

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont interdites.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

On admettra que toutes les solutions utilisées sont idéales et on confondra activité et concentration molaire.

L'épreuve de chimie se compose de deux parties indépendantes et, dans chaque partie, de nombreuses questions peuvent être traitées de manière autonome. Les données sont rassemblées en page 6.

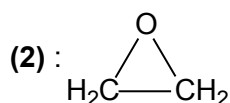
1. SYNTHÈSE ORGANIQUE DE MOLÉCULES À USAGE THÉRAPEUTIQUE.

1.1. Synthèse d'un antihistaminique : la diphénylhydramine

1.1.1. Préliminaires.

1.1.1.1 Soit l'amine Me_2NH ou $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (**1**), donner son nom en nomenclature systématique.

1.1.1.2 Soit l'époxyde (**2**), proposer une méthode de synthèse de ce composé à partir de l'acide hypochloreux, ClOH , et de l'éthylène (ou éthène) sachant que l'électronégativité du chlore est inférieure à celle de l'oxygène. Préciser le mécanisme réactionnel de la première étape de cette synthèse.



1.1.2. Synthèse.

1.1.2.1 Première étape : on fait réagir (**1**) sur (**2**), on obtient (**3**). Donner la formule du composé (**3**) et le mécanisme réactionnel concerné.

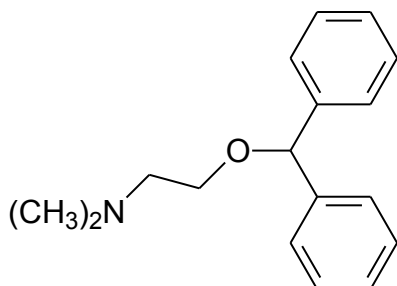
1.1.2.2 Deuxième étape : le benzaldéhyde (PhCHO) réagit avec le bromure de phénylmagnésium dans l'éther diéthylique anhydre pour conduire après hydrolyse acide à (**4**). Ph- désigne le groupe phényle C_6H_5 -.

1.1.2.2.1 Préciser les réactifs nécessaires à la synthèse du bromure de phénylmagnésium et les conditions opératoires permettant d'obtenir le rendement le meilleur possible.

1.1.2.2.2 Faire un schéma annoté du montage permettant d'obtenir le bromure de phénylmagnésium et préciser les conditions de sécurité.

1.1.2.2.3 Quelles réactions parasites doivent être évitées ? Comment y parvenir ?

- 1.1.2.2.4 Préciser le rôle de l'éther diéthylique anhydre lors de la synthèse magnésienne.
- 1.1.2.2.5 Donner le mécanisme réactionnel et la formule semi-développée de **(4)**.
- 1.1.2.3 Troisième étape : **(4)** est traité par du bromure d'hydrogène en solution dans du toluène à température ambiante pour conduire à **(5)**.
Donner la formule semi-développée de **(5)**.
- 1.1.2.4 Quatrième étape : **(3)** peut réagir avec **(5)**, en présence de carbonate de sodium, pour conduire au produit cherché :



Donner le mécanisme réactionnel et indiquer quel est le rôle du carbonate de sodium.

1.2. Synthèse d'un antitussif : l'éthanedisulfonate de caraniphène

1.2.1. Première étape.

Proposer une synthèse du dérivé benzylique PhCH_2CN , **(6)**, à partir du bromométhylbenzène.

1.2.2. Deuxième étape.

- 1.2.2.1 Rappeler le mécanisme de la réaction du dibrome sur le (Z)-but-2-ène. Préciser la stéréochimie du ou des produits obtenus.
- 1.2.2.2 Le 1,4-dibromobut-2-ène **(7)** peut être synthétisé par chauffage du buta-1,3-diène et du dibrome alors que le 3,4-dibromobut-1-ène est obtenu à température ambiante à partir des mêmes réactifs.

Expliquer la formation des deux produits en donnant dans chacun des cas le mécanisme de la réaction.

Préciser, sur cet exemple, ce que l'on entend par produit sous contrôle cinétique et produit sous contrôle thermodynamique.

Illustrer votre raisonnement par un diagramme énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de réaction.

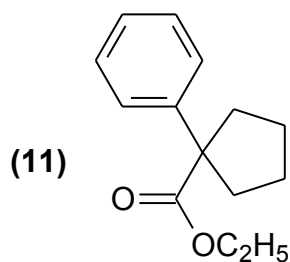
1.2.3. Troisième étape.

Proposer une méthode de synthèse du 1,4-dibromobutane à partir du composé **(7)** en indiquant les conditions expérimentales.

1.2.4. Quatrième étape.

Le composé **(6)** et le 1,4-dibromobutane subissent les traitements suivants.

- action de l'amidure de sodium, $(\text{Na}^+, \text{NH}_2^-)$, dans l'ammoniac à -50°C pendant 1 heure, le composé **(8)** est formé ;
- le composé **(8)** chauffé à reflux dans l'éthoxyéthane (ou éther) en présence d'amidure de sodium pendant 2 heures conduit au composé **(9)** ;
- le composé **(9)** est ensuite hydrolysé en milieu acide formant **(10)**, enfin **(10)** est mis à réagir avec l'éthanol à chaud en milieu acide sulfurique pour conduire à **(11)** :



- 1.2.4.1 Donner la formule semi-développée des composés (8) à (10) ainsi que les mécanismes réactionnels des différentes étapes.
- 1.2.4.2 Justifier le rôle de l'amidure de sodium et l'intérêt d'élever la température dans cette étape.
- 1.2.4.3 Justifier le rôle de l'acide sulfurique dans la dernière étape.

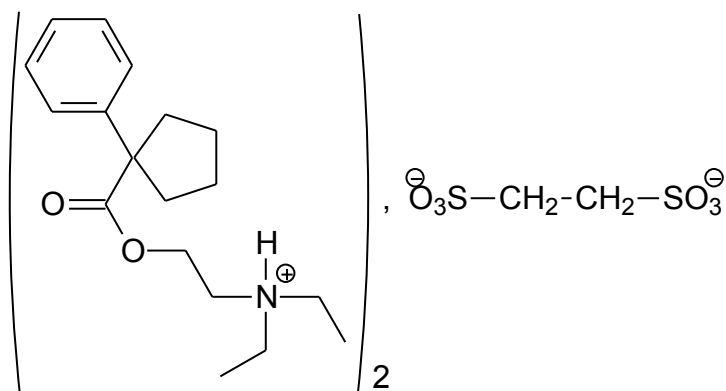
1.2.5. Cinquième étape.

Le composé $\text{Et}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ est ajouté à (11), en présence d'éthanolate de sodium, dans le toluène pour conduire à (12) de formule brute $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ avec perte d'un équivalent d'éthanol.

Donner la formule semi-développée du composé (12) et proposer un mécanisme réactionnel expliquant sa formation.

1.2.6. Sixième étape.

En présence de l'acide éthane-1,2-disulfonique, le composé (12) conduit au produit cherché dont la formule est :



Expliquer la formation de ce composé.

2. ÉTUDE DES OXYDES D'AZOTE

2.1. Quelques propriétés générales.

- 2.1.1. Donner les configurations électroniques des atomes d'oxygène et d'azote.
- 2.1.2. Donner une formule de Lewis et la géométrie du dioxyde d'azote, NO_2 .
- 2.1.3. Justifier que NO_2 se dimérise facilement en tétraoxyde de diazote, N_2O_4 , qui comporte une liaison atome d'azote-atome d'azote.
Donner alors la formule de Lewis et la géométrie de N_2O_4 .
- 2.1.4. $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ dissous en solution aqueuse peut se dismuter en acide nitrique, $(\text{H}^+, \text{NO}_3^-)$, et acide nitreux HNO_2 . Donner l'équation de cette réaction.
- 2.1.5. Soit une solution aqueuse de nitrite de sodium $(\text{Na}^+, \text{NO}_2^-)$ de concentration molaire apportée égale à $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C . On considèrera que cette solution est stable dans le temps.
- 2.1.5.1. Calculer le pH de cette solution à l'aide d'une formule approchée que l'on justifiera sommairement.

2.1.5.2. Donner la demi-équation électronique caractérisant le couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$. Ecrire la relation

de Nernst de ce couple ; la mettre sous la forme $E = E_{1,C}^\circ + 0,030 \cdot \lg \left(\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-]} \right)$. Expliciter

la grandeur $E_{1,C}^\circ$ que l'on nomme potentiel standard apparent.

2.1.5.3. A une solution aqueuse brune de diiode, on ajoute la solution de nitrite de sodium ; le milieu réactionnel se décolore ; on ajoute alors goutte à goutte un acide fort, la solution se colore à nouveau en brun.

A l'aide des potentiels standard $E_{1,C}^\circ$ et E_2° , expliquer les changements de couleur et écrire les équations des réactions correspondantes.

2.2. Etude de l'équilibre de dissociation du tétraoxyde de diazote.

On considère l'équilibre en phase gazeuse : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ de constante d'équilibre K° .

2.2.1. On étudie la décomposition de 1,00 mole de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en dioxyde d'azote gazeux. On admet que la réaction a lieu sous une pression totale constante de 1,00 bar et à une température de 298,15 K.

2.2.1.1. Donner les expressions des pressions partielles des deux constituants en fonction de l'avancement, ξ , de la réaction.

2.2.1.2. Exprimer le potentiel chimique de ces deux constituants en fonction de leur pression partielle puis en fonction de l'avancement de la réaction.

Exprimer l'enthalpie libre G du système réactionnel lorsque l'avancement de la réaction de dissociation est ξ . On écrira le résultat sous la forme :

$$G = f(T) + \xi \cdot (\Delta_r G^\circ + RT \cdot g(\xi))$$

où $f(T)$ est une fonction de la température T et $g(\xi)$ est une fonction de ξ , et $\Delta_r G^\circ$ l'enthalpie libre standard de réaction. Expliciter $f(T)$ et $g(\xi)$.

En déduire l'expression de la dérivée partielle $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$.

Donner $G(\xi = 0)$ et $G(\xi = 1,00 \text{ mol})$.

2.2.1.3. Proposer une méthode différente de la précédente permettant d'accéder à la dérivée

partielle $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$.

2.2.1.4. Que devient $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ lorsque $\xi = 0$ et $\xi = 1,00 \text{ mol}$?

Calculer ξ pour $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$, à quel état du système est associé cette valeur ?

2.2.1.5. A partir des données précédemment établies, donner l'allure de la courbe représentant G en fonction de l'avancement ξ .

Indiquer sur cette courbe le « chemin réactionnel » de la transformation étudiée lors de l'évolution spontanée du système à partir de l'état initial.

2.2.2. On étudie maintenant la décomposition d'une quantité n de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en dioxyde d'azote gazeux à la pression totale constante p et à la température de 298,15 K.

2.2.2.1. Montrer que le taux d'avancement de la réaction, τ , défini par la relation :

$$\tau = \frac{\text{quantité de } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ ayant réagi}}{\text{quantité initiale de } \text{N}_2\text{O}_4}$$

est donné par la relation $\tau = \left(\frac{K^\circ \cdot p^\circ}{K^\circ \cdot p^\circ + 4 \cdot p} \right)^{1/2}$ où p° est la pression standard, $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

Donner l'allure de la courbe donnant le taux d'avancement en fonction de la pression.

2.2.2.2. Ce résultat était-il prévisible ?

2.3. Cinétique chimique d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote.

Nous allons montrer que l'existence d'une loi de vitesse simple pour une réaction complexe n'implique pas nécessairement un mécanisme réactionnel unique.

2.3.1. Loi de vitesse.

On considère la réaction d'équation : $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

La loi de vitesse suivante peut être établie expérimentalement :

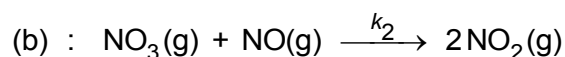
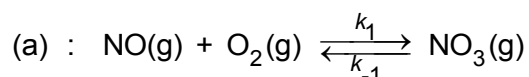
$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Cette loi de vitesse peut-elle être en accord avec la conclusion que cette réaction est une réaction élémentaire ?

2.3.2. Etude de mécanismes.

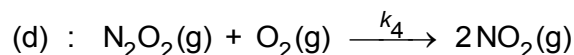
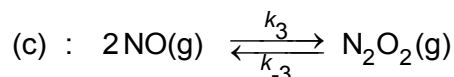
Des études expérimentales confirment que la réaction n'est pas une réaction élémentaire.

2.3.2.1. Premier mécanisme proposé :



L'étape (a) est un pré-équilibre rapidement établi. Montrer que la loi de vitesse expérimentale est bien vérifiée. On explicitera k en fonction des différentes constantes de vitesse.

2.3.2.2. Second mécanisme possible :



Moyennant des approximations que l'on précisera, montrer que la loi de vitesse expérimentale est encore vérifiée. On explicitera k en fonction des différentes constantes de vitesse.

2.3.2.3. Comment peut-on valider l'un ou l'autre des mécanismes proposés ?

Données utiles à 25°C :

Numéros atomiques : $Z(\text{N}) = 7$ $Z(\text{O}) = 8$

Constantes d'acidité : acide nitreux $pK_A = 3,3$

Potentiels standard : $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^- : E_1^\circ = 0,84 \text{ V}$ $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^- : E_2^\circ = 0,62 \text{ V}$

$$\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 10 = 0,060 \text{ V}$$

Enthalpies libres standard de formation :

$$\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) = 51,4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 97,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Valeurs numériques :

- dans les conditions de l'expérience du **2.2.** : $R \cdot T = 2,50 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\exp(-2,00) = 0,135$
- $\sqrt{\frac{0,135}{4,135}} = 0,181$