Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2008, filière PC

Chimie 1

Ce que traite le sujet

- Questions 1 et 2 : le linderol A et l'hydratation de l'éthylène
- Question 3 : diagramme binaire eau-éthanol
- Question 4 : polymérisation de l'éthylène
- Question 5 : synthèse du linderol A
- Question 6 : le cuivre et ses complexes ammoniaqués

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

Copie du sujet officiel dont l'en-tête du concours a été retiré ; le contenu de l'énoncé est complet.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2008/chimie1

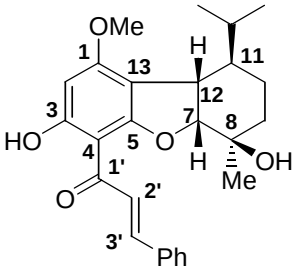
Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Les calculatrices sont autorisées

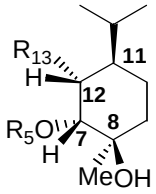
N.B. *Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes. Toutes les données utiles sont rassemblées à la fin du sujet. Des représentations simplifiées des molécules pourront être utilisées pour l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique.

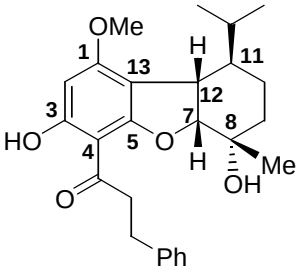
On étudie dans ce problème une voie d'accès à une molécule naturelle, le (-)-***Linderol A***, aux propriétés inhibitrices de la biosynthèse de mélanine. Cette molécule présente un squelette comparable à celui proposé pour l'***Adunctine E***. Cette dernière molécule est isolée des feuilles de *Piper aduncum L.* (plante de la famille des *Piperaceae* à laquelle appartient le poivrier) et est utilisée dans la médecine traditionnelle de plusieurs régions du monde pour ses propriétés hémostatiques et anti-bactériennes.



(-)-*Linderol A*



schématisation du cycle à 6 atomes C_7-C_{12} du (-)-*Linderol A*



Structure proposée pour l'Adunctine E

La première synthèse du (±)-***Linderol A*** a été publiée par S. Ohta de la Faculté de Pharmacie de Kyoto. Le précurseur est le 4,6-diméthoxysalicylaldéhyde **1**. Seules quelques étapes de cette synthèse sont étudiées dans ce problème.

1- Stéréochimie du *Linderol A*

1.1 Le (-)-***Linderol A*** est-il une molécule chirale ? Justifier votre réponse.

1.2 Combien de centres asymétriques possède le (-)-***Linderol A*** ? Donner la configuration absolue des centres C_7, C_8 et C_{11} en justifiant votre réponse.

1.3 Etude conformationnelle

On étudie la conformation de type chaise du cycle à 6 atomes, C_7-C_{12}, du (-)-***Linderol A*** , ***sans tenir compte de l'influence des deux autres cycles sur cette conformation***. On note les substituants des atomes C_7 et C_{12}, respectivement $-OR_5$ et $-R_{13}$ (voir page 1).

1.3.1 Représenter, en perspective, la conformation de type « chaise » du cyclohexane (toutes les liaisons du cyclohexane seront clairement représentées).

1.3.2 Représenter, en perspective, la conformation de type « chaise » du cycle à 6 atomes de carbone, C_7-C_{12}, en indiquant clairement la position des principaux groupes substituants ainsi que la chaise dite « inverse » en équilibre conformationnel avec la précédente.

2- Formation de l'éthanol

L'éthanol est un réactif mais aussi un solvant couramment utilisé en chimie organique comme dans la synthèse du ***Linderol A***. Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre noté (1), de constante d'équilibre K_1° :

$$H_2C{=}CH_2\ (g) + H_2O\ (g) \overset{K_1^\circ}{=} CH_3\text{-}CH_2OH\ (g) \qquad (1)$$

On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On note α la fraction d'éthylène transformée à l'équilibre.

2.1 Exprimer la constante d'équilibre K_1° en fonction de α.

2.2 On se place dans l'approximation d'Ellingham. On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H°$ et les entropies molaires standard S_m° :

Composé	$\Delta_f H°$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
Éthylène gazeux	52,3	220
Éthanol gazeux	-235,1	283
Eau gazeuse	-241,8	189

2.2.1 Enoncer l'approximation d'Ellingham.

2.2.2 Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux en précisant les états physiques des espèces chimiques mises en jeu.

2.2.3 Calculer, à partir des données, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ de la réaction (1) à 400 K.

2.2.4 En déduire la valeur à 400 K de la constante d'équilibre K_1° ainsi que celle de α.

2.3 Influence de paramètres physico-chimiques sur l'équilibre de formation de l'éthanol

2.3.1 Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) à pression et composition fixées ? Justifier succinctement votre réponse.

2.3.2 Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) à température et composition fixées ? Justifier succinctement votre réponse.

2.3.3 Calculer l'affinité chimique du système à 400 K pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de 10^{-3} bar. Conclure sur l'évolution du système.

2.4 Elévation maximale de température dans le réacteur

On souhaite évaluer la variation de température maximale, ΔT_{max}, pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé ***adiabatique***, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction de formation de l'éthanol est supposée dans cette question comme étant ***totale***.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C_p^{(réacteur)}$, vaut 500 $J.K^{-1}$, la capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol, $C_p^{\circ}(\text{éthanol})$, étant prise égale à 65 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

2.4.1 Quelle fonction d'état, U, H, F, G, S, reste constante au cours de la transformation ? Justifier votre réponse.

2.4.2 Exprimer littéralement la relation entre la variation de température, ΔT_{max}, l'enthalpie standard de réaction à 400 K et les capacités à pression constante du réacteur et de l'éthanol.

2.4.3 Calculer la variation maximale de température ΔT_{max}.

3- Diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté à la ***Figure 1*** sous une pression P° = 1 bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol, $x_{éthanol}$, et en ordonnée la température, θ, exprimée en degré Celsius :

3.1 Construction du diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

3.1.1 D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale.

3.1.2 Le mélange liquide eau-éthanol peut-il être considéré comme idéal ? Justifier.

3.1.3 Nommer les courbes (1) et (2). Pour chacune de ces deux courbes, indiquer s'il s'agit d'une relation entre la température et la fraction molaire en éthanol liquide ou celle en éthanol vapeur.

3.1.4 Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines **I** à **IV**.

3.1.5 Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol, $x_{éthanol} = 0,9$. Nommer ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?

3.1.6 Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol respectivement de 0 ; 0,4 ; 0,9 ? Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.

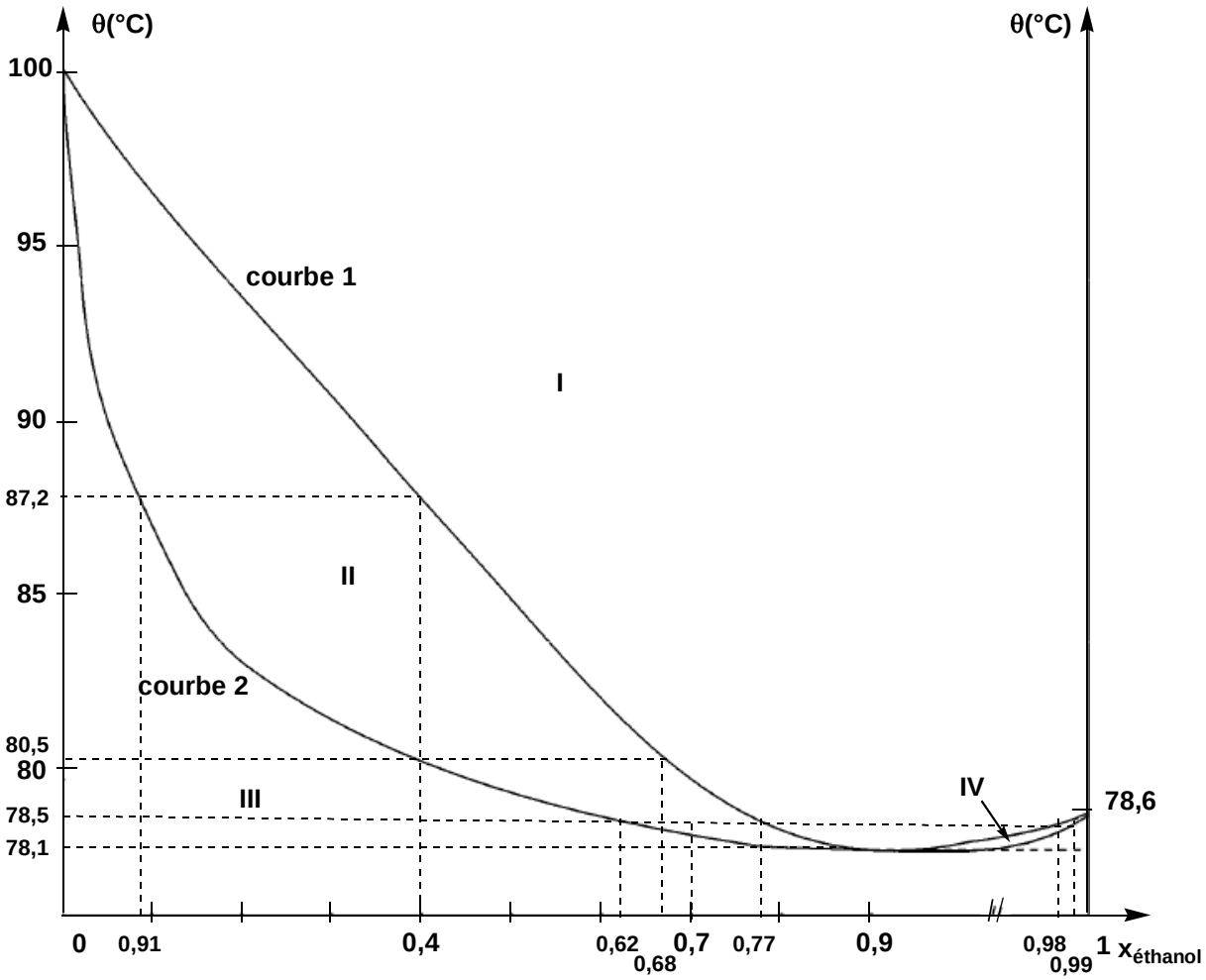


Figure 1 **: diagramme binaire eau-éthanol**

3.2 Exploitation du diagramme binaire à l'étude de la séparation eau-éthanol

3.2.1 Pour un mélange de fraction molaire en éthanol, $x_{éthanol} = 0,4$, donner la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la 1ière bulle de vapeur ainsi que celle de la dernière goutte de liquide.

3.2.2 Un mélange liquide eau-éthanol est constitué de 7,0 moles d'éthanol et de 3,0 moles d'eau. Ce mélange est porté à 78,5°C. Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases.

3.2.3 Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange à distiller.

4- Utilisation de l'éthylène dans la synthèse de polymère

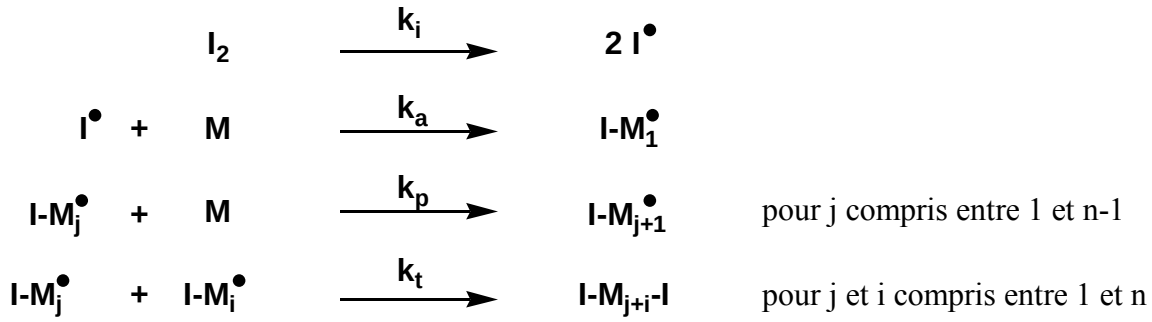
L'éthylène sert également à la préparation du polyéthylène, matériau utilisé dans la conception de nombreux objets de la vie courante : emballages, jouets... Il existe différents modes de polymérisation du polyéthylène, dont un radicalaire.

4.1 Représenter le motif du polyéthylène.

4.2 Qu'appelle-t-on polymère linéaire ? Ramifié ?

4.3 Proposer un exemple d'initiateur de radical et préciser sa représentation topologique.

4.4 On propose ci-dessous un mécanisme simplifié de la polymérisation radicalaire de l'éthylène, noté *M*, en présence d'un initiateur de radical, noté I_2. $I-M_j^{\bullet}$ est un radical carboné contenant *j* monomères *M* :



4.4.1 Exprimer la vitesse d'amorçage v_a en fonction de k_i et $[I_2]$.

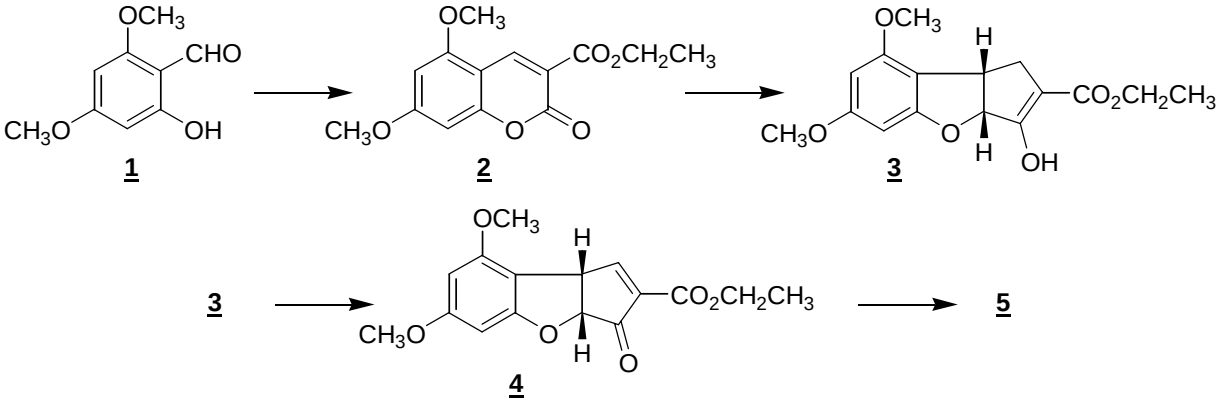
4.4.2 Etablir les équations résultant de l'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire au radical $I-M_1^{\bullet}$ et $I-M_j^{\bullet}$.

4.4.3 Evaluer $\sum_{j=1}^{n}\left[I-M_j^{\bullet}\right]$ en supposant que le degré de polymérisation est très grand.

4.4.4 Dans le cadre de l'approximation des chaînes longues, établir l'expression de la vitesse globale de disparition du monomère *M* ou vitesse de polymérisation.

5- Synthèse du *Linderol A*

On étudie dans cette partie quelques étapes-clé de la synthèse d'un intermédiaire **5** ainsi que celle du ***Linderol A***. L'intermédiaire **5** est obtenu en quatre étapes représentées ci-dessous :



5.1 Le malonate de diéthyle, de formule brute $C_7H_{12}O_4$, est utilisé comme réactif principal pour la transformation **1** → **2**.

5.1.1 Calculer le nombre d'insaturations du malonate de diéthyle.

Le spectre IR du malonate de diéthyle a été effectué sur pastille de KBr anhydre. Il présente, entre autre, des bandes caractéristiques vers 2950 et 1735 cm^{-1}.

5.1.2 Attribuer les bandes de vibration correspondant à ces valeurs.

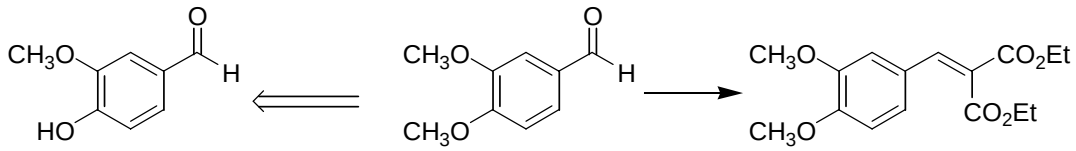
Le spectre RMN ^1H (200 MHz) du malonate de diéthyle réalisé dans $CDCl_3$ est le suivant :

Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration
1,3	Triplet	3H
3,4	Singulet	1H
4,2	Quadruplet	2H

5.1.3 Attribuer les signaux de ce spectre ; justifier leur multiplicité ainsi que le nombre de massif obtenu.

5.1.4 En déduire la représentation topologique du malonate de diéthyle.

5.2 On étudie la réactivité du malonate de diéthyle sur un aldéhyde aromatique tel que le vératraldéhyde **6**, issu de la vanilline **7** (arôme naturel contenu dans les gousses de vanille) de structure topologique représentée ci-dessous.



vanilline **7** ***vératraldéhyde*** **6** **8**

5.2.1 Décrire *succinctement* une méthode adaptée à l'extraction de composés organiques naturels tels que ceux contenus dans les gousses de vanille.

5.2.2 Comment analyser qualitativement le mélange issu de l'extraction ?

5.3 La vanilline **7** est traitée par de l'iodométhane en présence de carbonate de potassium, K_2CO_3, de pK_A (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,2, pour conduire au vératraldéhyde **6**.

5.3.1 Quelle est l'action du carbonate de potassium sur la vanilline **7** ?

5.3.2 Nommer la fonction chimique formée lors de la transformation de la vanilline **7** en vératraldéhyde **6**. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

5.4 L'action du malonate de diéthyle sur le vératraldéhyde **6**, en présence d'éthanolate de sodium, conduit à un composé **8'** de formule brute $C_{16}H_{22}O_7$ non isolé, qui se transforme *in situ* en **8**.

5.4.1 Représenter la structure topologique du composé **8'** et proposer un mécanisme pour sa formation.

5.4.2 Par analogie avec la réactivité en α des fonctions carbonyles, proposer un mécanisme pour la transformation de **8'** en **8**.

5.4.3 Est-il possible de transformer dans les mêmes conditions que celles appliquées au vératraldéhyde **6**, le 4,6-diméthoxysalicylaldéhyde **1** ? Justifier votre réponse.

5.5 Pour la transformation **2** → **3**, le DMSO ou diméthylsulfoxyde de formule brute C_2H_6SO est traité par l'iodométhane pour donner un solide ionique **9**, de formule brute C_3H_9SOI. **9** en suspension dans le DMF et en présence de NaH conduit à un composé moléculaire **10**.

5.5.1 Ecrire une représentation de Lewis du DMSO. On rappelle que l'oxygène et le soufre sont dans la même colonne de la classification périodique.

5.5.2 Prévoir, à l'aide de la théorie VSEPR, la géométrie autour de l'atome central de soufre du DMSO.

5.5.3 Proposer une structure topologique du solide ionique **9** ainsi qu'un mécanisme pour sa formation.

5.5.4 En déduire une structure possible du composé moléculaire **10** par analogie avec la formation du réactif de Wittig. Ecrire l'équation-bilan de la transformation **9** → **10**.

5.6 La transformation **3** → **4** met en jeu, entre autre, la réactivité du chlorure de phénylsélénium, PhSeCl, sur le composé **3**.

5.6.1 Le composé **3** est en équilibre avec **3'**. Représenter **3'**. Nommer cet équilibre.

5.6.2 Justifier que **3** soit majoritaire devant **3'**.

5.7 Lors de la transformation **4** → **5**, le bromure d'isopropylmagnésium, $(CH_3)_2CH\text{-}MgBr$, en présence de CuI et du complexe $BF_3.Et_2O$, se comporte comme un diorganocuprate lithié réagissant sur la fonction α,β-énone du composé **4**.

5.7.1 Rappeler les précautions expérimentales à prendre lors de la formation d'un organomagnésien. Ecrire les équations-bilan des réactions secondaires possibles.

5.7.2 Proposer une représentation de Lewis de BF_3 et prévoir sa géométrie d'après la théorie VSEPR (on rappelle que le bore a pour numéro atomique 5, le fluor 9).

5.7.3 Justifier qu'il s'agit d'un acide de Lewis. En déduire la structure du complexe noté $BF_3.Et_2O$.

5.7.4 Proposer une structure du composé **5**, obtenu après hydrolyse (la stéréochimie du composé **5** n'est pas exigée).

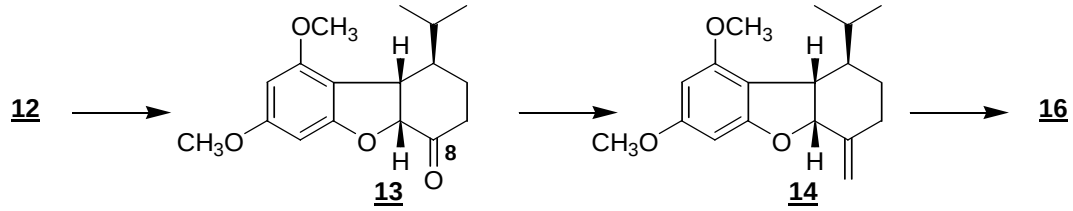
5.8 L'intermédiaire **5** est ensuite traité par une solution aqueuse de soude dans le méthanol et conduit à **11** après hydrolyse acide. Le chauffage prolongé de **11** dans l'acide éthanoïque permet d'obtenir le composé **12**, dont la formation s'accompagne d'un dégagement gazeux.

5.8.1 Représenter la structure topologique de **11**. Préciser le mécanisme mis en jeu lors du passage **5** → **11**.

5.8.2 Par analogie avec la synthèse malonique, proposer une structure du composé **12**, formé lors du chauffage prolongé de **11** dans l'acide éthanoïque. Quelle est la composition du gaz formé ?

5.8.3 Préciser le mécanisme mis en jeu lors du passage **11** → **12**.

5.9 L'agrandissement du cycle à 5 du composé **12** en cycle en 6 du composé **13**, représenté ci-après, n'est pas détaillé. Le composé **13** est transformé en **14**. L'action sur **14** de tétraoxyde d'osmium, OsO_4, en présence de N-méthyl-morpholine N-oxyde conduit à **15**. Ce dernier composé **15** est ensuite traité dans la propanone en présence d'une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique ou APTS pour obtenir **16**.



5.9.1 Proposer un réactif permettant d'effectuer la ***transformation directe*** **13** → **14**. Préciser le nom de la réaction correspondante.

5.9.2 Ecrire la formule topologique du composé **15** sans préciser sa stéréochimie.

5.9.3 Ecrire la formule topologique du composé **16**. Proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **15**. Quel est l'intérêt d'utiliser la propanone en tant que solvant ?

5.10 L'action du chlorure d'éthanoyle en présence de chlorure d'aluminium, $AlCl_3$, sur **16** conduit au composé **17**. Ce dernier est ensuite transformé en **18**, représenté ci-après, à la question **5.11**.

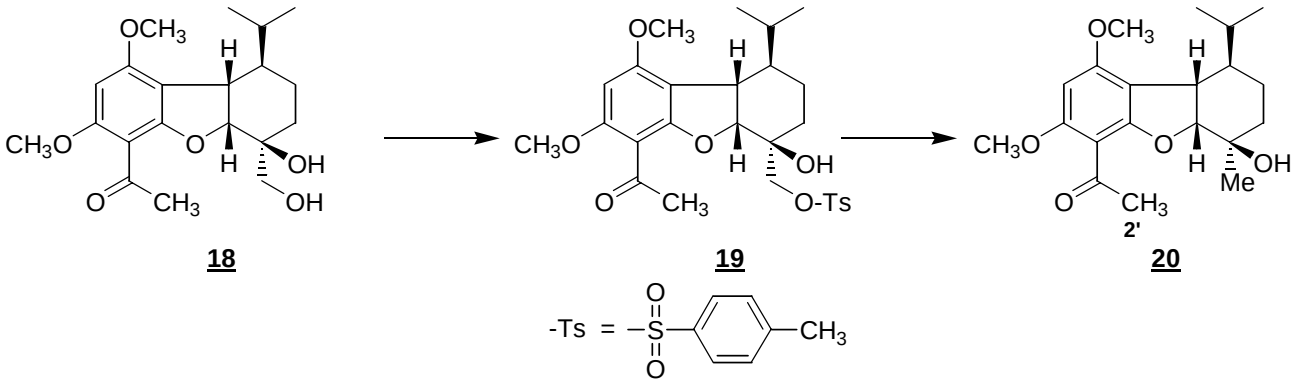
5.10.1 Représenter la structure du composé **17**, sans justifier la régiosélectivité de la réaction, au vu de la structure du ***Linderol A***.

5.10.2 Ecrire le mécanisme de la réaction entre le chlorure d'éthanoyle et le benzène en présence de chlorure d'aluminium, $AlCl_3$. Quelle quantité de chlorure d'aluminium, $AlCl_3$, doit-on utiliser pour effectuer cette transformation ? Justifier votre réponse.

5.10.3 Qu'est-ce qu'une réaction d'hydrolyse ? Quel est l'intérêt d'effectuer cette opération à la suite de la réaction précédente ?

5.10.4 Proposer des conditions expérimentales (réactifs, catalyseur, solvant) pour effectuer la transformation **17** → **18**.

5.11 La fin de la synthèse met en jeu les étapes suivantes à partir du composé **18** issu de **17** :



5.11.1 Justifier *simplement* la régiosélectivité observée lors de la transformation de **18** → **19** par action du chlorure de tosyle, Ts-Cl, et en présence de triéthylamine, Et_3N ? Par analogie avec la réaction d'acylation d'un alcool, proposer un mécanisme pour cette réaction.

5.11.2 Indiquer la nature des réactifs permettant l'augmentation de la chaîne carbonée en C2' du composé **20** afin d'obtenir celle du ***Linderol A***.

6- Etude du cuivre et de sa chimie en solution aqueuse

Le catalyseur utilisé lors de la transformation de **4** en **5** est l'iodure cuivreux, CuI. Nous étudions dans cette question quelques aspects de la chimie du cuivre.

6.1 Ecrire la configuration électronique du cuivre, $_{29}Cu$. On rappelle que cet élément désobéit à la règle empirique de Klechkowsky. En déduire son nombre d'électrons de valence.

6.2 A quelle famille d'éléments de la classification périodique appartient le cuivre ?

6.3 Le cuivre métallique cristallise dans un réseau cubique. Le paramètre de la maille conventionnelle cubique, noté *a*, vaut 362 pm. La densité du cuivre est de l'ordre de 9, sa masse molaire de 63,5 $g.mol^{-1}$.

6.3.1 Vérifier à partir de ces données qu'il s'agit d'un réseau de type cubique faces centrées.

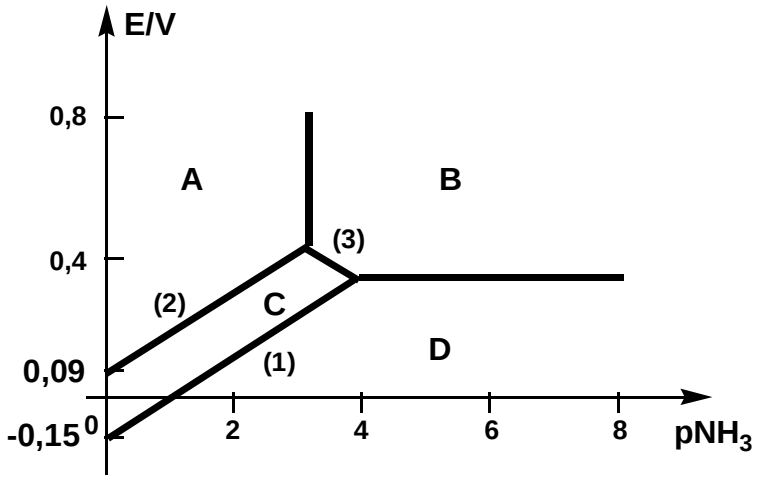
6.3.2 En déduire alors une valeur du rayon métallique du cuivre ainsi que la coordinence de chaque atome de cuivre.

6.3.3 Calculer la compacité du cuivre.

6.4 Usuellement, les sels de cuivre sont éliminés d'un milieu organique par lavage avec une solution aqueuse ammoniacale. On étudie le diagramme E-pNH_3 afin de déterminer sous quelle forme le cuivre se trouve dans ce type de solution. On ne considère que les espèces suivantes :

$$Cu(s),\ Cu(NH_3)^{+}_{2(aq)},\ Cu^{2+}_{(aq)}\ \text{et}\ Cu(NH_3)^{2+}_{4(aq)}$$

Ce diagramme est établi pour une concentration totale en cuivre égale à 1,0 $mol.L^{-1}$, à une température fixée à 298 K.



6.4.1 Attribuer à chacun des domaines, repérés par une lettre de **A** à **D**, une des espèces du cuivre ci-dessus considérées. Justifier votre réponse par un calcul de nombre d'oxydation.

6.4.2 Sachant que la frontière verticale entre les domaines **A** et **B** vaut pNH_3=3,15, en déduire la valeur de la constante de formation globale du complexe $Cu(NH_3)_{4(aq)}^{2+}$, notée β_1, liée à l'équilibre suivant :

$$Cu_{(aq)}^{2+} + 4\ NH_3 \overset{\beta_1}{=} Cu(NH_3)_{4(aq)}^{2+}$$

Déterminer les valeurs des pentes des segments de droite (1), (2) et (3).

6.4.3 La lecture de l'ordonnée à l'origine du segment de droite (1) donne –0,15 V. En déduire la valeur de la constante de formation globale du complexe $Cu(NH_3)_{2(aq)}^{+}$, notée β_2, liée à l'équilibre suivant :

$$Cu_{(aq)}^{+} + 2\ NH_3 \overset{\beta_2}{=} Cu(NH_3)_{2(aq)}^{+}$$

6.4.4 Calculer, à 298 K, le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac, NH_3, de concentration molaire voisine de 1 $mol.L^{-1}$. Justifier les approximations éventuelles.

6.4.5 Sous une pression partielle en dioxygène fixée à 0,2 bar, en déduire le potentiel du couple O_2/H_2O dans cette solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire de 1 $mol.L^{-1}$.

6.4.6 En déduire, sous quelle forme se trouvent les ions du cuivre en solution aqueuse lors du traitement d'une phase organique par une solution aqueuse d'ammoniac à la concentration de 1 $mol.L^{-1}$.

Données thermodynamiques à 298 K

$\frac{R.T.\ln(10)}{F} = 0{,}06$ V

Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :

couple	Cu^+ / Cu(s)	Cu^{2+} / Cu(s)	O_2 (g) / H_2O
E° (en V)	0,52	0,34	1,23

Produit ionique de l'eau : pKe = 14,0 ; Constante d'acidité : $pK_a(NH^+_{4(aq)} / NH_{3(aq)}) = 9{,}3$

Constante d'Avogadro : $6{,}02 . 10^{23}$ mol^{-1} ; Constante des gaz parfaits : R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$;

Données spectrales

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques :

	CH_3-C	**-CH_2**-CO-	R-COO**CH**-	**-CH_2**OR
δ ppm	0,9-1,3	2,0-3,0	3,7-4,5	4,7-6,2

INFRAROUGE : nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	**OH**	**CH alcane**	**C=O cétone saturée**	**C=O ester saturé**
υ (cm^{-1})	3300-3600	2910-2970	1705-1725	1735-1750

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
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Diagrammes potentiel-pH
- 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