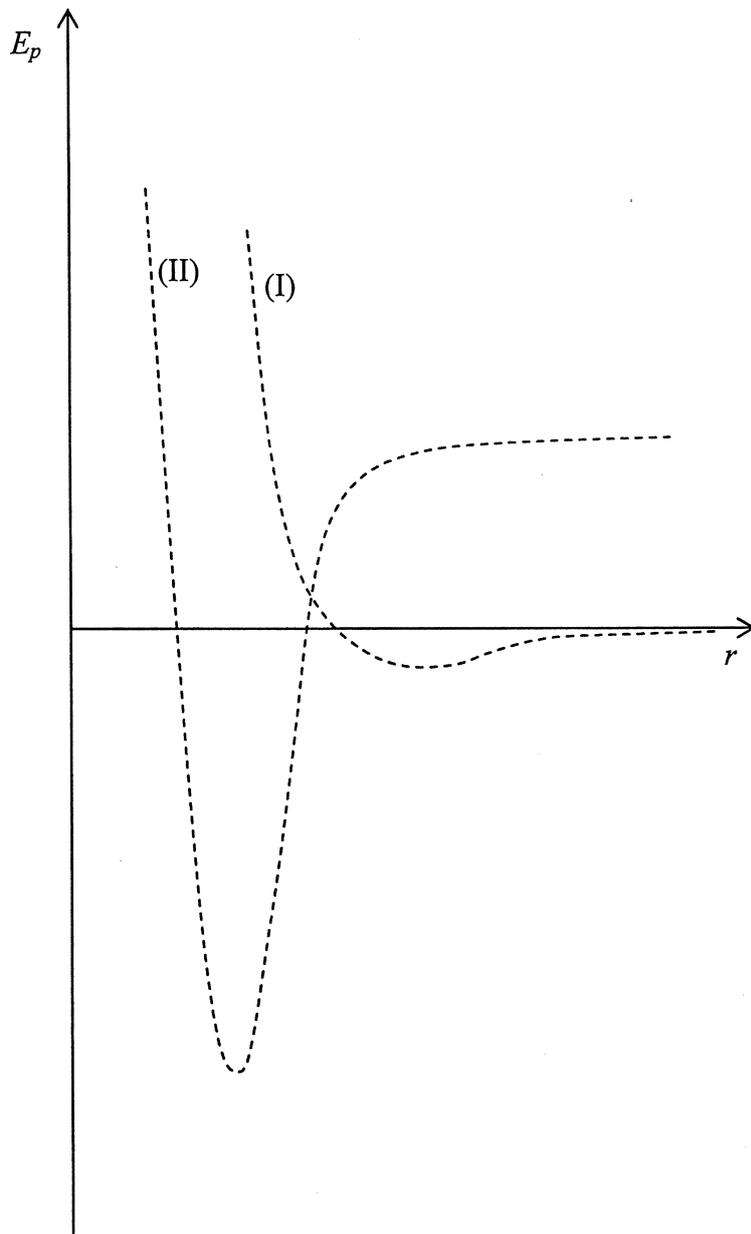


Figure 3bis — *Reproduction des courbes d'énergie potentielle de la figure 3*