Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2000, filière PC

Chimie 1

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I, A à D : Diels-Alder et systèmes cycliques conjugués
- Partie I, E : applications au ferrocène
- Partie II, A : synthèse de l'ammoniac
- Partie II, B : ammoniaque

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2000/chimie1

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

ÉPREUVE COMMUNE-FILIÈRES PC - TPC

CHIMIE 1

DURÉE : 4 heures

Distribuer aux candidats une feuille de papier millimétré

L'usage des calculatrices programmables et alphanumériques est autorisé sous réserve des dispositions définies dans la circulaire n° 99-018 du 1er février 1999 - BOEN n°6 du 11 février 1999.

Mise en garde

Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.

Les parties I, et II sont indépendantes

Tournez la page S.V.P.

PARTIE I

Réactions de Diels Alder et dérivés du cyclopentadiène

Données

- Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: H : 1 C : 12 N : 14 O : 16
- Numéro atomique du fer : Z = 26

- Données spectroscopiques IR

Bandes caractéristiques d'absorption (en cm^{-1}) de quelques groupements fonctionnels		
C=C (alcènes)	1625 à 1700	
C=C (cycle aromatique)	1550 à 1650	
C=O (composé carbonylé)	1660 à 1740	
C=O (acide carboxylique)	1680 à 1730	
C=O (ester)	1700 à 1770	
C=O (amide)	1650 à 1700	
C=O (anhydride)	1700 à 1880	2 bandes

- Energies et coefficients des orbitales moléculaires π de quelques composés
  Les notations α et β sont celles de Hückel : α est l'intégrale coulombienne et β l'intégrale de résonance. Ces deux grandeurs sont négatives.

Tableau 1. *Anhydride maléique* **A**

Energie	α + 2,776β	α + 1,732β	α + 1,496β	α + β	α	α – 1,272β	α – 1,732β
O_1	0,205	0,558	0,379	0,500	0,408	0,254	– 0,149
C_2	0,365	0,408	0,188	0	– 0,408	– 0,576	0,408
C_3	0,205	0,149	0,379	– 0,500	– 0,408	0,254	– 0,558
C_4	0,205	– 0,149	0,379	– 0,500	0,408	0,254	0,558
C_5	0,365	– 0,408	0,188	0	0,408	– 0,576	– 0,408
O_6	0,205	– 0,558	0,379	0,500	– 0,408	0,254	0,149
O_7	0,752	0	– 0,596	0	0	0,282	0

Tableau 2. *Butadiène*

Energie	α + 1,618β	α + 0,618β	α – 0,618β	α – 1,618β
C_1	0,372	0,602	0,602	0,372
C_2	0,605	0,372	– 0,372	– 0,602
C_3	0,602	– 0,372	– 0,372	0,602
C_4	0,372	– 0,602	0,602	– 0,372

Tableau 3. (2*E*,4*E*)-*hexa-2,4-diène* **C**

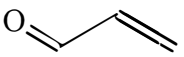
Energie	$\alpha + 2{,}315\beta$	$\alpha + 2{,}252\beta$	$\alpha + 1{,}435\beta$	$\alpha + 0{,}405\beta$	$\alpha - 0{,}750\beta$	$\alpha - 1{,}665\beta$
C_1	0,616	− 0,662	− 0,313	0,238	0,153	− 0,074
C_2	0,277	− 0,238	0,253	− 0,542	− 0,599	0,386
C_3	0,211	− 0,073	0,582	− 0,386	0,343	− 0,588
C_4	0,211	0,073	0,582	0,386	0,343	0,588
C_5	0,277	0,238	0,253	0,542	− 0,599	− 0,386
C_6	0,616	0,662	− 0,313	− 0,238	0,153	0,074

Tableau 4. *Acide oxoéthanoïque* **J**

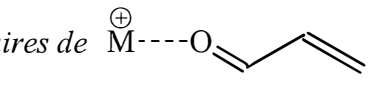
Energie	$\alpha + 2{,}499\beta$	$\alpha + 1{,}731\beta$	$\alpha + 1{,}340\beta$	$\alpha - 0{,}074\beta$	$\alpha - 1{,}496\beta$
O_1	0,173	0,650	− 0,477	− 0,509	− 0,248
C_2	0,259	0,475	− 0,162	− 0,546	0,618
C_3	0,474	0,173	0,259	0,469	− 0,677
O_4	0,316	0,237	0,762	− 0,436	0,271
O_5	0,761	− 0,515	− 0,315	− 0,181	0,155

Tableau 5. *Radical cyclopentadiényle*

Energie	$\alpha + 2{,}000\beta$	$\alpha + 0{,}618\beta$	$\alpha + 0{,}618\beta$	$\alpha - 1{,}618\beta$	$\alpha - 1{,}618\beta$
C_1	0,447	− 0,195	− 0,601	0,512	0,372
C_2	0,447	0,512	− 0,372	− 0,633	0
C_3	0,447	0,512	0,372	0,512	− 0,372
C_4	0,447	− 0,195	0,602	− 0,195	0,602
C_5	0,447	− 0,633	0	− 0,195	− 0,602

Tableau 6. *Energies des orbitales moléculaires π de* 

Energie	$\alpha + 1{,}879\beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha - 0{,}347\beta$	$\alpha - 1{,}532\beta$

Tableau 7. *Ordre de grandeur des énergies des orbitales moléculaires de* 

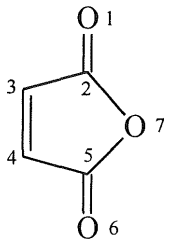
(le ⊕ du M traduit une déficience électronique du métal)

Energie	$\alpha + 2{,}35\beta$	$\alpha + 1{,}26\beta$	$\alpha - 0{,}15\beta$	$\alpha - 1{,}46\beta$

Tournez la page S.V.P.

A - Réactions avec l'anhydride maléïque

1 - On désire comparer la réactivité de l'anhydride maléique **A** avec :



composé **A**

- d'une part le butadiène *s* « cis » **B**,
- d'autre part le (2*E*,4*E*)-hexa-2,4-diène **C**.

1.1 - Donner le nombre d'électrons π des molécules **A**, **B** et **C**. On tiendra compte du fait que le substituant méthyle se comporte comme un hétéroatome à deux électrons.

1.2 - A l'aide des orbitales moléculaires obtenues par un calcul de Hückel et données précédemment pour **B** et **C**, identifier le diène le plus réactif vis à vis de **A**. Ce résultat était-il prévisible ?

2 - Lors de la réaction entre le (2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dién-1-ol et **A**, il se forme le composé **D**, qui, par un réarrangement moléculaire, conduit à **E**. **D** et **E** sont isomères de fonctions.
Pour ce dernier composé **E**, on observe en infrarouge deux bandes fortes à 1766 et 1728 cm^{-1} (l'une de ces bandes correspond à une fonction chimique qui réagit avec le carbonate de sodium en donnant un dégagement gazeux) et une bande faible à 1693 cm^{-1}. Il existe d'autres zones d'absorption non décrites ici.

2.1 - Donner la structure de l'intermédiaire **D**. Indiquer clairement sa stéréochimie.

2.2 - Identifier le produit **E** et proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **D** à **E**.

B - Réactions avec le cyclopentadiène

Le cyclopentadiène est largement utilisé dans les réactions de Diels-Alder. En première approximation, on le modélise par le butadiène *s* « cis » pour le calcul de Hückel de ses orbitales moléculaires.

1 - Le cyclopentadiène n'apparaît pas en tant que tel dans les catalogues de produits chimiques. Sa forme commerciale est un hydrocarbure **F**, de masse molaire 132 $g.mol^{-1}$, qui contient 91 % en masse de carbone.

1.1 - Déterminer la formule brute de **F**. La comparer à celle du cyclopentadiène.
Equilibrer l'équation de la réaction référencée **(I.B.1),** qui, partant du cyclopentadiène, conduit au composé **F**.

1.2 - Interpréter la transformation envisagée dans la réaction **(I.B.1)**.

2 - Une distillation contrôlée du composé commercial permet de produire le cyclopentadiène.

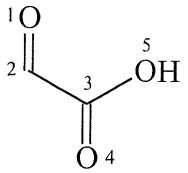
A 25 °C, le temps de demi-réaction de la réaction **(I.B.1)** est d'environ 12 heures en partant du cyclopentadiène pur. Les réactions étudiées par la suite se déroulant sur une durée nettement plus faible, on négligera donc la réaction **(I.B.1)**, car on opère avec du cyclopentadiène fraîchement régénéré.

Le cyclopentadiène réagit avec le propénoate de méthyle **G** (acrylate de méthyle) pour conduire au composé **H**.

2.1 - Donner une représentation de **H** en écriture topologique.

2.2 - Cette réaction est catalysée par le tétrachlorure de titane $TiCl_4$.
A partir des données, justifier le rôle catalytique de $TiCl_4$ en admettant un contrôle orbitalaire.
Remarque : Pour ce type de réaction, $TiCl_4$ a un comportement identique à celui de $AlCl_3$.

3 - Le cyclopentadiène réagit avec l'acide oxoéthanoïque **J** (acide glyoxylique)



composé **J**

pour conduire à un composé **K** qui évolue rapidement vers un autre produit non considéré ici.

3.1 - Donner une représentation de **K** en écriture topologique.

3.2 - En admettant un contrôle orbitalaire, interpréter la régiosélectivité de la réaction donnant **K**.

C - <u>Radical cyclopentadiényle</u> $C_5H_5^{\bullet}$

1 - Combien d'électrons π possède ce radical ?

2 - A l'aide d'un diagramme énergétique et en précisant les valeurs des énergies, donner la distribution électronique la plus stable.

3 - Calculer l'énergie du système π du radical cyclopentadiényle.

D - <u>Anion cyclopentadiényle</u> $C_5H_5^{\ominus}$

1 - Calculer l'énergie du système π de cet anion.
Dans les complexes organométalliques, le radical cyclopentadiényle a tendance à prendre un électron au métal. Interpréter.

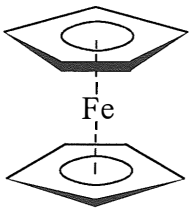
2 - Comparer l'énergie du système π de l'anion cyclopentadiényle à celle d'une molécule ayant le même nombre d'électrons π mais non délocalisés, c'est à dire assimilable à la superposition du nombre adéquat de molécules d'éthène. L'expression du niveau énergétique des orbitales moléculaires π et π* de l'éthène est supposée connue.

Tournez la page S.V.P.

3 - Donner les structures de Lewis permettant de décrire cet anion et montrer qu'il est aromatique.

E - Applications au ferrocène

En 1951, a été découvert le premier métallocène ou complexe sandwich : le ferrocène **L** de formule $Fe(C_5H_5)_2$. Il s'agit d'un composé organométallique, de couleur orange, dont le point de fusion est de 173 °C.



composé **L**

1 - La stœchiométrie du ferrocène peut s'interpréter à l'aide de la règle des 18 électrons. Combien d'électrons le ligand cyclopentadiényle donne-t-il au complexe ?

2 - Le ferrocène peut donner des réactions analogues à celles du benzène.

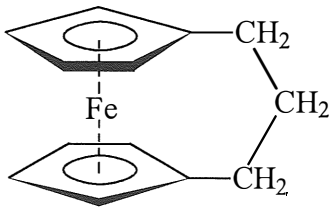
2.1 - On réalise la monoacylation du ferrocène par le chlorure d'éthanoyle en présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$.

2.1.1 - Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

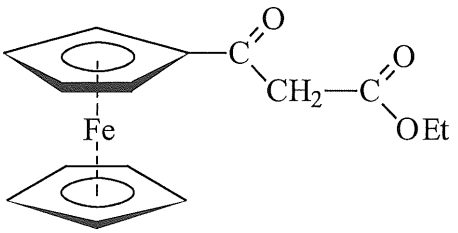
2.1.2 - Donner le mécanisme de la réaction analogue avec le benzène.

2.2 - Lorsqu'une deuxième acylation est ensuite réalisée, la substitution a lieu de manière très prépondérante sur le cycle non substitué, plutôt que sur le cycle substitué. Proposer une interprétation.

2.3 - Afin d'obtenir le composé **M**, on réalise les diverses synthèses suivantes :



composé **M**



composé **N**

2.3.1 - Le ferrocène **L**, traité par $EtOOC–CH_2–COCl$ en présence de $AlCl_3$, conduit au composé **N**.

Commenter et interpréter la différence de réactivité entre la fonction ester et la fonction chlorure d'acyle du composé $EtOOC–CH_2–COCl$.

2.3.2 - Le groupe carbonyle de **N** est réduit sélectivement en CH_2 puis la fonction ester est hydrolysée en milieu basique. Après acidification, on obtient **P**. Ecrire la formule semi-développée de **P**. Donner le mécanisme de l'hydrolyse.
2.3.3 - Le composé **P** est ensuite transformé en chlorure d'acyle **Q**. Proposer un réactif pour cette réaction et écrire la formule semi-développée de **Q**.
2.3.4 - Comment peut-on obtenir **M** à partir de **Q** ?
2.3.5 - Le ferrocène **L** réagit avec $EtOOC–(CH_2)_2–COCl$ pour conduire au composé **N'**. Ce dernier composé, traité selon les réactions précédemment décrites, donne en outre un dérivé homo substitué **M'**. Ecrire la formule semi-développée de **M'**.

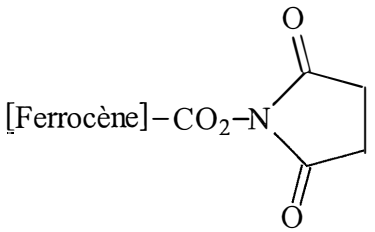
3 - A l'état solide, la disposition relative des deux cycles cyclopentadiényles est celle indiquée sur les différentes figures de la page précédente. Certains dérivés disubstitués, comme par exemple $Fe(C_5H_4COOH)_2$, ont leurs deux cycles éclipsés. Proposer une interprétation.

4 - La chimie organométallique joue un rôle déterminant dans différentes disciplines médicales. On utilise désormais des dérivés organométalliques comme marqueurs de molécules biologiques en remplacement des traceurs radioactifs ou enzymatiques. Ces marqueurs sont constitués d'un fragment organométallique et d'un groupe fonctionnel susceptible de réagir avec une molécule nommée "*antigène*" ou "*haptène*".

4.1 - Proposer une méthode de synthèse de l'acide ferrocènecarboxylique **R** utilisant le passage par un dérivé lithié. Cet acide sera noté **[Ferrocène]-COOH**.

4.2 - La réaction de l'acide ferrocène carboxylique **R** sur le N-hydrosuccinimide conduit au composé **S**.
Ecrire la formule semi-développée du N-hydrosuccinimide.
Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
Cette réaction s'opère en présence d'un activant, le 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). Justifier l'intervention de cet activant qui sert à éliminer l'eau. En réalité, le mécanisme de la réaction fait intervenir l'attaque préalable de l'acide **R** par le DCC. Proposer un mécanisme réactionnel possible pour l'obtention du composé **S**.

$C_6H_{11}–N=C=N–C_6H_{11}$
1,3-dicyclohexylcarbodiimide



composé **S**

4.3 - Le couplage entre un marqueur organométallique et un "*haptène*" porteur d'une fonction amine -NRR' permet d'obtenir une molécule du type **[Ferrocène]-CO-haptène**.
Ce couplage peut être réalisé en utilisant soit le composé **S**, soit le chlorure de ferrocényle **T** préparé à partir de l'acide **R**.
Ecrire les équations-bilan des deux réactions engageant ces deux organométalliques **S** et **T** et préciser dans chaque cas les particularités réactionnelles.

Tournez la page S.V.P.

PARTIE II

Ammoniac et ammoniaque

Données

- Les gaz seront considérés comme des gaz parfaits
  Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

- Données thermodynamiques à 298 K

  Pour $N_2(g)$: $S° = 191{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C_p^o = 29{,}1\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

  Pour $H_2(g)$: $S° = 130{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C_p^o = 28{,}8\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

  Pour $NH_3(g)$: $\Delta_f H° = -46{,}21\ kJ.mol^{-1}$; $S° = 192{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C_p^o = 35{,}1\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
  On admettra que les capacités calorifiques molaires sous pression constante ne dépendent pas de la température dans l'intervalle envisagé.

- Température d'ébullition de NH_3 sous une pression de 1,013 bar : – 33 °C
- Température d'ébullition de H_2O sous une pression de 1,013 bar : 100 °C.

A - Ammoniac

Le diazote, le dihydrogène et l'ammoniac peuvent donner lieu à l'équilibre en phase gazeuse ci-après qui représente la réaction de synthèse de l'ammoniac :

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) = 2\ NH_3(g) \qquad \textbf{(II.A.1)}$$

1 - On considère un système constitué de deux sous-systèmes **(I)** et **(II)** contenant chacun du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac en présence d'un catalyseur, à une température T et sous une pression P.

1.1 - Ecrire les conditions d'équilibre pour chacun des sous-systèmes **(I)** et **(II)**.

1.2 - En supposant que les deux sous-systèmes sont séparés par une membrane de Pd perméable uniquement au dihydrogène, écrire les conditions d'équilibre :
- pour chacun des sous-systèmes séparés ;
- pour le système global.

1.3 - Si on remplace la membrane de Pd par une membrane perméable à deux des constituants, que deviendront les conditions d'équilibre envisagées précédemment ?

2 - La synthèse de l'ammoniac est effectuée à partir des réactifs, N_2 et H_2, purs. Pourquoi ne peut-on pas remplacer N_2 par de l'air, pourtant constitué en majeure partie de N_2, pour réaliser la synthèse de NH_3 ?

3 - Déterminer, pour l'équilibre **(II.A.1)** envisagé, la valeur numérique à 298 K de la constante d'équilibre K° (298 K). Que peut-on déduire de cette valeur de K° (298 K) ?

4 - Montrer qu'à T et P données, la fraction molaire de NH_3 est maximale si dans le mélange des réactifs N_2 et H_2, ces deux gaz sont introduits en proportions stœchiométriques.

5 -

5.1 - Montrer que l'enthalpie standard de la réaction à une température T est une fonction affine de T. Déterminer les constantes de cette fonction $\Delta_r H°(T) = f(T)$.

5.2 - Montrer qu'on peut exprimer la constante d'équilibre par une relation de la forme :

$$\ln K°(T) = AT^{-1} + B \ln T + C$$

où A, B et C sont des constantes dont on déterminera la valeur.

Calculer $K°(700\ K)$ à 700 K puis l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°$ de la réaction à 700 K.

6 - A partir d'un mélange initial d'une mole de N_2 et trois moles de H_2, on définit l'avancement de la réaction, ξ, par la différence entre le nombre de moles de diazote introduit et le nombre de moles de diazote à un instant donné.

6.1 - Trouver l'expression numérique donnant $\Delta_r G(700\ K)$ en fonction de ξ, à 700 K sous une pression totale P exprimée en bar.

6.2 - Déterminer l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} :

6.2.1 - pour P = 1 bar,

6.2.2 - pour P = 300 bar.

7 - En fait, la synthèse industrielle de l'ammoniac est réalisée à une température de l'ordre de 700 K, sous une pression de 300 bar et en présence d'un catalyseur. Justifier le choix de ces paramètres.

8 -

8.1 - Lorsque l'équilibre est réalisé à partir d'un mélange initial d'une mole de N_2 et trois moles de H_2 à une température de 700 K et sous une pression de 300 bar, on ajoute, à volume constant, une quantité finie d'argon. Comment évolue le système ? Justifier votre réponse.

8.2 - Montrer comment évoluerait le système si, dans les conditions d'équilibre envisagées dans la question 8.1, l'argon était ajouté à pression constante ?

8.3 - A un équilibre entre N_2, H_2 et NH_3 réalisé à une température T, dans un volume V et sous une pression totale P, on ajoute du diazote à la pression P, de telle sorte que le volume soit doublé.

Discuter du sens de déplacement de l'équilibre suivant les valeurs de x_{N_2}, fraction molaire en diazote avant l'ajout.

Que se passerait-il dans le cas de l'équilibre envisagé dans la question 6.2.2 ?

B - <u>Ammoniaque</u>

Les solutions aqueuses de NH_3 commerciales sont appelées "ammoniaque".

Malgré la solubilité très importante (de l'ordre de 50 $mol.L^{-1}$) de l'ammoniac dans l'eau, le système $H_2O - NH_3$ ne constitue pas un mélange idéal.

Tournez la page S.V.P.

Les équilibres qui interviennent lors de la dissolution de NH_3 dans l'eau sont :

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\quad pK_A = 9,3$ à 298 K

$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $\quad pK_e = 14$ à 298 K.

1 - Qu'obtiendra-t-on par ébullition des solutions commerciales d'ammoniaque ?

2 - On envisage le dosage d'une solution d'ammoniaque par un acide fort.

Pour cela on dose $V_1 = 20$ mL d'une solution d'ammoniaque à $C_1 = 0,10$ mol.L^{-1} par une solution d'acide chlorhydrique à $C_2 = 0,20$ mol.L^{-1}.

2.1 - Déterminer le volume V_{eq} d'acide versé à l'équivalence.

2.2 - En définissant x par le rapport V_2/V_{eq} où V_2 est le volume d'acide versé, donner les expressions de pH = f(x) pour $0<x<1$ et $1<x<1,5$.

2.3 - Tracer l'allure de la courbe pH = f(x) en précisant les valeurs du pH pour les valeurs de x égales à 0 ; 0,5 ; 0,9 ; 1 ; 1,1 ; 1,5.

Echelles : En abscisse : 10 cm pour une unité de x,
En ordonnée : 1 cm pour une unité de pH.

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Titrages et dosages
- Réactions acide-base

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/pc