

SESSION 2020

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500A	102	0386

L'hydrazine

L'hydrazine, de formule N_2H_4 , est, à température ambiante, un liquide incolore cancérigène et toxique pour les organismes aquatiques mais qui ne répond pas aux critères environnementaux de persistance et de bioaccumulation. Son odeur est comparable à celle de l'ammoniac. L'hydrazine est un composé inflammable, extrêmement corrosif et irritant. L'hydrazine est principalement utilisée sous forme d'hydrate de formule $N_2H_4.H_2O$. L'hydrate d'hydrazine a été synthétisé pour la première fois en 1889 par Theodor Curtius, un chimiste allemand. Actuellement, sa production mondiale annuelle est estimée à plus de 50 000 tonnes.

L'hydrate d'hydrazine est utilisé majoritairement comme agent gonflant pour les mousses de polymères (PE, PVC, PMMA, caoutchouc...) et comme inhibiteur de corrosion dans les chaudières industrielles, dans les centrales nucléaires et thermiques.

L'hydrate d'hydrazine est également un important intermédiaire en synthèse organique industrielle et en chimie fine. En particulier l'hydrazine est utilisée dans la réduction de Wolff-Kishner, une réaction qui transforme le groupe carbonyle d'une cétone ou d'un aldéhyde en groupe méthylène ou en groupe méthyle. On retrouve également des motifs dérivés de l'hydrazine dans de nombreux composés avec des applications thérapeutiques (comme la *carbidopa*) ou des pesticides.

Le secteur de l'aérospatial est le plus gros consommateur d'hydrazine pure. En effet, si dès la fin de la seconde guerre mondiale, l'hydrate d'hydrazine a été utilisé comme carburant dans le premier avion de chasse à réaction, l'hydrazine pure et ses dérivés méthylés sont utilisés depuis plus de 50 ans comme propergol en association avec le tétraoxyde de diazote N_2O_4 dans les fusées (notamment Ariane) ou monergol pour la mise en orbite des satellites et sondes spatiales.

Enfin, il a été récemment mis en évidence que l'hydrazine est un métabolite de certaines bactéries. En particulier, l'hydrazine est produite par certaines bactéries pendant le processus dit "annamox" (de l'anglais anaerobic ammonium oxidation). Ce processus permet la conversion de l'ion ammonium en diazote gazeux en utilisant l'ion nitrite comme accepteur d'électrons. Il est notamment reconnu comme ayant une grande importance dans le cycle de l'azote en milieu marin (30 à 50 % de l'azote moléculaire produit par les océans proviendrait de ce processus) et dans le domaine du traitement des eaux usées et en particulier pour l'élimination des engrais azotés.

Les différentes parties et sous-parties de cette épreuve sont indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis. Le manque de soin et les fautes d'orthographe ou de syntaxe seront sanctionnés.

La résolution des questions portant un astérisque () après leur numéro nécessite des prises d'initiative de la part des candidats. Toute démarche correctement engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée.*

Données :**Extrait du tableau périodique**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Constantes

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V à } T = 298 \text{ K}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$$

$$\text{Constante d'Avogadro : } N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Constante des gaz parfaits : } R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\text{Constante de Faraday : } F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Propriétés physiques de l'hydrazine :

- Température de fusion : 275,0 K
- Température d'ébullition : 384,5 K sous 1013 hPa
- Densité à 298 K : 1,00
- Moment dipolaire : 1,85 D

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	H	C	N	O	Na	Cl	K	Fe
<i>M</i>	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	35,5	39,1	55,8

Électronégativités (échelle de Pauling) : H : 2,2 N : 3,0

Données thermodynamiques

- Entropie molaire standard à 298 K :

Espèces chimiques	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$
$S^{\circ} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	130,7	191,6	121,5

- Énergie de liaison à 298 K :

Liaison	H-H	N-H	N-N	$\text{N}\equiv\text{N}$
$D / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	436	390	164	947

- Enthalpie standard de vaporisation de l'hydrazine $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = + 44,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Potentiel standard d'oxydoréduction à 298 K (et pH = 0) :

	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{N}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq})$	$\text{N}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$
E° / V	0,00	1,23	-0,23	-0,35	-0,44

Surtension anodique à courant nul sur électrode de fer du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $\eta_a \approx 0,5 \text{ V}$
(cette valeur sera considérée comme indépendante de l'état de surface de l'électrode de fer)

Potentiel de l'électrode au calomel saturée par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

$$E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$$

Introduction : la molécule d'hydrazine

1. Écrire la représentation de Lewis de la molécule d'hydrazine N_2H_4 sachant que dans cette molécule les deux atomes d'azote sont équivalents. Donner un ordre de grandeur de la longueur de la liaison N-N.
2. L'angle HNH dans l'hydrazine vaut 108° . Justifier cette valeur.

On définit ω l'angle dièdre de rotation autour de la liaison N-N, $\omega = 0^\circ$ correspondant à la conformation éclipsée. Les études expérimentales et théoriques ont mis en évidence en phase gazeuse : (i) une énergie potentielle $E_p = 47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le conformère éclipsé, (ii) un angle ω voisin de 90° pour le conformère le plus stable ($E_p = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et (iii) un minimum d'énergie potentielle peu profond ($E_p = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour la conformation décalée *anti*.

3. Donner l'allure de la courbe d'énergie potentielle de l'hydrazine en fonction de ω dans l'intervalle $0-360^\circ$ et les projections de Newman des conformères correspondant aux valeurs minimales d'énergie potentielle.

A/ Synthèse et purification de l'hydrazine

La synthèse de l'hydrazine s'effectue principalement selon le procédé Raschig. Ce procédé se déroule en deux étapes : la première étape, instantanée, consiste en la formation de monochloramine par réaction d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($Na^+(aq) + ClO^-(aq)$) sur un excès d'ammoniac (rapport molaire 1/30) et la deuxième étape est la réaction en milieu basique de la monochloramine avec l'excès d'ammoniac. La transformation qui s'effectue en solution aqueuse est modélisée par l'équation :



Le rendement obtenu est de 60 % et conduit à l'obtention d'une solution aqueuse contenant environ 0,5 % en masse d'hydrazine.

4. Écrire les équations de réaction des deux étapes.
5. *L'Efficacité Massique de Réaction (EMR) est un des paramètres utilisés pour quantifier l'impact environnemental d'une transformation chimique. C'est le rapport de la masse de

produit d'intérêt obtenu sur la masse de réactifs introduits :
$$\text{EMR} = \frac{m_{\text{produit}}}{\sum_i (m_{\text{réactifs}})_i}$$

Déterminer l'Efficacité Massique de Réaction (EMR) du procédé Raschig dans le cas du non recyclage de l'excès d'ammoniac. Conclure

L'hydrazine et l'eau sont miscibles en toutes proportions et forment un azéotrope caractérisé par une température d'ébullition de 121°C et une fraction massique en hydrazine $w_h = 0,701$ à la pression $P = 1013 \text{ hPa}$.

6. Justifier que l'hydrazine est miscible en toutes proportions avec l'eau.

7. Représenter l'allure du diagramme binaire liquide/vapeur eau-hydrazine $T = f(w_h)$ sous $P = 1013 \text{ hPa}$ (w_h correspondant à la fraction massique en hydrazine).
8. Expliquer pourquoi l'hydrazine anhydre ne peut être obtenue par distillation de la solution aqueuse obtenue.

En dehors des applications dans l'aérospatial, les hydrates d'hydrazine sont souvent préférés au composé pur en raison de leur dangerosité moindre et de leur plus basse température de fusion. Le diagramme isobare solide/liquide du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ est représenté sur la figure 1 ci-dessous :

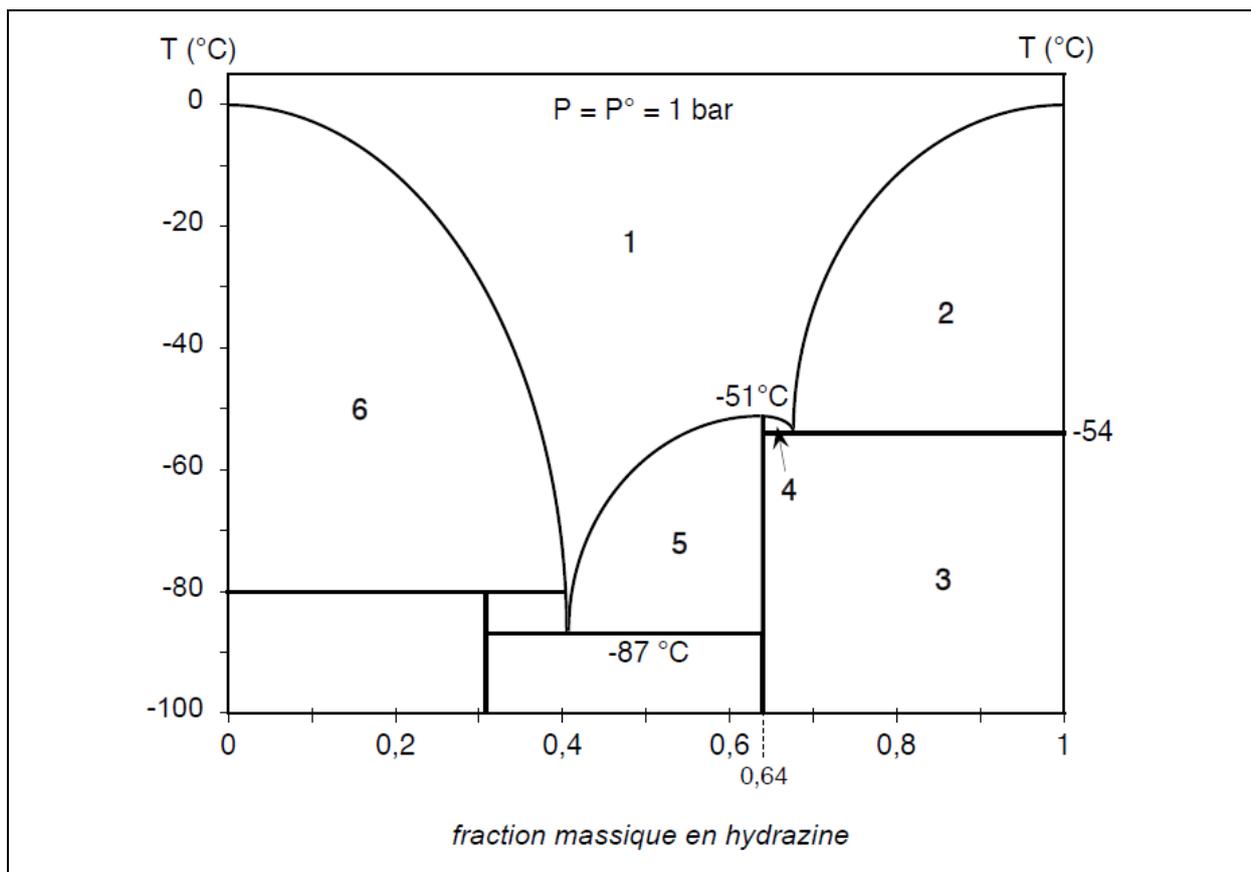


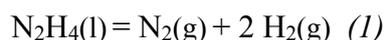
Figure 1 : Diagramme isobare solide/liquide du binaire eau-hydrazine.

9. Préciser la formule du composé défini de fraction massique en hydrazine égale à 0,64.
10. Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans chaque domaine numéroté de 1 à 6 dans la figure 1.
11. Indiquer la température de solidification d'un mélange équimolaire d'hydrazine et d'eau et tracer, entre 0°C et -100°C , l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange en fonction du temps. Préciser les phénomènes se produisant aux différents points particuliers de la courbe et déterminer la variance du système pour le(s) domaine(s) où plusieurs phases coexistent. Conclure.

B/ Décomposition de l'hydrazine

B.1 L'hydrazine comme monergol dans l'aérospatial

L'hydrazine est utilisée généralement seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites et des sondes spatiales. Par exemple, les moteurs de fusée pour la descente de la sonde spatiale de la mission *InSight* sur la planète Mars en 2018 fonctionnaient avec l'hydrazine comme seul ergol. Dans ce cas, la poussée est assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine modélisée par l'équation de réaction :

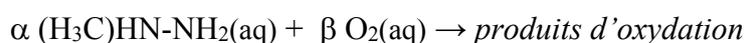


12. Définir la réaction standard de formation d'un constituant physico-chimique.
13. À l'aide des données disponibles, établir que la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ à 298 K de la réaction (1) de décomposition de l'hydrazine est égale à $-50,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter le signe de cette grandeur.
14. Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1) à 298 K et commenter son signe.
15. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.
16. Discuter de la stabilité de l'hydrazine liquide.
17. Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 298 K.
18. Calculer le volume d'hydrazine pure utilisé lors de la phase propulsée de la descente de la sonde spatiale de la mission *InSight* sur la planète Mars en supposant que cette opération nécessite $1,0 \times 10^8 \text{ J}$.

B.2 Étude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine

La méthylhydrazine (H_3C)HN-NH₂ est également utilisée comme biergol en association avec un oxydant fort tel que le tétraoxyde de diazote (N_2O_4).

On s'intéresse ici à l'oxydation de la méthylhydrazine, notée par la suite MH, par le dioxygène dissous en milieu strictement monophasique modélisée par l'équation de réaction :



Dans une première expérience réalisée à 298 K, l'évolution des concentrations des réactifs en fonction du temps est suivie. Les valeurs expérimentales sont reportées dans le tableau 1.

Temps/ min	0	40	130	445	1540
$[\text{MH}] \times 10^4/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	7,04	6,96	6,78	6,36	5,74
$[\text{O}_2] \times 10^4/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3,25	3,08	2,71	1,93	0,61

Tableau 1 : Évolution des concentrations de la MH et du dioxygène en fonction du temps
 $[\text{MH}]_0 = 7,04 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{O}_2]_0 = 3,25 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

19. D'un point de vue général, énoncer les intérêts de la réalisation d'une étude cinétique sur une transformation chimique.
20. Donner deux expressions de la vitesse de la réaction, faisant intervenir α ou β .
21. Déterminer la valeur des nombres stœchiométriques α et β (valeurs entières les plus petites).

Quatre séries de mesures sont maintenant réalisées à 298 K en faisant varier la concentration initiale en O₂, la concentration initiale en MH étant fixée à 5,00 × 10⁻³ mol.L⁻¹. Dans le tableau 2, sont reportées les valeurs de la variation $\frac{-d[O_2]}{dt}$ à t = 0 et le temps de demi-réaction t_{1/2}.

[O ₂] ₀ × 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	[MH] ₀ × 10 ³ /mol.L ⁻¹	$\frac{-d[O_2]}{dt} \times 10^6$ /mol.L ⁻¹ min ⁻¹	t _{1/2} / min
0,25	5,00	0,29	60
1,07	5,00	1,11	65
1,78	5,00	2,27	62
3,02	5,00	3,32	63

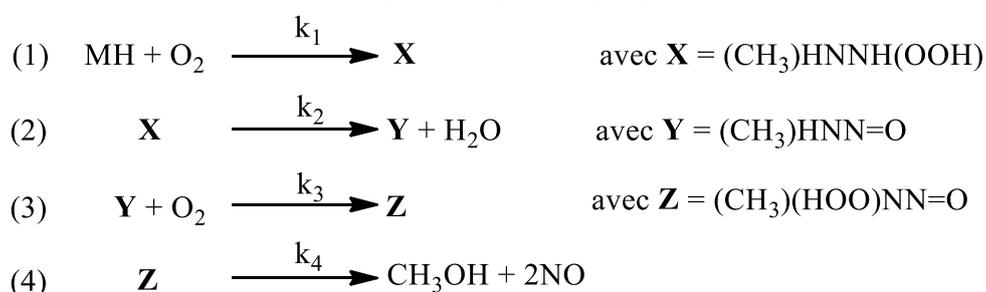
Tableau 2 : Vitesse initiale et temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale en dioxygène pour [MH]₀ = 5,00 × 10⁻³ mol.L⁻¹

22. La réaction est supposée admettre un ordre. La constante de vitesse est notée *k* et les ordres partiels par rapport à la méthylhydrazine et au dioxygène sont notés respectivement *p* et *q*. Exprimer la vitesse de réaction à l'aide de ces paramètres.
23. Expliquer en quoi consiste la méthode de dégénérescence de l'ordre.
24. Déterminer la valeur de l'ordre initial partiel par rapport au dioxygène.
25. *Déduire des valeurs expérimentales que la valeur de cet ordre initial n'est pas modifiée au cours du temps.

Des mesures complémentaires ont permis de mesurer un ordre partiel égal à 1 par rapport à la méthylhydrazine.

26. Déterminer à l'aide des données du tableau 2, la valeur de la constante de vitesse à 298 K.
27. À 313 K, la détermination expérimentale de la constante de vitesse conduit à une valeur de 2,62 L.mol⁻¹.min⁻¹. Calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de la méthylhydrazine par le dioxygène en supposant que cette grandeur est indépendante de la température.
28. Justifier que la réaction $\alpha (H_3C)HN-NH_2(aq) + \beta O_2(aq) \rightarrow \text{produits d'oxydation}$ n'est pas un acte élémentaire.

Le mécanisme réactionnel suivant en quatre étapes est proposé :



29. On suppose que l'approximation des états quasi stationnaires s'applique aux espèces X, Y et Z. Montrer que le mécanisme proposé est en accord avec l'égalité suivante :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = 2k_1[O_2][MH]$$

C/ Propriété réductrice de l'hydrazine

30. En prenant comme exemple l'hydrazine, expliciter succinctement la démarche permettant d'établir le nombre d'oxydation d'un élément (azote dans ce cas) en raisonnant sur la notion d'électronégativité.
31. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes envisageables pour l'élément azote et illustrer chacun des cas par un exemple

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément azote est représenté figure 2 pour les espèces chimiques $N_2(g)$, $N_2H_4(aq)$ et $N_2H_5^+(aq)$ avec la convention $P_{N_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

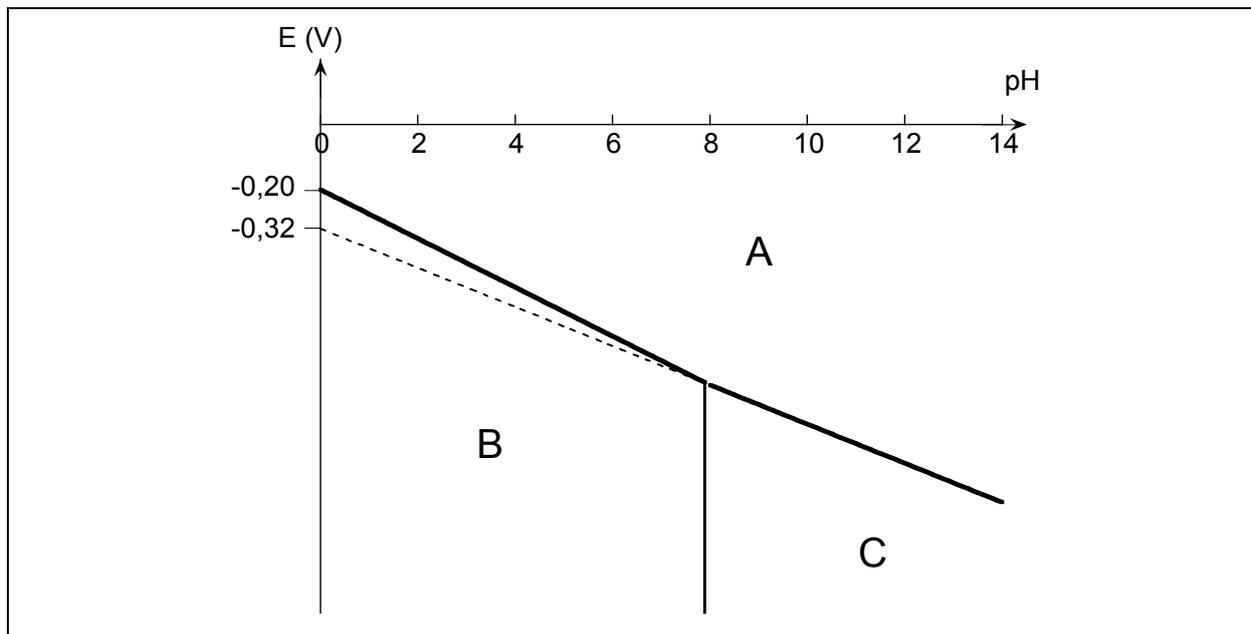


Figure 2 : Diagramme potentiel-pH

32. Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, B et C.
33. Estimer à l'aide du diagramme la valeur du pK_a du couple $N_2H_5^+/N_2H_4$ à 298 K.
34. Déterminer la pente de la frontière A/B (une détermination graphique n'est pas attendue).
35. Déterminer la convention retenue pour la concentration des espèces dissoutes dans le diagramme de la figure 2.

Hydrazine comme réactif de désoxygénation

L'hydrazine (ou l'hydrate d'hydrazine) et plus récemment le carbohydrazide qui génère de l'hydrazine par hydrolyse et évite ainsi la manipulation de l'hydrazine sont utilisés comme agent de désoxygénation dans le traitement anticorrosion des chaudières et des circuits hydrauliques fonctionnant en circuit fermé.

36. Définir la solubilité d'un gaz dans l'eau et écrire l'équation de la réaction, de constante K° , associée à la dissolution du dioxygène gazeux dans l'eau. Exprimer la relation de Guldberg-Waage (ou loi d'action des masses) et calculer la valeur de K° à 298 K sachant

que sous une pression atmosphérique de 1,0 bar et à cette température, la solubilité du dioxygène dans l'eau est de 8,25 mg/L.

37. Établir la relation liant les potentiels standards $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ et $E^\circ(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ et la constante d'équilibre K° . Calculer la valeur de $E^\circ(\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ à 298 K.
38. Justifier le fait que l'hydrazine peut jouer un rôle d'agent de désoxygénation.

Dans les circuits hydrauliques des centrales électriques, l'hydrazine réagit également avec la couche d'hématite (Fe_2O_3) présente sur les parois des tubes pour former une couche de magnétite (Fe_3O_4) apportant une passivité de meilleure qualité.

39. Citer deux adjectifs qui caractérisent un produit de corrosion solide apportant une passivité de qualité.
40. Le phénomène de passivation peut être mis en évidence en traçant la courbe courant-potentiel d'une électrode de travail en fer plongeant dans une solution aqueuse de nitrate de potassium acidifiée à un pH voisin de 3 par de l'acide nitrique. Représenter l'allure de la branche anodique $i_A = f(E_{\text{Fe}})$ obtenue lors de cette expérience pour E_{Fe} compris entre -0.8 V et $+2,0$ V (E_{Fe} étant le potentiel de l'électrode de fer par rapport à l'électrode au calomel saturé).

La magnétite Fe_3O_4 est un oxyde mixte de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de structure spinelle inverse. Les ions oxyde (O^{2-}) adoptent un arrangement cubique à faces centrées (les anions ne sont pas tangents entre eux dans la maille de paramètre $a = 420$ pm). Les ions Fe^{2+} se positionnent dans les sites interstitiels octaédriques, les ions Fe^{3+} pour moitié dans les sites octaédriques et pour moitié dans les sites tétraédriques.

41. Préciser la localisation des sites octaédriques et tétraédriques dans le réseau cubique à faces centrées des ions oxyde et exprimer le rayon maximum d'un cation métallique insérable dans chaque site à l'aide du paramètre de la maille a , et du rayon de l'ion oxyde $r_{\text{O}^{2-}}$.
42. Déterminer le taux d'occupation par les ions fer des deux types de sites.
43. Calculer la masse volumique de la magnétite.

D/ Utilisation de l'hydrazine en synthèse organique

Synthèse de la *carbidopa*

La L-DOPA (Figure 3) ou lévodopa est une catécholamine « naturelle » précurseur notamment de la dopamine dans le cerveau. Un déficit en dopamine est à l'origine de la maladie de Parkinson, maladie neurodégénérative qui se traduit notamment par des troubles moteurs comme des tremblements incontrôlables. Sa prévalence en Europe est de l'ordre de 2 cas pour 1000 ; elle atteint plus les hommes que les femmes. La L-DOPA est donc utilisée dans les traitements anti-parkinson afin de compenser le déficit en dopamine. Afin de limiter la dégradation périphérique de la L-DOPA et accroître la proportion qui va franchir la barrière du cerveau pour atteindre le système nerveux central, la L-DOPA est administrée au patient en même temps qu'un analogue, dérivé de l'hydrazine : la *carbodopa*.

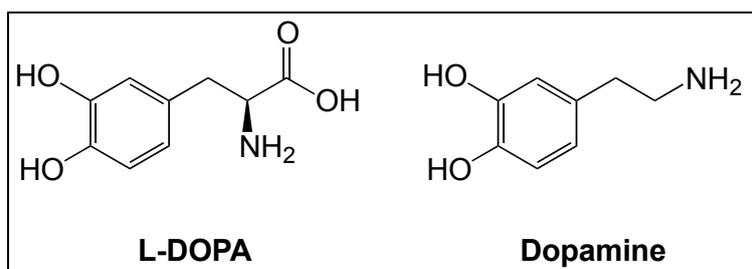


Figure 3 : Structure de la L-Dopa et de la dopamine

44. Justifier que la L-DOPA appartient à la famille des acides α aminés.
 45. La L-DOPA est une molécule chirale. Recopier la molécule, identifier le centre stéréogène et donner son descripteur stéréochimique.

La *carbidopa* peut être préparée selon la voie de synthèse ci-dessous (figure 4)

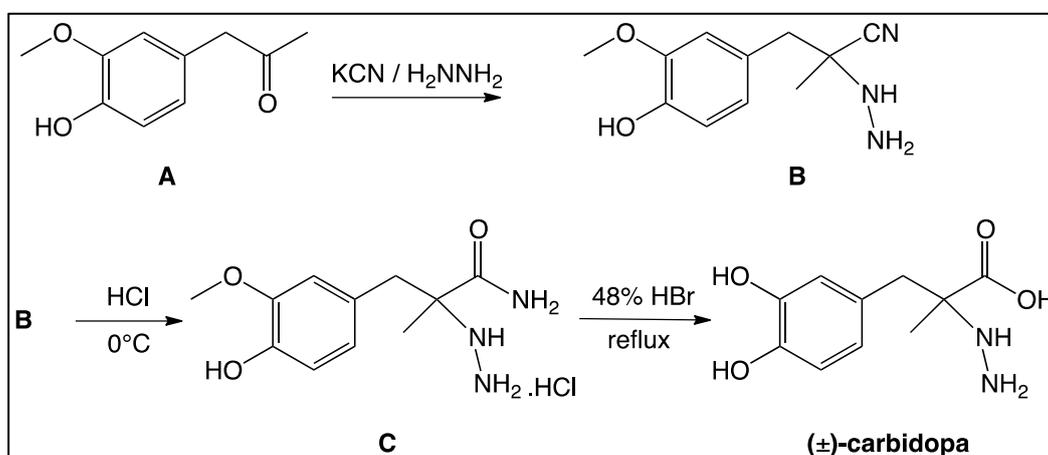


Figure 4 : Voie de synthèse de la *carbidopa*

46. Expliquer la signification du signe (\pm) devant la *carbidopa* et donner la valeur du pouvoir rotatoire du produit obtenu lors de cette synthèse.

La première étape de cette synthèse est une réaction de Strecker modifiée¹ et permet d'obtenir la molécule **B**. La réaction est réalisée dans l'eau en mélangeant 300,0 g de **A** à 292 mL d'une solution d'hydrazine à 61 % massique dans l'eau (densité $d = 1,029$) et 119,5 g de cyanure de potassium. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant près de 18 heures. Un solide blanc est récupéré, rincé et séché sous vide ; on en récupère 228,4 g.

47. On appelle économie d'atomes (E_{At}) la grandeur définie comme le rapport pondéré de la masse molaire du produit d'intérêt sur la somme des masses molaires des réactifs :

$$E_{At} = \frac{\nu_{\text{produit}} \cdot M_{\text{produit}}}{\sum_i |\nu_i| \cdot (M_{\text{réactifs}})_i}$$

(ν_{produit} et ν_i étant respectivement les nombres stœchiométriques du produit d'intérêt et des réactifs)

¹ La réaction de Strecker permet normalement de réaliser la synthèse des acides α -aminés.

Écrire l'équation de réaction de cette première étape et calculer l'économie d'atomes.
Conclure.

48. Donner un exemple d'une synthèse authentique présentant une valeur E_{At} égale à 1.
49. Une analyse élémentaire du solide blanc obtenu est effectuée et donne les pourcentages massiques suivants : 59,7 % de C, 6,8 % de H et 19,0 % de N. Montrer que cette analyse élémentaire est en accord avec la formule chimique du produit **B** attendu.
50. Déterminer le rendement de la première étape de la synthèse de la *carbidopa*.
51. Expliquer pourquoi la spectroscopie infra-rouge est une technique adaptée pour suivre le déroulement de cette étape.

La deuxième étape de la synthèse de la *carbidopa* est réalisée en ajoutant goutte à goutte une solution de **B** dans un solvant eau/acétonitrile à une solution d'acide chlorhydrique concentré à froid (0 °C) ; on obtient **C**. Enfin, pour réaliser la troisième et dernière étape, le composé **C** est placé dans un grand volume de solution d'acide bromhydrique à 48 % et le mélange est porté à reflux pendant 3 h.

52. Faire le schéma annoté du dispositif expérimental à réaliser pour effectuer la dernière étape.

Le mécanisme de l'hydrolyse acide des amides est donné en **annexe 1**, en fin d'énoncé.

53. Compléter l'**annexe 1** avec la représentation de Lewis des espèces manquantes et, dans les étapes 2), 4) et 5), indiquer avec le formalisme des flèches courbes le mouvement des doublets d'électrons.
54. Proposer une explication au fait que la dernière étape (étape 5) soit quantitative.
55. Dans le cas de l'hydrolyse acide des amides, on parle d'activation électrophile. Préciser cette notion.

On s'intéresse enfin à la réaction de dé-méthylation de l'aryléther composé **C** (Ar-O-CH₃).

56. Écrire l'équation de la réaction entre l'aryléther Ar-O-CH₃ et HBr sachant que du bromométhane, CH₃Br(g), est également produit.
57. Préciser la nature de cette réaction et proposer un mécanisme.
58. Donner la configuration électronique des ions bromure dans leur état fondamental en précisant le nom et le principe des règles permettant de l'obtenir.
59. Définir la notion de polarisabilité. Classer les halogènes par ordre de polarisabilité croissante.
60. Comparer les conditions expérimentales mises en jeu dans les deux dernières étapes et proposer une explication pour le fait que la O-dé-méthylation de l'aryléther ne s'effectue que lors de la dernière étape.

Hydrogénation des alcènes

En synthèse organique, l'hydrazine est également le précurseur du diimide N_2H_2 (ou diazène). Le diimide est une molécule instable qui est préparée *in situ* à partir de l'oxydation de l'hydrazine par le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène ou un sel de cuivre(II). Le diimide existe sous la forme de deux stéréo-isomères *Z* et *E* qui peuvent s'isomériser à haute température ou en présence d'acide.

61. Donner le schéma de Lewis du diimide et représenter les stéréo-isomères *Z* et *E*.
62. Représenter les vecteurs moments dipolaires des liaisons au sein de ces stéréo-isomères. Comparer la polarité des deux stéréo-isomères.

Le diimide est utilisé en chimie organique pour l'hydrogénation d'alcènes. Le diimide doit être alors sous sa forme *Z* et les réactions sont donc en général effectuées à haute température. On considère la réaction d'hydrogénation avec le diimide (généralisé *in situ*) des molécules **D** et **D'** ci-dessous (figure 5). L'hydrogénation des liaisons $C=C$ par le diimide implique une addition *syn* des atomes d'hydrogène à partir du *Z* diimide (stéréochimie identique à l'hydrogénation catalytique obtenue avec H_2 et catalysée par Pd/C). La réduction se produit par un mécanisme concerté et un état de transition cyclique (cycle à six).

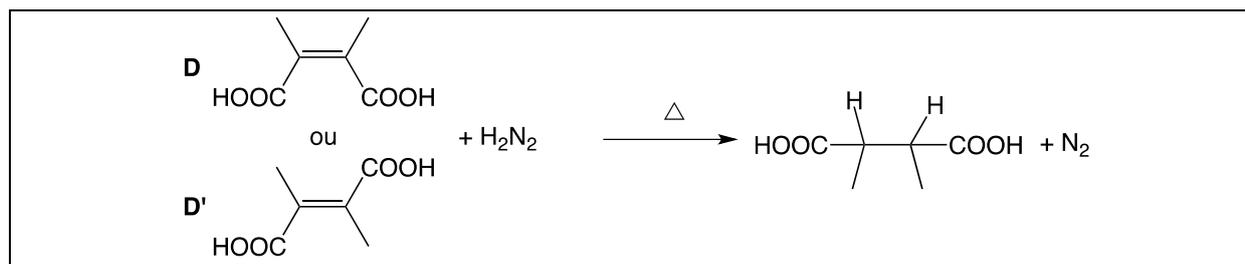


Figure 5 : Hydrogénation par le diimide

63. Proposer une représentation de l'état de transition menant à l'hydrogénation d'un alcène par le *Z* diimide.
64. Dessiner la représentation de Cram des acides obtenus par hydrogénation de **D** et **D'** respectivement. Indiquer les relations de stéréochimie entre ces espèces et préciser le caractère chiral ou achiral de chaque molécule.
65. Indiquer si la réaction d'hydrogénation de **D'** par le diimide est énantiosélective.

Préparation de complexes hydruro

L'hydrazine intervient dans la synthèse des complexes hydruro $[M(H)(Cl)(PPh_3)_2]$ ($M = Pd$ ou Pt et $Ph \equiv$ phényl $\equiv -C_6H_5$) de géométrie plan-carré (angle PMP voisin de 180°). Dans le cas du platine, la transformation est modélisée par l'équation suivante (les états physiques des espèces ne sont pas précisés) :



Le complexe $[\text{Pt}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ est diamagnétique et peut être caractérisé par RMN ^1H . Le signal dû au proton hydruro est donné figure 6 (l'étude théorique suggère que les déplacements chimiques négatifs de la résonance du proton hydruro sont liés à l'existence d'un courant paramagnétique dans le fragment métallique).

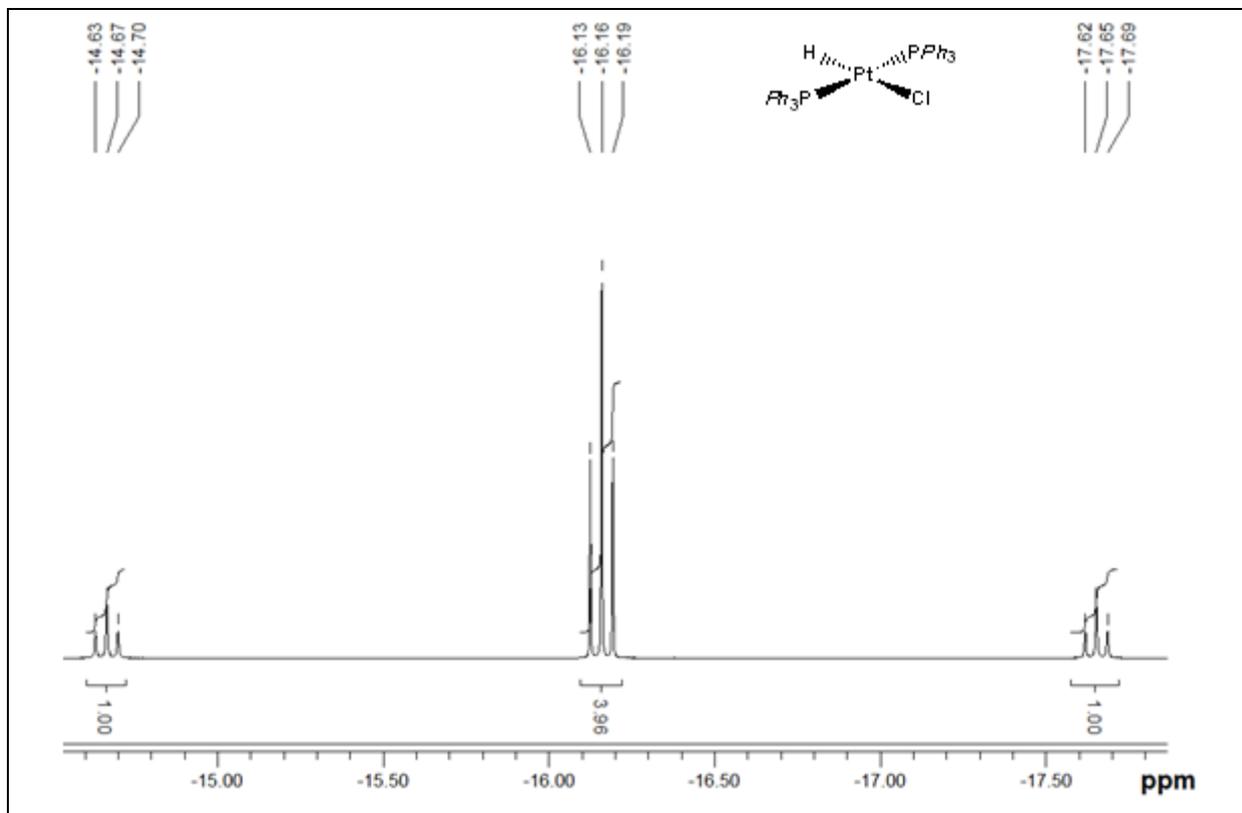


Figure 6 : Signaux obtenus pour l'hydrogène lié au platine dans le spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Pt}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ (les déplacements chimiques des différents signaux sont pointés en haut du spectre et les valeurs indiquées en dessous des signaux correspondent à leur intégration relative)

66. Donner la définition du déplacement chimique et discuter l'intérêt de porter cette grandeur au lieu de la fréquence en abscisse d'un spectre RMN.
67. Citer un facteur influençant la valeur du déplacement chimique des noyaux des atomes d'hydrogène d'une molécule organique.
68. *Interpréter l'allure du signal du proton hydruro à l'aide des documents 1, 2 et 3 donnés en fin de sujet.

Le complexe $[\text{Pt}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ est le précurseur d'une espèce active pour l'hydrogénation des alcènes. Le cycle catalytique proposé pour cette transformation est représenté figure 7.

69. Déterminer le nombre d'électrons de valence (NEV) du complexe $[\text{Pt}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$

70. Nommer les étapes (a), (b), (c) et (d).

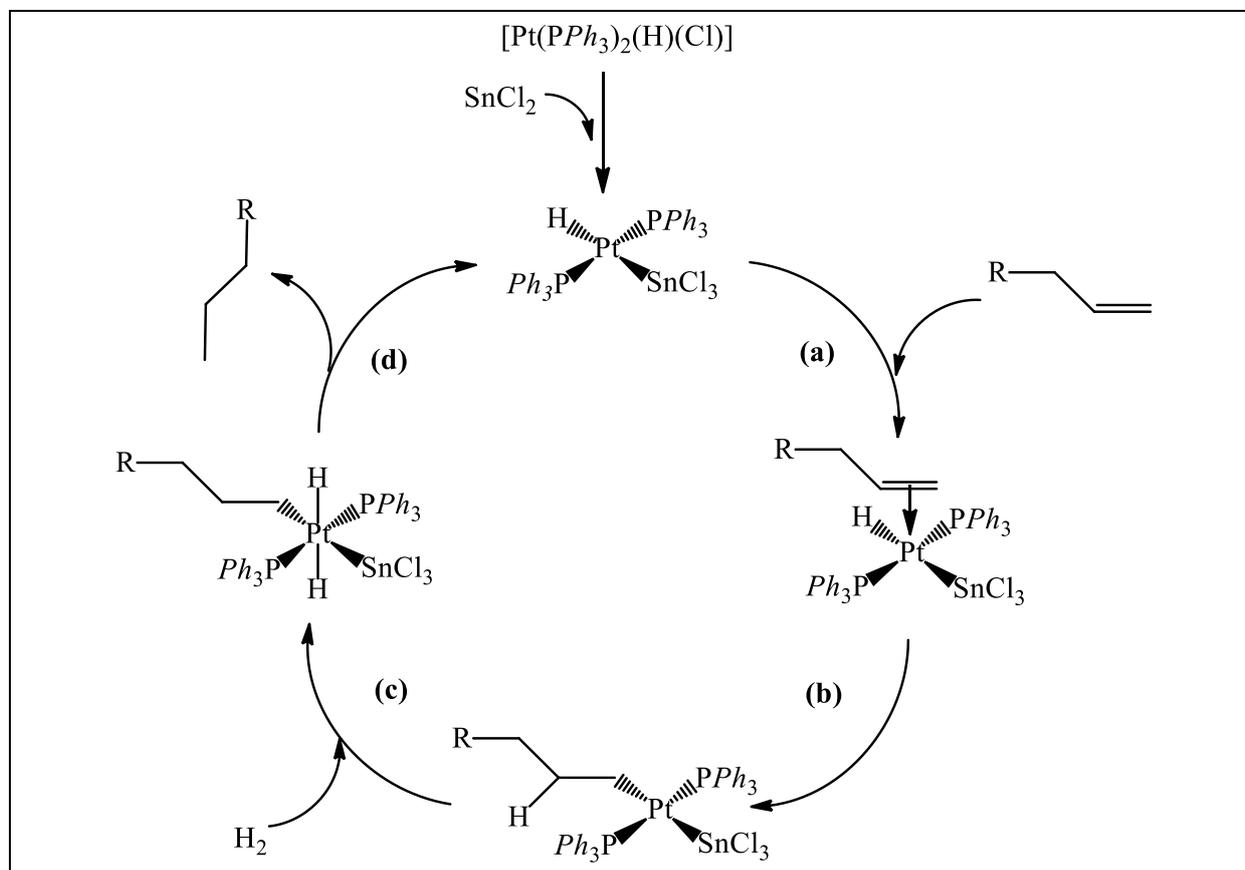


Figure 7 : Cycle catalytique de l'hydrogénation d'un alcène

Document 1 : Spin nucléaire et RMN

La spectroscopie RMN est devenue ce qui est sans doute la technique la plus utile pour la détermination de structures en chimie organique, puisqu'elle est directement applicable aux isotopes des noyaux de l'hydrogène et du carbone, ^1H et ^{13}C .

Pour présenter des différences d'énergie lorsqu'il est soumis à un champ magnétique, un noyau doit avoir un spin nucléaire non nul. Ainsi les isotopes ^{12}C et ^{14}C du carbone de spin nucléaire $I = 0$ ne sont pas des noyaux magnétiquement actifs.

La spectroscopie RMN a aussi trouvé des applications importantes en chimie inorganique avec les isotopes ^{31}P et ^{19}F qui sont les seuls isotopes stables pour ces éléments et qui, comme les noyaux ^1H et ^{13}C , présentent une valeur de spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$

L'allure des spectres de RMN ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P est donc similaire à celle d'un spectre RMN ^1H . Les couplages entre ces noyaux peuvent être observés et donner des signaux qui s'interprètent de façon analogue à ceux observés dans des molécules ne présentant que des couplages ^1H - ^1H . Ainsi le spectre RMN ^1H de la molécule de phosphine PH_3 est constitué d'un doublet (trois protons équivalents couplés avec un atome de phosphore) et le spectre RMN ^{31}P de cette même molécule est constitué d'un quadruplet (un atome de phosphore couplé avec trois atomes d'hydrogène équivalents).

Document 2 : Spectre RMN et abondance isotopique : exemple de la RMN du ^{13}C .

La RMN du ^{13}C est beaucoup moins sensible que la RMN du proton, puisque l'abondance naturelle est faible et que le carbone 13 est intrinsèquement moins sensible. Lorsque l'on s'affranchit du couplage avec les protons des hydrogènes liés (par des techniques de découplage), les spectres de RMN du carbone 13 présentent des raies uniques (singulets) puisque les couplages entre différents ^{13}C sont pratiquement inexistant compte tenu de la faible abondance naturelle de cet isotope. Avec 1,1 % d'abondance naturelle, la probabilité pour qu'un autre atome de ^{13}C soit lié à un atome de ^{13}C varie entre 1,2 et 4,8 pour 10 000 selon que ce dernier carbone soit quaternaire (type alcyne $\text{HC}\equiv\text{CR}$) ou primaire (exemple $\text{C}(\text{CH}_3)_4$).

Document 3 : Abondance et spin nucléaire des isotopes stables du platine.

Isotope	^{192}Pt	^{194}Pt	^{195}Pt	^{196}Pt	^{198}Pt
Abondance (%)	0,78	32,97	33,83	25,24	7,17
Spin nucléaire I	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Annexe 1 : Mécanisme d'hydrolyse acide des amides. Représenter les espèces manquantes à l'endroit des pointillés (chaque série de pointillés correspond à une espèce manquante). Dans les étapes 2), 4) et 5), indiquer avec le formalisme des flèches courbes le mouvement des doublets d'électrons.

