CHIMIE

Durée 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

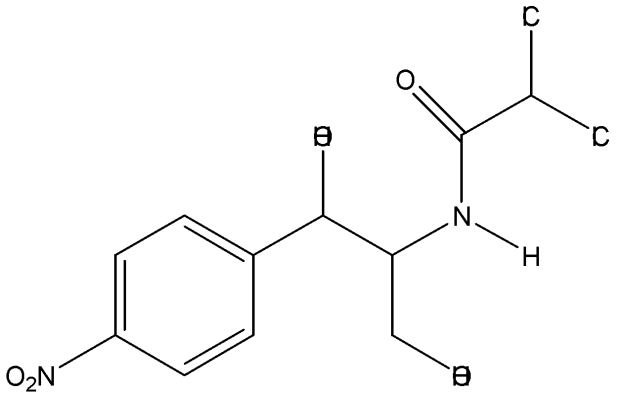
Le sujet comporte trois parties indépendantes.

L'annexe (diagramme d'Ellingham du mercure) relative à la partie II est à rendre complétée avec la copie. Aucune connaissance préalable sur les diagrammes d'Ellingham n'est nécessaire pour traiter cette partie.

PARTIE I.

SYNTHESE DU CHLORAMPHENICOL

Le chloramphénicol **A** est un antibiotique commercialisé sous le nom de typhomycine de formule :



Le produit actif est un des isomères de cette molécule.
On étudie une des synthèses industrielles de ce composé.

Numéros atomiques: H : 1 C : 6 N : 7 O : 8

1. a) Combien de stéréo-isomères de configuration présente **A** ?

b) Les dessiner en représentation de Cram en indiquant les descripteurs stéréochimiques des différents carbones asymétriques et en précisant les relations entre les stéréoisomères. La

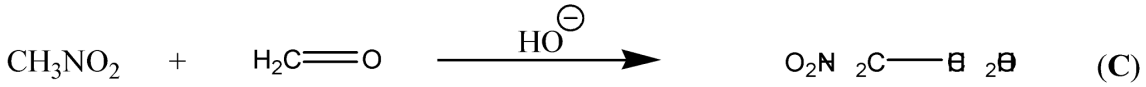
méthode de détermination du descripteur stéréochimique sera explicitée sur un seul atome de carbone asymétrique.

2. Un des composés utilisés pour la synthèse est le nitrométhane CH_3NO_2 (**B)**
a) En donner une représentation de Lewis.
b) Justifier l'acidité de ce composé : pK_a ($CH_3NO_2/CH_2NO_2^-$) = 15. On peut procéder par analogie, en comparant les effets électroniques des goupes nitro et carbonyle.

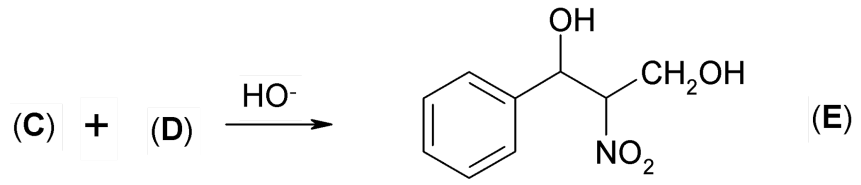
3. Le nitrométhane peut réagir en milieu basique avec un aldéhyde selon une réaction analogue à l'aldolisation.

a) Ecrire le mécanisme de l'aldolisation de l'éthanal en présence de soude aqueuse.

b) En déduire le mécanisme de la réaction suivante :



4. L'étape suivante est une réaction du même type :



Identifier **D** et le nommer.

5. Le groupe nitro de **E** est ensuite réduit en amine par un réactif également utilisé pour réduire les cétones en alcools. On obtient un composé **F**.

a) Citer un tel réactif.

b) Donner la formule de **F.**

6. On fait ensuite réagir les trois groupes fonctionnels de **F** avec le chlorure d'éthanoyle pour obtenir **G**.

a) Donner la formule de **G**.

b) Indiquer le nom des fonctions présentes dans **G**.

c) Indiquer un autre réactif utilisable à la place du chlorure d'éthanoyle.

7. On nitre alors le noyau aromatique de **G**, on obtient **H**.

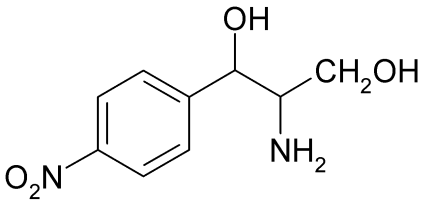
a) Quel réactif utilise-t-on ?

b) Donner la formule de **H**.

c) Donner le mécanisme de la réaction sur l'exemple du benzène.

d) L'isomère para est majoritairement obtenu, interpréter brièvement.

8. Le dérivé **H** subit ensuite une saponification puis une hydrolyse acide : on obtient **I**.

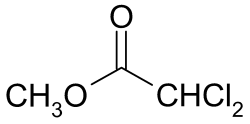


(I)

a) Définir ce qu'est une saponification. En écrire le bilan.

b) Justifier le rôle de l'étape **F**→ **G**. Citer une réaction observable en nitrant directement **F**.

9. L'étape ultime est la réaction de **I** avec un ester chloré :



qui conduit à **A**.

Proposer un mécanisme pour cette réaction qui se fait avec élimination d'une molécule de méthanol.

PARTIE II.

OBTENTION DU MERCURE

L'élément mercure Hg existe à l'état naturel sous forme de sulfure HgS appelé cinabre. L'obtention du mercure nécessite le grillage du sulfure mercurique en présence de dioxygène pour former l'oxyde mercurique HgO qui se décompose facilement à chaud en mercure gazeux.

Données : Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
Le mercure est à l'état liquide à 25°C sous $P°$ = 1 bar.

$R = 8{,}31$ J.mol^{-1}.K^{-1}

Corps	$Hg_{(l)}$	$HgO_{(s)}$	$O_{2(g)}$
Entropie molaire standard à 298K (J.mol^{-1}.K^{-1})	76,0	70,3	205,0
Enthalpie molaire standard de vaporisation (kJ.mol^{-1})	58,1		
Température d'ébullition sous $P°$ (K)	630		

Etude de la stabilité de l'oxyde mercurique

On étudie l'équilibre (1) $2\ Hg + O_{2(g)} \square 2\ HgO_{(s)}$
On distingue deux cas :
(1a) $2\ Hg_{(l)} + O_{2(g)} \square 2\ HgO_{(s)}$
(1b) $2\ Hg_{(g)} + O_{2(g)} \square 2\ HgO_{(s)}$

Le document annexe (page 7) est le diagramme d'Ellingham du mercure.
Il s'agit de la courbe représentant les variations de l'enthalpie libre standard $\Delta rG°$ de la réaction (1) en fonction de la température. Cette courbe est composée de deux segments, l'un, noté (a), est défini pour $T \leq 630$ K, l'autre, noté (b), est défini pour $T \geq 630$ K.

1. Que représentent l'ordonnée à l'origine et la pente d'un segment de ce diagramme ?

2. A quelle condition obtient-on des portions linéaires sur ces diagrammes ?

3. A l'aide du diagramme d'Ellingham, prévoir quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (1a) en l'absence de changement d'état.

4. Justifier la continuité de la courbe en $T = T_{eb} = 630$ K

5. Calculer la pente du segment (b) et comparer avec le graphe.

6.**a)** Exprimer l'affinité chimique de la réaction (1a) en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°$ (T) de la réaction, de la pression P_{O_2} en dioxygène, de la température T et de la pression standard $P°$. Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous $P_{O_2} = 0{,}20$ bar (pression en O_2 dans l'air atmosphérique) ? Justifier en traçant sur le document annexe le graphe donnant $RT \ln(P_{O_2}/P°)$ en fonction de la température pour cette valeur de P_{O_2}. *Le document annexe ainsi complété doit être rendu avec la copie.*

b) On souhaite obtenir du mercure gazeux sous la pression partielle $P_{Hg} = 1$ bar. En appliquant le raisonnement de la question précédente à la réaction (1b), montrer que cette obtention est possible par simple chauffage de HgO solide au-delà d'une

température T_m, la pression en dioxygène étant toujours fixée à 0,20 bar. Déterminer la valeur de T_m à partir du graphe précédent.

Etude thermodynamique de la décomposition thermique de HgO

A T_1 = 850K, l'oxyde mercurique se décompose en mercure gazeux et dioxygène selon :

$$2HgO_{(s)} \rightleftharpoons 2\ Hg_{(g)} + O_{2(g)}$$

A cette température la constante de l'équilibre précédent vaut $K°_1 = 420$.
La décomposition sera étudiée par la suite dans un récipient fermé.

7. On chauffe 0,5 mole de HgO solide à 850 K dans un récipient fermé de volume invariable V = 2,24 L dans lequel on a préalablement fait le vide. Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles P_{Hg} du mercure et P_{O_2} du dioxygène, ainsi que la quantité (en moles) de HgO restant.

8. Définir et calculer la variance du système à l'équilibre, dans le cas général. Commenter.

9. On augmente le volume du récipient à température constante.

a) Calculer le volume du récipient à partir duquel l'oxyde mercurique disparaît à 850 K.

b) Représenter à T_1 = 850 K l'allure de la courbe donnant la pression totale dans le récipient en fonction de son volume V, pour $V > 2{,}24$ L.

PARTIE III.

DECOMPOSITION DU PENTAOXYDE DE DIAZOTE

La décomposition du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène suivant une réaction totale :

$$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + ½\ O_2$$

Tous les gaz sont supposés parfaits. R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}

1. On introduit une mole de N_2O_5 dans un récipient de volume V = 10 L maintenu à T = 140 °C à l'instant initial.

a) Calculer la pression initiale dans le récipient.

b) Quelle sera la pression dans le récipient en fin d'évolution (durée infinie) ?

2. On suit la cinétique de cette réaction en traçant la courbe ln ($P_{N_2O_5}$) en fonction du temps, où $P_{N_2O_5}$ est la pression partielle en N_2O_5 dans le récipient. Cette courbe est un segment de droite.
On constate d'autre part qu'il reste 0,5 mol de N_2O_5 dans le récipient à l'instant t = 8 s.
En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k.

3. On recommence l'expérience avec deux moles de N_2O_5. Au bout de combien de temps obtiendra-t-on le même rendement de 50 %. Commenter brièvement.

4. Etablir la loi donnant la pression totale P dans le récipient en fonction du temps et de la pression initiale.

5. L'expérience étant réalisée à 90 °C, on mesure un temps de demi-réaction de 9 minutes.

Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

6.a) Pourquoi ne peut-on pas considérer cette réaction comme élémentaire ?

De ce fait on propose le mécanisme suivant :

(1) $N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$

(2) $NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO + O_2 + NO_2$

(3) $NO + N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 3\ NO_2$

b) On suppose que l'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante. Montrer que le mécanisme est compatible avec l'ordre expérimental déterminé et exprimer la constante k en fonction des constantes k_i des réactions élémentaires.
On considère que l'équilibre (1) est établi rapidement.

