

## CHIMIE

Durée : 3 heures 30 minutes

*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.*

Cette épreuve est constituée de deux problèmes indépendants, chacun comprenant des parties indépendantes.

*Une annexe (figure I) est jointe au sujet.*

### MÉDICAMENT OU TOXIQUE ?

#### Premier problème : AUTOUR DU MERCURE

*Données*

Numéro atomique de l'iode :  $Z = 53$

Les valeurs suivantes sont données pour une température de  $25^{\circ}\text{C}$ , supposée être la température à laquelle on opère.

Constantes d'acidité

$$K_a(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 1,8 \times 10^{-4}$$

Produits de solubilité

$$K_s(\text{HgI}_2) = 2,8 \times 10^{-29}$$

$$K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \times 10^{-18}$$

$$K_s(\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 7,4 \times 10^{-7}$$

Constante de formation de complexes

$$K_f(\text{HgI}_4^{2-}) = 6,3 \times 10^{29}$$

$$K_f(\text{HgCl}_2) = 1,6 \times 10^{13}$$

$$K_f(\text{I}_3^-) = 5,0 \times 10^2$$

Potentiels standard

Couple	$\text{HCOOH}/\text{HCHO}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_3^-/\text{I}^-$	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}$	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$
$E^{\circ}/\text{V}$	0,06	0,08	0,55	0,79	0,91

$$\frac{RT}{F} \ln(x) \approx 0,06 \log(x)$$

#### A. Diagrammes E-pH

Les diagrammes potentiel-pH simplifiés du mercure et de l'iode sont représentés figure I et se trouvent en annexe (feuille jointe). Ils sont tracés pour une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en espèces solubles. Le diagramme relatif au mercure est en bleu, celui relatif à l'iode est en rouge.

À l'aide de ces diagrammes, répondre aux questions de la partie A.

Les espèces considérées contenant l'élément mercure sont :

- soit solubles :  $\text{Hg}^{2+}$  ;  $\text{Hg}_2^{2+}$  ;
- soit solide :  $\text{HgO}_{(s)}$  ;
- soit seule dans sa phase liquide :  $\text{Hg}_{(l)}$ .

Les espèces considérées contenant l'élément iode sont solubles:  $\text{IO}_3^-$  ;  $\text{I}_3^-$  et  $\text{I}^-$ .

### Diagramme du mercure

- A.1.** Indiquer pour chacun des domaines A, B, C et D, l'espèce stable ou prédominante. Justifier brièvement.
- A.2.** Le diagramme comporte un domaine d'existence de l'oxyde de mercure  $\text{HgO}$  mais pas de l'hydroxyde. Quel phénomène s'est-il produit ? (On pourra écrire une équation-bilan.)
- A.3.1.** Calculer la constante de l'équilibre suivant :  $\text{HgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}^{2+} + 2 \text{HO}^-$ .
- A.3.2.** En déduire l'équation de la frontière entre  $\text{HgO}_{(s)}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

La formule du nitrate de mercure (I) est :  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , il est totalement dissocié en ses ions en phase aqueuse.

**A.4.** On constitue la pile suivante :

$\text{Hg}_{(l)}$  / nitrate de mercure (I)  $0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$  // nitrate de mercure (I)  $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$  /  $\text{Hg}_{(l)}$

L'ensemble des solutions est maintenu à  $\text{pH} = 1,0$ .

- A.4.1.** Citer un acide que l'on peut utiliser pour maintenir le pH à cette valeur, en justifiant très brièvement.
- A.4.2.** La mesure de la f.é.m. de cette pile donne 30 mV ; montrer que cette valeur vérifie que le mercure au nombre d'oxydation (I) est présent en solution à l'état de  $\text{Hg}_2^{2+}$ .
- A.5.** À une solution de nitrate de mercure (I)  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute de la soude jusqu'à  $\text{pH} = 13$ , on constate la formation de mercure.
- A.5.1.** Justifier cette observation qualitativement.
- A.5.2.** Écrire l'équation de la réaction correspondant à cette transformation. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- A.5.3.** Calculer la concentration résiduelle en ions mercure (I) dans la solution.

### Diagramme de l'iode

- A.6.** Indiquer pour chacun des domaines E, F, et G, l'espèce stable ou prédominante. Justifier brièvement.
- A.7.** Déterminer par le calcul la pente de la frontière entre les domaines de  $\text{IO}_3^-$  et de  $\text{I}_3^-$ .
- A.8.** On dispose d'une solution de triiodure de potassium, initialement acide. On y ajoute de l'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsque la solution devient basique.
- A.9.** Écrire la configuration électronique de l'iode dans son état fondamental.
- A.10.** Écrire la représentation de Lewis de l'anion triiodure  $\text{I}_3^-$ . Quelle est sa géométrie la plus probable ? Justifier brièvement.
- A.11.** La solubilité du diiode dans l'eau est faible ( $s = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), c'est pourquoi on préfère utiliser une solution de triiodure de potassium obtenue en dissolvant du diiode dans une solution d'iodure de potassium. Il se produit la réaction d'équation :



Calculer la quantité maximale de diiode que l'on peut dissoudre dans un litre d'une solution d'iodure de potassium de concentration initiale  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## Superposition des diagrammes

Dans ce paragraphe, on se limite uniquement aux indications fournies par la figure I complétée par l'attribution des domaines de prépondérance ou d'existence, à l'exclusion de toute autre donnée, pour répondre aux questions posées.

On mélange une solution concentrée d'iodure de potassium et une solution diluée de nitrate de mercure (II). Une réponse qualitative est demandée à chaque fois.

**A.12.** Quelle évolution peut-on prévoir en milieu acide ?

**A.13.** Quelle évolution peut-on prévoir en milieu basique ?

**A.14.** En réalité, on observe la formation d'un complexe, le tétraiodomercurate (II) :  $\text{HgI}_4^{2-}$ .

Comment peut-on interpréter l'éventuelle contradiction avec la réponse de la question **A.12.** ?

## B. Titrage du mercure (II)

### Principe

Dans cette partie, on étudie une méthode de titrage d'une solution aqueuse connue sous le nom de « liqueur de Van Swieten » qui fut utilisée dans le traitement de maladies vénériennes. Elle contient essentiellement du chlorure de mercure (II) ( $\text{HgCl}_2$ ), composé neutre et soluble dont la dissociation est très faible en solution aqueuse. On le transforme d'abord en anion tétraiodomercurate (II) ( $\text{HgI}_4^{2-}$ ) plus réactif. Le complexe formé est réduit par un excès de méthanal en milieu basique. Le méthanal en excès reste inerte par la suite. Le mercure ainsi obtenu est ensuite oxydé en mercure (II) par une solution aqueuse de triiodure de potassium en milieu acide ; cette oxydation n'étant pas instantanée, on utilise un excès d'ions triiodure. Cet excès est déterminé grâce à un titrage par une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

### Protocole opératoire

- Remplir une burette de 25 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_R = 0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Dans un erlenmeyer de 150 mL, verser un volume  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  de la solution de chlorure de mercure (II) à doser, puis, un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'iodure de potassium à 10 %. Agiter. Le précipité d'iodure de mercure (II) d'abord formé doit se redissoudre entièrement.
- Ajouter un volume  $V_2 = 5 \text{ mL}$  de lessive de soude (solution commerciale d'hydroxyde de sodium, très concentrée). Une vive agitation est maintenue par la suite.
- Verser un volume  $V_3 = 10 \text{ mL}$  d'une suspension de sulfate de baryum à 10 %, soigneusement agitée. Cet ajout permettra, lors de la réduction ultérieure par le méthanal, d'obtenir du mercure (au nombre d'oxydation nul) très finement divisé et donc, plus rapidement oxydé par l'anion triiodure.
- Verser lentement un volume  $V_4 = 10 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de méthanal à 10 %. Laisser en contact pendant quinze minutes.
- Acidifier au moyen d'un volume  $V_5 = 15 \text{ mL}$  d'acide éthanoïque.
- Verser un volume  $V_6 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de triiodure de potassium de concentration  $c_O = 0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ . Agiter jusqu'à disparition totale du mercure.
- Titre par la solution de thiosulfate de sodium. À l'équivalence, le volume versé est  $V_7 = 11,2 \text{ mL}$ .

**B.15.1.** Écrire schématiquement les formules des composés, contenant l'élément mercure, formés successivement lors de ce titrage.

**B.15.2.** Interpréter l'apparition d'un précipité d'iodure de mercure (II) en première partie de l'opération (b).

Écrire l'équation de la réaction de dissolution de ce précipité. Calculer la constante de l'équilibre correspondant. Commenter brièvement la valeur obtenue.

**B.16.** Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'étape (e).

*Réaction avec les anions triiodure*

Les solutions de triiodure utilisées par la suite seront considérées comme des mélanges d'iodure et de triiodure de potassium.

**B.17.** Quel est l'intérêt d'opérer en milieu acide (étape (f)) ?

**B.18.** Écrire les équations des réactions se produisant lors de l'étape (g).

**B.19.** Quel est l'intérêt d'opérer avec un excès d'anions triiodure ?

**B.20.** Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'étape (h). Calculer la constante de l'équilibre correspondant. Conclusion.

**B.21.** Établir une relation liant  $c$  la concentration en cations mercure (II) de la solution titrée,  $c_R$ ,  $c_O$ ,  $V_0$ ,  $V_6$  et  $V_7$ . Donner la valeur de  $c$ .

**B.22.** Pourquoi les pénicillines remplacent-elles avantageusement la « liqueur de Van Swieten » ?

## Deuxième problème : LE PRACTOLOL

Le practolol est un exemple typique de  $\beta$ -bloquants de la deuxième génération. Il agit comme antagoniste  $\beta_1$ -sélectif au niveau du cœur et ne bloque pas les récepteurs  $\beta_2$  vasculaires ou bronchiques. Après un emploi important, son usage a été très réduit en raison d'effets secondaires rares mais graves.

### A. Synthèse de l'aniline

**A.23.** Les figures suivantes (II, III et IV) représentent les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur de binaires dont un constituant est l'eau, l'autre est noté B et diffère pour chaque figure.

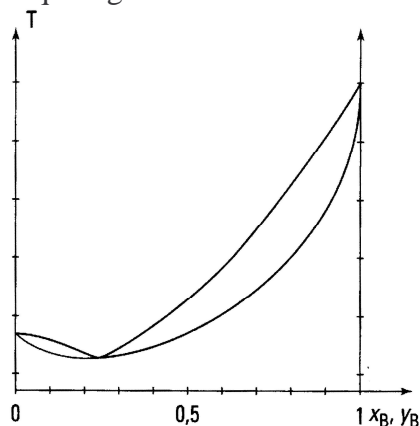


Figure II

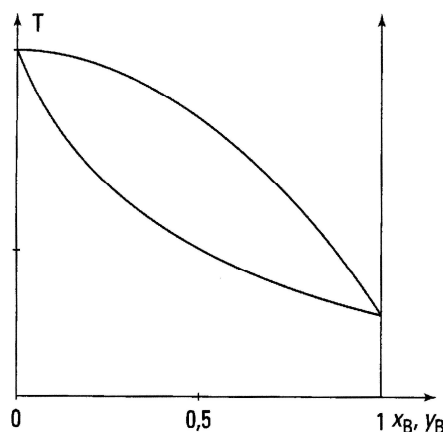


Figure III

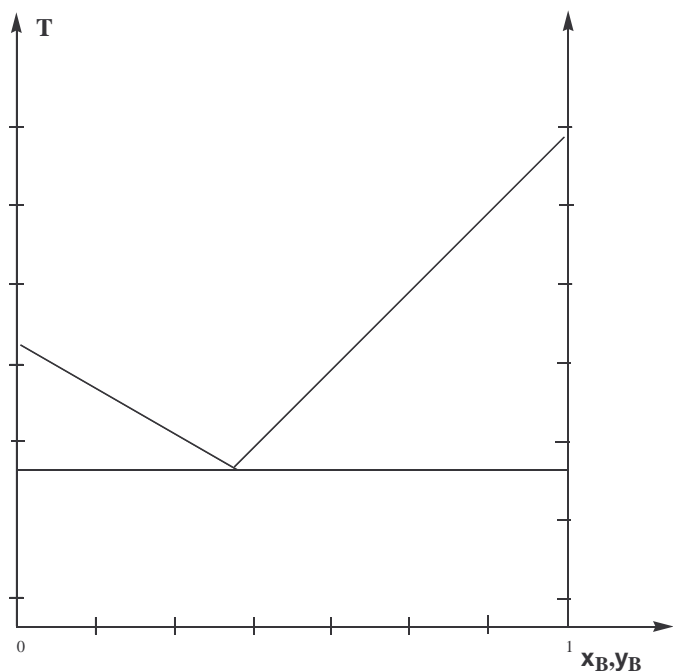


Figure IV

$x_B$  est la fraction molaire de B dans la (ou les) phase(s) liquide(s).  
 $y_B$  est la fraction molaire de B dans la phase gazeuse.

Dans quel cas une distillation fractionnée est-elle un moyen adapté pour obtenir B pur ?  
 Dans quel cas un entraînement à la vapeur d'eau est-il envisageable pour obtenir B ?  
 Justifier brièvement votre réponse dans chaque cas.

**A.24.** Indiquer une méthode permettant d'obtenir du nitrobenzène ( $C_6H_5NO_2$ ) à partir du benzène ( $C_6H_6$ ). On précisera les conditions opératoires et on proposera un mécanisme.

À partir du nitrobenzène, il est possible d'obtenir de l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) selon le protocole opératoire suivant :

- Dans un ballon bicol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée et contenant 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique concentré, verser 13 g de nitrobenzène et introduire 23 g d'étain.
- Verser lentement 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique concentré, de façon telle que le reflux soit de sensiblement une goutte par minute. Refroidir si nécessaire.
- Chauffer au bain-marie durant 30 minutes.
- Refroidir à température ambiante.
- Laisser le ballon dans un cristalliseur contenant de l'eau froide. Au milieu réactionnel ajouter, par petites portions, 40 g d'hydroxyde de sodium dissous dans 65 mL d'eau. Opérer sous vive agitation.
- Effectuer un entraînement à la vapeur de l'aniline. En plus du distillat d'apparence huileuse, recueillir environ 50 mL de solution limpide.
- Saturer le distillat avec du chlorure de sodium en poudre.
- Transvaser dans une ampoule à décanter, recueillir la phase organique.
- Extraire trois fois la phase aqueuse avec chaque fois 15 mL d'éthoxyéthane.
- Réunir les phases organiques. Sécher avec du carbonate de potassium anhydre. Filtrer.
- Opérer une distillation fractionnée du liquide obtenu.

Données sur les composés

Composé	nitrobenzène	aniline	éthoxyéthane
Formule	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5NH_2$	$C_2H_5OC_2H_5$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	123,1	93,1	74,1
Solubilité dans l'eau ( $g \cdot L^{-1}$ )	1,9	34,1	0,7
Masse volumique ( $g \cdot mL^{-1}$ )	1,20	1,02	0,71
Pression de vapeur saturante (Pa)	20	40	$60 \times 10^3$
Température de fusion ( $^{\circ}C$ )	6	- 6	- 116
Température d'ébullition, sous 1 bar ( $^{\circ}C$ )	210	184	35

Solubilité, masse volumique et pression de vapeur saturante sont données à 20 °C.

**A.25.** Sachant que tout se passe comme si les deux couples d'oxydo-réduction mis en jeu lors des premières étapes étaient ( $C_6H_5NO_2/C_6H_5NH_3^+$ ) et ( $Sn^{4+}/Sn_{(s)}$ ), écrire l'équation-bilan correspondant à la réaction.

**A.26.** Pourquoi ajoute-t-on de l'hydroxyde de sodium (étape (e)) ?

**A.27.** Faire un schéma commenté d'un montage permettant de réaliser un entraînement à la vapeur. Quel est le rôle de cette étape (f) ?

Pourquoi recueillir une grande quantité de distillat limpide, après le distillat d'apparence huileuse ?

**A.28.** Quel est l'objectif de l'addition du chlorure de sodium lors de l'étape (g) ?

Interpréter le fait que l'aniline soit au fond du récipient recueillant le distillat de l'étape (f) et qu'elle remonte à la surface après l'ajout de chlorure de sodium.

**A.29.** Quel est l'objectif de l'étape (k) ? Quel est le premier liquide recueilli à la sortie du réfrigérant ?

Proposer une méthode permettant de vérifier que l'aniline obtenue est pure.

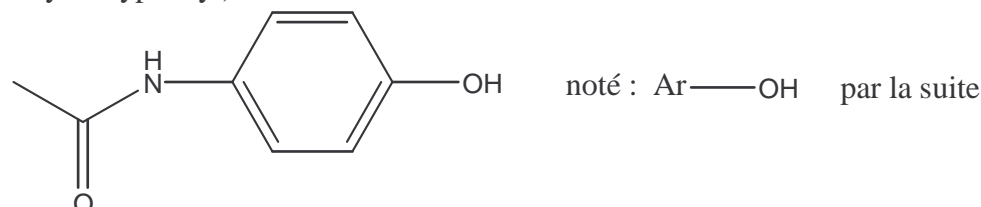
### B. Synthèse du 4-hydroxyacétanilide ou N-(4-hydroxyphényl)éthanamide

**B.30.** On fait réagir de l'aniline avec du chlorure d'éthanoyle. Quel est le produit organique **A** formé ? Proposer un mécanisme pour la réaction.

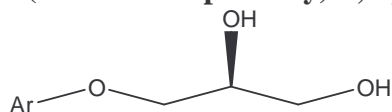
Quel est l'intérêt d'opérer dans un solvant tel que la pyridine ?

**B.31.** On réalise une nitration de **A**. Quel(s) produit(s) obtient-on ? Justifier brièvement la régiosélectivité de la réaction.

Par une suite de réactions auxquelles on ne s'intéressera pas, on obtient le N-(4-hydroxyphényl)éthanamide **C** :



### C. Synthèse du (2S)-1-(4-acétamidophénoxy)-2,3-propanediol



**C.32.** On veut conserver le groupe amide, ce qui exclut toute hydrolyse en milieu acide. Pourquoi ? On proposera un mécanisme pour la réaction, non désirée, qui pourrait alors se produire.

**C.33.** Interpréter le fait que, en général, un phénol est plus acide qu'un alcool.

*Dans la suite du problème, on considérera que le groupe amide demeure inchangé.*

*Première proposition de synthèse*

**C.34.** Le composé **C** est versé dans de l'acétone anhydre (solvant) contenant du carbonate de potassium sec. On ajoute du 2-bromoéthan-1-ol au mélange. On obtient **D** dont on demande la formule et le mécanisme d'obtention.

**C.35.** **D** est oxydé par un oxyde de chrome (VI) en présence de pyridine. On obtient un composé **E** qui donne un test positif à la 2,4-DNPH.

Identifier le composé **E**.

Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors du test à la 2,4-DNPH ; on précisera brièvement les conditions opératoires.

**C.36.** À froid, dans du méthanal en milieu basique, on ajoute goutte à goutte et en agitant le composé **E**. On obtient majoritairement un composé **F** dont on demande la formule et le mécanisme d'obtention.

**C.37.** **F** est traité par du tétrahydruroborate de sodium. On obtient un composé **G** que l'on demande d'identifier.

S'agit-il du produit que l'on souhaite synthétiser ?

*Seconde proposition de synthèse*

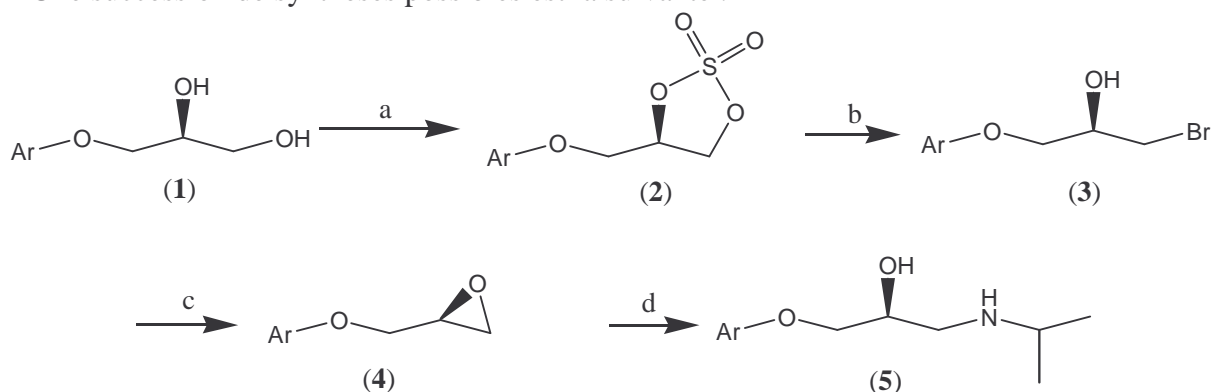
**C.38.** Le composé **C** est versé dans de l'acétone anhydre (solvant) contenant du carbonate de potassium sec. On ajoute du 3-bromoprop-1-ène au mélange. On obtient **H** dont on demande la formule. Discuter du mécanisme d'obtention de **H**.

**C.39.** Proposer deux méthodes différentes permettant d'obtenir le 1-(4-acétamidophénoxy)-2,3-propanediol. Comparer la stéréochimie de ces deux réactions. Obtient-on uniquement le stéréoisomère cherché par une des deux méthodes ?

En pratique, l'objectif est atteint par une réaction (oxydation de Sharpless) énantiosélective, réaction qui ne sera pas étudiée ici.

#### **D. Synthèse du (S)-practolol**

Une succession de synthèses possibles est la suivante :



**D.40.** Indiquer le descripteur stéréochimique (R ou S) de l'atome de carbone asymétrique dans chacune des molécules (1) à (4). Justifier brièvement.

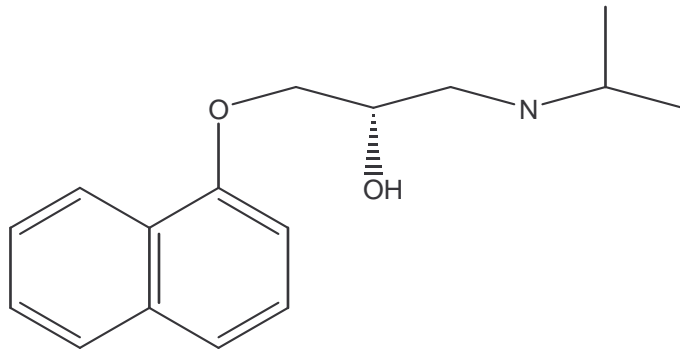
**D.41.** L'étape (c) se déroule en présence de carbonate de potassium dans le méthanol (solvant) vers 10°C. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

**D.42.** Proposer un composé permettant de réaliser l'étape (d). À quel type de réaction se rattache le passage de (4) à (5) ? Proposer un mécanisme pour cette transformation.

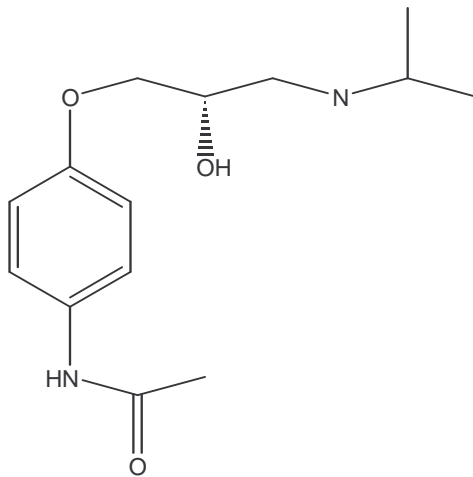
## E. Historique

Le propranolol, le practolol et le xamotérol sont des exemples typiques de  $\beta$ -bloquants respectivement de première, deuxième et troisième génération :

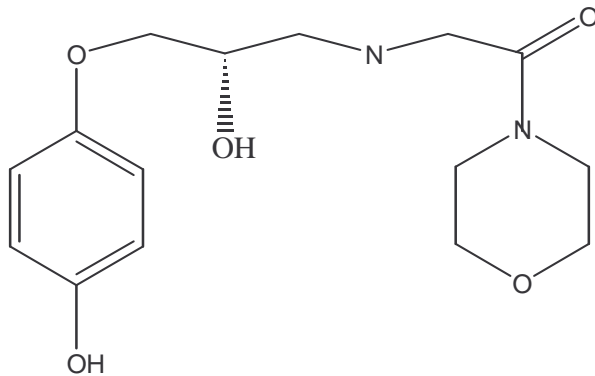
Propranolol :



Practolol :



Xamotérol :



**E.43.** Comparer le caractère lipophile de ces  $\beta$ -bloquants des trois générations.

**E.44.** Les  $\beta$ -bloquants de deuxième et troisième génération n'ont pas les effets gênants au niveau du système nerveux central qu'ont certains  $\beta$ -bloquants de première génération. Interpréter brièvement cette constatation.

**FIN DE L'ÉPREUVE**