

Toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques, dont la surface de base ne dépasse pas 21 cm de long et 15 cm de large, sont autorisées à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.

## CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

**Quatre parties indépendantes à traiter obligatoirement.**

### L'AZOTE

#### **A - Dissociation de l'ammoniac**

On fait passer lentement, sous une pression de un bar, de l'ammoniac sur un catalyseur convenable porté à 500°C. A la sortie du tube à catalyse, le mélange obtenu est trempé. On trouve qu'un volume initial de 100 litres de gaz a fourni un volume de 199,75 litres de mélange, les deux volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

A. 1. Écrire l'équation associée à la réaction effectuée.

A. 2. Soit  $\alpha$  le coefficient de dissociation de l'ammoniac. Exprimer le nombre de moles total à l'équilibre en fonction de  $\alpha$ .

A. 3. Calculer  $\alpha$ .

A. 4. Calculer la constante d'équilibre  $K_p$ , correspondant à la réaction de synthèse de l'ammoniac à 500°C.

#### **B - Diagramme de Frost des degrés d'oxydation de l'azote**

Donnée :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

##### *B. 1. Axiomatique*

B. 1. 1. Soient  $n_1$  et  $n_2$  (avec  $n_2 > n_1$ ) deux degrés d'oxydation de l'élément M. Considérons la réaction suivante :  $M^{n_2^+} + (n_2 - n_1)e^- \rightarrow M^{n_1^+}$ . Exprimer l'enthalpie libre molaire standard  $\Delta_r G_m^0$  de cette réaction en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$ , et le potentiel rédox standard du couple  $M^{n_2^+} / M^{n_1^+}$  soit  $E_{2 \rightarrow 1}^0$

B.1.2. Soient  $\Delta_f G_m^0(n_1)$  et  $\Delta_f G_m^0(n_2)$  les enthalpies libres molaires standard de formation de  $M^{n_1+}$  et  $M^{n_2+}$ . Les exprimer en fonction des potentiels  $E_{n_1}^0$  et  $E_{n_2}^0$  des couples rédox  $M^{n_1+}/M$  et  $M^{n_2+}/M$ .

B.1.3. Grâce aux résultats précédents, établir la relation suivante :

$$\boxed{(n_2 - n_1) \cdot E_{2 \rightarrow 1}^0 = n_2 \cdot E_{n_2}^0 - n_1 \cdot E_{n_1}^0} \quad (I)$$

### B. 2. Tracé du diagramme de Frost de l'azote à 20°C et pour pH = 0

Grâce aux données suivantes, en ayant soin de déterminer le degré d'oxydation de l'élément azote dans chaque espèce, et en appliquant la relation (I), établir le diagramme de Frost (soit  $n \cdot E_n^0 = f(n)$  pour le couple  $M^{n+}/M$ ) des degrés d'oxydation de l'azote.

Couple rédox	$\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3\text{OH}^+$	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	$\text{HNO}_2/\text{N}_2$
Noms	ion hydroxyl-ammonium / ion ammonium	ion nitrate / ion hydroxyl-ammonium	ion nitrate / acide nitreux	acide nitreux / azote
Potentils rédox	1,35	0,729	0,94	1,46

### B. 3. Utilisation du diagramme

B. 3. 1. Quelles sont les espèces instables parce qu'elles subissent une réaction de dismutation ?

B.3.2. Calculer le potentiel rédox du couple  $\text{NO}_3^-/\text{N}_2$

B.3.3. Calculer l'enthalpie libre molaire standard  $\Delta_r G_m^0$  de la dismutation de l'ion hydroxylammonium en azote et en ion ammonium.

B.3.4 Montrer que l'acide nitreux peut oxyder l'ion ammonium en azote.

## C - Échanges protoniques

*Etude des concentrations en solution (à 25° C).*

La vitesse de la réaction entre l'acide nitreux et l'ion ammonium (cf. B.3.4) est assez faible pour que l'on puisse admettre que les concentrations des ions ou des molécules présents dans la solution après réaction acido-basique ne se modifient de façon sensible que plusieurs heures après sa préparation.

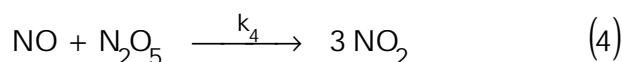
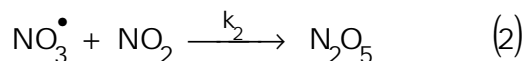
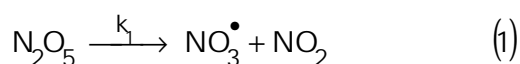
C. 1. Calculer les concentrations  $[\text{HNO}_2]$ ,  $[\text{NO}_2^-]$ ,  $[\text{NH}_3]$  et  $[\text{NH}_4^+]$  en fonction des concentrations initiales a de  $\text{HNO}_2$ , b de  $\text{NH}_3$ , de  $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$  et des constantes d'acidité :

$$K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 6,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad K'_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 5 \cdot 10^{-10}.$$

C. 2. Pour  $a = 0,047 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  et  $b = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , le pH est inférieur à 5. Dans ces conditions, simplifier les équations précédentes, puis calculer le pH (on vérifiera les approximations effectuées).

## D - Cinétique de décomposition du pentoxyde de diazote

Le mécanisme de décomposition du pentoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$  est le suivant :



D. 1. Donner le bilan de la réaction.

D.2. Exprimer la vitesse d'apparition de  $\text{O}_2$  en fonction de  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ , et de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .

D. 3. Déduire des deux résultats précédents la vitesse de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Données :  $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $F = 96500 \text{ C}$

## CHIMIE ORGANIQUE

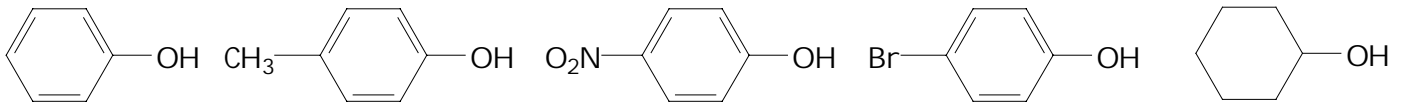
### EXERCICE I - ÉTUDE DES PHÉNOLS

#### 1. Synthèse du phénol

Donner deux modes de préparation du phénol (ou hydroxybenzène ou benzèneol) à partir des composés organiques et minéraux de votre choix.

#### 2. Quelques propriétés du phénol

a - Classer les composés suivants par ordre croissant d'acidité, en justifiant votre classement :



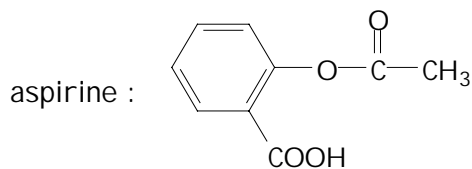
b - Indiquer les sites préférentiels de substitution électrophile aromatique (S.E.A) par l'électrophile noté Y sur les composés suivants :

- phénol
- paranitrophénol
- parabromophénol
- orthocyanophénol

en justifiant votre réponse.

### 3. Application du phénol

Proposer une suite de réactions permettant de synthétiser l'aspirine à partir du phénol et des substances organiques et minérales nécessaires.



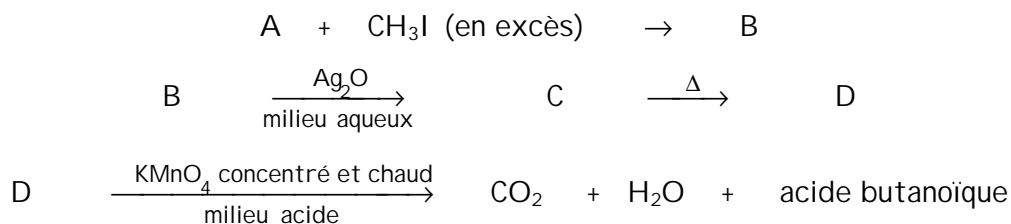
## EXERCICE II - IDENTIFICATION D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE

### 1 - L'analyse élémentaire d'un produit A aboutit à la formule brute C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N.

A est optiquement actif ; traité par le nitrite de sodium en milieu acide, il donne un dégagement gazeux à froid.

- a - Quelle est la nature du dégagement gazeux ?
- b - Quelles sont les 3 formules possibles pour A ?

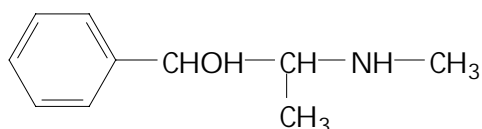
### 2 - Pour lever les ambiguïtés sur la structure de A, on réalise les réactions suivantes :



Identifier B, C, D et en déduire la formule de A.

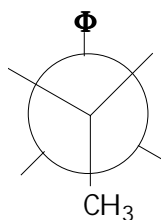
## EXERCICE III - SYNTHÈSE D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE

### 1 - L'éphédrine est un hypertenseur qui a pour formule :



a - Combien existe-t-il de stéréoisomères liés à la présence de carbones asymétriques pour ce composé ?

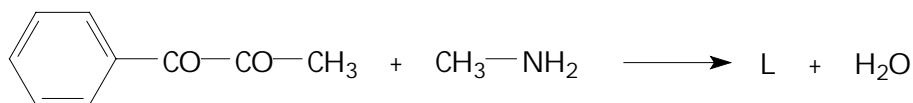
b - Représenter ces stéréoisomères, en utilisant le schéma ci-après et en précisant dans chaque cas les configurations absolues des carbones asymétriques.



c - Quelles sont les relations de stéréoisomérisie qui les lient deux à deux ?

d - On peut préparer l'éphédrine en 2 étapes :

*Première étape* : action d'une dicétone et d'une amine mole à mole :

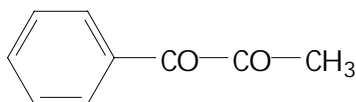


*Deuxième étape* : réduction catalytique :



Donner le mécanisme de la première étape

**2 - D'autre part, en vue d'une autre synthèse, la dicétone précédente**



est traitée par  $\text{LiAlH}_4$ . On obtient le produit M, qui chauffé en milieu acide donne N.

a - Donner le mécanisme de la réaction  $\text{M} \rightarrow \text{N}$

b - Confirmer la structure de N en interprétant son spectre RMN donné ci-dessous.

