

Concours d'admission session 2013

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage des calculatrices de poche est autorisé, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante. (circulaire n° 99018 du 1^{er} février 1999).

* * *

Ce livret comprend 10 pages numérotées de 1 à 11.

Les parties et sous-parties sont souvent largement indépendantes. Il est conseillé de lire attentivement l'énoncé dans sa globalité et de choisir pertinemment les questions à traiter.

Azote, industrie et laboratoire

A Généralités sur l'azote

A.1 L'élément azote

A.1.1. Quelle est la masse atomique de l'azote (isotope le plus stable) ?

A.1.2. Représenter l'azote sous la forme A_ZX où A est le nombre de masse (masse atomique) et Z le numéro atomique d'un élément X.

A.1.3. Combien de liaisons peut faire un atome d'azote (sans faire apparaître de charge) ? Justifier.

A.2 Diagramme de Frost de l'azote

On se propose de tracer le diagramme de Frost de l'azote. De façon générale, il s'agit, pour des composés A_i de degrés d'oxydation i contenant un même élément, du diagramme représentant le produit du degré d'oxydation i et du potentiel standard $E^0(A_i/A_0)$ associé en fonction des nombres d'oxydation i des corps simples A_i .

A.2.1. Calculer les nombres d'oxydation de l'azote dans les ions et molécules suivants (donnés à pH=0) : NH_4^+ , N_2H_5 , NH_3OH^+ , N_2 , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, NO , HNO_2 , N_2O_4 , NO_3^- .

A.2.2. Nommer les molécules ci-dessus (dans le cas des ions, on prendra l'acide ou base conjugué neutre).

A.2.3. Quel est l'espèce de plus bas degré d'oxydation ? Elle sera choisie comme origine.

A.2.4. Dans un tableau, donner les coordonnées dans le diagramme de Frost de chaque espèce ci-dessus.

A.2.5. Tracer le diagramme de Frost de l'azote à pH=0.

L'utilité de ce diagramme réside dans le fait que les potentiels sont directement liés aux enthalpies libres de réaction, et que l'on peut en déduire la stabilité des composés représentés dans celui-ci.

A.2.6. Rappeler la relation existant entre enthalpie libre de réaction et potentiel standard pour un couple redox donné.

A.2.7. Justifier alors que les espèces qui se dismutent se situent au-dessus du segment reliant les composés adjacents.

A.2.8. En déduire les espèces non stables de l'azote, ainsi que les espèces stables.

A.2.9. Calculer (par le diagramme de Frost) les potentiels standards à pH=0 des couples redox suivants : $E^0(\text{N}_2/\text{NH}_4^+)$, $E^0(\text{NO}_3^-/\text{N}_2)$, $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+)$

A.3 Dérivés azotés naturels

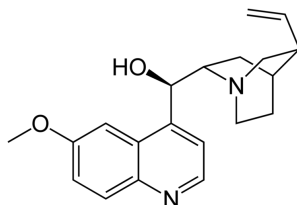
A.3.1. Sous quelle forme l'azote est-il le plus disponible sur Terre ?

A.3.2. Dans le monde du vivant, dans quels composés simples retrouve-t-on de l'azote ?

A.3.3. Ces composés peuvent s'associer pour former des macromolécules : les nommer. Quelle liaison chimique est formée lors de l'association de ces composés ?

A.3.4. D'autres composés naturels contiennent de l'azote. De leurs propriétés spécifiques, ils ont été regroupés sous le nom générique d'alcaloïdes. Donner trois exemples d'alcaloïdes (non présents dans cette partie de l'énoncé).

La quinine, présente dans une boisson largement connue (que l'on notera S), est un alcaloïde bien connu. Sa structure est représentée ci-dessous :



A.3.5. Identifier les fonctions chimiques présentes dans la structure de la quinine.

A.3.6. La quinine est-elle un composé chiral ? Justifier.

A.3.7. S exposé à un rayonnement UV devient bleu clair, très lumineux. De quel phénomène s'agit-il ?

A.3.8. Expliquer ce phénomène, souvent rencontré pour les matières contenant des molécules aromatiques contenant des hétéroatomes.

A.3.9. Citer deux applications concrètes de ce phénomène.

B Synthèse industrielle des composés azotés principaux

B.1 Ammoniac

L'ammoniac est un des composés les plus synthétisés dans l'industrie, à raison d'environ 130Mt par an. 80% de la production est utilisé dans la fabrication des engrais à la fois directement et

après formation d'acide nitrique (nitrates d'ammonium...).

La synthèse de l'ammoniac repose sur la réaction directe de l'hydrogène avec le diazote selon le bilan : $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (1)

B.1.1 Étude thermodynamique

B.1.1. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

B.1.2. En déduire l'expression de l'enthalpie libre de la réaction (1) à toute température.

B.1.3. Quelle est la variance du système ? En déduire le nombre de paramètres intensifs à imposer pour contrôler l'état d'équilibre.

B.1.4. Faut-il travailler à basse ou haute température ? Justifier obligatoirement la réponse.

B.1.5. Faut-il travailler à basse ou haute pression ? Justifier obligatoirement la réponse.

Le dernier paramètre à imposer sera la stoechiométrie de la réaction.

B.1.6. Quelle sera l'influence de l'ajout d'un gaz inerte à la réaction ? Justifier par le calcul.

B.1.2 Étude cinétique

Les conditions thermodynamiques optimales ne facilitent pas la cinétique de réaction. Dans l'industrie comme au laboratoire, pour accélérer les réactions, une fois que les conditions thermodynamiques ont été optimisées, on utilise un catalyseur.

B.1.7. Définir la notion de catalyseur.

On utilise ici un catalyseur hétérogène : oxyde de fer avec des additifs permettant une augmentation des performances.

B.1.8. Qu'est-ce qu'un catalyseur hétérogène ? Que sont les avantages et inconvénients de ce type de catalyseur ?

La vitesse globale peut être modélisée par l'équation de Temkin et Pyzhev :

$v = k_2 \left[K P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^n - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-n} \right]$ où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption sur le catalyseur et n un facteur dépendant du catalyseur (0,5 en général).

B.1.9. Que désigne K ?

B.1.10. Quelle valeur de n est optimale pour une vitesse de réaction élevée ?

B.1.3 Réalisation industrielle

La formation de l'ammoniac nécessite un apport de dihydrogène et de diazote :

– pour H_2 , on utilise du méthane pur (gaz naturel) ou du naphta (coupe pétrolière à 96% de méthane, 3% d'éthane et 1% de propane)

– pour N_2 , on utilise l'air (80% N_2 et 20% de O_2 plus impuretés)

La phase la plus complexe est l'obtention du dihydrogène : il s'agit d'éliminer un certain nombre d'impuretés, de convertir les hydrocarbures en H_2 en contrôlant la formation de CO . Les réactions de formation de l'hydrogène sont :

– Reformage du méthane : $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (2)

– Conversion du monoxyde de carbone : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (3)

Avant l'étape de reformage, on doit éliminer une impureté qui empoisonne la quasi-totalité des catalyseurs : le sulfure d'hydrogène.

B.1.11. Ce composé réagit avec l'oxyde de zinc pour former, entre autres, du sulfure de zinc (blende). Ecrire l'équation chimique correspondante.

B.1.12. Déterminer l'enthalpie de la réaction de reformage (2). Doit-elle être effectuée à haute ou basse température ?

B.1.13. Pourquoi convertit-on le monoxyde de carbone au cours de la réaction (3) ? Donner deux raisons.

B.1.14. Le dioxyde de carbone formé est ensuite éliminé. Proposer une méthode simple permettant d'effectuer cette opération.

Les dernières traces d'oxyde de carbone sont détruites par hydrogénation (réactions inverses à (2) et (3)) et les réactifs sont mis dans un réacteur pour former l'ammoniac selon la réaction (1), dont la constante d'équilibre vaut $5,2 \cdot 10^{-5}$ (la pression est exprimée en bar).

On mélange 0,1 mole d'azote et 0,3 mole d'hydrogène dans un récipient indilatable, de volume égal à 0,1 litre, la température étant maintenue constante et égale à $450^\circ C$.

B.1.15. Déterminer le nombre de moles et la pression partielle de chacune des espèces chimiques présentes à l'équilibre.

B.1.16. Quelle est la pression totale du système en fin de réaction ?

B.2 Acide nitrique

La synthèse de l'acide nitrique repose sur l'oxydation de l'ammoniac selon le procédé d'Ostwald. Il s'agit, concrètement, d'oxyder progressivement l'azote depuis l'ammoniac jusqu'à l'acide nitrique, en passant par le monoxyde d'azote puis le dioxyde d'azote.

La première étape consiste donc à traiter l'ammoniac par l'oxygène. Il se forme alors soit le monoxyde d'azote selon la réaction (4), soit du diazote selon la réaction (5).

B.2.1. Ecrire les bilans des réactions (4) et (5).

On donne $\Delta_f G_4^0 = -905,8 - 0,1792T$ kJ.mol⁻¹ et $\Delta_f G_5^0 = -1267 - 0,1294T$ kJ.mol⁻¹.

B.2.2. Quelle réaction est favorisée à toute température ?

B.2.3. Quelle réaction veut-on réaliser ?

B.2.4. La solution trouvée est de catalyser cette étape par des grilles de platine-rhodium-palladium (90-5-5). Quel est le rôle du catalyseur et comment agit-il (explications simples) ?

On converti ensuite le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par action d'oxygène, à nouveau (autres conditions opératoires).

B.2.5. Donner le bilan de la réaction (6) correspondant à ce processus.

La dernière étape est une oxydation du dioxyde d'azote par l'eau, selon la réaction (7).

B.2.6. Donner le bilan équilibré de cette réaction (7).

B.2.7. L'acide nitreux formé se dismute spontanément en dioxyde d'azote et en acide nitrique. Donner le bilan de cette réaction (8).

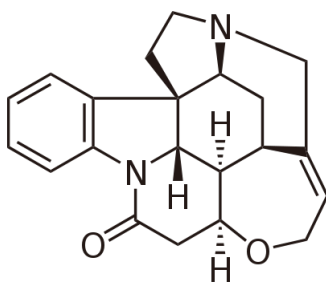
B.2.8. Quel est le bilan global de ces deux réactions ? (réaction (9))

Cette suite de réactions explique également le phénomène des pluies acides, en partie (une autre partie est due aux pollutions atmosphériques d'origine humaine). Lors des éclairs d'orage, il se forme du monoxyde d'azote qui s'oxyde ensuite en acide nitrique. La masse d'acide nitrique ainsi formée est évaluée à une valeur moyenne de $7\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ $1\text{ha}=10^2\text{a}$ et $1\text{a}=100\text{m}^2$.

B.2.9. Quelle masse de nitrate d'ammonium cela permet-il d'économiser, sachant que la consommation annuelle française de nitrate d'ammonium est de 3 Mt, que la surface de la France est de $5,5\cdot 10^5\text{ km}^2$ et que le tiers environ de la surface est cultivé ?

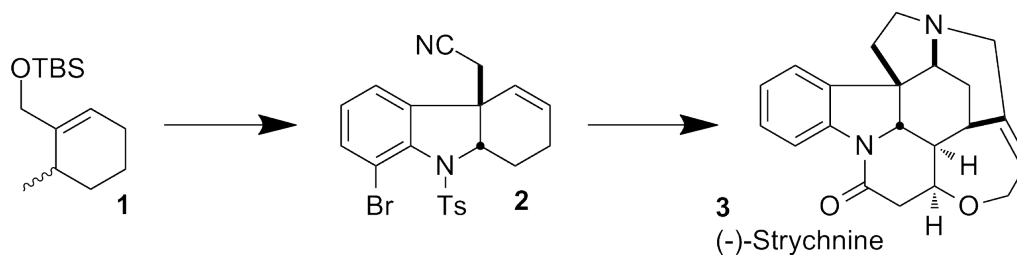
C Azote en synthèse organique au laboratoire

*On se propose, dans cette partie, d'étudier la synthèse de la (-)-strychnine **3**, un alcaloïde naturel très toxique.*



*La synthèse étudiée repose sur les couplages au palladium énantiosélectifs, ayant récompensé les travaux de Negishi, Suzuki et Heck par un prix Nobel en 2010. Elle a été réalisée en 2003 par l'équipe de Miwako Mori de l'université d'Hokkaido au Japon (*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9801).*

Les étapes principales de cette synthèse sont schématisées ci-dessous :



C.1 La strychnine

C.1.1. Que signifie le “(-)” dans (-)-strychnine ?

C.1.2. Proposer et décrire une méthode expérimentale permettant la mise en évidence de cette propriété.

C.1.3. Représenter la (+)-strychnine.

C.1.4. Combien cette molécule a-t-elle : d'énantiomères ? de diastéréoisomères ? Justifier dans chaque cas.

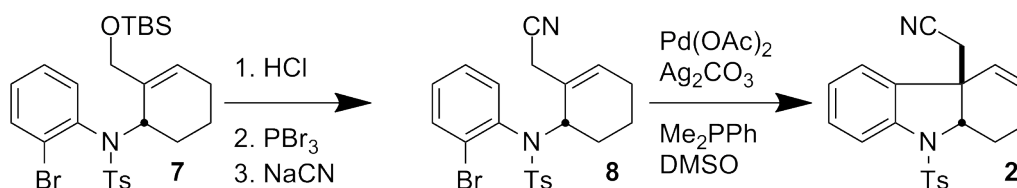
C.1.5. Identifier les principales fonctions chimiques présentes dans la (-)-strychnine **3**.

C.1.6. En déduire les bandes caractéristiques observables en spectroscopie Infra-Rouge.

C.1.7. De même, quels sont les protons facilement identifiables en RMN ^1H ?

C.2 Obtention du composé 2

2 est obtenu à partir de 1 de façon assez complexe. Nous allons étudier les deux dernières étapes principales de cette transformation :



On notera que TBS est le groupement tertibutyldiméthylsilyl, Ts le groupement tosyl (paraméthylsulfonyl) et DMSO le diméthylsulfoxyde.

C.2.1. Représenter les groupements TBSO- et TsO-.

C.2.2. Que permet le traitement à l'acide chlorhydrique ?

C.2.3. Quel est le rôle de PBr_3 ? Proposer deux autres méthodes permettant “d'activer” une fonction alcool.

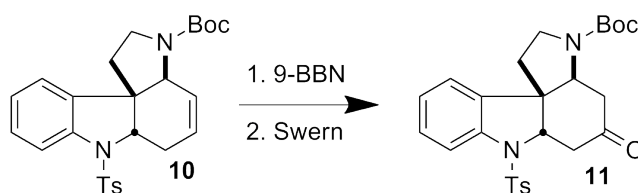
C.2.4. Quelle réaction se produit lors de l'action de NaCN ? Donner le mécanisme de cette réaction.

C.2.5. Expliquer ce qu'il se passe lors du passage de **8** à **2**.

C.2.6. Représenter la structure de Lewis du DMSO et indiquer son rôle dans cette réaction (et en général).

C.3 Liaison double C=C et fonction carbonyle...

Le traitement de l'intermédiaire **10** conduit à **12** selon les bilans (le groupement -Boc est le *terButOxyCarbonyl*) :



C.3.1. Représenter le composé intermédiaire pour l'étape **10** → **11**, sachant que le 9-BBN est un borane encombré (9-borabicyclo[3.3.1]nonane).

C.3.2. Justifier la régiosélectivité observée.

C.3.3. Quel type de réaction désigne, à la vue de cet intermédiaire, la réaction de Swern (nom d'un chimiste organicien de renom) ?

Pour mener cette réaction, on utilise du DMSO (cf fin de partie C.2) et de la triéthylamine dans le dichlorométhane à -78°C (conditions courantes).

C.3.4. Quelle est la réactivité du DMSO (vous aider de sa structure et de la réaction envisagée).

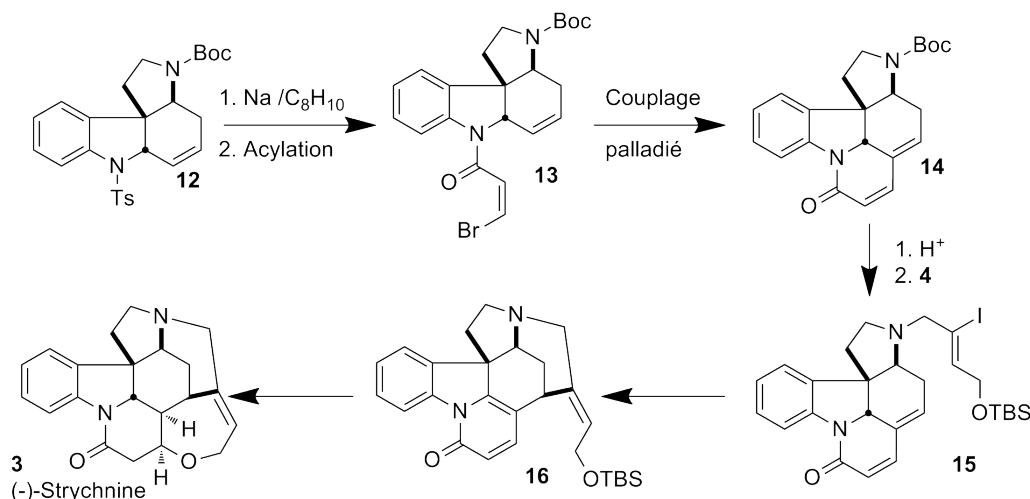
C.3.5. Quelle est la réactivité générale de la triéthylamine ?

C.3.6. Quel est, enfin, le rôle et la structure du dichlorométhane ?

C.3.7. Comment peut-on obtenir une température de -78°C ?

C.4 Fin de la synthèse

Les cinq dernières étapes de la synthèse sont décrites ci-dessous :



On se concentre d'abord sur la première étape : **12** donne **13**.

C.4.1. Quelle différence y a-t-il entre les composés **10** et **12** ?

C.4.2. Nommer et donner la structure du composé C₈H₁₀. Quel est son rôle ?

C.4.3. Qu'est-ce que Na et quel est son rôle dans la réaction ?

C.4.4. Représenter l'intermédiaire obtenu après cette première étape.

C.4.5. En quoi consiste l'acylation ?

C.4.6. Proposer un réactif et des conditions expérimentales.

C.4.7. Pourquoi ne peut-il y avoir aucune réaction de substitution nucléophile au niveau du carbone portant l'atome de brome ?

L'étape **13** → **14** est un couplage palladié.

C.4.8. Expliquer ce terme et expliciter en quoi cette étape consiste.

L'étape **14** → **15** consiste en un traitement acide suivi d'une réaction avec un composé **4**.

C.4.9. Le groupement Boc est le groupement tertbutoxycarbonyl. Au cours de la première étape, il se dégage un gaz et un sous-produit apparaît en solution : quels sont-ils ?

C.4.10. Identifier le composé **4**.

C.4.11. De quel type de réaction s'agit-il ?

C.4.12. Donner son mécanisme.

L'étape **15** → **16** n'est pas décrite.

C.4.13. Proposer des conditions générales permettant cette transformation, en justifiant.

La dernière étape, assez complexe, n'est pas décrite non plus.

C.4.14. Quelle fonction est formée lors de cette dernière étape ?

C.4.15. Cette transformation est effectuée en plusieurs temps : il est nécessaire de déprotéger la fonction alcool en premier. Proposer des conditions pour cette réaction de déprotection.

C.4.16. On obtient en réalité plusieurs isomères. De quelle nature sont ces isomères ?

C.4.17. Proposer une méthode permettant d'analyser précisément le brut de réaction.

C.4.18. Proposer une voie expérimentale permettant d'isoler la (-)-strychnine pure à l'issue de cette étape.

C.4.19. Quelles caractérisations physico-chimiques vont permettre d'affirmer la structure de ce composé ?

Annexe

1. Données thermodynamiques

	N ₂	H ₂	NH ₃
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-46,3
S_f^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	191,5	130,6	192,3
C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	29,1	28,8	35,1

On donne à pH = 0 les potentiels standards des couples redox successifs :

Couple	Potentiel standard (V)	Couple	Potentiel standard (V)
N ₂ H ₅ ⁺ /NH ₄ ⁺	1,27	NH ₃ OH ⁺ /N ₂ H ₅ ⁺	1,41
N ₂ /NH ₃ OH ⁺	-1,87	H ₂ N ₂ O ₂ /N ₂	2,65
NO/H ₂ N ₂ O ₂	0,71	HNO ₂ /NO	1
N ₂ O ₄ /HNO ₂	1,07	NO ₃ ⁻ /N ₂ O ₄	0,79

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption Infra-Rouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C-H	alcanes	2850-2960	forte
C-H	alcènes	3010-3100	moyenne
C-H	alcynes	3300	forte
C-C	alcanes	600-1500	faible
C=C	alcènes	1620-1680	forte à très faible
C≡C	alcynes	2100-2260	variable
C≡N	nitriles	2200-2300	variable
C-O	alcools, acides carboxyliques esters, éthers,	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques	1700-1725	forte
C=O	esters	1735-1750	variable
O-H	alcools libres	3590-3650	variable, fine
O-H	alcools liés	3200-3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques liés	2500-3000	variable, large

* *
*