Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2002, filière PC

Chimie 1

Ce que traite le sujet

- Questions 1 à 3 : nitration, réduction par le fer et cristal moléculaire
- Questions 4 à 6 : binaire liquide-solide, recristallisation et cryoscopie
- Questions 7 à 9 : diazotation et diagramme potentiel-pH de l'azote
- Questions 10 à 16 : acylation intramoléculaire, Hückel et fin de la synthèse

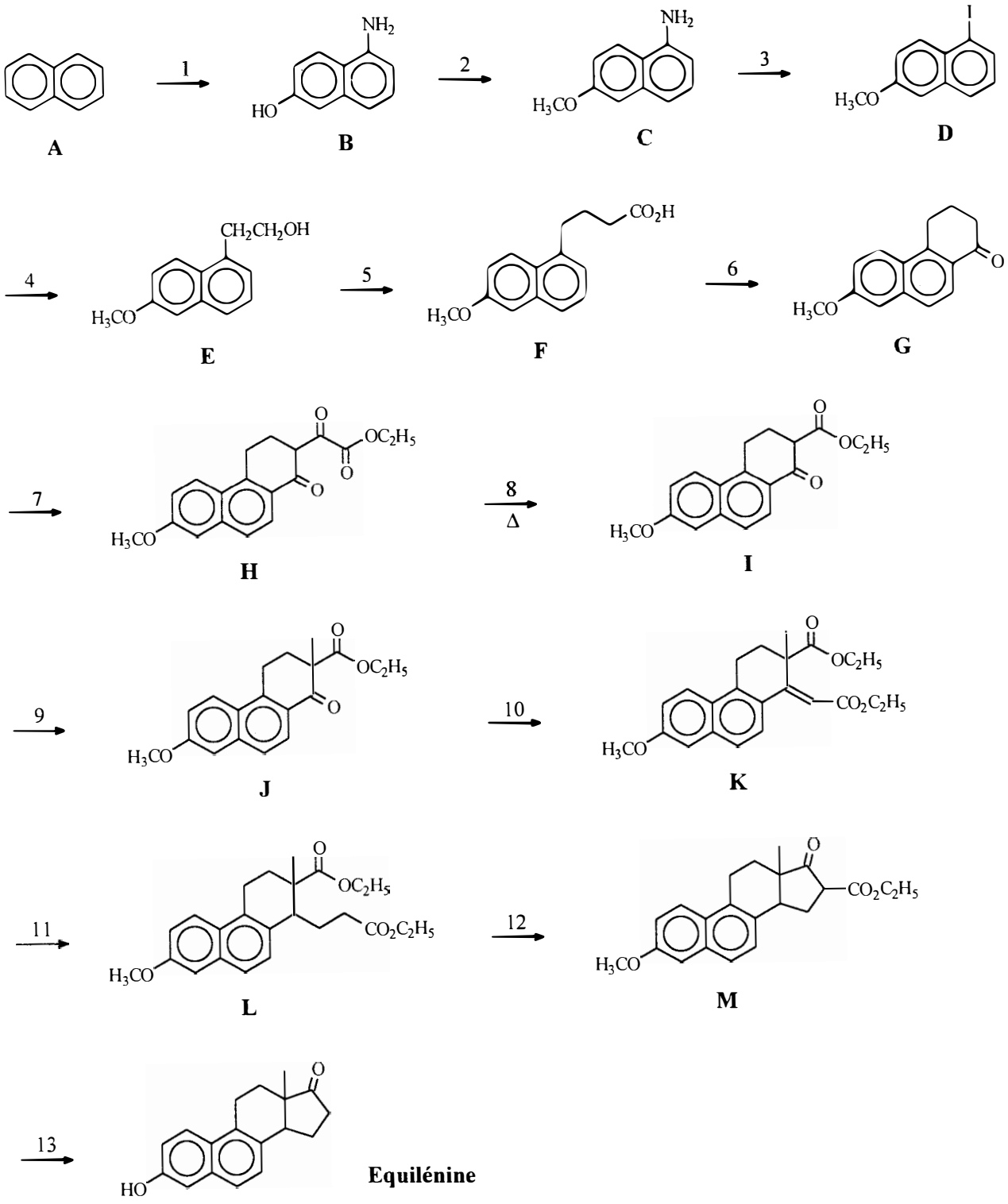
Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie du sujet officiel sans sa page de garde ; l'énoncé est complet.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2002/chimie1

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

L'équilénine est une hormone œstrogène extraite de l'urine de jument gravide. Les principales étapes de sa synthèse sont décrites ci-dessous. On étudie dans ce problème certains aspects chimiques ou physico-chimiques liés à quelques étapes de cette synthèse. Chaque flèche peut représenter plusieurs étapes. Celles-ci ne sont pas toutes étudiées dans ce problème.



Données

- Masses molaires : M(H) = 1 g.mol^{-1} ; M(C) = 12 g.mol^{-1} ; M(O) = 16 g.mol^{-1}
- Numéro atomique du fer : Z = 26
- Données thermodynamiques à 298 K

  Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}

  Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}

  Potentiels rédox standard : $E_1^\circ(HNO_2 / NO) = 0{,}99$ V ; $E_2^\circ(NO_3^- / HNO_2) = 0{,}94$ V

  $pK_A(HNO_2 / NO_2^-) = 3{,}2$.

1 - Le passage du naphtalène **A** au composé **B** suppose, entre autres réactions, une nitration d'un des noyaux aromatiques. Le composé aromatique à nitrer sera désigné par ArH et dans cette partie la régiosélectivité ne sera pas envisagée. Le mécanisme de la réaction de nitration est le suivant :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2NO_3^+ + HSO_4^- \qquad (1)$$

$$H_2NO_3^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} H_2O + NO_2^+ \qquad (2)$$

$$NO_2^+ + ArH \xrightarrow{k_3} ArHNO_2^+ \qquad (3)$$

$$ArHNO_2^+ \xrightarrow{k_4} ArNO_2 + H^+ \qquad (4)$$

1.1 - La réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un quasi-équilibre. Est-il possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à $H_2NO_3^+$? La réponse doit être justifiée.

1.2 - Donner la structure de Lewis de l'intermédiaire NO_2^+.

1.3 - La vitesse de disparition, en réacteur fermé, du dérivé ArH est définie par $v = -\dfrac{d[ArH]}{dt}$.

En admettant qu'il soit possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+, exprimer cette vitesse v en fonction des concentrations des produits stables et des constantes de vitesse.

1.4 - Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif ?

2 - La réduction du dérivé nitré en dérivé aminé se fait en milieu acide avec le fer comme réducteur. Après purification, il peut être intéressant de tester l'absence de fer(II) dans le milieu. Un test caractéristique consiste à faire réagir les ions Fe^{2+} avec les ions hexacyanoferrate(III) $Fe(CN)_6^{3-}$; un solide bleu est obtenu.

2.1 - Donner la structure électronique des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Donner la structure électronique des ions Fe(II) et Fe(III) dans les complexes $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Fe(CN)_6^{4-}$ dans le cadre de la théorie du champ cristallin, avec l'hypothèse champ fort (cas de CN^-).

Tournez la page S.V.P.

2.2 - Comparer la stabilisation de ces deux complexes par le champ cristallin, en admettant que l'écart énergétique entre les deux niveaux des orbitales *d*, Δ_o, est quasiment le même pour les deux complexes. Dans le solide bleu, ce sont les ions Fe(II) et non les ions Fe(III) qui se trouvent dans un environnement octaédrique d'ions cyanures. Justifier cette observation.

2.3 - Prévoir les propriétés magnétiques de ces complexes.

2.4 - Les ions Fe^{3+} et $Fe(CN)_6^{4-}$ réagissent, sans intervention d'autres ions, pour donner le solide bleu. Indiquer la formule de ce solide.

3 - Le composé **B**, à température ambiante et pression atmosphérique, est solide. C'est un cristal moléculaire.

3.1 - Donner deux autres exemples de cristal moléculaire.

3.2 - Quelle est la nature des interactions qui expliquent la cohésion d'un cristal moléculaire ?

3.3 - Que peut-on dire de la conductivité d'un tel cristal ?

3.4 - Une variété de la glace peut être décrite de la façon suivante : les atomes d'oxygène occupent le sommet et le milieu des faces d'un réseau cubique à faces centrées et en plus la moitié des sites tétraédriques (construction sur le modèle du diamant, où les atomes d'oxygène occupent les positions du carbone). La plus courte distance entre deux atomes d'oxygène est de 276 pm. Calculer la masse volumique de ce cristal.

4 - Le composé **B** est obtenu majoritairement, mais un composé **B'**, également cristallisé, est formé très minoritairement.

4.1 - En admettant que **B** et **B'** ne forment pas de composés définis, qu'ils sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide, proposer un schéma (très lisible) donnant l'allure du diagramme binaire liquide-solide isobare correspondant. Indiquer sur ce diagramme la nature des phases et des espèces présentes dans chaque domaine. Préciser la signification des points intéressants.

4.2 - Indiquer, en la justifiant, l'allure d'une courbe de refroidissement d'un mélange initialement liquide, tel que le premier solide à précipiter soit **B**.

5 - Le composé **B** est purifié par recristallisation.

5.1 - Indiquer par des schémas clairs les diverses étapes et le matériel utilisé lors d'une recristallisation.

5.2 - Expliquer, à partir du diagramme établi au § 4.1, comment la mesure du point de fusion sur un banc Kofler permet de distinguer un produit pur d'un produit impur.

6 - Une autre application de ces diagrammes binaires liquide-solide est la cryoscopie. Soit un solvant **S** (le benzène) et un soluté **P** (le phénol). **S** et **P** sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide. La phase liquide est considérée comme idéale. La température de fusion du benzène, mesurée sous 1 bar, est de 5,5 °C. La dissolution de 1 g de phénol dans 100 g de benzène abaisse la température de fusion du mélange de 0,548 °C.

6.1 - Que signifie solution idéale ? Comment s'exprime le potentiel chimique d'un constituant i d'une solution idéale en fonction de la fraction molaire x_i ?

6.2 - Ecrire l'égalité des potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide en faisant apparaître la fraction molaire en benzène x_S, ainsi que des potentiels chimiques standard à définir.

6.3 - Rappeler la relation donnant $\frac{d\left(\frac{\mu^\circ_{i,\varphi}}{T}\right)}{dT}$, où $\mu^\circ_{i,\varphi}$ est le potentiel chimique standard du constituant i dans la phase φ.

6.4 - En déduire une relation entre $\ln x_S$, l'enthalpie de fusion du benzène $\Delta_{fus}H^\circ_S$ supposée constante, la température de fusion du benzène T_S et la température d'équilibre T.

6.5 - La quantité de phénol étant très inférieure à celle du benzène, établir, en justifiant les approximations qui conviennent, la relation : $T_S - T = \Delta T = K_S.x_P$, dans laquelle K_S est une grandeur qui ne contient que des données thermodynamiques propres au solvant ($\Delta_{fus}H^\circ_S$, T_S) et x_P la fraction molaire en phénol.

6.6 - Déduire des résultats expérimentaux la valeur numérique de K_S.

6.7 - Application à la détermination d'une constante d'équilibre.
En solution dans le benzène, l'acide acétique (acide éthanoïque), noté AH, se dimérise partiellement sous forme $(AH)_2$ selon l'équilibre : $2\ AH = (AH)_2$.
La température de fusion d'une solution de fraction molaire initiale 2.10^{-2} en acide acétique dans le benzène, est de 4,5 °C. On admettra que l'acide acétique n'est pratiquement pas acide dans ce milieu.

6.7.1 - Proposer une structure pour le dimère $(AH)_2$. Préciser en particulier la nature des liaisons.

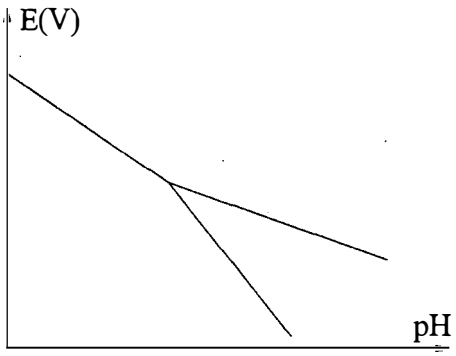
6.7.2 - Exprimer les fractions molaires de AH et $(AH)_2$ en fonction de la fraction α d'acide dimérisé (quantité d'acide disparue pour une mole initiale).

6.7.3 - En reprenant les calculs effectués aux § 6.4 et 6.5, calculer la valeur de α.

7 - Expliquer comment passer du composé **B** au composé **C** en précisant les réactifs utilisés.

8 - Le composé **C** réagit avec l'acide nitreux, préparé dans le milieu réactionnel par action d'un acide fort sur le nitrite de sodium, pour donner un cation diazonium.

8.1 - Le diagramme simplifié E = f(pH) de l'azote, ne prenant en compte que les espèces NO, NO_2^- et NO_3^-, a l'allure suivante :



Tournez la page S.V.P.

8.1.1 - Montrer que l'acide nitreux HNO_2 se dismute dans l'eau pour tout pH > 0.

8.1.2 - Calculer : $E_3^\circ(NO_2^-/NO)$; $E_4^\circ(NO_3^-/NO_2^-)$ et $E_5^\circ(NO_3^-/NO)$.

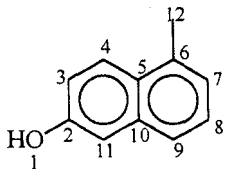
8.1.3 - Indiquer, en reproduisant le diagramme sur votre copie, les domaines de prépondérance des espèces.

8.2 - Comment est-il possible d'obtenir le composé **D** à partir du composé **C** ?

9 - Proposer une synthèse du composé **E** à partir du composé **D**, passant par un organomagnésien mixte et utilisant un réactif bien choisi. Donner le nom de ce réactif.

10 - Le composé **F** est transformé en chlorure d'acide correspondant **F'** par action du chlorure de thionyle $SOCl_2$. Quel catalyseur faut-il employer pour passer de **F'** au composé **G** ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

11 - Le composé **F'** est modélisé par la formule schématisée ci-après où la numérotation des atomes, différente de celle proposée habituellement, a été choisie pour des raisons de commodité :



L'intégrale $\iiint \varphi_i \hat{H} \varphi_j dv$ est notée $\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$.

L'intégrale $\iiint \varphi_i \varphi_j dv$ est notée $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$.

Le méthyle est considéré comme un hétéroatome à 2 électrons, l'orbitale atomique correspondante est notée φ_{Me} (ou φ_{12}), elle a la symétrie convenable pour donner un recouvrement avec l'orbitale atomique $2p_z$ du carbone 6, notée φ_6 (l'axe z'Oz étant perpendiculaire au plan de la molécule). L'atome d'oxygène possède également une orbitale atomique de symétrie $2p_z$, notée φ_1.

Les intégrales suivantes ont les valeurs indiquées :

$$\langle \varphi_{Me} | H | \varphi_{Me} \rangle = \alpha + 2\beta$$
$$\langle \varphi_{Me} | H | \varphi_6 \rangle = 0,7\beta$$
$$\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = \alpha + 2\beta$$
$$\langle \varphi_1 | H | \varphi_2 \rangle = 0,8\beta$$

11.1 -Rappeler les significations de α et de β en théorie de Hückel.

11.2 -Rappeler les approximations de la théorie de Hückel.

11.3 -Chaque orbitale moléculaire Ψ_k est développée sur la base des orbitales atomiques φ_i selon la relation : $\Psi_k = \sum_{i=1}^{12} C_{k,i} \varphi_i$.

Le déterminant séculaire calculé selon la méthode de Hückel en posant $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ est alors :

$$\text{Dét} = \begin{vmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{2,1} & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{2,11} & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & a_{5,5} & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{6,12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x+2 \end{vmatrix}$$

Calculer les coefficients $a_{1,1}$, $a_{1,2}$, $a_{2,1}$, $a_{2,11}$, $a_{5,5}$ et $a_{6,12}$.

11.4 -Les coefficients $C_{k,i}$ sont donnés avec les énergies des orbitales moléculaires associées dans le tableau ci-dessous :

Energie	$\alpha + 2,54\beta$	$\alpha + 2,38\beta$	$\alpha + 2,00\beta$	$\alpha + 1,48\beta$	$\alpha + 1,19\beta$	$\alpha + 0,90\beta$	$\alpha + 0,53\beta$	$\alpha - 0,67\beta$	$\alpha - 1,03\beta$	$\alpha - 1,33\beta$	$\alpha - 1,66\beta$	$\alpha - 2,32\beta$
$C_{k,1}$	0,51	−0,60	0,38	0,28	0,14	−0,28	0,14	−0,07	−0,11	−0,03	−0,07	0,04
$C_{k,2}$	0,34	−0,28	0,00	−0,18	−0,15	0,39	−0,26	0,24	0,40	0,15	0,24	−0,25
$C_{k,3}$	0,22	−0,11	−0,10	−0,39	0,16	0,48	0,19	0,30	−0,36	0,19	0,30	0,23
$C_{k,4}$	0,21	0,03	−0,20	−0,40	0,34	0,04	0,36	−0,45	−0,03	−0,41	−0,45	−0,29
$C_{k,5}$	0,31	0,17	−0,31	−0,20	0,24	−0,44	0,00	0,00	0,39	0,34	0,00	0,45
$C_{k,6}$	0,29	0,32	0,00	0,07	0,34	−0,13	−0,39	0,42	0,06	−0,39	0,42	−0,31
$C_{k,7}$	0,16	0,18	−0,10	0,38	0,36	0,26	−0,34	−0,20	−0,44	0,11	−0,20	0,23
$C_{k,8}$	0,13	0,10	−0,20	0,49	0,09	0,37	0,21	−0,29	0,40	0,23	−0,29	−0,22
$C_{k,9}$	0,16	0,07	−0,31	0,35	−0,25	0,07	0,45	0,39	0,03	−0,43	0,39	0,29
$C_{k,10}$	0,28	0,06	−0,41	0,03	−0,39	−0,30	0,02	0,03	−0,43	0,33	0,03	−0,45
$C_{k,11}$	0,25	−0,09	−0,20	−0,10	−0,45	0,09	−0,44	−0,41	0,02	−0,36	−0,41	0,30
$C_{k,12}$	0,38	0,59	0,59	−0,10	−0,29	0,08	0,18	−0,11	−0,01	0,08	−0,11	0,05

Tournez la page S.V.P.

11.4.1 - Sur quel(s) site(s) de la molécule **F'** devrait se faire une substitution électrophile aromatique sous contrôle cinétique ? Justifier la réponse.

11.4.2 - Comment expliquer alors l'obtention du composé **G** ?

12 - Obtention du composé **J**.

12.1 -Justifier la mobilité de l'hydrogène porté par le carbone du cycle lié au groupe $-CO_2C_2H_5$ du composé **I**.

12.2 -Proposer une synthèse pour l'obtention du composé **J**.

13 - Le composé **J** est transformé en composé **K** par une réaction de Wittig. Indiquer la suite de réactions à effectuer en partant de **J** et du 2-chloroacétate d'éthyle $Cl–CH_2–CO_2C_2H_5$.
Quelle particularité possède le spectre RMN du composé **K** que ne possède pas celui du composé **J** ?

14 - Le composé **L** est cyclisé en composé **M** en milieu basique. Proposer un mécanisme pour cette cyclisation.

15 - Proposer une méthode pour remplacer dans le composé **M** le groupe $-CO_2C_2H_5$ par un hydrogène.

16 - Combien de stéréoisomères possède l'équilénine ?

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

- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

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