

Année scolaire
2023/2024

Classe de PCSI 3

Devoir surveillé de chimie n°3

Durée de l'épreuve : 2 heures

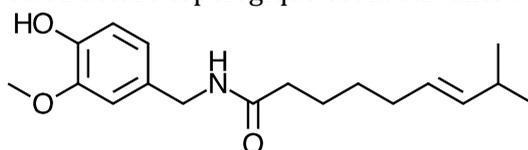
Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux parties indépendantes.

Partie I) Propriétés de molécules organiques

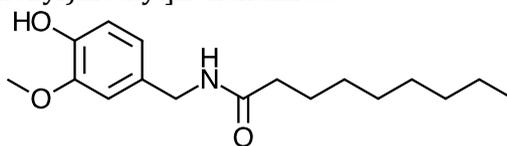
- 1) La **capsaïcine** est la principale molécule responsable de la sensation de brûlure lors de la consommation de piments. Sa structure topologique est la suivante :



La capsaïcine

- a) Déterminer le nom de la capsaïcine en nomenclature systématique.

Indication : la nonivamide, qui est un dérivé de la capsaïcine, est nommée :
N-[(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)méthyl]nonanamide.



La nonivamide

- b) Le cycle à 6 atomes de carbone contenu dans ces molécules est qualifié de « cycle aromatique ». Les longueurs de liaison C-C y sont quasiment égales. Rendre compte de cette propriété au moyen du concept de mésomérie.

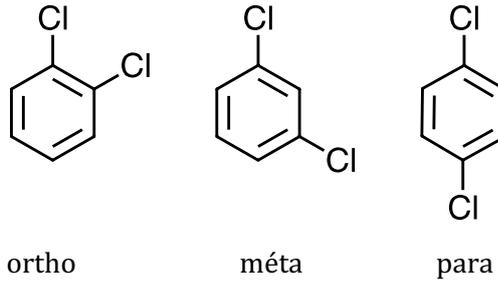
Le cycle aromatique de la capsaïcine porte deux groupes oxygénés adjacents : le groupe hydroxyle -OH et le groupe méthoxy -OCH₃.

- c) Quelle est la fonction chimique (groupe caractéristique) correspondant au groupe méthoxy ?
d) À l'aide de la théorie VSEPR, montrer que, pour chacun de ces groupes, la géométrie autour de l'atome d'oxygène est coudée, et donner une valeur approchée en degrés de la mesure de l'angle.
e) Montrer qu'une liaison hydrogène intramoléculaire peut s'établir entre ces deux groupes et la schématiser par des pointillés. Indiquer quel groupe est qualifié de donneur et quel groupe est qualifié d'accepteur de liaison hydrogène dans ce cas.
f) Pourquoi, selon vous, est-il conseillé de boire du lait plutôt que de l'eau lorsqu'on a la « bouche en feu » après avoir ingéré une trop grande quantité de piment ?

On rappelle que le lait contient des gouttelettes de matière grasse, qui sont constituées de molécules comportant de longues chaînes carbonées hydrophobes.

2) Dichlorobenzènes

Il existe trois isomères de position du dichlorobenzène :



a) Attribuer à chacun de ces isomères la valeur de son moment dipolaire parmi les valeurs suivantes : 2,56 D ; 1,48 D ; 0. Lorsqu'il n'est pas nul, représenter le vecteur moment dipolaire à côté de chaque molécule.

b) Déterminer la valeur du moment dipolaire de la liaison C – Cl, supposée identique dans les trois molécules.

c) En déduire le pourcentage d'ionicté de la liaison C – Cl.

On donne :

$$\text{Charge élémentaire : } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

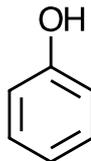
$$\text{Longueur de liaison C – Cl : } \ell = 176 \text{ pm}$$

$$\text{Définition du debye : } 1 \text{ D} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$$

On donne le tableau des solubilités dans l'eau à 20°C des isomères du dichlorobenzène, ainsi que celle du phénol :

composé		solubilité dans l'eau à 20°C en mol·L ⁻¹
dichlorobenzène	ortho	$5,4 \cdot 10^{-4}$
	méta	$7,5 \cdot 10^{-4}$
	para	$3,3 \cdot 10^{-4}$
phénol		$8,1 \cdot 10^{-1}$

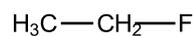
Le phénol, aussi appelé benzénol, possède la structure suivante :



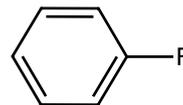
d) Par des raisonnements basés sur les forces intermoléculaires, proposer des interprétations pour les principales différences de solubilité dans l'eau de ces composés.

3) Polarité de composés fluorés

On donne les moments dipolaires du fluoroéthane et du fluorobenzène :



$$\mu_1 = 1,92 \text{ D}$$



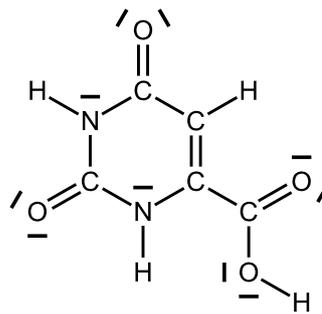
$$\mu_2 = 1,57 \text{ D}$$

a) Rappeler la position du fluor et du carbone dans la classification périodique et comparer leur électronégativité.

b) Interpréter, au moyen de formules mésomères, la différence de moment dipolaire constatée entre ces deux composés.

4) L'acide orotique

L'acide orotique a pour formule :

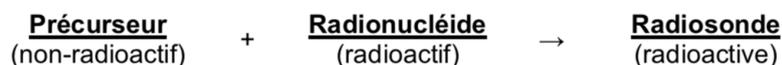


acide orotique

- Montrer que **toutes** les liaisons de l'acide orotique possèdent un caractère intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double (sauf les liaisons mettant en jeu les atomes H).
- On rappelle que la base conjuguée d'un acide carboxylique est un ion carboxylate. Par exemple, l'acide éthanoïque, de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-COOH}$ a pour base conjuguée l'ion éthanoate, de formule $\text{CH}_3\text{-COO}^-$. Écrire les formules de Lewis de ces deux molécules. Expliquer pourquoi les deux liaisons C-O sont de longueurs très différentes dans l'acide éthanoïque, alors qu'elles sont rigoureusement égales dans l'ion carboxylate.
- Écrire la base conjuguée de l'acide orotique, l'ion orotate. Les liaisons C-O du groupe carboxylate dans cet ion sont de longueurs légèrement différentes, alors qu'elles sont parfaitement égales dans l'ion éthanoate. Proposer une interprétation.

Partie II) Radiosonde pour la détection du cancer

Le cancer qui regroupe les maladies caractérisées par une croissance cellulaire non régulée constitue la première cause de décès dans les pays développés. Dans les pays en développement, c'est aussi une cause de mortalité très importante, notamment parce que la détection et le traitement du cancer y sont beaucoup moins efficaces. Selon l'OMS, le nombre de nouveaux cas de cancer devrait augmenter d'environ 70 % dans le monde au cours des deux prochaines décennies. Actuellement la détection et l'évaluation des tumeurs cancéreuses se font surtout par imagerie moléculaire, notamment par tomographie à émission de positrons (TEP). La TEP nécessite l'utilisation de sondes émettrices de positrons obtenues par radioétiquetage. Le radioétiquetage d'une molécule judicieusement conçue (appelée « précurseur ») consiste à y introduire un radionucléide émetteur de positrons pour obtenir une molécule à son tour émettrice de positrons (appelée « radiosonde »). Schématiquement, on peut représenter le radioétiquetage comme suit :



L'injection de ces radiosondes dans le système sanguin d'un patient entraîne leur accumulation locale par fixation au niveau des récepteurs membranaires des cellules tumorales. La TEP permet alors, grâce à la présence des radiosondes fixées au niveau de la tumeur en grande quantité, d'imager certains processus biologiques spécifiques à la maladie.

Ce devoir s'intéresse à une sonde radioétiquetée au cuivre-64, qui est spécifique des tumeurs angiogéniques et métastatiques.

Dans ce cas, le précurseur est une molécule notée **PPC-DOTA**, qui possède une cavité cyclique possédant des propriétés de base de Lewis, lui permettant d'accueillir l'ion Cu^{2+} , comme montré sur le schéma de la figure ci-après :

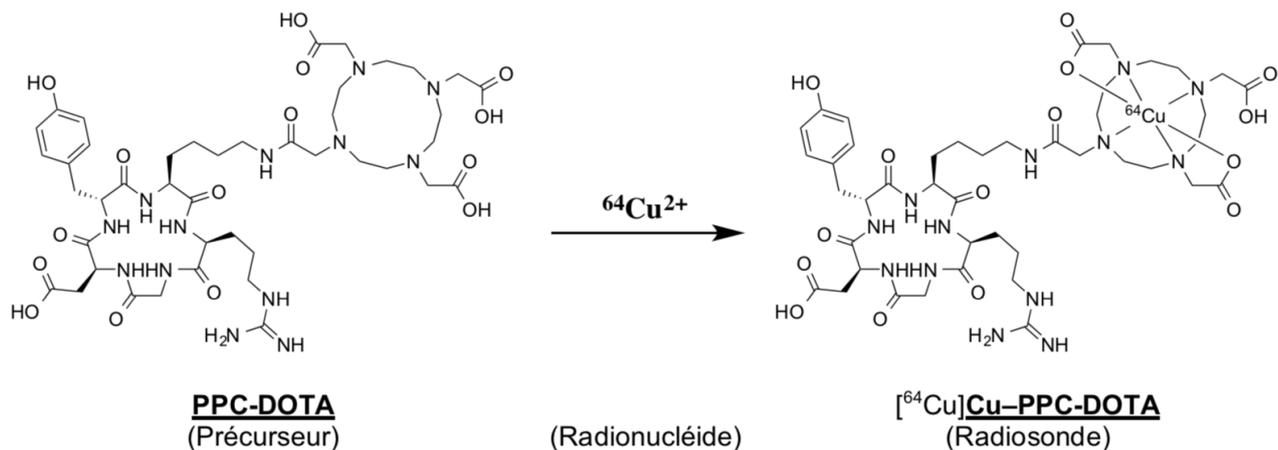


Schéma d'obtention d'une radiosonde au ^{64}Cu

A- Généralités sur l'élément cuivre

- 1) Le cuivre, de symbole Cu, est l'élément de la 4^{ème} période du tableau périodique des éléments, situé dans la colonne n°11. Déduire de ces renseignements le numéro atomique Z du cuivre.
- 2) L'isotope 64 du cuivre, utilisé dans les radiosondes, est radioactif. Les isotopes stables, que l'on trouve dans la nature, sont les isotopes 63 et 65. Sachant que la masse molaire du cuivre est de $M = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, en déduire les abondances naturelles des isotopes du cuivre.

Les études spectroscopiques ont montré que la configuration électronique d'un atome de cuivre dans son état fondamental pouvait s'écrire : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$.

- 3) Quel élément a pour symbole Ar ? Que signifie la notation [Ar] ? À quelle famille appartient l'élément Ar ?
- 4) Quelle règle usuelle permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental n'est pas respectée dans la configuration électronique du cuivre ?

Le cuivre est un métal parfois considéré comme un métal noble. En effet, il est inattaquable dans l'eau neutre et il ne réagit pas avec le dioxygène de l'air dans les conditions usuelles.

Cependant, le cuivre peut réagir dans les conditions suivantes :

a) un morceau de cuivre porté au rouge dans la flamme d'un bec Meker et placé dans un flacon de dioxygène peut réagir pour former une poudre rouge de formule brute Cu_2O ;

b) un morceau de cuivre entrant en contact avec du gaz difluor s'enflamme pour donner un solide blanc de formule brute CuF_2 ;

- 5) Identifier les ions présents dans les solides ioniques produits dans les deux réactions décrites. Écrire chaque équation de réaction.

Les éléments de la colonne du cuivre sont l'argent, Ag (période 5) et l'or, Au (période 6). Ces métaux sont encore plus nobles que le cuivre.

- 6) À partir de configurations électroniques, retrouver les numéros atomiques de l'argent et de l'or.
- 7) Pour quelle raison, selon vous, les éléments de la colonne du cuivre sont bien moins sensibles à l'oxydation que d'autres métaux comme, par exemple, les métaux alcalins ?

B- Radioactivité du cuivre 64 et radioétiquetage

- 8) Donner le nombre de protons et de neutrons dans le noyau d'un ion $^{64}\text{Cu}^{2+}$.
- 9) Ce noyau se désintègre spontanément notamment en un noyau de $^{64}_{28}\text{Ni}$. Montrer que le cuivre-64 est un noyau adapté à la tomographie par émission de positrons (TEP). *On rappelle que le positron est l'antiparticule de l'électron.*

On réalise une réaction de radioétiquetage à partir un échantillon de $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq, soit 37 GBq, d'ions $^{64}\text{Cu}^{2+}$ et 1,0 μmol de précurseur **PPC-DOTA**, dissous dans un volume de 300 μL d'eau.

La réaction, d'équation $\text{PPC-DOTA}_{(\text{aq})} + ^{64}\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} = [^{64}\text{Cu} - \text{PPC-DOTA}]^{2+}_{(\text{aq})}$, a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{22,5}$.

On précise que le becquerel, de symbole Bq, est une unité d'activité pour un échantillon radioactif, un becquerel correspondant à 1 désintégration par seconde.

Définition de l'activité radioactive en Bq : $A = -\frac{dN_{\text{Cu}}}{dt}$, où N_{Cu} est le nombre de noyaux de cuivre-64 à l'instant considéré.

Le temps de demi-vie $t_{\frac{1}{2}}$ (ou période radioactive) du cuivre-64 est égal à 12 heures.

- 10) En notant λ la constante cinétique de désintégration du cuivre-64, établir l'équation différentielle de l'évolution temporelle de N_{Cu} . Résoudre cette équation pour obtenir la loi horaire (N_{Cu} en fonction du temps) pour un échantillon de cuivre-64 contenant initialement N_0 atomes. En déduire le lien entre λ et la durée de demi-vie $t_{\frac{1}{2}}$ (aussi appelé période radioactive).
- 11) Calculer la quantité de matière, en mol, d'ions $^{64}\text{Cu}^{2+}$ apportés initialement et correspondant à une radioactivité de 37 GBq.
On donne la valeur de la constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 12) Montrer que, dans les conditions expérimentales décrites, la réaction de radioétiquetage est quasi-totale. On calculera pour cela la concentration de réactif limitant restant dans l'état final.
- 13) Où est située la « cavité cyclique » de la **PPC-DOTA** qui accueille l'ion Cu^{2+} ? Quelles fonctions chimiques possède ce cycle ? Pourquoi est-il qualifié de « base de Lewis » ?