

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

On admettra que toutes les solutions utilisées sont idéales et on confondra activité et concentration molaire.

1. LA SOLUTION AQUEUSE DE DIIODE

Les parties 1.1 à 1.5 peuvent être traitées indépendamment les unes des autres. Des données sont fournies en fin d'énoncé.

1.1. Préliminaires

1.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome d'iode dans son état fondamental. Expliquer la stabilité de l'ion iodure.

1.1.2. Le diiode est peu soluble dans l'eau mais se dissout facilement en présence d'ions iodure pour donner l'ion triiodure, I_3^- . Donner la structure de Lewis et la géométrie de l'ion triiodure. Justifier la grande solubilité de l'ion triiodure par rapport au diiode dans l'eau.

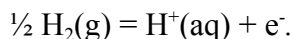
1.2. Nature de la solution aqueuse de diiode

On donne les enthalpies libres standard de formation à 298 K des espèces suivantes :

espèce	$I_2(s)$	$I_2(aq)$	$I^-(aq)$	$I_3^-(aq)$
$4_f G^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0,00	+16,4	-51,6	-51,5

1.2.1. Quels sont les nombres d'oxydation de l'élément chimique iode dans ces quatre composés ?

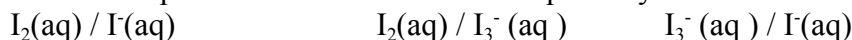
1.2.2. La réaction de formation d'un ion en solution aqueuse, par exemple $H^+(aq)$, a pour équation :



Dans cette équation l'électron, noté e^- , est conventionnel et de ce fait, il ne lui est pas associé de grandeur thermodynamique.

1.2.2.1. Justifier la valeur nulle pour le diiode solide dans le tableau ci-dessus.

1.2.2.2. Calculer les potentiels standard E° des couples oxydant/réducteur :



1.2.3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 298 K : $I_3^-(aq) = I_2(aq) + I^-(aq)$

1.3. Etude expérimentale : extraction du diiode

Dans cette partie la mise en contact de deux phases non miscibles se fait sans variation de volume.

1.3.1. A un volume $V = 10,00 \text{ mL}$ de cyclohexane est ajouté $1,00 \text{ L}$ d'une solution aqueuse de diiode de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, le cyclohexane est un solvant organique non miscible à l'eau. Après agitation et séparation des deux phases, $20,00 \text{ mL}$ d'eau sont ajoutés à la phase organique qui est ensuite dosée, sous *vive* agitation, par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. A l'équivalence, $9,50 \text{ mL}$ de solution de thiosulfate de sodium ont été ajoutés.

1.3.1.1. Donner l'équation de la réaction support du dosage, déterminer sa constante d'équilibre et conclure. On donne le potentiel standard du couple $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 0,62 \text{ V}$.

1.3.1.2. Pourquoi est-il nécessaire d'agiter fortement lors du dosage ?

1.3.1.3. Proposer un moyen de détecter l'équivalence ne nécessitant pas l'utilisation d'un appareil.

$$K_P = \frac{[\text{I}_2]_C}{[\text{I}_2]_E}$$

1.3.1.4. Déterminer le coefficient de partage K_P du diiode défini par :

où $[\text{I}_2]_C$ est la concentration molaire du diiode dans le cyclohexane et $[\text{I}_2]_E$ la concentration molaire du diiode dans l'eau.

Commenter la valeur trouvée.

1.3.2. Dans $1,00 \text{ L}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium, (K^+, I^-), de concentration molaire $4,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, un peu de diiode solide est dissous sans variation de volume. Il s'établit alors un état d'équilibre faisant intervenir les espèces chimiques I_3^- , I_2 et I^- . Après ajout de cyclohexane, agitation et séparation des deux phases, des dosages séparés de ces deux phases par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ sont effectués :

- le dosage de $10,00 \text{ mL}$ de la phase aqueuse conduit à un volume équivalent de $40,20 \text{ mL}$ de solution de thiosulfate de sodium.
- le dosage de $10,00 \text{ mL}$ de la phase organique (additionnée de 20 mL d'eau) conduit à un volume équivalent de $14,40 \text{ mL}$ de solution de thiosulfate de sodium.

Déduire de ces résultats la constante K° de l'équilibre : $\text{I}_3^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$

1.4. Diagramme E -pH de l'iode

1.4.1. Proposer une structure de Lewis et la géométrie de l'ion iodate, IO_3^- .

1.4.2. Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément iode est donné en annexe et étudie la stabilité thermodynamique des espèces suivantes en solution aqueuse : $\text{HIO}_3(\text{aq})$; $\text{IO}_3^-(\text{aq})$; $\text{I}_3^-(\text{aq})$; $\text{I}_2(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$.

La concentration molaire de chaque espèce dissoute comportant l'élément chimique iode est prise égale à $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

1.4.2.1. Attribuer à chaque domaine, représenté par une lettre dans le diagramme, l'espèce stable correspondante.

1.4.2.2. En déduire la valeur du $\text{p}K_A$ du couple $\text{HIO}_3(\text{aq}) / \text{IO}_3^-(\text{aq})$.

1.4.2.3. Déterminer les pentes des droites ①, ②, ③, et ④ du diagramme.

1.4.2.4. Que se passe-t-il quand on introduit de la soude, ou solution d'hydroxyde de sodium, à une solution de diiode dans l'iodure de potassium ?

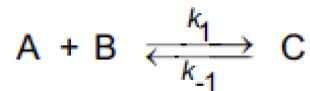
Donner l'équation de la réaction associée.

1.5. Etude cinétique

Dans les années 1950, Eigen a développé la méthode de relaxation pour étudier des réactions en cinétique chimique. Cette méthode évite le mélange des réactifs avec précision en étudiant un système réactif déjà mélangé, à l'équilibre, puis légèrement écarté de sa position d'équilibre. Des techniques de spectrophotométrie ou de conductimétrie permettent de suivre le retour à l'équilibre du système chimique.

1.5.1. Modèle

Soit la réaction suivante capable de se relaxer, elle est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs dans le sens direct et d'ordre un dans le sens inverse :



On note les concentrations molaires des espèces A, B et C respectivement :

- a, b et c à l'équilibre ;
- $(a - x_0), (b - x_0)$ et $(c + x_0)$ à l'instant $t_0 = 0$ où x_0 est la perturbation initiale ;
- $(a - x), (b - x)$ et $(c + x)$ à l'instant t , où x est une petite perturbation.

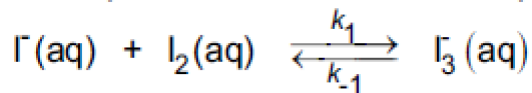
1.5.1. Montrer que l'équation de vitesse peut s'écrire :
moyennant une approximation que l'on justifiera.

$$-\frac{dx}{dt} = x.(k_1.(a + b) + k_{-1})$$

1.5.2. On peut alors définir le temps de relaxation τ comme le temps au bout duquel $x = x_0/2$. Etablir l'expression de τ en fonction de a, b et des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

1.5.3. Application

Lors du retour à l'équilibre après variation de température sous illumination par un laser, le temps k de relaxation τ à 298 K de la réaction :



dépend des concentrations molaires des ions iodure et du diiode.

Dans le tableau suivant, qui regroupe des résultats expérimentaux, $[I^-]$ et $[I_2]$ sont les concentrations molaires à l'équilibre :

$[I^-]$ (10^{-3} mol.L ⁻¹)	$[I_2]$ (10^{-3} mol.L ⁻¹)	τ (ns)
0,57	0,36	70,7
1,58	0,24	47,2
2,39	0,39	39,0
2,68	0,16	37,9
3,45	0,14	32,4

Proposer une méthode permettant de déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} que l'on calculera.

2. ETUDE DE LA SYNTHÈSE D'UN AGENT ANTITUMORAL

Dans la synthèse convergente de la calichéamicine γ qui est un agent antitumoral, un intermédiaire aromatique, noté **13** dans la suite, est préparé à partir de la vanilline **1** :



2.1. La vanilline **1** est traitée par une quantité stœchiométrique d'anhydride éthanóïque pour conduire à **2**.

2.1.1. Donner la formule semi-développée de **2**.

2.1.2. Par analogie avec le mécanisme en présence de chlorure d'acyle, proposer un mécanisme pour la réaction associée en modélisant les fonctions organiques concernées.

2.2. Le composé **2** est transformé en **3** :



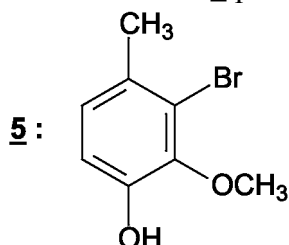
2.2.1. Indiquer les réactifs nécessaires et préciser les conditions opératoires. Quel est l'électrophile dans cette réaction ?

2.2.2. Donner le mécanisme réactionnel concerné en modélisant le composé **2** sans considération de régiosélectivité.

2.3. Dans le composé **3** le groupe caractéristique nitro, -NO₂, est réduit en groupe caractéristique amino, -NH₂, pour conduire à **4** en deux étapes : action du zinc en présence d'acide chlorhydrique puis neutralisation acido-basique du milieu réactionnel.

Donner l'équation de la réaction de la première étape puis la formule semi-développée de **4**.

2.4. **4** est transformé en **5** par une réaction non étudiée ici.



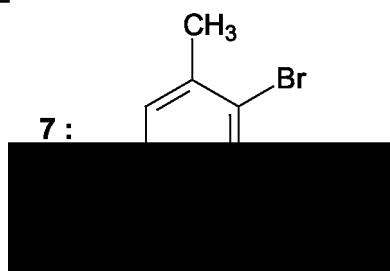
5 ensuite réagit avec de la soude pour donner un intermédiaire **5a** qui, en présence de 3-bromopropène, conduit à **6**.

2.4.1. Donner les formules semi-développées de **5a** et **6**.

2.4.2. Quel est le rôle de la soude ? Pourquoi l'intermédiaire **5a** est-il stable ?

2.4.3. Donner un mécanisme réactionnel conduisant à **6** en justifiant soigneusement votre réponse.

2.5. 6 subit une isomérisation thermique qui ne sera pas étudiée ici pour donner 7 :

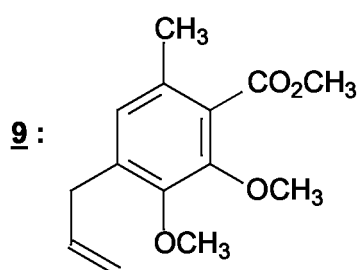


7 est traité par de la soude puis avec une quantité stoechiométrique d'iodométhane pour conduire à 8.

2.5.1. Donner la formule semi-développée de 8.

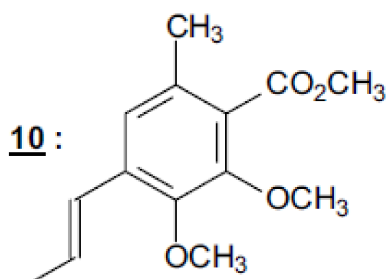
2.5.2. De quel type de mécanisme s'agit-il ? Justifier.

2.6. 8 est transformé en 9 en plusieurs étapes :



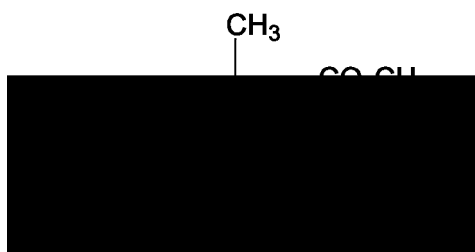
Indiquer les réactifs nécessaires et les transformations correspondantes.

2.7. 9 est transformé en 10 :



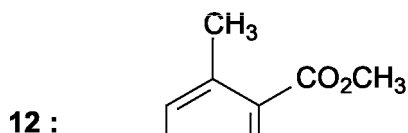
Proposer un réactif et une interprétation mécanistique pour cette isomérisation. Justifier pourquoi cette isomérisation est facile.

2.8. 10 est transformé en 11 :



Indiquer les réactifs nécessaires et les conditions opératoires pour réaliser cette réaction.

2.9. 11 est transformé en 12 :



Puis **12** traité par le chlorure d'iode en présence de trichlorure d'aluminium(III), AlCl_3 , conduit au composé **13**.

2.9.1. Indiquer quelle est la polarité de la liaison I-Cl en justifiant.

2.9.2. Donner la formule semi-développée de **13**.

2.9.3. Préciser le mécanisme réactionnel associé. Quel est le rôle de AlCl_3 dans ce mécanisme ?

Données utiles à 25°C

Numéros atomiques :

$$Z(\text{O}) = 8$$

$$Z(\text{Cl}) = 35$$

$$Z(\text{I}) = 53$$

$$F = 96500 \text{ C mol}^{-1} ; \quad \frac{R.T}{F} \cdot \ln 10 = 0,060V ; \quad R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Potentiel standard : } E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,090 \text{ V}$$

