Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2010, filière PC

Chimie 1

Ce que traite le sujet

- Partie 1, questions 1.1 à 1.5 : atome, chlorure, cinabre et amalgame
- Partie 1, questions 1.6 à 1.8 : solubilité, diagramme E-pH et électrolyse
- Partie 2 : synthèse d'un intermédiaire de la forskoline

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

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

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2010/chimie1

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

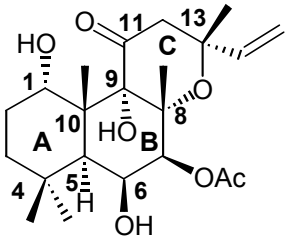
L'usage des calculatrices est interdit

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 prises. Toute réponse devra être clairement* ***justifiée****.*

Il est recommandé d'utiliser, ***uniquement*** pour l'écriture des mécanismes, des ***représentations simplifiées*** des molécules ne pouvant faire apparaître que la seule fonction organique concernée par la transformation chimique étudiée.

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.
Toutes les données utiles au problème sont regroupées en fin de sujet.

Les composés organiques extraits du domaine végétal ont fourni une variété d'agents cliniques d'une grande utilité pour la santé humaine ou animale.
Ainsi, la ***forskoline*** **1**, extraite des racines de *Coleus forskolii*, est utilisée par certaines populations indiennes pour soigner les troubles cardiaques, les coliques abdominales, les désordres respiratoires et même certains troubles du système nerveux central tels que l'insomnie ou les convulsions.
Des études cliniques récentes ont révélé que la ***forskoline*** **1** est un agent hypotenseur diminuant efficacement la pression artérielle. Son action thérapeutique contre la bronchite asthmatique, le glaucome ou la congestion cardiaque peut être également envisagée.
De nombreuses équipes de recherche se sont donc naturellement penchées sur la synthèse de la ***forskoline*** **1**.



Ac = CH_3CO

forskoline **1**

Le sujet est composé de deux parties. La première aborde quelques propriétés physico-chimiques de l'élément mercure et de ses dérivés, intervenant dans une des étapes de la synthèse d'un intermédiaire-clé commun à plusieurs approches synthétiques de la ***forskoline*** **1**. La synthèse de cet intermédiaire est présentée en seconde partie.

1- Etude de quelques propriétés du mercure

1.1 Atomistique

1.1.1 Ecrire la configuration électronique de l'atome de mercure, $_{80}Hg$, dans son état fondamental. En déduire que le mercure possède 2 électrons de valence. Justifier la réponse.

1.1.2 Ecrire la configuration électronique des cations Hg^+ et Hg^{2+} dans leur état fondamental.

1.1.3 Justifier, par analogie avec un autre atome à préciser, et présentant le même nombre d'électrons de valence, que le cation Hg^+ se dimérise facilement en Hg_2^{2+}.

1.2 Chlorure mercurique, $HgCl_2$

1.2.1 Représenter le schéma de Lewis du chlorure mercurique, $HgCl_2$, le chlore étant de numéro atomique 17.

1.2.2 Prévoir, à l'aide de la théorie VSEPR, la géométrie de $HgCl_2$ autour de l'atome central de mercure.

1.2.3 Justifier que $HgCl_2$ puisse donner avec l'anion chlorure un complexe d'indice de coordination 4. Ecrire la formule de ce complexe et le nommer.

1.3 Etude cristallographique du cinabre, HgS

Les minerais les plus riches en mercure contiennent du cinabre ou sulfure mercurique, HgS. Le cinabre, HgS, cristallise, pour une de ses variétés cristallines, dans une structure de type NaCl déformée, de paramètre de maille cubique noté *a*.

1.3.1 Représenter, en distinguant clairement les cations sodium des anions chlorure, pour la maille conventionnelle de type NaCl, supposé cristal ionique parfait, les ions dont les centres se situent :
- dans un plan correspondant à une face du cube ;
- dans un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
- dans un plan contenant deux arêtes n'appartenant pas à la même face.

1.3.2 Calculer le nombre de motifs par maille ainsi que la coordinence cation-anion pour la structure de type NaCl.

1.3.3 Evaluer le paramètre de maille *a* et donner l'expression littérale de la masse volumique du cinabre, HgS, dans l'hypothèse où sa structure cristallographique est de type NaCl.

1.3.4 Dans l'hypothèse d'une tangence cation-anion et d'une non-tangence anion-anion pour la structure NaCl, quelles inégalités vérifient le rapport des rayons $\frac{r_{Na^+}}{R_{Cl^-}}$?

Le rapport des rayons ioniques a pour valeur : $\frac{r_{Hg^{2+}}}{R_{S^{2-}}} = 0{,}71$.

1.3.5 Est-il possible d'envisager une structure de type NaCl pour le cinabre, HgS ? Justifier la réponse.

1.4 Etude de la réaction de grillage du cinabre, HgS

La réaction de grillage du cinabre solide, HgS(s), conduit à la formation d'oxyde mercurique solide, HgO(s), et d'oxyde de soufre (IV) gazeux.

1.4.1 Quelle est la formule brute de l'oxyde de soufre (IV) ? En déduire l'équation-bilan de la réaction de grillage du cinabre.

1.4.2 Définir la variance d'un système chimique à l'équilibre.

1.4.3 Calculer la variance de l'équilibre correspondant à la réaction de grillage du cinabre.

L'oxyde mercurique, HgO(s), formé lors de la réaction de grillage du cinabre et supposé solide dans le domaine de température étudié, se décompose par voie thermique en mercure. On étudie, dans l'approximation d'Ellingham, les équilibres (**1**) et (**1'**) suivants :

Pour $298\ K \leq T \leq 630\ K$: $2\ Hg(l) + O_2(g) = 2HgO(s)$ (**1**)

Pour $630\ K \leq T \leq 1000\ K$: $2\ Hg(g) + O_2(g) = 2HgO(s)$ (**1'**)

1.4.4 Calculer l'enthalpie standard, $\Delta_r H°$, de la réaction (**1**) à 298 K et celle de (**1'**) à 630K, température d'ébullition du mercure sous P° = 1 bar.

1.4.5 Calculer, de même, l'entropie standard, $\Delta_r S°$, de la réaction (**1**) à 298 K et celle de (**1'**) à 630 K.

1.4.6 Exprimer numériquement, en fonction de la température T, l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G°$, de la réaction (**1**) pour un domaine de température compris entre 298 et 630 K et celle de (**1'**) pour un domaine de température compris entre 630 et 1000 K.

1.4.7 Représenter l'allure du diagramme d'Ellingham du mercure et attribuer un domaine d'existence ou de prédominance aux espèces suivantes : Hg(l), Hg(g) et HgO(s).

1.4.8 Peut-on obtenir, par chauffage de HgO(s) et sous une pression partielle en dioxygène fixée à 0,2 bar, du mercure liquide ? Justifier la réponse en traçant sur le diagramme précédent le graphe d'une fonction à préciser.

1.5 Etude d'un amalgame sodium-mercure

Lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium sur une cathode de mercure liquide, le sodium (composé **2**) forme avec le mercure (composé **1**) un amalgame liquide, noté Na(Hg). Cet amalgame est un mélange, non idéal, de sodium et de mercure à l'état liquide, dans lequel le sodium est soluble en toute proportion dans le mercure.
Le symbole « (Hg) », dans la notation Na(Hg), précise l'état physique du sodium de façon analogue aux symboles « (g) », « (l) » ou « (s) » précisant un état physique, respectivement, gazeux, liquide ou solide d'une espèce.
On note x_1, la fraction molaire du mercure dans l'amalgame de mercure, Na(Hg), et a_1, l'activité du mercure dans l'amalgame de mercure. On note, de même, x_2, la fraction molaire du sodium dans l'amalgame de mercure. On a mesuré à 298 K, par une méthode potentiométrique, l'activité du sodium, a_2, dans l'amalgame de mercure :

$$\ln a_2 = \ln x_2 + 36\, x_2$$

ln étant le logarithme népérien

1.5.1 Donner un exemple d'électrode de référence contenant, entre autre, du mercure liquide. Préciser sa composition.

1.5.2 Exprimer à 298 K le potentiel d'oxydoréduction du couple redox $Na^+(aq)/Na(Hg)$ en fonction de l'activité du sodium dans l'amalgame de mercure, a_2, et de la concentration de chlorure de sodium, notée *c*, en solution aqueuse supposée suffisamment diluée.

1.5.3 Prévoir à 298 K, du point de vue thermodynamique, les réactions électrochimiques pouvant avoir lieu lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium sur une cathode de mercure.
On suppose pour cette question que le pH de la solution est fixé à 4, l'activité des autres espèces étant supposée égale à 1. Justifier les réponses.

1.5.4 Même question du point de vue cinétique. Justifier les réponses et conclure.

1.5.5 Démontrer, pour un mélange de constituants *i* dans une phase homogène α, à température T et pression P constantes, la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_{i,\alpha} \cdot d\mu_{i,\alpha} = 0$$

avec $n_{i,\alpha}$, quantité de matière en constituant *i* dans la phase homogène α

et $\mu_{i,\alpha}$, potentiel chimique du constituant *i* dans la phase homogène α.

1.5.6 Quelle est l'expression du potentiel chimique d'un constituant *i* liquide en mélange supposé idéal, à T et P fixées ? On note x_i, la fraction molaire de ce constituant *i* dans le mélange.

1.5.7 Que devient l'expression précédente dans le cas d'un mélange non idéal, à T et P fixées ? On note a_i, l'activité du constituant *i* dans le mélange non idéal.

1.5.8 Etablir, à partir des données et des questions précédentes, la relation suivante entre a_1, l'activité du mercure, et x_1, la fraction molaire du mercure dans l'amalgame :

$$d\ln a_1 = 37\frac{dx_1}{x_1} - 36\,dx_1$$

1.5.9 En déduire l'expression de a_1 en fonction de x_1.

1.6 Solubilité de l'oxyde mercurique HgO dans l'eau

L'oxyde mercurique solide, HgO(s), est légèrement soluble dans l'eau et conduit à un hydroxyde amphotère, $Hg(OH)_2$. On considère que les seules espèces solubles dans l'eau de HgO(s) sont :

$$Hg^{2+}(aq),\ Hg(OH)_2(aq) \text{ et } HHgO_2^-(aq).$$

On note, K_1 et K_2, les constantes des équilibres suivants :

$$Hg(OH)_2(aq) \overset{K_1}{=} Hg^{2+}(aq) + 2\,HO^-(aq)$$

$$Hg(OH)_2(aq) + H_2O(aq) \overset{K_2}{=} HHgO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

1.6.1 Etablir le diagramme de prédominance des espèces solubles dans l'eau de HgO(s) en fonction du pH. On précisera les valeurs des frontières.

On note *s*, la solubilité de HgO(s) dans l'eau. La courbe représentative de log(*s*) en fonction du pH peut être assimilée à trois segments de droite dont on souhaite déterminer les pentes.

1.6.2 Exprimer la solubilité, *s*, en fonction des concentrations des espèces solubles dans l'eau de HgO(s).

1.6.3 En tenant compte du diagramme de prédominance précédemment établi, calculer, pour chaque domaine de pH, la valeur de la pente de chacun des segments de droite de la courbe représentative de log(*s*) en fonction du pH.

On étudie la solubilité de HgO(s) dans une solution aqueuse concentrée en ammoniac. On suppose que le mercure(II) conduit en milieu ammoniacal au complexe, $Hg(NH_3)_4^{2+}$.

1.6.4 Etablir le diagramme de prédominance du complexe $Hg(NH_3)_4^{2+}$ et de l'ion Hg^{2+} en fonction de pNH_3. Préciser la valeur de pNH_3 pour laquelle ces deux espèces sont dans un rapport de concentration égal à 1.

1.6.5 Ecrire l'équation-bilan traduisant la solubilité de HgO(s) dans une solution aqueuse concentrée en ammoniac en tenant compte du caractère basique de cette solution. Calculer sa constante d'équilibre.

1.6.6 Quelle est qualitativement l'influence de la présence de HgO(s) sur le pH de la solution aqueuse concentrée en ammoniac ?

1.7 Etude du diagramme E-pH du mercure

Les diagrammes E-pH du mercure et de l'eau (traits en pointillés pour ce dernier) sont représentés à la ***figure* 1**. Pour le tracé de celui du mercure, seules les espèces suivantes ont été prises en compte :

$$HgO(s),\ Hg^{2+}(aq),\ Hg_2^{2+}(aq)\ \text{et}\ Hg(l).$$

Pour la construction, à 298 K, du diagramme E-pH du mercure, on choisit les conditions aux frontières suivantes :

- on fixe une concentration **<u>totale</u>** en ions mercure dissous (I) et (II) égale à $1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1} ;
- quand deux espèces solubles apparaissent dans un équilibre chimique, le rapport de leurs concentrations est fixé à 1 ;
- s'il s'agit d'un équilibre entre une espèce solide et une espèce soluble, la concentration de l'espèce soluble est choisie égale à $1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

1.7.1 Calculer le nombre d'oxydation du mercure pour chacune des espèces considérées dans la construction du diagramme.

1.7.2 Attribuer un domaine à chaque espèce en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

1.7.3 Quels sont les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité du mercure ? Préciser si le mercure est stable dans l'eau désaérée ? dans l'eau aérée ? Justifier chaque réponse.

1.7.4 Etablir, à partir des données et des conventions de tracé choisies, l'équation des frontières **A**/**C** et **A**/**B**. Calculer la pente de la frontière **B**/**C**.

1.7.5 Ecrire l'équation-bilan de la réaction ayant lieu lorsqu'on augmente le pH d'une solution aqueuse contenant l'espèce **C**. Comment se nomme ce type de réaction ?

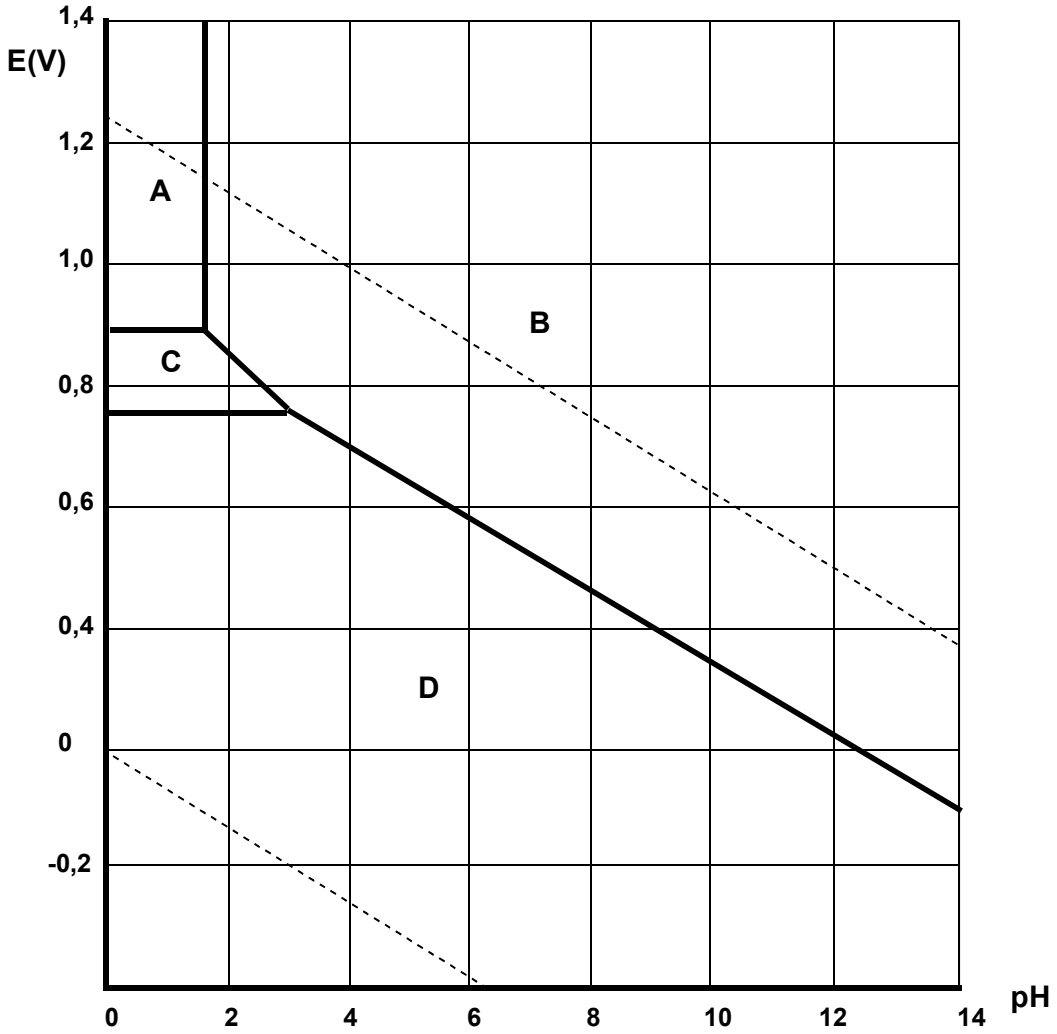


Figure 1* : *Diagrammes E-pH de Hg et H_2O

Lorsqu'on recherche des ions du mercure en solution aqueuse, on peut opérer de la manière suivante :

- Déposer une goutte de solution aqueuse acidifiée contenant éventuellement des ions du mercure sur une lame de cuivre préalablement polie.
- Attendre quelques instants et laver la lame de cuivre à l'eau.
- S'il se forme un amalgame blanc brillant sur la lame de cuivre, la solution contient alors des ions du mercure.

1.7.6 Pourquoi la solution contenant des ions du mercure doit-elle être acidifiée ? Pourquoi doit-on attendre ?

1.7.7 Pour quels ions du mercure ce protocole est-il valable ? Ecrire les équations-bilan des réactions possibles en milieu acide.

1.8 Réaction d'électrolyse sur électrode de mercure

La réduction sur électrode de mercure de cations métalliques de cuivre (II), Cu^{2+}, conduit à la formation d'un amalgame Cu(Hg).

La ***figure* 2** donne les courbes intensité–potentiel, $i = f(E)$, tracées à 298 K pour une solution aqueuse de sulfate de cuivre, $CuSO_4$, de concentration $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} dans l'acide sulfurique, H_2SO_4, à $5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} (courbe **a**) et pour une solution aqueuse d'acide sulfurique seul, à $5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} (courbe **b**).

On rappelle que, par convention, l'intensité anodique est positive, l'intensité cathodique est négative.

On ne tient pas compte, pour simplifier, de la formation de complexe de cuivre (II) et on suppose que les ions hydrogénosulfate, HSO_4^-, et sulfate, SO_4^{2-}, ne sont pas électroactifs.

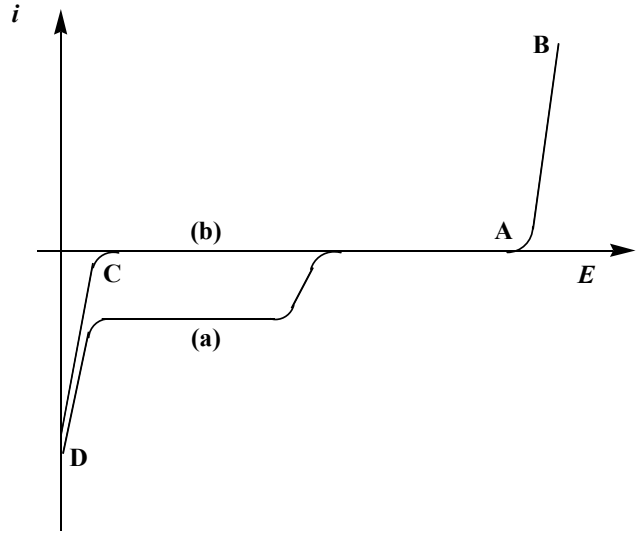


Figure* 2 : *Courbes intensité-potentiel

1.8.1 Quelle est la réaction responsable du courant observé en **AB** ? Pourquoi n'observe-t-on pas de palier ?

1.8.2 Mêmes questions pour le courant en **CD**.

1.8.3 Interpréter l'allure de la courbe (**a**). Pourquoi observe-t-on un palier ?

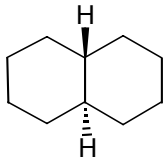
2- Etude d'une synthèse d'un intermédiaire-clé

2.1 Etude stéréochimique de la ***forskoline* 1**

2.1.1 Combien de centres asymétriques possède la ***forskoline* 1** (voir la formule page 1) ?

2.1.2 Déterminer la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques de la ***forskoline* 1**, uniquement pour le cycle **A**. Justifier la réponse.

La ***forskoline* 1** possède une sous unité de type *trans*-décaline entre les cycles **A** et **B** :

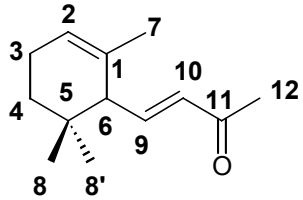


***trans*-décaline**

2.1.3 Représenter, en perspective et en projection de Newman selon l'axe de liaison commune aux deux cycles, la *trans*-décaline dans sa conformation la plus stable. On pourra, en perspective, se limiter à la représentation du squelette carboné et à celle des atomes d'hydrogène uniquement en jonction de cycle.

2.2 Transformation de l'α-ionone **2** et analyse d'un protocole expérimental

Une voie de synthèse de la ***forskoline* 1** utilise l'α-ionone **2** pour laquelle on adopte la numérotation suivante :



***α-ionone* 2**

Le protocole expérimental suivant permet de transformer l'α-ionone **2** (M = 192,0 g.mol^{-1}) en composé **3**, de formule brute $C_{13}H_{20}O_2$ (M = 208,0 g.mol^{-1}) :

- 19,20 g (0,100 mol) d'α-ionone **2** sont traités à 0°C, par 23,70 g (0,110 mol) de *m*-CPBA ou acide *méta*-chloroperoxobenzoïque (M = 172,0 g.mol^{-1}), à 80 % en masse, dans 200 mL de dichlorométhane. On observe la précipitation d'acide *méta*-chlorobenzoïque.

- Après disparition complète de l'α-ionone **2**, vérifiée par CCM (Chromatographie sur Couche Mince), le milieu réactionnel est filtré sous vide.
- L'acide *méta*-chlorobenzoïque solide est lavé avec 2 fois 200 mL de dichlorométhane.

- Les phases organiques regroupées sont lavées :
  - avec 3 fois 100 mL d'une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium, $NaHCO_3$, jusqu'à ne plus observer de dégagement gazeux,
  - puis avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium.

- Les phases organiques regroupées sont séchées sur sulfate de magnésium, $MgSO_4$, anhydre.
- Après élimination du solvant, on isole, après purification, 17,70 g (0,085 mol) du composé **3.**

Le spectre infrarouge (IR) du composé **3** présente les bandes remarquables suivantes :
- bande large vers 2960 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1680 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1630 cm^{-1} ;
- bande vers 1220 cm^{-1}.

Le spectre RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H du composé **3** présente, entre autres, les signaux suivants :

Déplacement chimique en ppm du signal	Intensité relative du signal	Multiplicité des raies
2,1	1	doublet (J = 10 Hz)
2,2	3	singulet
3,6	1	triplet
6,0	1	doublet (J = 16 Hz)
6,7	1	Voir question **2.2.4**

ppm = partie par million

2.2.1 Représenter, en tenant compte de l'aspect stéréochimique, le produit issu de la réaction du *m*-CPBA sur le cyclohexène. Nommer la fonction organique formée.

2.2.2 En admettant que le *m*-CPBA agit comme un électrophile, indiquer la double liaison C=C de l' α-ionone **2** transformée lors de cette étape. Justifier la réponse par l'écriture de formes mésomères. En déduire la structure topologique plane du composé **3**.

2.2.3 Attribuer, pour le composé **3**, les bandes du spectre IR ainsi que les signaux observés en RMN ^1H , en justifiant leur multiplicité et en respectant la numérotation des atomes de carbone de l'α-ionone **2**.

2.2.4 Quelle est l'allure du signal observé à 6,7 ppm ? Préciser les valeurs des constantes de couplage.

2.2.5 Rappeler le principe de la CCM. Décrire, succinctement, le protocole à suivre lors d'une CCM.

2.2.6 Quel est le rôle du lavage de l'acide *méta*-chlorobenzoïque solide avec du dichlorométhane ?

2.2.7 Quel est le rôle du lavage des phases organiques avec la solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium ? Quel est le gaz susceptible de se former lors du lavage des phases organiques ?

2.2.8 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de **3** et calculer son rendement.

2.3 Action de l'ozone sur **3** et formation de **6**

Le composé **3** est traité, à –78°C, par un flux d'ozone puis par du zinc solide et par une solution aqueuse d'acide éthanoïque, ajoutés à froid et avec précaution. On obtient le produit **4**, de formule brute $C_{10}H_{16}O_2$.

Le spectre infrarouge (IR) du composé **4** présente, entre autres, les bandes remarquables suivantes :
- bande large vers 2960 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1740 cm^{-1} ;
- bande vers 1235 cm^{-1}.

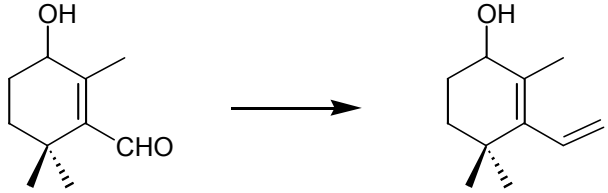
2.3.1 Ecrire une structure topologique plane du composé **4**.

2.3.2 Ecrire les principales formes mésomères de l'ozone. Prévoir, à l'aide de la théorie VSEPR, la géométrie de l'ozone.

2.3.3 Combien d'électrons π délocalisés possède l'ozone ? Préciser les énergies des orbitales moléculaires π, HO (plus haute occupée) et BV (basse vacante), de l'ozone. Justifier la réponse.

2.3.4 Quelle interaction prédominante HO-BV faut-il considérer lors de la réaction de l'ozone sur le composé éthylénique **3**, modélisé pour simplifier par l'éthène ?

Le composé **4**, en solution dans le méthanol, est transformé en son isomère **5**, représenté ci-dessous, par une solution d'hydroxyde de potassium, KOH, dans le méthanol. Le composé **5** conduit ensuite en une seule étape au composé **6** :



5 **6**

2.3.5 Indiquer le proton à caractère acide du composé **4**. Justifier la réponse. Proposer un mécanisme pour la formation de **5** à partir de **4**.

2.3.6 Quel réactif peut-on utiliser pour réaliser la transformation de **5** en **6** ? Quel est le nom de cette réaction ?

2.4 Transformation du propyne

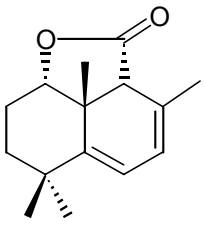
Le propyne, $CH_3C{\equiv}CH$, est traité à –100°C par une solution de butyllithium dans le THF (Tétrahydrofurane). On observe un dégagement gazeux. Lorsque ce dégagement gazeux cesse, on ajoute rapidement de la carboglace, $CO_2(s)$. On isole, après hydrolyse acide, le composé **7** de formule brute $C_4H_4O_2$.

2.4.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction du butyllithium sur le propyne.

2.4.2 Ecrire la structure topologique du composé **7**. Proposer un mécanisme pour la formation de **7** à partir du propyne.

2.4.3 Quelles précautions opératoires doit-on prendre lors de l'utilisation d'une solution de butyllithium dans le THF ?

Le composé **7**, opposé à **6** en présence d'APTS ou acide *para*-toluène sulfonique, conduit à **8**. Ce dernier est chauffé dans le benzène pour obtenir un composé tricyclique **9**, de formule brute $C_{15}H_{20}O_2$. On obtient **10**, représenté ci-dessous et isomère de **9**, par action sur ce dernier de triéthylamine, NEt_3, au reflux du dichlorométhane :



10

2.4.4 Ecrire la structure topologique plane de **8**. Proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **6** et **7**.

2.4.5 Quel est le rôle de l'APTS dans cette dernière réaction ? Pourquoi utilise-t-on cet acide ?

L'éthyne, HC≡CH, réagit à chaud avec le buta-1,3-diène pour conduire au cyclohexa-1,4-diène.

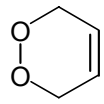
2.4.6 A quelle réaction est apparentée cette formation de cyclohexa-1,4-diène ?

2.4.7 En déduire la structure topologique plane du composé tricyclique **9** obtenu.

2.4.8 Proposer un mécanisme pour la formation de **10** faisant intervenir un intermédiaire anionique pour lequel on écrira deux formes mésomères. On ne s'intéressera pas à la stéréochimie de **10**.

2.5 Réactivité du dioxygène singulet

Le dioxygène « singulet » (de spin électronique total nul) est la première forme excitée du dioxygène moléculaire « triplet » (de spin électronique total non nul), forme moléculaire du dioxygène dans l'état fondamental. Seul le dioxygène « singulet » est susceptible de réagir en tant qu'électrophile avec un diène tel que le buta-1,3-diène pour donner le composé cyclique **11**, représenté ci-dessous. Cette réaction est mise à profit pour transformer **10** en **12**.



11

2.5.1 Construire le diagramme simplifié des orbitales moléculaires, OM, du dioxygène. On néglige les interactions entre les orbitales atomiques, OA, *s* et *p*.

2.5.2 Nommer les différentes OM obtenues. Préciser l'occupation de ces OM pour le dioxygène « triplet », forme moléculaire du dioxygène dans l'état fondamental.

2.5.3 Proposer une configuration électronique possible du dioxygène « singulet » pour laquelle les OM occupées sont complètement remplies. En déduire une représentation de sa BV.

2.5.4 Calculer l'indice de liaison du dioxygène « triplet » et celui du dioxygène « singulet ».

2.5.5 Représenter les interactions orbitalaires expliquant la formation de **11**, supposée avoir lieu sous contrôle frontalier.

2.5.6 Ecrire une structure topologique plane du composé **12**.

2.6 Action d'un amalgame aluminium-mercure, Al(Hg)

Il est possible de transformer, dans un mélange THF-eau, le composé **11** en **13**, de formule brute $C_4H_8O_2$, par un amalgame aluminium-mercure, Al(Hg). Cette même réaction est mise à profit pour transformer **12** en **14**.

Le spectre infrarouge (IR) du composé **13** présente, entre autres, les bandes remarquables suivantes :

- bande large entre 3200 et 3400 cm^{-1} ;
- bande large vers 2960 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1630 cm^{-1}.

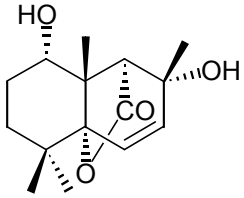
Le spectre RMN ^1H du composé **13** présente les signaux suivants :

Déplacement chimique en ppm du signal	Intensité relative du signal	Multiplicité des raies
1,8	1	singulet large
4,2	2	doublet
5,9	1	triplet

2.6.1 Proposer, à partir des données spectrales, une structure topologique plane de **13**. Justifier la réponse.

2.6.2 En déduire une structure topologique plane du composé **14**.

Le composé **14** n'est pas isolé dans le milieu réactionnel. Seul le composé **15**, représenté ci-dessous, a pu être isolé.



15

2.6.3 Quelle est la réaction (le mécanisme n'est pas demandé) responsable de la formation de **15** à partir de **14** ?

L'action du chlorure de benzoyle, C_6H_5COCl, en présence de pyridine, C_5H_5N, permet de transformer de façon chimio-sélective **15** en **16**.

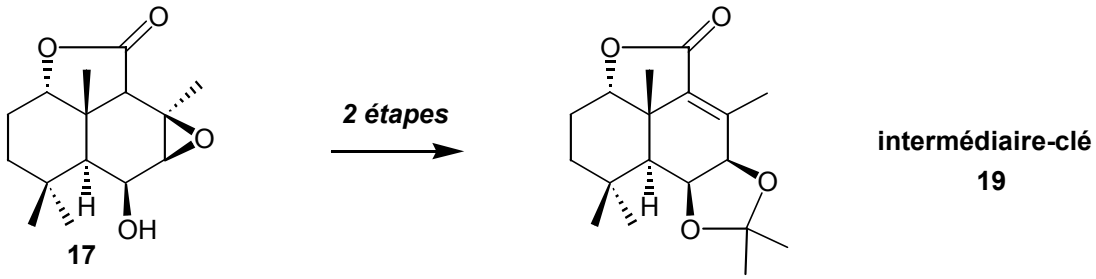
2.6.4 Quelle est la fonction organique de **15** transformée par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine ? Justifier la chimio-sélectivité de cette transformation.

2.6.5 Ecrire une structure topologique plane de **16**. Proposer un mécanisme pour la formation de **16** à partir de **15**.

2.7 Fin de synthèse de l'intermédiaire-clé

Une suite de transformations chimiques non détaillées permet d'obtenir le composé **17** représenté ci-dessous. Celui-ci est transformé, en deux étapes, en l'intermédiaire-clé **19** :

- 1ère étape : action de la potasse, KOH, dans le méthanol conduisant à la transformation de **17** en son isomère **18**, précurseur de **19**.
- 2ème étape : **18**, mis en solution dans la propanone en présence d'une quantité catalytique d'APTS ou acide *para*-toluène sulfonique, conduit à la formation de **19**.



17 **intermédiaire-clé 19**

2.7.1 Ecrire la structure topologique plane de **18**, isomère de **17** et précurseur de **19**.
2.7.2 Proposer un mécanisme pour la formation de l'intermédiaire-clé **19** à partir de **18**.

Données :

Rayons ioniques : $r_{Hg^{2+}} = 0{,}120$ nm et $R_{S^{2-}} = 0{,}170$ nm ;

Approximations numériques : $\sqrt{3} = 1{,}73$; $\sqrt{2} = 1{,}41$; $\sqrt{3/2} = 1{,}22$;

$R \ln(0{,}2) = -13{,}0$ J.K^{-1}.mol^{-1} ; $\log(5) = 0{,}70$

Enthalpie standard de formation, $\Delta_f H°$, **entropie molaire standard**, S_m°, à 298 K :

Composé	$\Delta_f H°$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
HgO(s)	-90	70
Hg(l)		75
Hg(g)	60	175
O_2(g)		200

Constante de formation globale de $Hg(NH_3)_4^{2+}$, à 298 K :

$$\log \beta_4 = 19{,}4 \quad \text{avec} \quad \beta_4 = \frac{[Hg(NH_3)_4^{2+}]}{[Hg^{2+}] \cdot [NH_3]^4}$$

Potentiel standard d'oxydoréduction, E°(V) , à 298 K et à pH = 0 :

Couple redox	$H^+(aq)/H_2(g)$	$Na^+(aq)/Na(Hg)$
E°(V)	0,00	-1,70

Couple redox	$Hg^{2+}(aq) / Hg_2^{2+}(aq)$	$Hg_2^{2+}(aq) /Hg(l)$	$Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$
E°(V)	0,92	0,80	0,34

Surtension cathodique, η°(V), sur électrode de mercure :

Couple redox	$H^+(aq)/H_2(g)$	$Na^+(aq)/Na(Hg)$
η°(V)	-1,80	0

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

Constantes d'équilibre à 298 K :

- Constante d'auto-protolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$;
- 1ère acidité de l'acide sulfurique forte ;
- Constante d'acidité de l'ion hydrogénosulfate : $K_a(HSO_4^- / SO_4^{2-}) = 10^{-2}$;
- Constante d'acidité de l'ion ammonium : $K_a(NH_4^+ / NH_3) = 10^{-9,2}$;
- On donne, $K_3 = 10^{-2,3}$, la constante d'équilibre associée à la réaction (**3**) suivante :

$$Hg^{2+}(aq) + 3\ H_2O(l) = HgO(s) + 2\ H_3O^+(aq) \qquad (\mathbf{3})$$

- Ordre de grandeur de pK_a de molécules organiques :

pK_a(R-C≡C-H/ R-C≡C$^-$) ≈ 25 ; pK_a(RH/RLi) ≈ 40 à 60.

Théorie de Hückel :
La méthode de Hückel appliquée à la molécule d'ozone donne les énergies ε et les coefficients c_i pour chaque OA centrée sur l'atome *i* des deux orbitales frontières π :

énergie ε	c_1	c_2	c_3
α	-0,71	0	0,71
α - 1,41.β	0,50	-0,71	0,50

On obtient de même pour l'éthène :

énergie ε	c_1	c_2
α + β	0,71	0,71
α - β	0,71	-0,71

On obtient de même pour le buta-1,3-diène :

énergie ε	c_1	c_2	c_3	c_4
α + 1,618.β	0,37	0,60	0,60	0,37
α + 0,618.β	0,60	0,37	-0,37	-0,60
α - 0,618.β	0,60	-0,37	-0,37	0,60
α - 1,618.β	0,37	-0,60	0,60	-0,37

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques

	CH_3-C	**-CH_2**-C-	**-CH_2**-CO-	R-**OH**-	-**CH_2**OR	-**H**C=C
δ ppm	0,6-1,1	1,2-1,9	2,1-2,5	0,6-6,0	3,5-4,5	4,5-6,8

Infra-Rouge : nombres d'onde σ de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	**OH**	**CH**	**C=C**	**C=O** non conjuguée	**C=O** conjuguée	**C-O** éther-oxyde cyclique
σ (cm^{-1})	3200-3600	2910-2970	1630-1670	1720-1750	1670-1700	1200-1250

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

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH
- Courbes courant-potentiel

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