

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 4 heures

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

CHIMIE

Ce problème est consacré à quelques aspects de la chimie de l'azote au nombre d'oxydation (III). Il est constitué de quatre parties indépendantes les unes des autres.

Données :

Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{Cl}) = 17$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\text{p}K_{\text{A}} (\text{HONO} / \text{NO}_2^-) = 3,2$

$E^\circ (\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO}_2^- (\text{aq})) = 0,84 \text{ V}$

$E^\circ (\text{NO}_2^- (\text{aq}) / \text{NO} (\text{g})) = 1,17 \text{ V}$

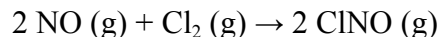
On prendra $\ln 10 \cdot RT/F = 0,06 \text{ V}$

1. FORMULES DE LEWIS

Donner les formules de LEWIS des composés suivants : diazote N_2 , acide nitreux HONO, chlorure de nitrosyle ClNO, ion nitrate NO_3^- , monoxyde d'azote NO.

2. CINÉTIQUE

Cette partie est consacrée à l'étude cinétique de la réaction de formation du chlorure de nitrosyle ClNO (g) à partir de monoxyde d'azote NO (g) et de dichlore Cl_2 (g) selon l'équation :



Dans les conditions choisies, cette réaction est totale et lente. On note k sa constante de vitesse, sa cinétique est d'ordre 2 par rapport au monoxyde d'azote et 1 par rapport au dichlore. Les gaz sont considérés comme parfaits.

Dans un réacteur initialement vide, de volume constant V , maintenu à température constante $T = 300 \text{ K}$, on introduit à l'instant $t = 0$ des quantités n_0 de dichlore et $2n_0$ de monoxyde d'azote, et on suit l'évolution de la pression totale p dans le réacteur en fonction du temps t .

On note p_i la pression initiale dans le réacteur (à $t = 0$, après introduction des réactifs) et ξ l'avancement de la réaction à un instant t .

2.1. Exprimer p_i et p en fonction de n_0 , ξ , R , T et V . En déduire l'expression de ξ en fonction de p , p_i , R , T et V .

2.2. On définit la vitesse v de la réaction par :

$$v = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

2.2.1. Exprimer v en fonction de k et des concentrations en dichlore et en monoxyde d'azote (notées $[\text{Cl}_2]$ et $[\text{NO}]$).

2.2.2. Connaissant les proportions initiales en réactifs, établir une relation très simple entre les concentrations en dichlore et monoxyde d'azote, valable à tout instant. En déduire une expression de v en fonction de k et de la concentration en dichlore.

2.2.3. Intégrer l'équation précédente et exprimer une relation entre $[\text{Cl}_2]$, $[\text{Cl}_2]_i$ (concentration initiale en dichlore), k et t .

2.3. Déduire des questions **2.1.** et **2.2.3.** une relation entre p , p_i , R , T , k et t .

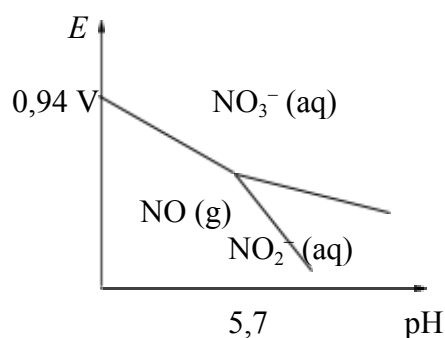
2.4. À $t = 0$, on mesure $p_i = 1,00 \cdot 10^5$ Pa et à $t = 197$ s, on mesure $p = 0,85 \cdot 10^5$ Pa. En déduire la valeur numérique de k , en précisant son unité.

3. CHIMIE DES SOLUTIONS

On considère une solution contenant du nitrite de sodium (NaNO_2), sel totalement dissocié en solution. On appelle S cette solution.

3.1. En ne tenant compte que des propriétés basiques de l'ion nitrite (NO_2^-), quelle réaction se produit lors de l'ajout d'un acide fort (noté simplement H^+) à la solution S ? Pour quelle valeur du pH la moitié des ions nitrite initialement présents a-t-elle été consommée?

3.2. On donne l'allure du diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote aux nombres d'oxydation (II), (III) et (V), pour une concentration totale atomique en azote $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$:



D'après le diagramme précédent, quel type de réaction se produit en fait lorsqu'on ajoute un acide fort (noté H^+) à la solution S ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction et calculer sa constante.

Cette réaction est en fait très lente et le traitement des ions nitrite en milieu acide est utilisé en chimie organique pour la préparation de colorants azoïques.

4. CHIMIE ORGANIQUE

Cette partie est consacrée à l'étude de la synthèse du rouge de méthyle, utilisé comme indicateur coloré acido-basique.

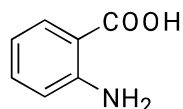
4.1. On traite du benzène par du dibrome en présence de bromure de fer (III) pour obtenir un composé **A** monobromé. Identifier **A**, donner le mécanisme de sa formation et préciser le rôle du bromure de fer (III).

4.2. **A** réagit avec un mélange sulfonitrique (mélange d'acides nitrique et sulfurique) à basse température pour donner deux composés **B** et **C** (**C** est plus encombré que **B**), de même formule brute. Identifier **B** et **C** et justifier succinctement la régiosélectivité de cette réaction. Pourquoi faut-il l'effectuer à basse température ?

4.3. **C** est traité par du magnésium dans l'éther anhydre pour donner **D**. Identifier **D** et préciser pourquoi il est nécessaire d'effectuer cette réaction dans l'éther anhydre.

4.4. La solution étherée contenant **D** est versée sur du dioxyde de carbone solide (« carboglace »). Après acidification du mélange réactionnel, on isole l'acide carboxylique **E**. Identifier **E** et donner le mécanisme de la réaction entre **D** et le dioxyde de carbone.

4.5. **E** est traité par de l'étain en milieu acide pour donner l'acide anthranilique, noté **F**, après passage en milieu neutre.



Acide anthranilique **F**

Quel est le rôle de l'étain au cours de cette transformation ?

4.6. De l'iodométhane est traité par un excès d'aniline $Ph-NH_2$ (Ph représente le groupe phényle) pour donner un composé **G**. Identifier **G** et donner le mécanisme de sa formation. Pourquoi convient-il de travailler en excès d'aniline pour obtenir **G** majoritairement ?

4.7. De l'iodométhane est traité par un excès du composé **G** pour donner **H** de formule brute $C_8H_{11}N$. Identifier **H**.

4.8. L'acide anthranilique **F** réagit avec le nitrite de sodium en milieu acide à 0 °C pour donner un cation organique **I** ($C_7H_5N_2O_2^+$). Rappeler la formule de l'électrophile formé par réaction entre le nitrite de sodium et un acide fort et identifier le cation **I**. Pourquoi cette réaction doit-elle être effectuée à basse température ?

4.9. Toujours à 0 °C, **I** réagit avec **H** pour donner le rouge de méthyle noté **J**. Identifier **J**.

Fin de l'épreuve