

CHIMIE

Durée : 3 heures

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

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1 à 12.

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.

La série Breaking Bad a été diffusée durant cinq saisons de 2008 à 2013. Elle narre les aventures d'un professeur de chimie, Walter White, qui se met à produire de la méthamphétamine et qui tombe dans le trafic de drogue.

Au cours de cette série, de nombreux passages se réfèrent à la chimie. Ce problème va étudier certains de ces passages avec un point de vue de chimiste afin de discuter de la véracité des séquences.

Nous rappelons que la méthamphétamine est une drogue extrêmement addictive, qui pose de réels problèmes de santé publique dans certains pays par les effets graves qu'elle provoque sur la santé.

Les dialogues rapportés sont écrits en italique.

Ce problème est constitué de 5 parties indépendantes :

Partie A : Les éléments chimiques dans Breaking Bad

Partie B : Le fulminate de mercure

Partie C : La thermite

Partie D : La phosphine PH_3

Partie E : Deux synthèses de la méthamphétamine

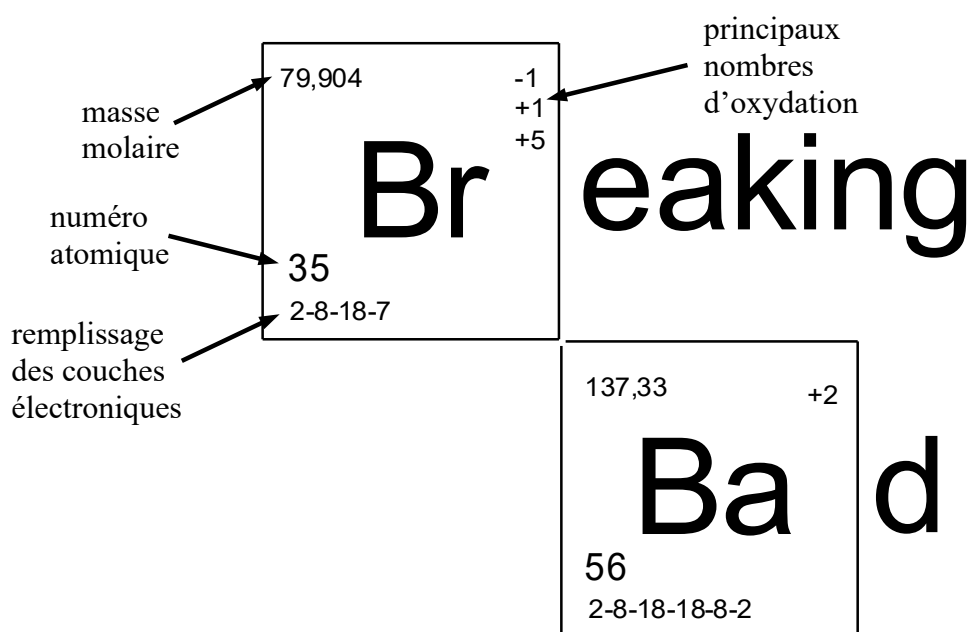
Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : Les éléments chimiques dans Breaking Bad

Les scénaristes ont introduit les éléments chimiques en mettant en avant leur symbole. Tout d'abord dans le titre de la série qui fait apparaître les symboles Br et Ba, mais aussi dans le générique puisque les noms des acteurs font apparaître des symboles chimiques, comme cela est précisé dans le document 1.

Document 1 : Les éléments chimiques dans le titre et le générique

Le titre « **Breaking Bad** » met en avant les éléments Br et Ba (baryum). Ils apparaissent sous forme d'une carte qui donne la masse molaire, les principaux nombres d'oxydation, le numéro atomique et le remplissage des couches électroniques.



Dans le générique, les noms des acteurs et des personnes ayant travaillé à la réalisation de la série font aussi apparaître des éléments chimiques. Par exemple, deux des acteurs principaux sont **Bryan Cranston** et **AAron Paul** (Ar ; argon).

A1. Donner le nom de l'élément chimique qui intervient dans le titre de la série et dans le prénom de l'acteur principal Bryan Cranston. Écrire la configuration électronique de cet élément et faire le lien avec la notation utilisée dans la carte. Indiquer, en la justifiant, la position de cet élément dans la classification périodique.

A2. À partir de l'épisode 1 de la saison 2 et jusqu'à l'épisode 9 de la saison 3, le directeur de la photographie est **MiChael Slovis**, écrit tel qu'il apparaît dans le générique. À partir de l'épisode 10 de la saison 3, son nom apparaît ensuite comme **MiChael Slovis**. Proposer une explication.

Le beau-frère du héros Walter White, passionné de minéralogie, collectionne beaucoup de cristaux. Dans l'épisode 4 de la saison 4, il montre sa collection et en particulier un cristal de rhodonite à base de manganèse. Devant la belle couleur rose du cristal, le héros Walter White donne une explication.

Dans la version originale anglaise, il dit :

« Les états d'oxydation du manganèse sont compris entre -3 et +7, ce qui le fait passer par toute une gamme de couleurs comme le violet, le vert, le bleu. Mais l'état le plus stable est +2 ce qui correspond généralement à un rose pâle. », mais curieusement dans la version française, la traduction est *« ... compris entre -3 et +3... »*.

A3. Déterminer le nombre d'oxydation maximal du manganèse ${}_{25}\text{Mn}$ et conclure quant à la version correcte.

A4. Expliquer la stabilité du nombre d'oxydation +II du manganèse.

Partie B : Le fulminate de mercure

Le fulminate de mercure de formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ est un explosif très sensible aux chocs. Il a été employé dans les amorces des cartouches jusqu'à la 2^e guerre mondiale.

Dans l'épisode 6 de la saison 1, le héros Walter White se sort d'une embuscade en lançant un cristal de fulminate de mercure qu'il avait préalablement préparé, ce qui provoque une diversion grâce à l'explosion générée.

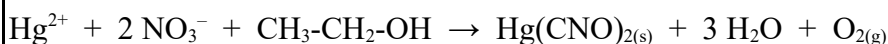
La préparation du fulminate de mercure est décrite dans le document 2.

Document 2 : Préparation du fulminate de mercure

La synthèse du fulminate de mercure se déroule en deux étapes.

Tout d'abord, on fait réagir du mercure liquide avec une solution d'acide nitrique (H^+ ; NO_3^-) en excès.

Après réaction complète du métal, on introduit de l'éthanol à la solution obtenue. Il se produit la réaction d'équation-bilan suivante :



Progressivement le fulminate de mercure solide se dépose au fond du récipient. Il est récupéré par filtration.

B1. Donner l'équation-bilan de la première étape de la synthèse notée (1) en l'équilibrant avec les plus petits nombres entiers possibles.

B2. Calculer la constante thermodynamique notée K°_1 de l'équilibre (1). Conclure quant au caractère quantitatif ou non de cette réaction.

B3. Donner deux raisons responsables du déplacement dans le sens direct de cet équilibre et au final du caractère total de cette réaction.

B4. Compléter les trois formes mésomères de l'ion fulminate CNO^- en ne rajoutant que des doublets non liants et des charges partielles aux trois structures proposées sur la figure 1.

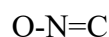
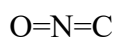


Figure 1 : formes mésomères de l'ion fulminate à compléter

B5. Préciser, en justifiant, la forme mésomère la plus représentative de l'ion fulminate.

B6. Proposer une représentation tridimensionnelle à l'aide du modèle VSEPR et nommer la géométrie de l'ion fulminate.

Lors d'un choc, le fulminate de mercure peut se décomposer très rapidement en libérant du monoxyde de carbone, du diazote et du mercure.

B7. Écrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition à la température de 25 °C et sous la pression de 1 bar en précisant l'état physique des espèces chimiques.

Dans la série, le héros utilise un cristal aux dimensions approximatives de 5 cm de long pour 4 cm² de section.

B8. Calculer numériquement le volume des gaz, supposés parfaits, produit par la décomposition complète du cristal à la température de 25 °C et sous la pression de 1 bar.

Données utiles à la partie B :

élément	C	N	O
numéro atomique	6	7	8
électronégativité dans l'échelle de Pauling	2,6	3,0	3,4

couple	H ⁺ /H _{2(g)}	NO ₃ ⁻ /NO _{2(g)}	Hg ²⁺ /Hg(l)	O _{2(g)} /H ₂ O
potentiel standard à pH = 0 et 298 K E° (V)	0,00	0,80	0,85	1,23

élément	Hg	C	N	O
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	200,6	12,0	14,0	16,0

espèce chimique	Hg	CO	N ₂
température de fusion T _{fus} (°C)	-39	-205	-210
température d'ébullition sous 1 bar T _{éb} (°C)	357	-191	-196

masse volumique du fulminate de mercure Hg(CNO)_{2(s)} : $\rho = 4,43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

équation d'état du gaz parfait : $PV = nRT$

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

conversion d'unités :

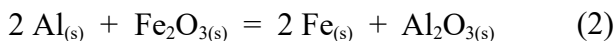
1 bar = 10⁵ Pa

T (K) = 273 + T (°C)

Partie C : La thermitite

Dans l'épisode 7 de la saison 1, le héros utilise de la thermitite pour faire fondre la serrure d'une porte blindée d'un entrepôt et ainsi voler un fût de méthylamine utile pour la synthèse de la méthamphétamine.

La thermitite est un mélange d'aluminium solide et d'oxyde de fer solide, Fe_2O_3 . Ce mélange sous forme de poudre réagit selon l'équation-bilan (2) :



C1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (2) à 298 K et commenter son signe. Expliquer pourquoi les enthalpies standard de formation de l'aluminium solide et du fer solide sont nulles à 298 K.

C2. Calculer l'entropie standard de la réaction (2) à 298 K.

C3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (2) à 298 K, puis la constante thermodynamique de la réaction (2) à 298 K, notée K°_2 . Commenter le résultat obtenu.

C4. Calculer la masse d'oxyde de fer à mélanger à 50 g d'aluminium pour partir d'un mélange stoechiométrique de réactifs.

C5. Calculer l'énergie thermique Q dégagée par la réaction de combustion à température et pression constantes de ce mélange stoechiométrique.

Données utiles à la partie C :

espèce chimique	$\text{Al}_{(s)}$	$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$
enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K	0	0	-1670	-822
entropie molaire standard S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K	28	27	51	90

élément	O	Al	Fe
masse molaire M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	16,0	27,0	55,8

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

Partie D : La phosphine PH₃

La fin du premier épisode de la saison 1 se termine par l'intoxication par de la phosphine de deux tueurs poursuivant le héros.

La phosphine PH₃, encore appelée hydruure de phosphore, est un composé gazeux extrêmement toxique par inhalation.

D1. Écrire une formule de Lewis de la phosphine, puis proposer une représentation tridimensionnelle à l'aide du modèle VSEPR et nommer sa géométrie.

L'angle de liaison de la molécule a été déterminé égal à 94°.

D2. Commenter cette valeur.

Dans la suite, le héros Walter White donne l'explication suivante à son élève qui devient ensuite son complice dans la production de méthamphétamine :

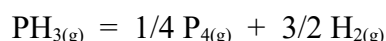
« *Le phosphore rouge mis en présence d'humidité et catalysé par la chaleur ça donne l'hydruure de phosphore, de la phosphine* ».

Le phosphore rouge est une variété de phosphore solide.

D3. À l'aide des données, indiquer s'il est possible de confirmer ou d'infirmer l'explication donnée par le héros.

D4. Commenter en une dizaine de lignes au maximum la partie soulignée de la phrase et reformuler éventuellement cette partie soulignée.

La phosphine est une molécule très stable. Néanmoins à haute température, elle peut se décomposer selon la réaction suivante :



La cinétique de décomposition de la phosphine en phase gazeuse a fait l'objet de nombreuses études.

Pour cela, une quantité connue de phosphine a été introduite à l'instant t égal à 0 dans une enceinte de volume constant initialement vide et maintenue à température fixée. La concentration volumique en phosphine a été suivie au cours du temps à l'aide d'un dispositif qui ne sera pas étudié ici.

Les résultats du suivi à la température de 500 °C sont regroupés dans le tableau suivant :

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[PH ₃] (mol·L ⁻¹)	0,100	0,085	0,073	0,062	0,053	0,045	0,038	0,033	0,028	0,024

D5. Montrer que la réaction suit une cinétique d'ordre 1.

D6. Déterminer la constante de vitesse à 500 °C notée k₅₀₀.

D7. Retrouver l'expression du temps de demi-réaction ; le calculer pour la décomposition de la phosphine à 500 °C.

Dans cette même étude, l'énergie d'activation E_A de la réaction a été déterminée ; elle est égale à 185 kJ·mol⁻¹.

D8. Rappeler la loi d'Arrhénius puis calculer la constante de vitesse de la réaction de décomposition de la phosphine à 20 °C notée k_{20} .

D9. En déduire le temps de demi-réaction à la température de 20 °C et commenter le résultat.

Données utiles à la partie D :

élément	H	P
numéro atomique	1	15

couple	$P_{(s)}/PH_{3(g)}$	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$
potentiel standard à pH = 0 et 298 K E° (V)	-0,11	0,00	1,23

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

conversion d'unités :
 $T (\text{K}) = 273 + T (\text{°C})$

Partie E : Deux synthèses de la méthamphétamine

La méthamphétamine est une drogue de synthèse. Elle provoque, entre autres, une hypertension artérielle, une tachycardie et une intense stimulation mentale. Elle est extrêmement addictive et ses effets à long terme sont dévastateurs.

Seul le stéréoisomère représenté sur la figure 2 présente un effet psychotrope.

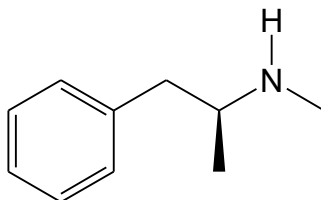


Figure 2 : méthamphétamine

E1. Indiquer combien de stéréoisomères la méthamphétamine présente et donner le stéréodescripteur du ou des carbones asymétriques de la molécule représentée sur la figure 2.

Au début de la série dans la saison 1, Walter White prépare la méthamphétamine selon la méthode dite de « Moscow ». Elle est décrite dans le document 3.

Le mélange de phosphore, de diiode et d'eau génère de l'acide iodohydrique HI selon le cycle proposé dans le document 3. Cette acide est entièrement dissocié sous forme d'ions H^+ et I^- en solution aqueuse.

E2. Indiquer la nature de la réaction qui s'effectue lors de la première étape. Justifier précisément quel est le mécanisme limite de cette réaction et l'écrire (la pseudoéphédrine sera abrégée par Ph-CHOH-R).

E3. Représenter les deux sous-produits de cette étape résultant de la réaction d'élimination concurrente.

E4. Indiquer la famille à laquelle appartient la réaction de l'étape 2. Écrire l'équation-bilan de cette deuxième étape.

La méthamphétamine est ensuite purifiée par une suite d'extractions liquide-liquide puis une distillation fractionnée.

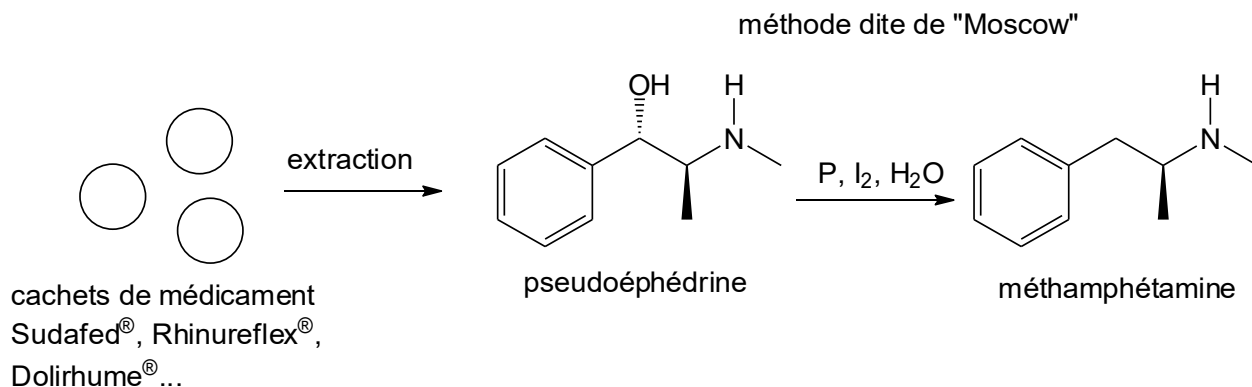
E5. Réaliser le schéma annoté d'un montage de distillation fractionnée.

La méthamphétamine purifiée est alors dissoute dans un solvant organique dans lequel est fait buller à chaud du chlorure d'hydrogène gazeux, HCl. En refroidissant, un sel de chlorure précipite.

Ce solide cristallin, incolore et inodore, peut rappeler l'aspect du verre pilé ou de la glace, et est ainsi surnommé « crystal » ou « ice ».

E6. Sachant que la méthamphétamine présente un pK_a égal à 9,9, représenter l'espèce chimique présente dans le « crystal ».

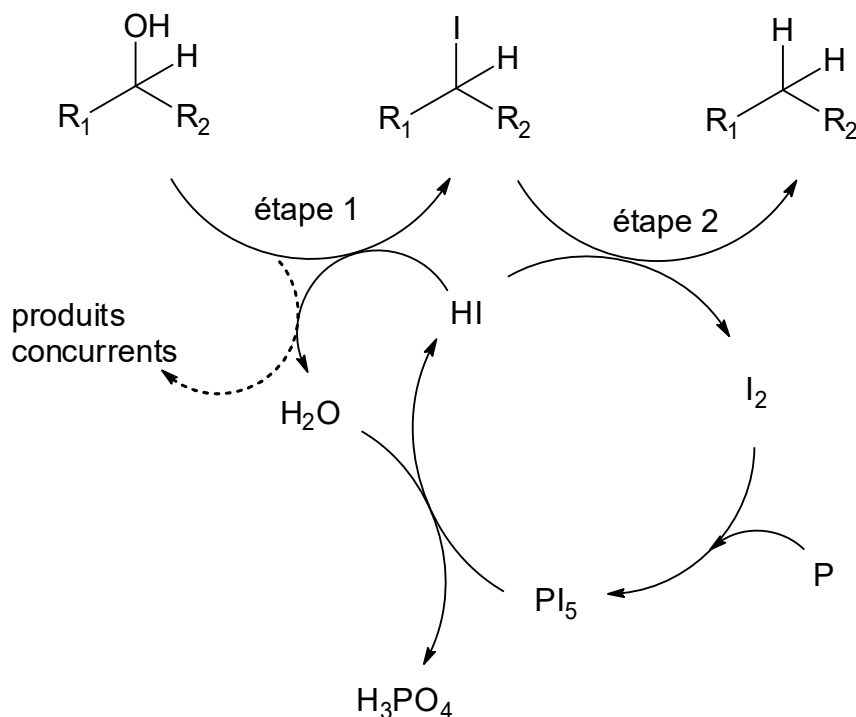
Document 3 : Méthode dite de « Moscow » pour la synthèse de la méthamphétamine



Cette méthode nécessite de la pseudoéphédrine. Cette molécule est présente dans de nombreux médicaments utilisés contre le rhume.

Une fois extraite des cachets de médicament, la pseudoéphédrine est mise en présence de phosphore rouge (une variété de phosphore solide), de diiode et d'eau pour donner la méthamphétamine.

Cette réaction a été étudiée par l'équipe de König (*J. Org. Chem.* **2012**, 8, 330–336) qui propose le cycle catalytique suivant sur un alcool secondaire :

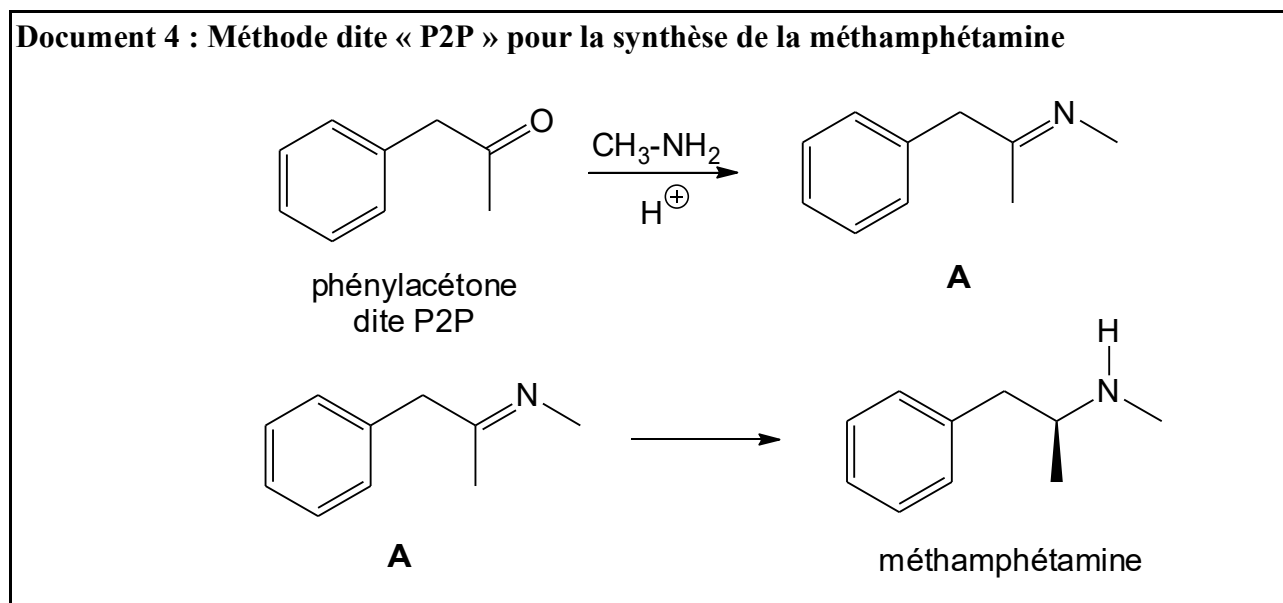


Cependant, dès l'épisode 7 de la saison 1, le héros est confronté à un problème. Il doit fournir 2 kg de méthamphétamine (pure à 99 %) par semaine sous peine de voir sa famille menacée. Le produit de base de la synthèse est le Sudafed[®]. Chaque comprimé de Sudafed[®] contient 60 mg de pseudoéphédrine et une boîte contient 24 comprimés.

E7. Dans l'hypothèse où l'extraction est réalisée avec un rendement de 95 % et où la réaction a un rendement de 98 %, calculer le nombre de boîtes de Sudafed à trouver par semaine pour synthétiser 2 kg de méthamphétamine pure à 99 %.

Devant la difficulté pour se procurer autant de boîtes, une seconde synthèse est envisagée. Elle repose sur la méthode dite « P2P » qui utilise la phénylacétone et la méthylamine, CH₃-NH₂, comme réactifs de départ.

Le principe de cette seconde synthèse est présenté dans le document 4.



E8. Donner le nom de la phénylacétone dans la nomenclature officielle.

E9. Donner le nom de la fonction créée dans la molécule **A** lors de la première étape, puis écrire le mécanisme de formation de **A**.

Lors de l'épisode 7 de la saison 1, le héros et son complice volent un bidon de 115 L de méthylamine. Le complice affirmera ensuite au sujet de la production de méthamphétamine : « on pourra en faire 2 kg par semaine, pendant... hum... beaucoup de semaines ».

E10. À l'aide des données disponibles en fin de partie, calculer pendant combien de semaines ils pourront tenir à ce rythme de production en supposant que tous les rendements valent 100 %.

E11. Par analogie avec la réactivité de la liaison C=C, proposer un réactif et éventuellement un catalyseur pour réaliser la deuxième étape.

Dans la série, les conditions de cette étape restent floues et plusieurs catalyseurs sont proposés comme le dioxyde de platine ou un amalgame mercure aluminium. Cependant, les concepteurs de la série ne diront jamais comment Walter White réussit à ne synthétiser que le bon stéréoisomère de la méthamphétamine, puisque seul le stéréoisomère de la figure 2 présente les propriétés psychotropes.

Néanmoins, lors de l'épisode 1 de la saison 4, Walter White discute de cet aspect de la réaction en affirmant :

« et si notre réduction n'est pas stéréospécifique, comment notre produit peut-il être énantiomériquement pur ? ».

E12. Donner la définition du terme « stéréospécifique », préciser s'il est correct de l'utiliser dans le cas de la deuxième étape et éventuellement corriger la phrase. Indiquer alors quel avantage présentait la première synthèse utilisant la pseudoéphédrine.

En 2019, dans l'état de l'Arkansas aux États-Unis, deux professeurs de chimie ont été arrêtés pour avoir fabriqué de la méthamphétamine dans un laboratoire de leur université. Ils utilisaient la méthode « P2P ». C'est à cause d'une odeur forte qu'une alerte a été donnée. Après analyse, cette odeur s'est révélée être celle du chlorure de benzyle, $\text{Ph-CH}_2\text{Cl}$. En effet, ils utilisaient cette molécule pour synthétiser la phénylacétone.

E13. Proposer une suite de réactions permettant de préparer la phénylacétone à partir du chlorure de benzyle. Aucun mécanisme n'est demandé, il est juste nécessaire d'indiquer les réactifs et les molécules intermédiaires.

Données utiles à la partie E :

espèce chimique	méthamphétamine	pseudoéphédrine	méthylamine
masse molaire M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	149,2	165,2	31,1

densité de la méthylamine : $d = 0,70$

FIN DU SUJET