

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2009

CHIMIE

Filière : PC
(Durée de l'épreuve : 4 heures)

Sujet mis à disposition des concours :
ENSTIM, Télécom SudParis (ex INT), TPE-EIVP

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie
CHIMIE 2009 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 14 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
 - Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

Partie A : l'arsenic

« Arsenikon » est le nom que les grecs avaient donné à un sulfure d'arsenic ayant la couleur de l'or, l'orpiment. Ce nom s'est transmis aux alchimistes du Moyen Age très intéressés par l'or.

Jusqu'à la Renaissance, les alchimistes et les métallurgistes associent l'arsenic à tous les métaux dont il était censé représenter le « principe mâle », le cuivre étant le principe « femelle », leur union donnant le cuivre blanc que l'on présentait comme le résultat de la transmutation en argent.

Propriétés de l'élément

L'arsenic, de numéro atomique 33, n'a qu'un seul isotope stable, de nombre de masse 75.

- 1- Donner le nombre de protons et le nombre de neutrons de l'isotope stable.
- 2- Quelle est la structure électronique de l'atome d'arsenic à l'état fondamental ?
- 3- A quelle ligne et quelle colonne du tableau périodique appartient cet élément ?
- 4- Justifier les deux principaux nombres d'oxydation de l'arsenic : + III et + V.

L'arsine AsH_3

Historiquement, l'arsenic pur était préparé par chauffage d'un minerai, l'arsénopyrite (FeAsS), dans une atmosphère exempte de dioxygène, ce qui donnait lieu à la sublimation de l'arsenic qui se condensait ensuite. Les autres minerais d'arsenic courants sont le réalgar (AsS), orangé, et l'orpiment jaune citron (As_2S_3 , « arsenikon » en grec) dont l'arsenic tire son nom.

Néanmoins, actuellement, l'exploitation directe de ces minerais est restreinte, l'arsenic, impureté courante dans de nombreux autres minerais, étant obtenu en quantité suffisante comme sous-produit d'autres métallurgies (celles de l'or, du plomb ou du cuivre par exemple).

L'arsenic récupéré dans les différentes métallurgies peut être transformé en arsine AsH_3 de haute pureté (transformation effectuée notamment par l'entreprise française l'Air Liquide ou les entreprises américaines Air Products et Praxair), utilisé ensuite en microélectronique pour fabriquer l'arséniure de gallium (AsGa), un semi-conducteur, et pour doper le silicium.

- 5- Donner la structure de Lewis et la géométrie attendue pour la molécule d'arsine AsH_3 en application de la théorie VSEPR.
- 6- L'angle mesuré entre deux liaisons As-H dans la molécule d'arsine est de $92,1^\circ$. Justifier ce résultat expérimental.

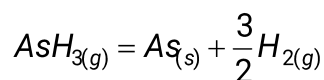
Si l'on s'intéresse aux températures d'ébullition sous une pression de 1,013 bar des hydrures des éléments de la famille de l'arsenic, on observe l'évolution suivante (X et Y désignent les éléments placés au-dessus de l'arsenic dans le tableau périodique, X étant lui-même placé au-dessus de Y , Z est l'élément juste en-dessous de l'arsenic) :

Hydrures	XH_3	YH_3	AsH_3	ZH_3
$T_{\text{ébullition}}(^{\circ}C)$	- 33 $^{\circ}C$	- 88 $^{\circ}C$	- 62,5 $^{\circ}C$	- 17 $^{\circ}C$

- 7- Justifier les évolutions observées.
- 8- Les atomes d'arsenic et d'hydrogène ont des électronégativités voisines. Comparer la polarité des molécules XH_3 et AsH_3 . Préciser sur un schéma clair l'orientation du moment dipolaire. Comparer la solubilité de ces deux composés dans l'eau.

Cinétique de décomposition de l'arsine

La décomposition de l'arsine en arsenic et dihydrogène s'écrit :



Cette réaction est du premier ordre par rapport à l'arsine. On note k sa constante de vitesse. On étudie un réacteur fermé de volume constant contenant initialement uniquement de l'arsine à la pression P_0 . La température du réacteur est maintenue constante au cours de la réaction. On supposera que les gaz ont un comportement de gaz parfaits.

- 9- Déterminer l'expression théorique de la pression partielle en arsine $P(AsH_3)$ en fonction du temps t , de k et de P_0 .
- 10- En déduire l'expression théorique de la pression totale du système P en fonction de P_0 , de k et du temps t . Vers quelle valeur tend la pression totale du système lorsque le temps tend vers l'infini ?
- 11- Comment déterminer la valeur de la constante k à partir de mesures expérimentales de la pression totale P en fonction du temps t ?

Structure NiAs

L'arsenic se trouve dans la nature à l'état d'arséniures tel que $NiAs$.

Les atomes d'arsenic forment un assemblage hexagonal de type compact. Les atomes de nickel occupent tous les sites octaédriques.

- 12- Soit une structure hexagonale compacte qu'on admettra idéale. Représenter la maille conventionnelle de cette structure (prisme droit à base losange).
- 13- Donner au terme d'une brève démonstration la relation entre la hauteur, c , de la maille élémentaire et la distance interatomique, a .

14- Dans NiAs, les valeurs expérimentales de c et a sont respectivement $c = 0,50 \text{ nm}$ et $a = 0,36 \text{ nm}$. Qu'en concluez-vous quant à la nature de la liaison chimique dans NiAs ?

15- Dans la structure NiAs, comment les octaèdres de coordination centrés sur l'atome de nickel sont-ils connectés entre eux ?

16- A votre avis, une structure telle que NiAs sera-t-elle facilement adoptée par des composés très ioniques ? Pourquoi ? On pourra discuter en la comparant à la structure de NaCl.

Les changements d'état de l'anhydride arsénieux

L'anhydride arsénieux, As_2O_3 , a été depuis longtemps reconnu comme substance vénéneuse dans de nombreux empoisonnements criminels (les Borgia, la marquise de Brinvilliers, ...). Sous forme de « mort-aux-rats », il est resté en vente libre jusqu'au début du vingtième siècle.

L'anhydride arsénieux gazeux existe sous forme de dimères As_4O_6 .

A l'état solide il existe 2 variétés allotropiques :

- *une variété cubique, dite arsénolite, formée de groupements As_4O_6 liés entre eux par des liaisons faibles du type Van der Waals ;*
- *une variété monoclinique, appelée claudétite, structure en couches d'atomes d'arsenic et d'oxygène liés entre eux par des liaisons à résonance covalente-ionique.*

Il existe enfin une variété à l'état vitreux ou amorphe, que l'on traitera comme une phase liquide.

Les deux variétés allotropiques existent à la température et à la pression ordinaires ; il est même possible de les chauffer dans un domaine de température étendu sans qu'aucun changement n'intervienne.

La température de transition est de ce fait très difficile à déterminer : les résultats expérimentaux indiqués dans la littérature divergent de plus de 300°C .

On va calculer quelques grandeurs thermodynamiques liées aux changements d'état.

Le candidat doit s'attendre à trouver des valeurs très différentes pour la température de transition selon la méthode employée.

Les calculatrices n'étant pas autorisées, le candidat pourra se contenter de donner des valeurs approchées raisonnables de certaines applications numériques.

Première méthode : les tensions de vapeur

D'après Rushton et Rarrington (J.Amer.Chem.Soc, 1926).

Soient les équilibres : $2 \text{As}_2\text{O}_3(\text{phase condensée}) = \text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$

La pression de vapeur en équilibre avec As_2O_3 cubique est reliée à la température absolue par l'expression :

$$\ln(P) = -\frac{15500}{T} + 32 \quad \text{où } P \text{ est exprimée en mm de Hg. (1)}$$

La pression de vapeur en équilibre avec As_2O_3 monoclinique est reliée à la température absolue par l'expression :

$$\ln(P) = -\frac{14100}{T} + 28 \quad \text{où } P \text{ est exprimée en mm de Hg. (2)}$$

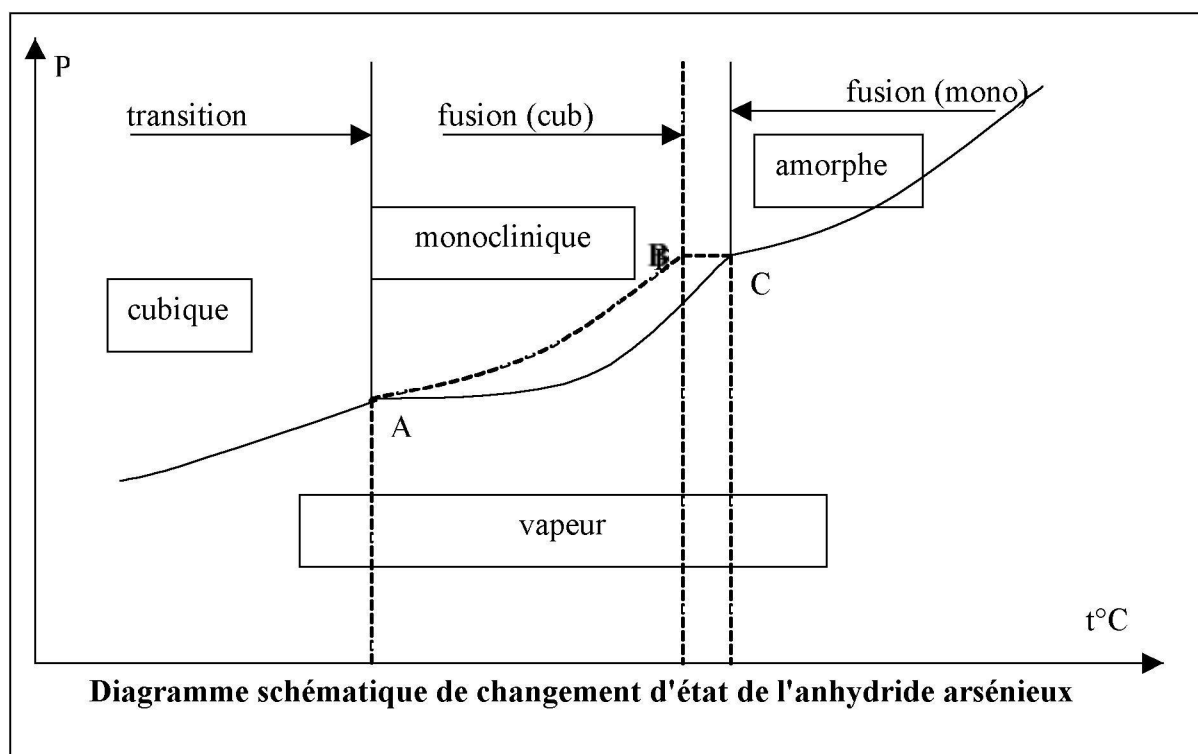
La pression de vapeur en équilibre avec As_2O_3 amorphe est reliée à la température absolue par l'expression :

$$\ln(P) = -\frac{6500}{T} + 15 \quad \text{où } P \text{ est exprimée en mm de Hg. (3)}$$

Le volume molaire de l'anhydride arsénieux cubique est $V_m^C = 51,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; celui de l'anhydride arsénieux monoclinique est $V_m^M = 47,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces volumes sont indépendants de T et P .

On prendra pour R , constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le diagramme schématique de changement d'état de l'anhydride arsénieux est donné ci-dessous.



Préalable.

Soit le changement d'état d'une substance en phase condensée et de sa phase vapeur, à la température T du changement d'état.

- 17- En supposant que cette vapeur se comporte comme un gaz parfait, de pression P , donner au terme d'une brève démonstration la relation entre P , T et l'enthalpie standard du changement d'état.

Application.

- 18-** Calculer en J.mol^{-1} l'enthalpie standard de la transition, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ correspondant à la transition cubique-monoclinique



Influence de la pression sur la température de transition.

- 19-** Déterminer au point A la température, $T(\text{A})$, de transition entre les formes cubique et monoclinique.

- 20-** Quelle relation permet de calculer le rapport dP/dT à la transition : $\text{As}_2\text{O}_3(\text{cubique}) = \text{As}_2\text{O}_3(\text{monoclinique})$?

- 21-** On supposera les volumes molaires des phases condensées indépendantes de T et P . Quelle hypothèse peut-on faire quant à l'influence de la pression sur la température de

transition ? En déduire la relation donnant $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ en fonction de $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$, ΔV , différence des volumes molaires et $T(\text{A})$.

- 22-** L'application numérique donne $\frac{\Delta P}{\Delta T} = -39 \text{ bar.K}^{-1}$. Cela vous semble-t-il en accord avec l'hypothèse de la question précédente ? Qu'en concluez-vous sur cette méthode ?

Autres températures de changement d'état

- 23-** Calculer les températures de fusion des formes cubique, $T(\text{B})$, et monoclinique $T(\text{C})$.

Deuxième méthode : les solubilités

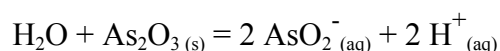
D'après Schulman et Schumb, (J.Amer.Chem.Soc, 65, 1943 p878).

On mesure les solubilités C respectives des deux variétés allotropiques dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

Les résultats sont les suivants, en g.L^{-1} :

Température ($^\circ\text{C}$)	Arsénolite (cubique)	Claudérite (monoclinique)
35,00	21,99	20,64
25,00	17,38	16,53
15,00	13,51	12,95
2,00	9,48	9,31

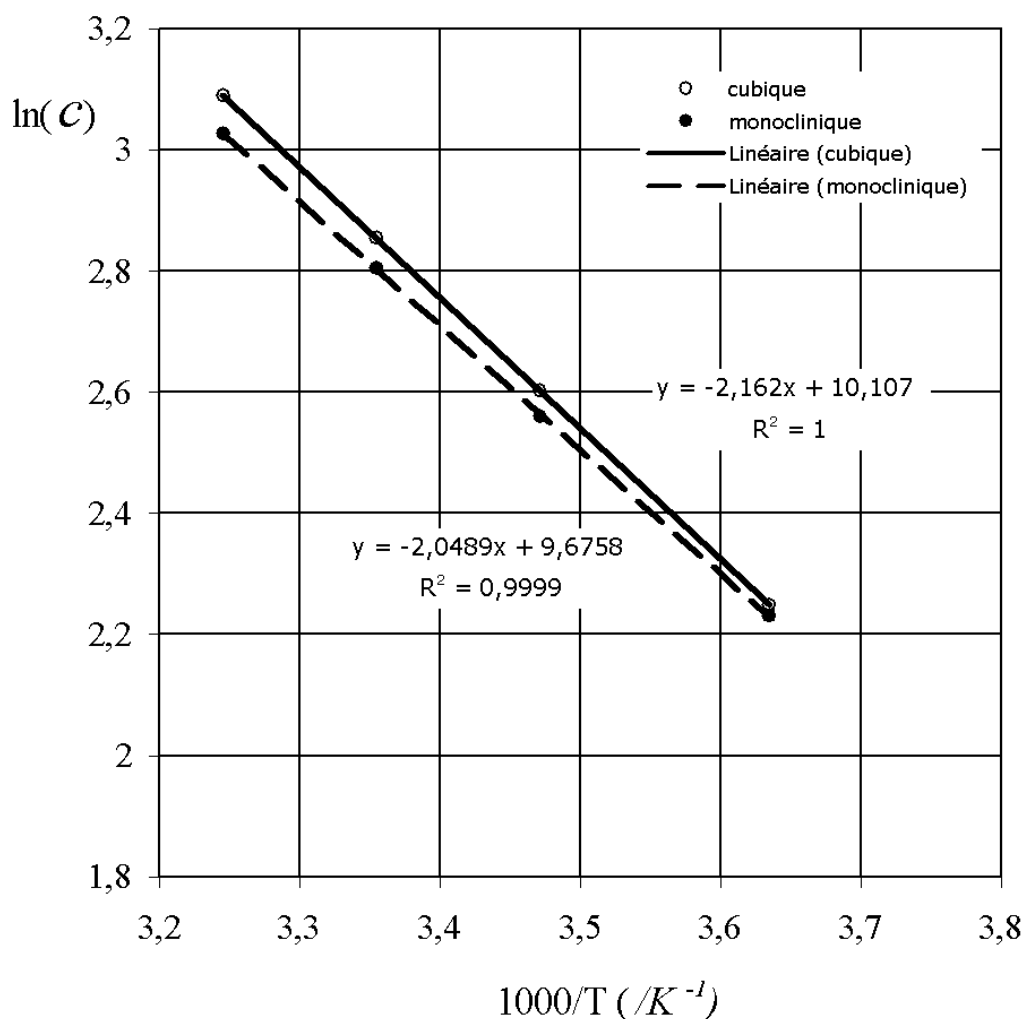
L'équilibre qui s'établit est le suivant :



- 24-** La masse molaire de l'anhydride arsénieux étant voisine de 200 g.mol^{-1} , expliquer pourquoi il est raisonnable de considérer que la concentration en ions $\text{H}^+(\text{aq})$ est approximativement constante dans ces expériences.

25- Le tracé de $\ln(C) = f(1/T)$ est donné ci-dessous. Justifier qu'on pouvait effectivement s'attendre à des droites.

26- En justifiant la démarche, déterminer à l'aide du graphique la température de transition cubique-monoclinique



Troisième méthode : mesure de force électromotrice de piles

D'après Kirschning, Plieth et Stranski. Z.Krist., 1954

On constitue une pile composée d'une électrode à hydrogène et d'une électrode à l'arsenic contenant comme sel de fond soit l'arsénolite, soit la claudétite ; l'électrolyte est l'acide perchlorique.

On peut schématiser la pile selon :



Les mesures de force électromotrice, E , en Volt, ont donné les résultats suivants :

T (K)	E arsénolite (cubique) (V)	E claudétite (monoclinique)(V)
300	0,240	0,230
305	0,244	0,240

Les couples intervenant dans ces piles sont : $As_2O_3(s)/As(s)$ et $H_2O/H_2(g)$.

On prendra F , constante de Faraday : $F = 1.10^5 \text{ C.mol}^{-1}$.

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- 27- Justifier l'emploi de cette approximation dans le cas étudié.
- 28- Écrire l'équation bilan de la réaction se déroulant dans cette pile.
- 29- En écrivant que l'enthalpie libre de la réaction et la force électromotrice de la pile sont reliées par l'égalité $\Delta_r G = - nFE$, n représentant le nombre d'électrons échangés dans la réaction, déterminer la relation entre l'entropie de la réaction et le coefficient c de température de la pile, défini par $c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$.
- 30- Calculer l'entropie et l'enthalpie de cette réaction pour les deux formes de As_2O_3 .
- 31- Quelle relation y a-t-il entre les enthalpies libres à la température de transition cubique-monoclinique pour la pile à l'arsénolite et celle à la claudétite ? En déduire la température de transition.

CONCLUSION

- 32- Comparer les résultats selon les trois méthodes. Laquelle vous semble la plus précise ? Justifier.

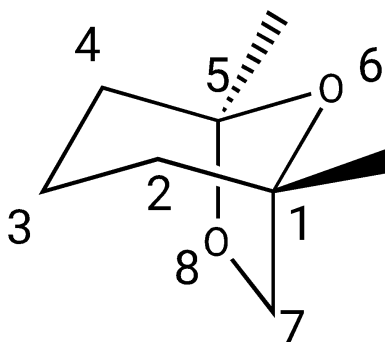
Données :

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$

Partie B : Différentes synthèses d'une phéromone d'insecte

Le problème traite de la synthèse d'une phéromone : la frontaline. C'est une molécule de communication chez certains insectes comme le scarabée *Dendroctonus frontalis* Zimmermann, parasite des pins nord-américains.

C'est un composé bicyclique. La frontaline biologiquement active est représentée ci-dessous :



(-)-Frontaline

- 33- Quelle est la signification du symbole (-) ? Donner, en la justifiant, la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques de cette molécule.
- 34- Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration de cette molécule ? Les représenter et indiquer les relations de stéréoisomérisie entre ces molécules.

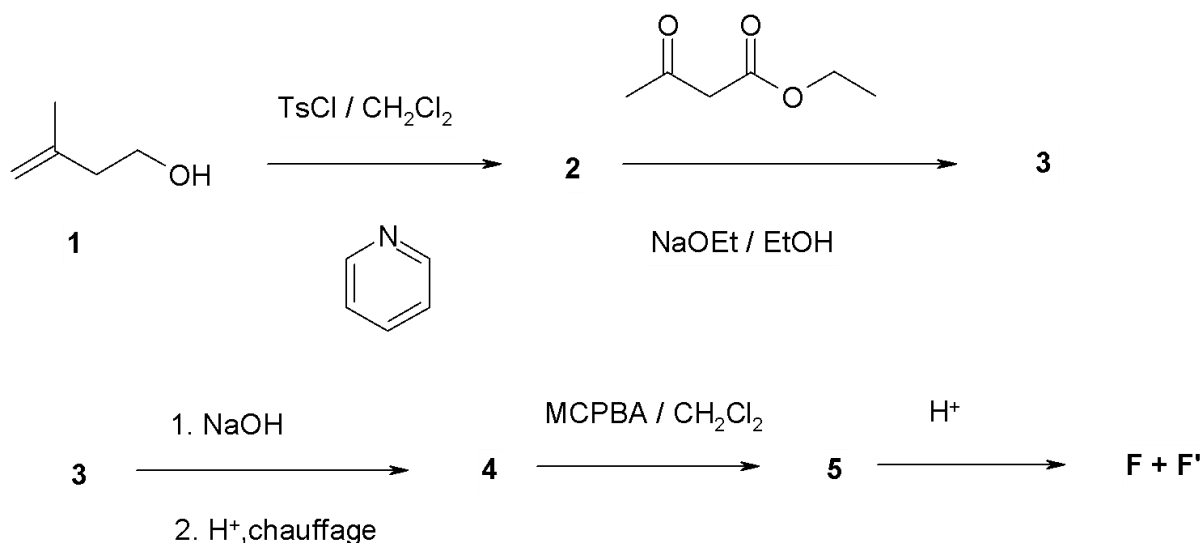
Analyse rétrosynthétique :

- 35- Quel est le groupe fonctionnel présent dans la molécule de frontaline ?

*L'ultime étape d'une synthèse de la frontaline a nécessité l'utilisation d'une molécule précurseur notée **P**.*

- 36- Donner la formule de **P**, la représenter en indiquant la configuration absolue du ou des atomes de carbone asymétriques. Quels sont les groupes fonctionnels présents dans la molécule **P** ?
- 37- Ecrire le mécanisme de formation de la frontaline à partir de **P**.
- 38- Quelle est la difficulté de la synthèse de la molécule de frontaline biologiquement active ?

*La suite du problème porte sur trois voies de synthèse différentes de la frontaline : si le précurseur **P** est une molécule de choix pour sa synthèse, les deux premières voies proposées, non stéréosélectives, passent par deux précurseurs différents du précurseur **P**.*

Première synthèse de la frontaline :

On fait réagir l'alcool **1** avec le chlorure de tosylo (chlorure paratoluènesulfonyl, noté TsCl), en présence de pyridine dans le dichlorométhane. On obtient le composé **2**. L'action du chlorure de tosylo permet de former à partir de l'alcool R-OH un tosylate d'alkyle R-O-Ts. L'intérêt est que le groupe tosylate Ts-O⁻ est un très bon groupe partant, et subira par la suite facilement des substitutions nucléophiles par un nucléophile Nu⁻, permettant la séquence R-OH $\square$ R-O-Ts $\square$ R-Nu.

- 39- Donner le nom de l'alcool **1**.
- 40- Donner la formule du composé **2**.
- 41- Quel autre groupe aurait-on pu substituer à -OH ? Au moyen de quel réactif ?

Le 3-oxobutanoate d'éthyle est mis en présence d'éthanolate de sodium dans l'éthanol dans des conditions expérimentales favorisant la formation du composé le plus stable. On oppose ensuite ce composé intermédiaire au composé **2**. On obtient le composé **3**.

- 42- Comment prépare-t-on de l'éthanolate de sodium ? Quel est son rôle ? Justifier la formation du composé intermédiaire obtenu.
- 43- Donner la formule du composé **3** et préciser le mécanisme de sa réaction de formation.

Le composé **3** est ensuite traité par de la soude à chaud puis on refroidit et acidifie le milieu avant de le chauffer à nouveau.

44- Donner le mécanisme de la réaction avec la soude. Pourquoi choisit-on d'effectuer cette hydrolyse en milieu basique ?

45- Lors du chauffage en milieu acide on observe un dégagement gazeux. Quelle est la nature de ce gaz ? Donner la formule de **4** et écrire le mécanisme de cette réaction.

*Le composé **4** est traité par l'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA) dans le dichlorométhane, on obtient le composé **5**.*

46- Donner la formule semi-développée de l'acide métachloroperbenzoïque. Donner la formule du composé **5** et nommer le groupe fonctionnel créé dans ce composé.

*Un milieu acide anhydre provoque l'ouverture du cycle présent dans le composé **5**. On obtient deux stéréoisomères de la frontaline **F** et **F'** dont l'un est la frontaline biologiquement active.*

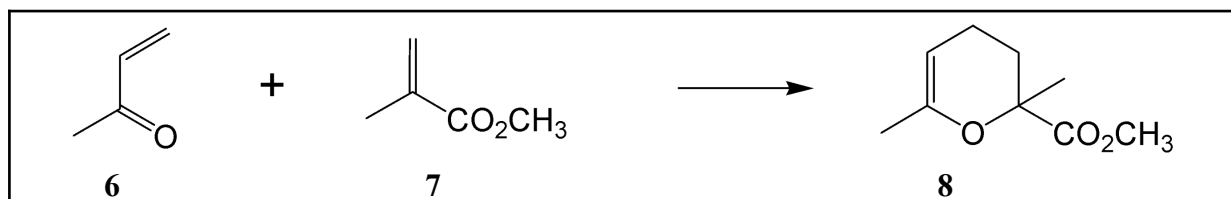
47- Ecrire le mécanisme de la réaction conduisant à **F** et **F'**. Pourquoi cette synthèse n'est-elle pas stéréosélective ?

48- Dessiner les composés **F** et **F'** en représentation de Cram.

49- Proposer des conditions expérimentales pour réaliser cette dernière étape.

Deuxième synthèse de la frontaline :

*Cette voie de synthèse passe par le composé **8**, synthétisé par une réaction de type Diels-Alder dans laquelle intervient une C=O. Cette réaction se fait à partir de la méthylvinylcétone (3-butène-2-one) **6** et du méthacrylate de méthyle **7**, suivant le schéma ci-dessous.*



*Le spectre RMN ¹H de la méthylvinylcétone (composé **6**) fait apparaître un signal à 0 ppm, un singulet à 2.29 ppm (3H), trois doublets de doublets (1H chacun) centrés respectivement sur 5.9 ppm, 6.2 ppm et 6.3 ppm.*

50- Quelle est la signification physique de la grandeur exprimée en ppm ? A quoi correspond le signal à 0, souvent noté TMS ? Comment attribue-t-on le nombre de protons à chacun des signaux ?

51- Expliquer brièvement pourquoi les 3 signaux les plus déblindés sont des doublets de doublets.

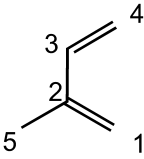
Le composé 8 isolé est traité par LiAlH_4 en solvant anhydre, réaction suivie d'une hydrolyse acide permettant d'obtenir un composé 9 qui se cyclise en F et F'.

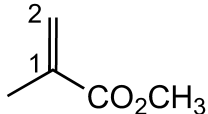
52- Donner la formule du composé 9. Ecrire le mécanisme de la réaction de cyclisation conduisant à partir de 9 en milieu acide à F et F', en discutant de la stabilité des deux intermédiaires que l'on peut former à partir de 9 en milieu acide.

On va maintenant s'intéresser à la réaction de type Diels-Alder par laquelle on forme le composé 8, en modélisant la méthylvinylcétone (composé 6) par le 2-méthylbutadiène

53- Sans se soucier des aspects stéréochimiques, donner les deux produits possibles (isomères de constitution) lors de la réaction de Diels-Alder entre le 2-méthylbutadiène et le composé 7.

Expérimentalement on constate bien l'obtention de deux isomères de constitution dans des proportions 70/30. Les énergies des orbitales HO (plus haute occupée) et BV (plus basse vacante) ainsi que certains coefficients d'OA (orbitales atomiques) pour ces OM (orbitales moléculaires) π du 2-méthylbutadiène et du méthacrylate de méthyle sont donnés ci-dessous.

	$E = \alpha + 0,57.\beta$	$E = \alpha - 0,64.\beta$
	$C_1 = +0,65$	$C_1 = +0,56$
	$C_4 = -0,55$	$C_4 = +0,62$

	$E = \alpha + 0,86.\beta$	$E = \alpha - 0,45.\beta$
	$C_1 = +0,54$	$C_1 = +0,28$
	$C_2 = +0,63$	$C_2 = -0,64$

54- Quelles orbitales interviennent lors de cette réaction de Diels-Alder ? Discuter de l'obtention préférentielle de l'un des deux composés possibles (régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder).

55- En considérant que les résultats sont identiques lors de la réaction entre la méthylvinylcétone et le méthacrylate de méthyle, cette voie permet-elle d'obtenir majoritairement le composé 8 ?

Energétiquement, la réaction entre les composés **6** et **7** n'est pas très favorable car le « diène » n'est pas enrichi. On constate en plus du composé **8** et de son isomère de constitution la formation non négligeable de deux dimères de la méthylvinylcétone, issus de la réaction de Diels-Alder de la méthylvinylcétone sur elle-même. La méthylvinylcétone joue alors le rôle de « diène » (par ses doubles liaisons C=C et sa C=O) et de diénophile (par sa double liaison C=C).

56- Donner la structure des deux dimères formés.

57- Conclure quant à l'intérêt de cette voie de synthèse de la frontaline en discutant les avantages et inconvénients éventuels.

Synthèse asymétrique de la frontaline :

Une des méthodes de synthèse de la frontaline naturelle utilise une molécule appelée inducteur asymétrique. Nous allons illustrer cette méthode sur un exemple simple avant de l'appliquer à la synthèse énantiosélective de la frontaline.

Préambule :

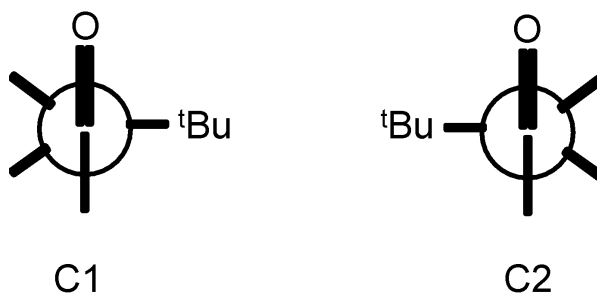
On étudie la réactivité d'une cétone vis-à-vis d'un nucléophile à l'aide de la théorie des orbitales frontières.

58- Quelle orbitale de la cétone doit-on considérer ? Justifier et la représenter.

L'interaction entre les orbitales frontières d'un nucléophile de type hydrure et de la cétone est maximale pour un angle (H-C-O) de 107°.

59- Justifier ce résultat qualitativement.

On considère à présent le composé suivant : (3S)-(3,4,4)-triméthylpentan-2-one. Les deux conformations les plus stables, C1 et C2, sont partiellement représentées ci-dessous :



60- Compléter ces représentations de Newman en indiquant les groupes manquants.

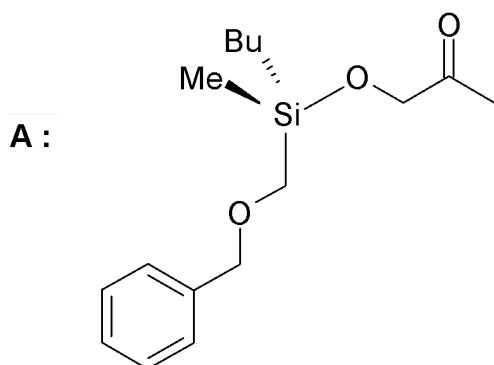
61- Indiquer à l'aide de ces représentations la face privilégiée d'attaque du nucléophile sur le carbonyle pour chaque conformation, justifier.

Ce composé réagit avec une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther anhydre. Cette réaction est suivie d'une hydrolyse acide. On obtient les composés **10** et **11** dans les proportions 60/40.

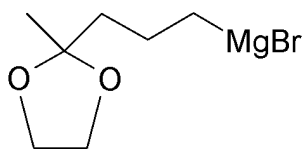
62- En utilisant les résultats précédents, proposer une explication à la sélectivité observée.

63- Donner une représentation de Cram des composés **10** et **11** en précisant les configurations absolues des carbones asymétriques.

Pour la synthèse de la frontaline on utilise comme inducteur asymétrique un éther de silyle chiral **A** réagissant avec un organomagnésien **B** pour donner le composé majoritaire **12**, de formule $C_8H_{16}O_3$, après hydrolyse poussée.



B :



64- Donner la formule du composé **12**, indiquer la configuration absolue de son carbone asymétrique. Expliquer la formation majoritaire de cet énantiomère.

65- Comparer le composé **12** au précurseur **P** (cf analyse rétrosynthétique).

Fin de l'énoncé

Fin de l'épreuve