

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2007

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Classes de Terminales STL

PREMIÈRE PARTIE

Durée : 6 heures

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

Le sujet comporte trois parties : **chimie inorganique** (partie A), **chimie organique** (partie B) et **génie chimique** (partie C). Les candidats doivent rédiger chacune des trois parties (A, B et C), indépendantes les unes des autres, sur trois documents-réponses (un jaune pour la partie A, un bleu pour la partie B et un rose pour la partie C), lesquels seront ensuite insérés dans le cahier-réponses.

Il est souhaitable qu'un futur lauréat du concours général montre sa maîtrise dans les différents domaines de la chimie et du génie chimique. Il doit donc aborder toutes les parties et le plus grand nombre de questions possibles dans chacune d'elles.

THÈME GÉNÉRAL : L'AZOTE ET LES COMPOSÉS AZOTÉS

Les composés azotés sont connus depuis l'antiquité, mais ce n'est qu'en 1772 qu'un médecin écossais Daniel Rutherford a réussi à isoler l'azote de l'air. Le nom azote a été attribué quelques années plus tard par le chimiste français Antoine Lavoisier : azote, composé de a- (privatif) et du radical grec ζωτ-, « vivant », signifie « privé de vie », par opposition à l'oxygène qui entretient la vie des animaux. Le symbole chimique N dérive, quant à lui, de l'ancien nom latin « nitrogenium », provenant lui-même du grec « nitron gennan », qui signifie « formateur de salpêtre » (nitrate de potassium).

Aujourd'hui, le diazote gazeux est généralement obtenu par liquéfaction de l'air, dont il est le principal constituant. La production mondiale est d'environ 150 millions de tonnes par an. Il est utilisé très fréquemment pour créer des atmosphères inertes et protéger de l'oxydation certains composés réactifs (sodium par exemple) ou sensibles à l'oxydation (aliments, composés organiques). Contrairement aux gaz inhibiteurs chimiques halogénés, il ne présente aucun effet nocif pour l'environnement (effet de serre, couche d'ozone).

Le diazote liquide est souvent employé en cryogénie, par exemple dans le domaine médical pour traiter des tumeurs ou conserver des tissus.

L'ammoniac est le principal composé azoté, utilisé dans l'industrie pour la fabrication d'engrais, d'explosifs et de polymères.

Dans ce sujet, nous allons étudier quelques propriétés et synthèses de composés inorganiques et organiques azotés :

- **partie A Chimie inorganique : Les propriétés complexantes des molécules comportant des atomes d'azote.**
- **partie B Chimie organique : De l'ammoniac au diazépam, de l'acide nitrique au musc ambrette.**
- **partie C Génie chimique : Fabrication industrielle de l'ammoniac.**

PARTIE A

CHIMIE INORGANIQUE

LES PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES DES MOLÉCULES COMPORTANT DES ATOMES D'AZOTE

Le sujet de chimie inorganique comporte **trois parties indépendantes** consacrées à différentes propriétés complexantes de l'atome d'azote :

- Caractères généraux de l'élément azote
- Complexes du cuivre : étude de la stabilité de l'ion cuivreux
- Complexes du cobalt : effet hypsochrome des ligands.

Données à 25 °C :

Constante de formation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$: $\beta_2 = 10^{10,8}$

Constante de formation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$: $\beta_n = 10^{12,6}$

$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$: $\text{pK}_s = 18,6$

Potentiels standard :

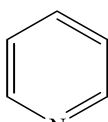
Couple	$\text{Cu}^+(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}^+(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{aq})$
$E^\circ (\text{V})$	0,52	0,16	0,80

$\frac{RT}{F}$

$$\ln(x) = 0,06 \log(x)$$

Atome	Hydrogène	Carbone	Azote	Oxygène	Chlore	Cobalt
Symbole	H	C	N	O	Cl	Co
Numéro atomique	1	6	7	8	17	27
Masse molaire en g.mol^{-1}	1,01	12,0	14,0	16,0	35,5	58,9

py : pyridine



Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Ion éthylènediaminetétracétate, tétrabase, noté Y^{4-} : $(\text{OOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$

Coefficient d'extinction molaire dans le tétrachlorométhane :

$\epsilon_1(\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2) = 600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

$\epsilon_2(\text{Co(py)}_4\text{Cl}_2) = 10,0 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Longueur de la cuve du spectromètre UV- visible : $l = 1,0 \text{ cm}$

1. L'élément azote : généralités

L'élément azote est présent dans différentes molécules organiques ; néanmoins, c'est sous la forme de diazote N_2 qu'il est le plus abondant, en raison de la force de la triple liaison qui rend cette molécule quasiment inerte. Les protéines contiennent également de l'azote ; cet élément est essentiel à la croissance des plantes (d'où l'enrichissement des sols par les engrais « N, P, K »). D'autres molécules contenant de l'azote peuvent être obtenues par voie synthétique : c'est le cas de l'ammoniac et de la pyridine que nous étudierons par la suite.

1.1. Structure électronique de l'atome d'azote

Le symbole de l'isotope le plus abondant sur Terre de l'azote est $^{14}_7N$.

1.1.1. Donner la composition de son noyau.

1.1.2. Déterminer le nombre d'électrons du cortège électronique.

1.1.3. En déduire la structure électronique de l'atome d'azote.

1.1.4. Indiquer quels sont les électrons de cœur et ceux de valence.

1.1.5. Préciser la position occupée par l'azote dans le tableau périodique (colonne et période).

1.2. Etude du ligand ammoniac NH_3

1.2.1. Donner, en justifiant les réponses, le schéma de Lewis et la géométrie, d'après la théorie de Gillespie (ou méthode V.S.E.P.R.) de la molécule d'ammoniac NH_3 .

1.2.2. Donner la définition d'un complexe, puis celle d'un ligand. La molécule d'ammoniac peut-elle jouer le rôle de ligand ? Justifier votre réponse.

1.3. Etude du ligand pyridine

1.3.1. Donner la formule brute puis semi-développée de la pyridine.

1.3.2. La pyridine est-elle une molécule aromatique ? Justifier votre réponse.

1.3.3. L'atome d'azote participe-t-il à la délocalisation des électrons π ? Justifier votre réponse.

1.3.4. La molécule de pyridine peut-elle jouer le rôle de ligand dans un complexe ? Justifier votre réponse.

2. Influence de la complexation sur la stabilité de l'ion cuivreux Cu (I)

Les cations métalliques peuvent subir une modification de leurs propriétés oxydantes ou réductrices lorsqu'ils sont complexés par certains ligands.

C'est le cas de l'ion cuivreux Cu (I) lorsqu'il est complexé par l'ammoniac.

2.1. Étude des propriétés de l'élément cuivre aux degrés d'oxydation (0), (I) et (II) sans agent complexant

2.1.1.1. Ecrire, en les ajustant, les demi-équations d'oxydo-réduction des couples

$Cu^{+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ et $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu^{+}_{(aq)}$.

2.1.1.2. Préciser, dans chaque cas, l'oxydant et le réducteur.

2.1.1.3. Comment peut-on qualifier l'ion cuivreux ?

2.1.2. Etablir la relation de Nernst pour chacun de ces couples.

2.1.3.1. Ecrire l'équation de la réaction spontanée susceptible de se produire dans les conditions standard. On définira les conditions standard en prenant les concentrations molaires des espèces en solution égales à 1,0 mol.L⁻¹ et les pressions des gaz égales à 1,0 bar.

2.1.3.2. Quel nom donne-t-on à cette réaction ?

2.1.4.1. Etablir l'expression de la constante d'équilibre K pour cette réaction en fonction des concentrations des espèces en solution à l'équilibre, puis à l'aide des potentiels standard.

2.1.4.2. Calculer la valeur de la constante K.

2.1.5. Conclure sur la stabilité de l'ion cuivreux en justifiant votre réponse.

2.2. Étude des propriétés de l'ion cuivreux Cu (I) en milieu ammoniacal : couple $[Cu(NH_3)_2]^{+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$

En milieu ammoniacal, les ions cuivreux forment un complexe avec l'ammoniac, l'ion diamminecuivre (I) de formule $[Cu(NH_3)_2]^{+}_{(aq)}$. Les ligands NH_3 modifient le caractère oxydant/réducteur de l'ion $Cu^{+}_{(aq)}$. Afin de déterminer le potentiel standard du couple $[Cu(NH_3)_2]^{+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$, on réalise la pile suivante :

- Le bécher (1) contient une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire $C_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions complexes $[Cu(NH_3)_2]^{+}_{(aq)}$ à la concentration molaire $C_1 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Une électrode de cuivre plonge dans cette solution.
- Le bécher (2) contient une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^{+}_{(aq)} + NO_3^{-}_{(aq)}$) de concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une électrode d'argent.

La mesure de la f.e.m. de la pile donne $E = 0,93 \text{ V}$ à 25°C .

2.2.1. Quel est le rôle du pont salin ?

2.2.2. Ecrire la demi-équation d'oxydo-réduction et établir la relation de Nernst pour le couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$.

2.2.3. Ecrire la demi-équation d'oxydo-réduction et établir la relation de Nernst pour le couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ en fonction du potentiel standard $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})})$.

2.2.4. Sachant que l'électrode d'argent constitue la borne positive, établir l'expression de la f.e.m. en fonction des potentiels standard et des concentrations des espèces en solution.

2.2.5.1. En déduire l'expression du potentiel standard $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})})$ en fonction du potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ et des concentrations des espèces présentes dans les béchers.

2.2.5.2. Calculer la valeur du potentiel standard $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})})$. Comparer cette valeur à celle du potentiel standard $E^\circ(\text{Cu}^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})})$ et conclure sur l'évolution des propriétés oxydantes du Cu(I) lors de la complexation.

2.3. Étude des propriétés de l'ion cuivrique Cu (II) en milieu ammoniacal : détermination de la stœchiométrie du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})}$

2.3.1. Ecrire l'équation de formation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})}$.

2.3.2. Donner l'expression de la constante β_n de cet équilibre en fonction des concentrations des espèces présentes à l'équilibre.

2.3.3.1. Les spectres d'absorption des deux complexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})}$ ($\lambda_{\text{max}} = 810 \text{ nm}$) et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})}$ ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$) sont donnés en annexe (figure 1). Quelle est la couleur de la radiation absorbée par chacun des complexes ?

2.3.3.2. En déduire la couleur de chaque complexe en justifiant votre réponse.

2.3.4.1. Quel appareil utilise-t-on pour réaliser ces spectres ?

2.3.4.2. Avec quelle solution a-t-on fait le blanc pour chaque spectre ?

2.3.5. Afin de déterminer le nombre de ligands, on introduit 100 mL d'une solution aqueuse de concentration molaire à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en sulfate de cuivre (II) dans un bécher et environ 20 g de chlorure d'ammonium NH_4Cl , en agitant jusqu'à dissolution du solide. A l'aide d'une burette, on ajoute mL par mL une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration molaire $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et on mesure la valeur de l'absorbance de la solution après chaque ajout de solution d'ammoniac.

On trace le graphe représentant $A = f(V_{\text{NH}_3})$, graphe donné en annexe (figure 2).

Déterminer le nombre maximum de ligands pouvant complexer l'ion cuivrique.

2.3.6. Donner le nom de l'ion complexe formé.

2.3.7. Quel est le rôle du chlorure d'ammonium ?

2.4. Étude des propriétés de l'ion cuivrique Cu (II) en milieu ammoniacal : couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})} / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$

2.4.1. Etablir la relation de Nernst associée au couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})} / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$.

2.4.2. Exprimer le potentiel standard du couple $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})} / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$ en fonction du potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ et des constantes de formation des complexes β_2 et β_n .

2.4.3. Calculer la valeur du potentiel standard $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})} / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})})$. Comparer cette valeur à celle du potentiel standard $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^+_{(\text{aq})})$ et conclure sur l'évolution des propriétés réductrices du Cu(I) lors de la complexation.

2.5. Stabilité de l'ion cuivreux en milieu ammoniacal

2.5.1. Placer les couples $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}_{(\text{aq})} / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ sur une échelle de potentiel standard.

2.5.2. Conclure sur la stabilité de l'ion cuivreux complexé en justifiant votre réponse.

3. Etude de quelques complexes du cobalt (II)

On se propose dans cette partie d'étudier une série spectrochimique de complexes du cobalt (II) coordonnés par des ligands pyridine et halogénure. On s'intéressera plus particulièrement à l'influence du champ de ligands sur les transitions électroniques observées en spectroscopie visible.

3.1. Rendement de la synthèse du complexe tétraédrique du cobalt (II) : $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$

Le complexe du cobalt (II) $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ a été synthétisé selon le mode opératoire suivant :

Mode opératoire :

On dissout 5,0 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans de l'éthanol absolu à chaud. On ajoute progressivement 4,0 mL de pyridine dans 5 mL d'éthanol. Après refroidissement, le complexe est filtré sur verre fritté, lavé au tétrachlorométhane puis séché à l'étuve à $50-60^\circ\text{C}$. On mesure la masse du solide sec obtenu $m = 5,8 \text{ g}$.

Densité de la pyridine : $d^{20/4} = 0,982$

3.1.1. Donner la signification de la notation $d^{20/4}$.

3.1.2. Ecrire l'équation chimique correspondant à la réaction de synthèse du complexe $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$.

3.1.3. Déterminer les quantités de matière des réactifs introduits.

3.1.4. Etablir un tableau d'avancement et déterminer le réactif limitant.

3.1.5. En déduire la masse maximale de complexe que l'on peut synthétiser.

3.1.6. Afin de déterminer le rendement de la synthèse, une partie du complexe est détruite afin de doser les ions Co(II) par une solution aqueuse d'EDTA à $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On pèse avec précision 200 mg de l'échantillon sec synthétisé que l'on dissout dans un erlenmeyer de 250 mL avec 3 mL d'eau, dans le quel on ajoute 3 mL d'acide sulfurique concentré jusqu'à obtention d'une teinte rose caractéristique de l'ion Co^{2+} libre. La solution, diluée avec 50 mL d'eau distillée, est ensuite neutralisée avec précaution avec de la soude à 5 mol.L^{-1} afin d'obtenir un pH voisin de 3-4, (évitant ainsi la précipitation de l'hydroxyde de cobalt).

A ce pH, l'EDTA, est sous la forme H_2Y^{2-} . On utilise l'orangé de xylénol comme indicateur coloré de fin de réaction.

L'orangé de xylénol complexe les ions cobalt (II) pour donner une coloration violette. Le mélange est dosé par l'EDTA jusqu'au virage au jaune-orangé. On note un volume $V_E = 11,8 \text{ mL}$ à l'équivalence.

3.1.6.1. Ecrire l'équation de la réaction de titrage des ions Co^{2+} par l'EDTA.

3.1.6.2. En déduire la relation à l'équivalence entre $n_{\text{Co}^{2+}}$, V_E et C .

3.1.6.3. Déterminer la quantité de matière d'ions Co^{2+} contenus dans l'échantillon du complexe.

3.1.6.4. Calculer la quantité de matière théorique d'ions Co^{2+} contenus dans le complexe.

3.1.6.5. En déduire la pureté de l'échantillon.

3.1.6.6. Calculer le rendement de la synthèse en tenant compte de la pureté.

3.2. Etude d'un équilibre d'échange de ligands

Si on additionne de la pyridine en excès sur le complexe $\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$, il s'établit un équilibre (1) entre le complexe $\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$ de géométrie tétraédrique et le complexe $\text{Co(py)}_4\text{Cl}_2$ de géométrie octaédrique.

3.2.1. Donner les noms de chacun de ces complexes.

3.2.2. Représenter les deux complexes dans l'espace.

3.2.3.1. Ecrire l'équation de la réaction d'échange de ligand entre les deux complexes $\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$ et $\text{Co(py)}_4\text{Cl}_2$.

3.2.3.2. Exprimer la constante K' de cette réaction en fonction des concentrations des espèces chimiques mises en jeu à l'équilibre.

Le passage de la forme tétraédrique à une forme octaédrique s'accompagne d'une diminution de la longueur d'onde d'absorption, que l'on appelle l'effet hypsochrome. Ce phénomène va permettre de calculer la valeur de la constante K' .

3.2.4. On réalise une solution de CCl_4 contenant une concentration molaire $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$ et de la pyridine en excès de concentration molaire $C_2 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une fois l'équilibre atteint, on réalise le spectre d'absorption du mélange dans CCl_4 .

On observe alors deux pics : $\lambda_1 = 605 \text{ nm}$ $A_1 = 2,04$

$\lambda_2 = 500 \text{ nm}$ $A_2 = 0,066$

La pyridine n'absorbant pas dans le visible, attribuer les pics aux espèces correspondantes.

3.2.5. Réaliser un tableau d'avancement et exprimer la constante K' de la réaction (1) en fonction de C_1 , C_2 et x_{eq} , l'avancement de la réaction à l'équilibre. On fera l'hypothèse : $x_{\text{eq}} \ll C_2$.

3.2.6.1. A l'aide de la loi de Beer-Lambert, donner les expressions des absorbances A_1 et A_2 en fonction de l'avancement x .

3.2.6.2. Calculer la valeur de l'avancement x_{eq} à l'équilibre.

3.2.7. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K' .

3.3. Etude d'une série spectrochimique du cobalt (II)

Les trois complexes halogénés du cobalt (II), $\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Co(py)}_2\text{Br}_2$ et $\text{Co(py)}_2\text{I}_2$, ont été synthétisés selon le mode opératoire précédent.

On réalise le spectre d'absorption électronique de chaque complexe dans du tétrachlorométhane et on relève la longueur d'onde au maximum d'absorption λ_{max} .

Complexe	$\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$	$\text{Co(py)}_2\text{Br}_2$	$\text{Co(py)}_2\text{I}_2$
λ_{max} (nm)	605	650	690

3.3.1. Donner la structure électronique de l'ion cobalt Co^{2+} , sachant que ses électrons de valence occupent les orbitales d.

3.3.2.1. La théorie du champ cristallin repose sur l'interaction électrostatique entre les ligands et le cation métallique. Avant la formation du complexe, les orbitales d de l'ion métallique ont toutes la même énergie, puis l'approche des ligands va provoquer une levée de dégénérescence selon le schéma fourni en annexe (figure 3).

Remplir sur ce schéma (à fournir avec la copie) les orbitales e et t_2 ainsi obtenues à l'aide des électrons de valence de l'ion cobalt Co^{2+} .

3.3.2.2 Schématiser la transition électronique observée pour la longueur d'onde λ_{max} .

3.3.2.3. Pour chaque complexe présent dans le tableau, calculer l'énergie de la transition électronique mise en jeu à la longueur d'onde maximale et exprimer sa valeur en joules. Cette valeur correspond au champ de ligand tétraédrique.

3.3.3. D'après la théorie du champ cristallin, on dira qu'un ligand exerce un champ d'autant plus fort que l'énergie de la transition est élevée. En classant les ligands du champ le plus fort au champ le plus faible, on obtient alors une série spectrochimique. Donner la série spectrochimique pour les ligands Cl^- , Br^- et I^- .

Figure 1: Spectres d'absorption des complexes de l'ion cuivrique

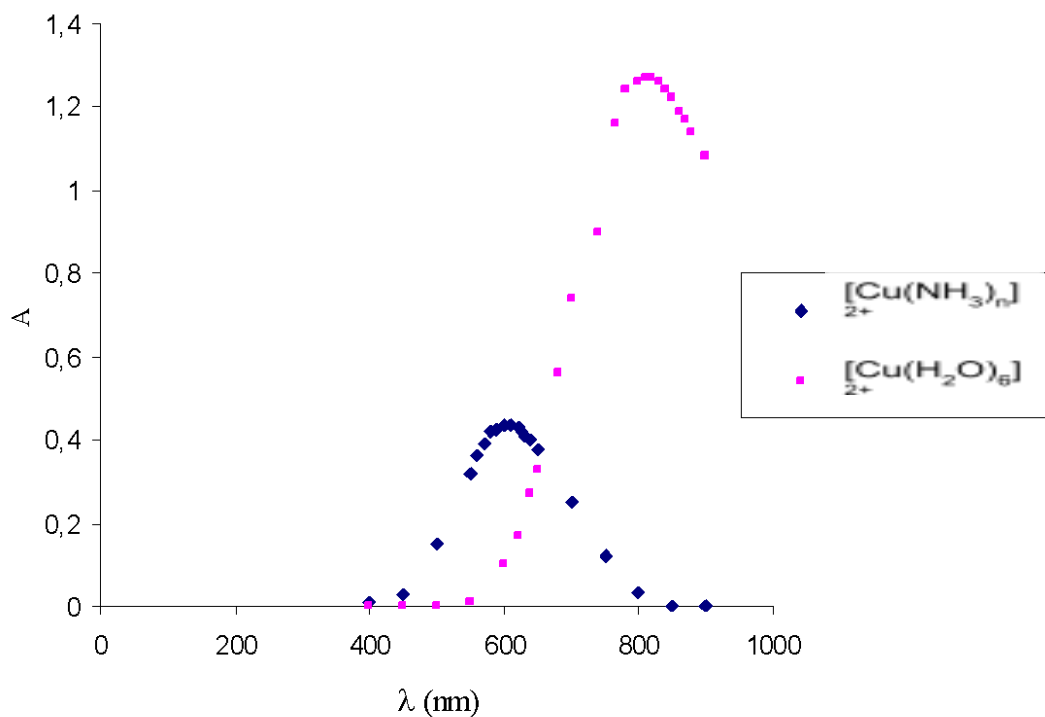


Figure 2: $A = f(V_{\text{NH}_3})$

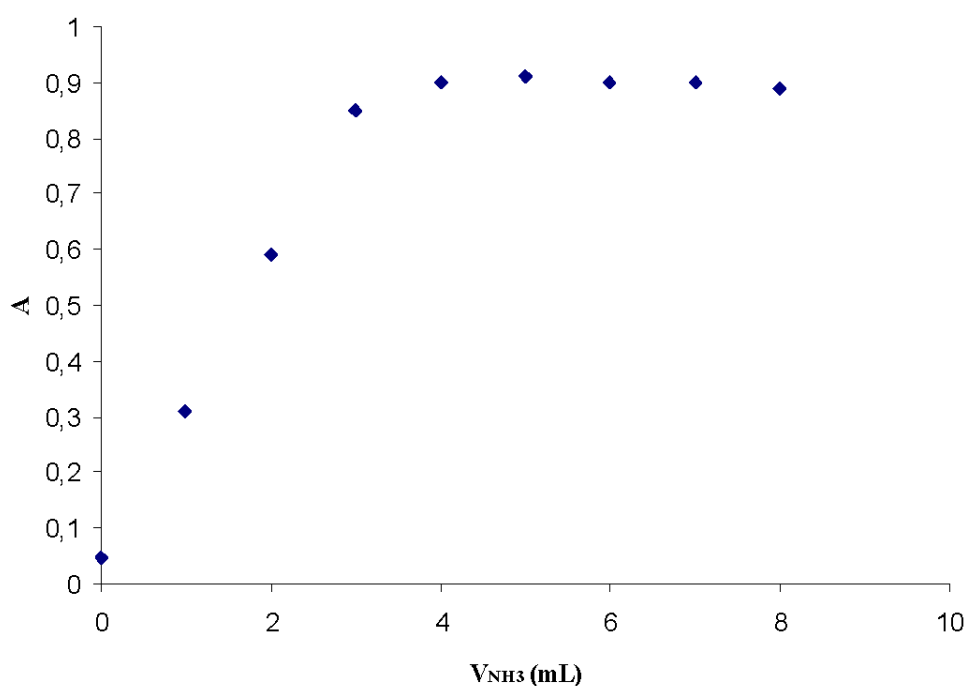
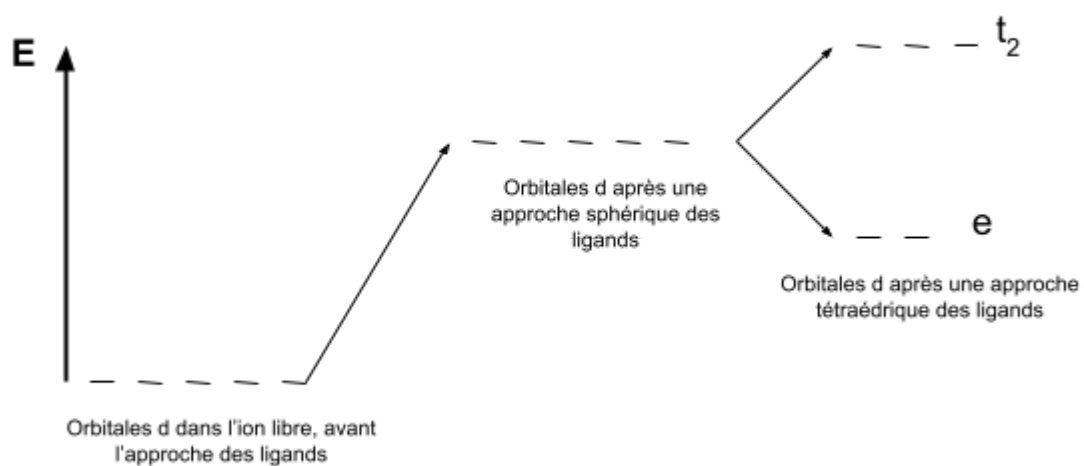


Figure 3 : Levée de dégénérescence des orbitales d lors de la formation des complexes tétraédriques de l'ion cobalt (II) (à rendre avec la copie)



PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE

DE L'AMMONIAC AU DIAZÉPAM, DE L'ACIDE NITRIQUE AU MUSC AMBRETTE

L'ammoniac est très présent dans l'industrie des engrais avec notamment la synthèse de l'urée et autres composés inorganiques. Divers produits organiques tels que les amides, les amines, les nitriles sont issus de réactions impliquant l'ammoniac.

L'ammoniac est aussi à l'origine de l'acide nitrique présent dans l'industrie des explosifs et de l'acide adipique qui permet de synthétiser le Nylon. Les rétrosynthèses font souvent appel à l'ammoniac ou l'acide nitrique : les synthèses du diazépam ou du musc ambrette en sont deux exemples.

Le sujet de chimie organique comporte **deux parties indépendantes** :

- Synthèses à partir de l'ammoniac
- L'acide nitrique en chimie organique

1. A partir de l'ammoniac

Les synthèses de l'urée, des amides, des amines et d'autres composés azotés mettent en jeu l'ammoniac.

1.1. Synthèse de l'urée

L'urée naturelle, découverte en [1773](#) par [Hilaire Rouelle](#), est formée dans le [foie](#) lors du [cycle de l'urée](#) à partir de l'ammoniac provenant de la dégradation des [acides aminés](#). Il est éliminé par l'[urine](#). Sa [synthèse](#) en [1828](#) par [Friedrich Wöhler](#) a montré qu'il est possible de synthétiser un composé organique, en dehors d'un organisme vivant. Cette expérience marque le début de la [chimie organique](#) et la fin de la théorie de la [force vitale](#) de Berzelius. Wöhler synthétisa l'urée par isomérisation spontanée en évaporant une solution aqueuse d'isocyanate d'ammonium CON_2H_4 , constituée d'ions ammonium et d'ions isocyanate OCN^- .

1.1.1. La première synthèse de l'urée par Wöhler

1.1.1.1. L'urée a la formule brute CON_2H_4 : quelle est sa formule semi-développée, sachant que l'atome de carbone est trigonal ?

1.1.1.2. Ecrire le schéma de Lewis de chacun des ions présents dans l'isocyanate d'ammonium, sachant que pour l'ion isocyanate, l'atome de carbone est central et digonal.

1.1.1.3. Quelle relation existe-t-il entre l'urée et l'isocyanate d'ammonium ?

1.1.1.4. Que signifie réaction d'isomérisation ?

1.1.1.5. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'urée.

1.1.2. Synthèse industrielle

Industriellement, l'urée est uniquement produite par réaction de l'ammoniac avec le dioxyde de carbone. Ce dernier étant un co-produit de la synthèse de l'ammoniac à partir du gaz naturel, on trouve de nombreuses unités de production ammoniac-urée intégrées, permettant ainsi des économies d'énergie. Le principe d'obtention consiste à faire réagir

CO₂ et NH₃ sous forte pression et à des températures élevées. On obtient alors du carbamate d'ammonium NH₂CO₂NH₄ qui est ensuite déshydraté en urée.

1.1.2.1. Ecrire le schéma de Lewis de chacun des ions présents dans le carbamate d'ammonium.

1.1.2.2. Ecrire l'équation de formation du carbamate d'ammonium NH₂CO₂NH₄, puis celle de la réaction de synthèse de l'urée.

1.1.3. Résines urée-formol

1.1.3.1. Qu'est-ce que le formol ? Comparez-le au méthanal.

1.1.3.2. Quelle réaction peut avoir lieu entre l'urée et le formol (ou plutôt le méthanal) ?

1.2. Synthèse de l'acrylonitrile

1.2.1 L'acrylonitrile (propènenitrile)

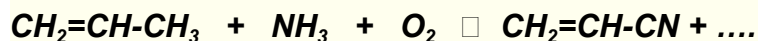
1.2.1.1. Ecrire son schéma de Lewis.

1.2.1.2. Préciser pour chaque atome de carbone s'il est tétraogonal, trigonal ou digonal.

1.2.1.3. Ecrire la(les) forme(s) mésomère(s). Justifier.

1.2.2. L'obtention de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est obtenu par la réaction suivante :



1.2.2.1. Quel est l'autre produit formé au cours de cette réaction ?

1.2.2.2. Compléter l'écriture de l'équation en ajoutant la molécule supplémentaire formée et en ajustant éventuellement les nombres stœchiométriques.

1.2.3 Utilisation de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est une matière première utilisée dans l'industrie des textiles synthétiques.

1.2.3.1. Ecrire le motif du polymère obtenu à partir de l'acrylonitrile.

1.2.3.2. Ecrire l'équation de la réaction de polymérisation.

1.2.3.3. Quel est le type de mécanisme à envisager dans cette réaction ?

1.3 Synthèse d'un amide

1.3.1. Obtention d'un amide à partir d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride

L'ammoniac réagit (réaction 1) avec le chlorure d'éthanoyle de façon stœchiométrique : le composé 1 est obtenu. Pour obtenir l'amide, il est nécessaire de faire réagir (réaction 2) deux fois plus d'ammoniac que de chlorure d'éthanoyle.

1.3.1.1. Ecrire l'équation de la réaction 1.

1.3.1.2. Ecrire l'équation de la réaction 2.

1.3.1.3. Quelle est la propriété de l'ammoniac mise en jeu dans cette réaction ? Quelle est celle du chlorure d'éthanoyle ? Justifier vos réponses.

1.3.1.4. Ecrire l'équation de la réaction 1 avec l'anhydride éthanoïque.

1.3.2. Application à la synthèse de l'acétanilide

L'acétanilide (ou N-phényléthanamide) peut être obtenu à partir de l'aniline.

1.3.2.1. Indiquer le(les) réactif(s) nécessaire(s) pour la préparation de l'acétanilide.

1.3.2.2. Ecrire l'(les) équation(s) de réaction correspondante(s).

1.4. Synthèse d'une amine

1.4.1. L'ammoniac est à l'origine des amines par réaction avec un alcool ou un dérivé monohalogéné.

1.4.1.1. Ecrire les équations de réaction permettant d'obtenir la méthylamine à partir de l'alcool correspondant.

1.4.1.2. Ecrire les équations de réaction permettant d'obtenir la méthylamine à partir du dérivé monohalogéné convenable.

1.4.2. Application : synthèse du diazépam

Le diazépam (principe actif du Valium) est un composé de la famille des benzodiazépines, produits les plus connus permettant de traiter l'anxiété (voir annexe 1).

Le point de départ de cette synthèse est l'aniline ($C_6H_5NH_2$) A transformée (réaction 1) en acétanilide ($C_6H_5NHCOCH_3$) B, chloré (réaction 2) ensuite en C (4-chloroacétanilide), sur lequel on fait réagir le chlorure de benzoyle (réaction 3) en présence de chlorure d'aluminium, ce qui permet d'obtenir le composé D ; D est ensuite hydrolysé (réaction 4) en E (formule brute : $C_{13}H_{10}ONCl$) dans lequel la fonction amine est régénérée. La fonction amine est ensuite transformée en fonction amide avec le chlorure de l'acide bromoacétique $ClCOCH_2Br$, ce qui permet d'obtenir le composé F. L'ammoniac intervient alors et transforme le dérivé monohalogéné en amine primaire G. Le composé G est ensuite déshydraté de façon intramoléculaire puis enfin méthylé pour donner le diazépam.

1.4.2.1. Comment chlorer l'acétanilide afin d'obtenir le composé C ?

1.4.2.2. Quel est le rôle du chlorure d'aluminium dans la réaction 3, vis-à-vis du chlorure de benzoyle C_6H_5COCl ? Quelle est la nature de la réaction qui se produit ?

1.4.2.3. Justifier la fixation du groupe C_6H_5CO en position 2 par rapport à la fonction amide.

1.4.2.4. Ecrire l'équation de la réaction 3. Quelles sont les précautions à prendre dans cette réaction ? Comment faire ?

1.4.2.5. Identifier le composé E.

1.4.2.6. Ecrire l'équation de la réaction entre l'amine aromatique E et le chlorure de l'acide bromoacétique $ClCOCH_2Br$.

1.4.2.7. Ecrire l'équation de la transformation $F \rightarrow G$.

1.4.2.8. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans le composé G ?

1.4.2.9. Quelles sont celles qui peuvent réagir entre elles ? Justifier.

2. A partir de l'acide nitrique

L'acide nitrique exerce en chimie organique le rôle d'oxydant, d'acide et d'agent nitrant.

2.1. L'acide nitrique oxydant : l'acide adipique

2.1.1. Procédé de fabrication

L'oxydation du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par l'acide nitrique, conduit à une co-production d'acide adipique et de protoxyde d'azote gazeux (N_2O), dans la proportion d'environ 0,3 tonne de protoxyde d'azote pour 1 tonne d'acide adipique. A la fin des années 1990, l'unité française a choisi, pour réduire ses émissions de N_2O , la technique de conversion en acide nitrique (recyclé) et diazote (rejeté à l'atmosphère). Cette technique - dont les investissements ont été exclusivement financés par l'industriel - a permis de réduire d'environ 90 % les émissions de N_2O , ce qui a entraîné entre 1997 et 2000 (et ce malgré une augmentation de production de 25 %), une réduction de 15 millions de tonnes de dioxyde de carbone soit plus de 4 Mt éq C (voir annexe 2).

2.1.1.1. Ecrire l'équation de réaction de l'étape 1 du processus représenté en annexe 2. Quel est le rôle du nickel et celui de l'alumine ? Quelle est la grandeur qui est exprimée en psi ? Quelle est son unité dans le système international ?

2.1.1.2. Ecrire l'équation de la réaction qui traduit la transformation du cyclohexane en cyclohexanone grâce au dioxygène en présence de cobalt.

2.1.1.3. Ecrire les deux demi-équations d'oxydo-réduction mises en jeu dans la transformation cyclohexanone-acide adipique.

2.1.2. Utilisation de l'acide adipique

L'acide adipique est l'un des deux produits intermédiaires de base dans la fabrication du "Polyamide 6,6" encore appelé « NYLON 6,6 », lorsqu'il réagit avec l'hexaméthylène diamine.

2.1.2.1. Ecrire l'équation de la réaction entre une mole d'acide adipique et une mole d'hexaméthylène diamine (ou hexane-1,6-diamine).

2.1.2.2. Préciser les groupes fonctionnels présents dans le composé formé.

2.1.2.3. Si on poursuit la réaction, un polymère se forme : quel en est le motif ?

2.1.2.4. L'acide adipique peut-il être un conservateur alimentaire ? Justifier.

2.2 L'acide nitrique acide : la nitroglycérine

La nitroglycérine a été découverte par [Ascanio Sobrero](#) en [1847](#), lorsqu'il travaillait avec [Théophile-Jules Pelouze](#) à l'université de [Turin](#). Le processus de fabrication industriel a été élaboré par [Alfred Nobel](#) dans les [années 1860](#). Sa société a exporté un mélange de nitroglycérine et de poudre à canon appelé « huile suédoise détonante », qui a été rapidement interdit suite à des accidents catastrophiques. Il découvrit également en 1866 qu'on pouvait stabiliser la nitroglycérine en la mélangeant à un sable siliceux d'origine

naturelle : le [kieselguhr](#). Cette découverte a ensuite abouti au développement de la [dynamite](#).

La nitroglycérine ou ester trinitrique du glycérol (voir annexe 3) est un [composé chimique](#) liquide dense, incolore, huileux et hautement toxique, obtenu par nitration du [glycérol](#). Elle est utilisée dans la fabrication d'[explosifs](#), et plus particulièrement de la [dynamite](#), dont on se sert dans les industries de la [construction](#) et de la [démolition](#). Elle peut également avoir un usage [médical](#), comme [vasodilatateur](#). Lors de sa décomposition, la nitroglycérine prend une teinte jaune en raison de l'[acidification](#) du milieu.

2.2.1. Formation de la nitroglycérine

2.2.1.1. Ecrire la formule semi-développée de la nitroglycérine. Donner son nom en nomenclature IUPAC, sachant que le groupe ONO_2 se nomme nitrooxy.

2.2.1.2. Quel type de réaction se produit pour former ce composé lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique avec le glycérol (ou propan-1,2,3-triol) ?

2.2.1.3. Ecrire l'équation de formation du trinitrate de glycérol (ou nitroglycérine).

2.2.2. Utilisation de la nitroglycérine

Les molécules explosives n'empruntent pas l'oxygène nécessaire à leur « combustion » au milieu extérieur. Elles portent souvent des fonctions chimiques riches en oxygène telles que $-\text{NO}_2$ et $-\text{ONO}_2$ qui permettent l'oxydation partielle ou totale des autres atomes de la molécule. Un explosif est dit suroxygéné ou à combustion complète lorsque sa structure chimique comporte plus d'atomes d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour assurer l'oxydation totale des atomes de carbone et d'hydrogène le constituant.

Un calcul élémentaire permet de déterminer si une substance est sur- ou sous-oxygénée.

Soit un explosif de formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_u$:

- si $z \geq 2x + y/2$, l'explosif est sur-oxygéné.
- si $z < 2x + y/2$, l'explosif est sous-oxygéné.

Les explosifs modernes possèdent une balance en oxygène équilibrée ou légèrement positive.

(Extrait de *L'actualité chimique*, juillet-août 2000, *Etude synoptique des explosifs*, par Hervé FUZELIER et Marc COMET)

2.2.2.1. Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète d'un hydrocarbure de formule brute C_xH_y dans le dioxygène.

2.2.2.2. Retrouver la condition entre x , y et z pour qu'un explosif de formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_u$ soit sur-oxygéné.

2.2.2.3. La nitroglycérine est-elle sur- ou sous-oxygénée ?

2.2.2.4. Ecrire l'équation de la réaction de décomposition de la nitroglycérine.

2.2.2.5. Comment expliquer que cette réaction de décomposition soit explosive ?

2.3 L'acide nitrique, agent nitrant : nitration

Les composés nitrés résultent de l'action de l'acide nitrique concentré avec les composés aromatiques. Ils ont une importance industrielle en tant qu'explosifs. Mais ce n'est pas la seule utilisation. Cette réaction entre dans les processus de rétrosynthèse. C'est ainsi que le musc ambrette a été découvert, en tant que sous-produit de la chimie des explosifs. Il a été pendant longtemps un musc très utilisé car sa synthèse est simple et peu coûteuse, mais sa toxicité par contact avec la peau a entraîné son interdiction.

2.3.1. Synthèse du trinitrotoluène

2.3.1.1. Le trinitrotoluène est-il sur- ou sous-oxygéné ?

2.3.1.2. Comment synthétiser le trinitrotoluène à partir du toluène ?

2.3.1.3. Ecrire l'équation de la réaction.

2.3.1.4. Justifier la facilité de formation du dérivé trinitré.

2.3.2. Synthèse du musc ambrette

Le benzène A est transformé (réaction 1) en nitrobenzène B puis (réaction 2) en 3-méthylnitrobenzène C, puis (réaction 3) en 3-méthylaniline D, puis (réaction 4) en 3-méthylphénol E, puis (réaction 5) en 3-méthylméthoxybenzène F, puis (réaction 6) en 4-tertibutyl-3-méthyl-méthoxybenzène G. Ce dernier réagit (réaction 7) avec l'acide nitrique en excès en présence d'anhydride acétique. On obtient alors le composé H, de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$.

2.3.2.1. Préciser les réactifs qui interviennent dans les réactions 1, 2, 3.

2.3.2.2. Comment transformer le composé D en E ? Quels réactifs ? Quelle condition opératoire ? Quel type de réaction ?

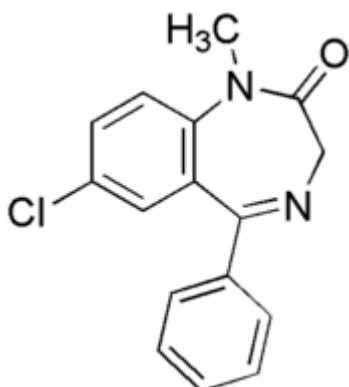
2.3.2.3. Comment expliquer la fixation du groupe méthyle sur l'atome d'oxygène dans la réaction 5 ? Quel type de réaction se produit ? Dans quel milieu la réaction est-elle favorisée ?

2.3.2.4. Quel réactant réagit avec F, et dans quelles conditions, pour donner G ?

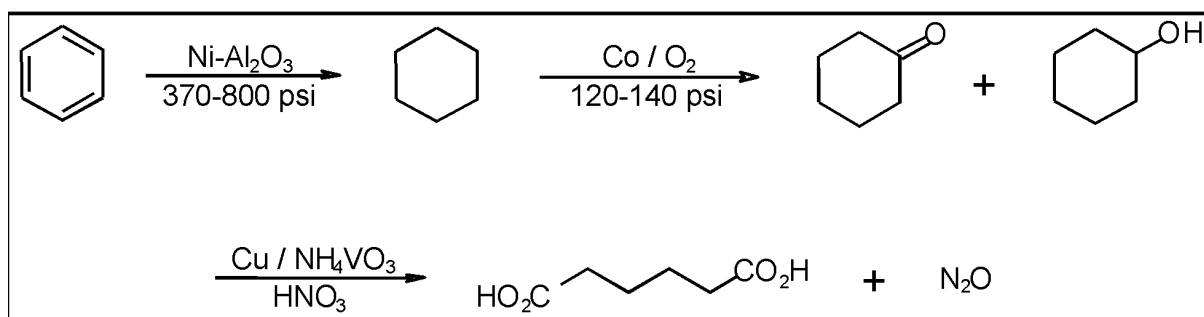
2.3.2.5. Dans la réaction 7, quel est le rôle de l'anhydride acétique ? Justifier l'orientation de la réaction. Ecrire l'équation de la réaction.

Annexes

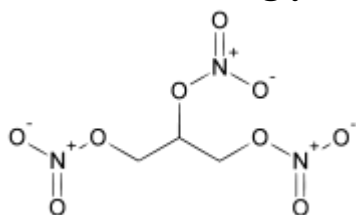
Annexe 1 : Diazepam



Annexe 2 : Synthèse de l'acide adipique :



Annexe 3 : Nitroglycérine



PARTIE C

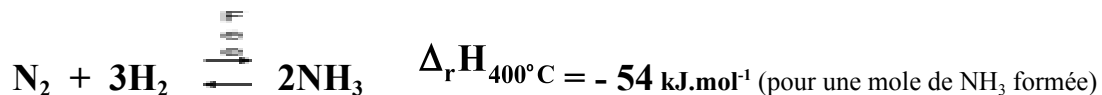
GENIE CHIMIQUE

Fabrication industrielle de l'ammoniac

L'ammoniac est avec l'acide sulfurique et l'éthylène l'un des plus importants produits chimiques de synthèse, du point de vue des quantités produites. Il est utilisé à près de 90% pour la fertilisation des sols.

Malgré la tendance actuelle à une relative diminution des quantités d'engrais apportés aux cultures, la consommation d'ammoniac continue à croître, compte tenu de l'évolution de la population de la planète. Les principaux engrais fabriqués à partir d'ammoniac sont : l'urée, le nitrate, le sulfate et les phosphates d'ammonium. L'ammoniac constitue également le réactif de base de nombreuses synthèses : acide nitrique, acrylonitrile, acide cyanhydrique, amides et amines. En métallurgie, l'ammoniac permet les traitements de nitruration des aciers. Il est également un agent de réfrigération classique de l'industrie du froid.

Le principe du procédé de synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir dans des proportions rigoureusement stœchiométriques (rapport molaire : $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$) le diazote de l'air et le dihydrogène suivant la réaction équilibrée suivante :



Le dihydrogène est obtenu par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau, suivi de la conversion du monoxyde de carbone. Les réactions principales sont les suivantes :

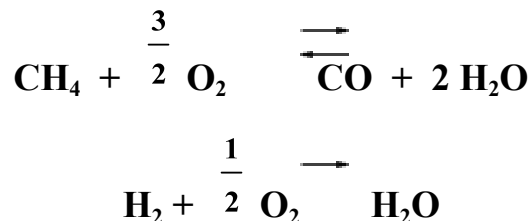
- **Reformage du méthane :**

Il est réalisé en deux étapes :

- le reformage primaire que l'on peut représenter par la réaction suivante :



- le reformage secondaire (ou postcombustion) qui a lieu en présence d'air :



Il permet par élimination du dioxygène qui réagit, de récupérer le diazote de l'air, réactif dans la réaction de synthèse.

- **Conversion du monoxyde de carbone : par la vapeur d'eau**



Nous nous intéresserons par la suite uniquement à la réaction de synthèse de l'ammoniac.

1. Description de l'étape de synthèse de l'ammoniac (voir schéma de principe en annexe I)

Après les opérations précédentes de reformage et de conversion, le mélange gazeux obtenu ne contient pratiquement plus que du dihydrogène et du diazote dans les conditions stoechiométriques, ainsi qu'un petit pourcentage de gaz inertes (méthane et argon), représentant **1,25 %** de la quantité de matière totale des gaz (en mol).

Ce mélange gazeux est comprimé de 25 bar à la pression de la réaction de synthèse : 150 bar.

La température de sortie des gaz est maintenue constante à 400°C.

Le catalyseur utilisé est du fer associé à de faibles quantités d'oxydes métalliques jouant le rôle de promoteurs.

Le taux de conversion global aux bornes de l'installation est de **90 % pour** chaque réactif.

A la sortie du réacteur, le mélange gazeux est refroidi dans une série d'échangeurs avec production de vapeur haute pression.

L'ammoniac est ensuite condensé dans un ensemble de réfrigération à basse température et séparé des gaz qui n'ont pas réagi. Ces gaz sont en partie recyclés à l'alimentation du réacteur de synthèse.

La récupération de l'ammoniac n'est pas totale et une petite fraction se retrouve dans le recyclage, mélangée aux réactifs gazeux non transformés.

Une purge disposée sur la ligne de recyclage permet d'éliminer totalement les gaz inertes présents dans les réactifs frais.

Le débit molaire sur cette ligne de purge (point **F**) représente **7,41 %** du débit molaire des gaz sortant de l'unité de condensation (point **E**). Ce rapport des deux débits est maintenu constant à l'aide d'une boucle de régulation.

2. Bilan matière de la synthèse de l'ammoniac :

2.1. A l'aide des données numériques figurant dans le schéma de principe de l'annexe I et des indications fournies précédemment, compléter les étiquettes présentes sur les lignes d'écoulement aux points **A, B, C, E, F et G de l'annexe I (à rendre avec la copie)**.

Pour cela, on pourra répondre aux questions intermédiaires suivantes :

- 2.1.1. Calculer le débit d'ammoniac présent dans les gaz de purge en F. En déduire le débit total d'ammoniac fabriqué.
- 2.1.2. Calculer les débits de diazote et de dihydrogène consommés par la réaction, puis les débits de diazote et de dihydrogène frais injectés en A. En déduire les débits de diazote et de dihydrogène n'ayant pas réagi et éliminés par la purge
- 2.1.3. Calculer le débit de gaz inertes injectés en A, puis le débit de mélange injecté en A et le débit de purge en F.
- 2.1.4. Calculer les débits au point E puis sur la ligne de recyclage G.
- 2.1.5. En déduire les débits d'alimentation du réacteur puis à l'aide de bilans sur la partie condensation, calculer les débits au point C.

2.2 Montrer que le taux de conversion des réactifs dans le réacteur est de 40 %. Comparer avec le taux de conversion global

2.3 Questions concernant le procédé :

- 2.3.1 Quelles sont les conditions de température et de pression favorisant la réaction de formation de l'ammoniac du point de vue thermodynamique ?
- 2.3.2 Comment justifier une température aussi haute pour la synthèse ?
- 2.3.3 Pourquoi une augmentation du pourcentage de gaz inertes est-elle défavorable ?

3. Bilan thermique aux bornes du réacteur de synthèse :

La réaction de synthèse est fortement exothermique. Le réacteur doit donc être refroidi pour que la température de la réaction soit maintenue à **400°C**. Le liquide réfrigérant est de l'eau liquide à 250°C sous 40 bar qui est transformée en vapeur saturée : **250°C, 40 bar**, à la sortie des échangeurs.

La température d'entrée des réactifs dans le réacteur est de **250°C**.

On supposera que le réacteur est alimenté avec 13 610 kmol/h de mélange et que l'on y forme 2 509 kmol/h d'ammoniac.

- 3.1. Calculer la puissance thermique libérée par la réaction de synthèse.
- 3.2. Calculer la puissance thermique à évacuer par le système de refroidissement.
- 3.3. Calculer le débit massique de vapeur d'eau saturante produite à 250 °C.
- 3.4. Cette vapeur doit être ensuite utilisée pour faire tourner des turboalternateurs. Peut-elle être utilisée telle quelle ?

On donne :

- Capacité thermique moyenne des réactifs : $\overline{C_p} = 29,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$
- Chaleur latente de vaporisation de la vapeur d'eau (250°C, 40 bar) : $L_v = 1715 \text{ kJ.kg}^{-1}$

4. Dimensionnement d'une colonne d'absorption d'ammoniac :

Afin d'être réutilisés dans la boucle de synthèse, les gaz de la ligne de purge doivent être débarrassés de l'ammoniac. Pour cela les gaz de purge sont lavés à contre-courant dans une colonne d'absorption à plateaux (**voir annexe II, à rendre avec la copie**) par une solution aqueuse d'ammoniac, à 0,1 % d'ammoniac en quantité de matière.

La colonne est prévue pour traiter environ 650 kmol/h de gaz à 20°C et sous 1,0 bar contenant 1,4 % d'ammoniac. Le rendement de l'absorption doit être de 90 %.

Les gaz sont supposés parfaits et occupent 24,0 L/mol à 20°C sous 1,0 bar.

- 4.1. A l'aide de la courbe d'équilibre, déterminer le pourcentage maximum d'ammoniac dans l'eau sortant de la colonne. En déduire le débit minimum d'eau pure correspondant.
- 4.2. La vitesse des gaz ne devant pas dépasser 0,5 m/s, calculer le diamètre à donner à cette colonne.
- 4.3. Quelles seraient les conséquences d'une augmentation de la pression dans la colonne d'absorption ?

5. Régulation de rapport sur le procédé :

Représenter sur le schéma de l'**annexe IV (à rendre avec la copie)**, la boucle de régulation de rapport entre les débits des lignes de purge et de recyclage afin d'éliminer les gaz inertes qui entrent dans le procédé avec les réactifs frais.

Courbe d'équilibre liquide-gaz de NH3

