

Épreuve écrite de chimie

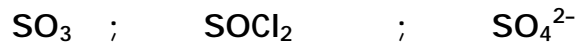
CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

Trois parties indépendantes à traiter obligatoirement

QUELQUES COMPOSÉS DU SOUFRE

A - Atomistique

- a) Donner la structure électronique de l'atome de soufre dans l'état fondamental.
- b) Dans tous les composés envisagés, l'atome de soufre est l'élément central. Pour chacune des espèces suivantes :



indiquer :

- la structure de Lewis
- la géométrie d'après la méthode VSEPR : on fera une représentation de cette géométrie

B - Thermodynamique

On étudie l'équilibre $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ dans un domaine de température où tous les composés sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

1.

- a) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter les signes obtenus.
- b) Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T (On suppose l'enthalpie et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température).
- c) En déduire que la constante thermodynamique K associée à l'équilibre étudié suit la relation :

$$\ln K = \frac{2,379 \cdot 10^4}{T} - 22,61 \quad \text{avec T en K}$$

2.

- a) Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre étudié ?
- b) Quelle est l'influence de la pression totale sur l'équilibre étudié (à température constante) ?

c) Quelle est l'influence de l'introduction de diazote sur l'équilibre étudié ?

On envisagera les deux cas :

- addition de N₂ à température et pression totale constantes.
- addition de N₂ à température et volume total constants.

3 - On considère la formation de trioxyde de soufre à pression P constante.

L'équilibre est obtenu à partir d'un mélange SO₂ , O₂ pris dans les proportions stœchiométriques. On appelle **ρ** le rendement de la synthèse, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de moles de SO₃ formées et le nombre de moles de SO₂ initiales.

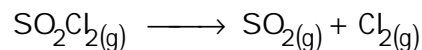
- a) Exprimer K en fonction des pressions partielles des constituants.
- b) En déduire l'expression de K en fonction de r, P₁ , pression totale et P° pression de référence (P° = 1 bar).
- c) À quelle pression totale doit-on travailler pour obtenir **ρ** = 0,98 à la température de 450°C ?

4-

- a) Rappeler rapidement les conditions expérimentales de la synthèse industrielle de SO₃.
- b) Indiquer succinctement le procédé industriel de passage de SO₃ à H₂SO₄.

C - Cinétique chimique

A 270 °C, le chlorure de sulfuryle SO₂Cl₂ noté A se dissocie totalement selon l'équation bilan



Tous les constituants sont gazeux et assimilés à des gaz parfaits.

- a) Dans un récipient de volume constant, préalablement vide, on introduit du chlorure de sulfuryle et on porte le tout à 270 °C.

On suit l'évolution de la réaction par mesure de la pression totale P dans le récipient, on obtient les résultats suivants.

t (min)	0	50	100	150	200	250
P (mm Hg)	306	330	351	371	390	407
P (Pa)	40 786	43 985	46 784	49 450	51 982	54 248

- a) En supposant une cinétique d'ordre 1, donner l'expression de la pression partielle P_A de chlorure de sulfuryle en fonction de la pression initiale notée P₀ de la constante de vitesse k et du temps t.
- b) Montrer que : $P_A = 2 P_0 - P$
- c) Vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à une cinétique d'ordre 1. Calculer la constante de vitesse k.

d) Calculer le temps de demi-réaction à 270 °C.

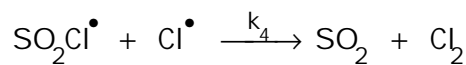
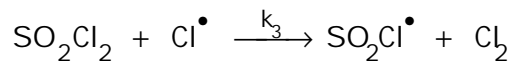
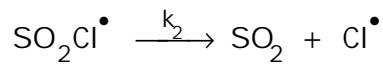
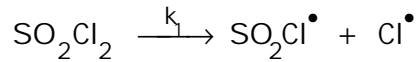
2. On donne le temps de demi-réaction obtenu pour deux températures d'étude

$$T_1 = 280 \text{ °C} \qquad t_{1/2(1)} = 187,00 \text{ min.}$$

$$T_2 = 330 \text{ °C} \qquad t_{1/2(2)} = 4,21 \text{ min}$$

En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

e) On admet l'intervention d'un mécanisme radicalaire :



k_1, \dots, k_4 sont les constantes de vitesse associées aux étapes élémentaires,

a) Etablir en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$ et Cl^\bullet , l'expression des concentrations molaires de ces espèces en fonction des constantes de vitesse k_1, k_2, k_3, k_4 et, éventuellement, des concentrations molaires d'espèces chimiques intervenant dans l'équation bilan.

b) En déduire la loi de vitesse de la réaction étudiée.

c) Est-elle conforme aux résultats expérimentaux ?

DONNÉES

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques :

Élément	O	S	Cl
Z (numéro atomique)	8	16	17

Données thermodynamiques

	$\text{SO}_2 \text{ (g)}$	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{SO}_3 \text{ (g)}$
$\Delta_f H_{298\text{K}}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	- 296,8	0	- 395,7
$S_{298\text{K}}^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	248,1	205,0	256,6

$\Delta_f H_{298\text{K}}^0$: enthalpie standard de formation du composé à 298 K.

S_{298K}^0 : entropie standard du composé à 298 K.

CHIMIE ORGANIQUE

A - À PROPOS DES AMINES

1- Quelques propriétés des amines

a) propriétés basiques:

On donne les différents pK_a , des couples acido-basiques faisant intervenir les amines suivantes : la cyclohexylamine (A_1), la dicyclohexylamine (A_2) et la 2-éthylaniline (A_3). Les valeurs des pK_a sont 4,42, 10,65 et 11,25. Attribuer à chaque amine son pK_a , et justifier la réponse.

b) propriétés nucléophiles :

1 - On fait réagir la diéthylamine sur la cyclohexanone. On obtient un composé d'addition C qui donne après déshydratation D. Identifier C et D. En écrivant une forme mésomère, montrer qu'il existe, dans le composé D, un autre site nucléophile que l'azote,

2 - La réaction de la propanamine sur le nitrite de sodium en milieu acide chlorhydrique conduit à un mélange qui contient du propan-1-ol, du propan-2-ol et du propène. Justifier la formation de ces différents produits.

3 - L'aniline réagit avec le chlorure d'acétyle. Donner l'équation-bilan de cette réaction. Quelle est son utilité en synthèse organique.

2- Synthèse de quelques amines

a) On traite la (2*R*)-2-méthylbutanamide par du dibrome en milieu alcalin (ou de l'hypobromite de sodium).

Représenter la molécule de départ en perspective de Cram

On demande l'équation bilan de la réaction et la stéréochimie du produit organique obtenu.

b) On cherche à synthétiser de manière univoque la N-éthylpropanamine. Dans un premier temps, on fait réagir le chlorure de benzène sulfonylé ($C_6H_5-SO_2-Cl$) sur la propanamine. Identifier le composé E obtenu. E subit ensuite plusieurs transformations afin d'obtenir la N-éthylpropanamine. Préciser les différentes étapes permettant de passer de E à la N-éthylpropanamine. On dispose, pour ces différentes étapes, de tous les réactifs organiques et minéraux nécessaires.

B - PROBLÈME : SYNTHÈSE D'UN OPACIFIANT : LE BUNAMIODYL

Le bunamiodyl est vendu sous le nom d'orabilix. C'est un produit de contraste utilisé en radiologie en raison de son opacité aux rayons X

La synthèse de ce composé peut se faire suivant la suite de réactions suivantes

a - acylation du benzène en présence d'un acide de Lewis pour donner l'acétophénone A (ou 1-phényléthan-1-one) ,

b - mononitration de l'acétophénone pour obtenir B ,

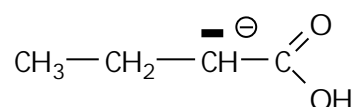
c - réduction de B en solution dans le diéthylèneglycol par l'hydrazine en milieu basique. On obtient un produit organique C de formule brute $C_8H_9O_2N$ accompagné d'un dégagement gazeux ,

d - passage de C à D par action du permanganate de potassium en milieu acide sulfurique ,

e - D est transformé en E par action du chlorure de thionyle ,

f - E est réduit en F par action du dihydrogène en présence d'un catalyseur, le palladium sur sulfate de baryum. F présente, entre autres, une bande d'absorption moyenne en IR à 2800 cm^{-1} et une bande d'absorption forte à 1700 cm^{-1} . F a pour formule brute $C_7H_5NO_3$

g - la réaction suivante se fait en présence d'acide butanoïque dans des conditions opératoires telles que l'on considère qu'il donne naissance à l'anion

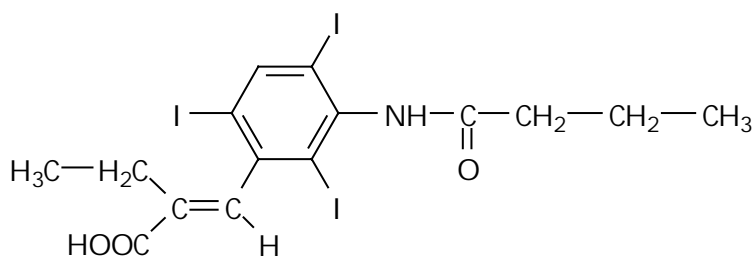


Cet anion réagit sur le composé F et conduit à G de formule $C_{11}H_{11}NO_4$. L'action de l'ozone sur G, suivie d'une hydrolyse en présence de zinc redonne F ainsi que de l'acide 2-oxobutanoïque.

h - G est ensuite réduit par le zinc en milieu acide chlorhydrique pour obtenir H.

i - trois moles, de chlorure d'iode réagissent avec une mole de H par substitution pour donner I

j - I réagit ensuite sur J pour aboutir au bunamiodyl dont la formule est donnée ci-dessous. J présente en IR deux bandes caractéristiques comprises entre 1700 et 1840 cm^{-1} .



QUESTIONS :

Certaines de ces questions sont indépendantes et peuvent être résolues sans avoir identifié l'ensemble des composés.

1 - Identifier tous les composés A, B, C, D, E, F, G, H, I et J. Les présenter sous forme d'un tableau récapitulatif.

2 - Quel est le chlorure d'acyle à mettre en présence du benzène pour obtenir l'acétophénone ? Quel est l'acide de Lewis nécessaire pour catalyser cette réaction ? En quelle quantité faut-il le faire réagir et pourquoi ? Donner le mécanisme détaillé de cette étape de la synthèse.

3 - Préciser les conditions opératoires de l'étape de nitration. Quelle est l'espèce électrophile qui réagit au cours de cette réaction ?

4 - La réduction de B par l'hydrazine en milieu basique se fait en deux étapes. Écrire l'équation-bilan de chacune des deux étapes. Pour quelle raison utilise-t-on le diéthylèneglycol comme solvant ?

5 - Quelle fonction les bandes d'absorption en IR à 2800 cm^{-1} et à 1700 cm^{-1} permettent-elles de caractériser dans le composé F ? Attribuer chacune des deux bandes d'absorption.

6 - Dédurre la formule semi-développée de G à partir du résultat de l'ozonolyse

7- Quelle est l'espèce électrophile qui réagit avec H pour donner I

8 - Proposer deux voies de synthèse de l'acide butanoïque à partir du 1-chloropropane en disposant de tous les produits minéraux et des solvants nécessaires. Les synthèses comportent deux ou trois étapes au plus, l'hydrolyse étant considérée comme une étape.

DONNEES:

Électronégativité de quelques éléments dans l'échelle de Pauling

Éléments	H	C	N	O	Cl	I
Électronégativité	2,2	2,55	3,04	3,44	3,16	2,66

Diéthylèneglycol : $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

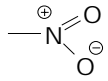
M : $106,12\text{ g}\cdot\text{ol}^{-1}$

E = 245°C

F = -10°C

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE : FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE ET DES VIBRATIONS DE DÉFORMATION

Liaison + environnement	Nature	Nbre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité (1)
C _{sp³} -H	Valence	2810 - 3000	F
C _{sp³} -H (CH ₃)	Déformation	1365 - 1385	F
C _{sp²} -H	Valence	3000 - 3100	m
C _{sp²} -H	Déformation	790 - 990	F
C _{sp²} -H (aromatique)	Valence	3030 - 3080	m
C _{sp²} -H (aromatique) monosubstitué	Déformation hors du plan	690 - 770 730 - 770	F F
C _{sp²} -H (aromatique) o-disubstitué	Déformation hors du plan	735 - 770	F
C _{sp²} -H (aromatique) m-disubstitué	Déformation hors du plan	680 - 725 750- 810	m F
C _{sp²} -H (aromatique) p-disubstitué	Déformation hors du plan	800 - 860	F
C _{sp²} -H (aromatique) 1,2,3-trisubstitué	Déformation hors du plan	685 - 720 770- 800	m F
C _{sp²} -H (aromatique) 1,2,4-trisubstitué	Déformation hors du plan	800 - 860 860 - 900	F m
C _{sp²} -H (aromatique) 1,3,5-trisubstitué	Déformation hors du plan	675 - 730 810 - 865	F F
C _{sp²} -H (aldéhyde)	Valence	2700 - 2900	m
C _{sp} -H	Valence	3300 - 3310	m
O - H libres	Valence	3580 - 3670	F
O - H (alcool avec liaison H)	Valence	3200 - 3400	F
O - H (acide carboxylique)	Valence	2500 - 3200	F
N - H (amines + imines)	Valence	3100 - 3500	m
N - H (amides)	Valence	3100 - 3500	F
C - C	Valence	1000 - 1250	F
C = C	Valence	1625 - 1680	m
C ≡ C	Valence	2100 - 2250	F
C = C (aromatique)	Valence	1600 - 1450 (3 à 4 bandes)	m
Si le cycle est conjugué ces deux bandes subissent un effet bathochrome (- 20 à - 40 cm ⁻¹) et elles deviennent F.			
C - O	Valence	1050 -1450	F
C = O Aldéhydes + cétones	Valence	1650 -1730	F
C = O acides	Valence	1680 -1710	F
C = O esters	Valence	1700 -1740	F
C = O anhydrides	Valence (2 bandes)	1780 - 1840	F
C = O amides	Valence	1650- 1700	F
C - N	Valence	1000 - 1400	v
C = N	Valence	1600 - 1680	F
C ≡ N	Valence	2120 - 2260	f à m
C - F	Valence	1000 - 1400	F
C - Cl	Valence	700- 800	F
C - Br	Valence	600 - 750	F
C - I	Valence	500 - 600	F



Valence

1510- 1580
1325 - 1365

TF
TF