

SESSION 2003

Filière BCPST

CHIMIE

Epreuve commune aux ENS de Paris, Lyon et Cachan

Durée : 4 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Tournez la page S.V.P.

1^{ère} partie : Chimie organique

La molécule suivante (1) possède d'intéressantes propriétés anticancéreuses.

A

B

C

D

(1)

Nous allons étudier ici la synthèse de la molécule (2) qui intervient lors de sa fabrication.
Les différentes étapes de la synthèse sont regroupées dans l'annexe 1.

(2)

Stereochimie des atomes carbones 5 et 7

1.1.1.a. Rappeler les règles de priorité proposées par Cahn, Ingold et Prelog

1.1.1.b. En déduire la configuration absolue des atomes de carbone 5 et 7 de la molécule (2) ?

1.1.2.a. Pourquoi les cycles B C et D sont-ils coplanaires ?

1.1.2.b. La molécule (1) possède deux fonctions acides dans l'eau. Quels sont les atomes d'hydrogène responsables de ces acidités ?

1.2.1.a. Combien de signaux RMN verrait-on pour la molécule (3) ?

(3)

1.2.1.b. Quelle est la multiplicité des signaux qui correspondent aux atomes d'hydrogène Ha, Hb et Hc ?

1.2.2.a. Le spectre de spectroscopie infrarouge de la molécule (3) présente une bande d'absorption large vers 3200 cm^{-1} . A quelle fonction correspond cette bande ?

1.2.2.b. Pourquoi cette bande est-elle large ?

Quelques étapes de la synthèse de (2)

1.3.1.a. Quel est le nom en nomenclature systématique de la molécule A

A

1.3.1.b. A B

Proposer un réactif et un catalyseur pour réaliser cette réaction.

1.3.1.c. Donner le mécanisme de la réaction.

1.3.1.d. Justifier l'orientation de l'addition en para du groupement OMe lors de la substitution en comparant la stabilité des différents intermédiaires réactionnels.



1.4. B C

B +

Le réactif utilisé est un acide peroxy-carboxylique.

1.4.1. Quel est le degré d'oxydation du carbone 1 dans les molécules B et C (voir schéma)

1.4.2. Sachant que la réaction commence par une addition nucléophile sur l'atome de carbone de la fonction cétone, suivie d'une transposition concertée : proposer un mécanisme réactionnel.

1.5. C D

La réaction est effectuée à chaud dans le THF en présence d'acide chlorhydrique et d'eau. Proposer un mécanisme.

1.6. D E

Les conditions expérimentales font intervenir le menthol dont la formule développée est

Dans la suite de la synthèse, le groupement R* correspond au groupement menthyle.

1.6.1.a. Représenter en perspective 2 conformères de cette molécule.

1.6.1.b. Quel est le conformère le plus stable et pourquoi ?

Tournez la page S.V.P.

1.6.1.c. Il est possible de représenter un troisième conformère pour lequel la géométrie du cycle carboné est différente. Pourquoi est-il nettement moins stable que les deux premiers ?

1.6.2. Pourquoi faut-il utiliser le menthol plutôt que le terbutanol dans l'optique de la synthèse de (2) ?

1.6.3.a. Le numéro atomique du titane est 22. En déduire la configuration électronique d'un atome isolé. Quel est le degré d'oxydation usuel maximal pour cet élément ?

1.6.3.b. Proposer une formule développée pour TiCl_4 . En déduire le degré d'oxydation de l'atome de titane.

1.6.3.c. TiCl_4 est un acide de Lewis qui peut former une liaison dative avec les atomes d'oxygène des groupements carbonyles et phénols. Dans ce cas, on observe le départ d'un ion Cl^- . La fonction cétone est activée par la formation d'un adduit avec TiCl_4 . Proposer un mécanisme pour la formation de E et une explication à l'énantiosélectivité de la réaction

1.7. E F

1.7.1. Déterminer F.

1.7.2. Proposer un mécanisme pour la réaction.

1.8. F G

1.8.1. L'étape suivante est la protection de la fonction alcool de la chaîne latérale. MEM sera assimilé à un groupement alkyle. Quel est le rôle de NaH ?

1.8.2. Pourquoi ne pas avoir fait réagir E directement sur $(\text{NaH} + \text{MEMCl})$ en excès ?

1.9. G H

La formule développée du DIBAL est la suivante. Proposer un mécanisme pour la réaction.

1.10.1. Préciser la formule de I.

1.10.2. MoO_2 est un oxydant doux qui oxyde les alcools en α d'une liaison multiple. Préciser la formule de J. Pourquoi ce type d'alcool est-il plus facilement oxydé que les alcools en α d'un carbone sp^3 ?

1.10.3. Quel est l'effet du mécanisme sur la stéréochimie de K ?

1.10.4. Justifier le choix de l'amine lors de la formation de L.

1.11. L M

La déprotection de la fonction alcool est effectuée en utilisant HBr. Proposer un mécanisme de cette réaction ?

1.12. M N

Pour quel type de molécule rencontre-t-on classiquement des réactions semblables ?

1.13. N O

Quelle est la fonction formée ? En supposant que le réactif soit de l'iodométhane, quel serait le mécanisme de la réaction ?

1.14. Le passage de O à P est effectué grâce à une oxydation du thiol.

Comment passer de P à Q ?

1.15.1. Déterminer R.

1.15.2. Donner les demi-équations redox correspondants à cette réaction.

1.15.3. Pourquoi ne pas employer LiAlH_4 ?

1.16.1. Déterminer S.

1.16.2. Que peut-on dire des configurations des fonctions ainsi formées.

1.17. Le groupement R' est ensuite éliminé par réduction pour régénérer le groupement phénol (H_2 et palladium déposé sur du graphite).

Le produit 2 est obtenu par une cyclisation en milieu acide. Proposer un mécanisme.

2^{ième} partie : Dosage d'une solution d'acide phosphorique.

Dans toute cette partie, on prendra $\text{RT/F ln}10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

2.1.1. L'acide phosphorique a pour formule H_3PO_4 . Proposer une structure de Lewis pour cette molécule.

2.1.2.a. Rappeler le principe de détermination de la géométrie des molécules suivant la méthode de Gillespie (VSEPR).

2.1.2.b. En déduire la géométrie de l'ion PO_4^{3-} .

2.1.2.c. Quelle est la géométrie de PCl_5 ?

2.2. On souhaite effectuer expérimentalement le dosage de 10 mL d'une solution d'acide phosphorique de concentration $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ par de la soude $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. On négligera la dilution pendant les différents dosages.

2.2.1. Le dosage est suivi par potentiométrie.

2.2.1.a. Quelles sont les électrodes utilisées ?

2.2.1.b. Quel couple redox qui intervient dans une électrode au calomel saturé.

2.2.1.c. A partir des données fournies, calculer le potentiel standard du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$.

2.2.1.d. Pourquoi peut-on considérer que le potentiel de cette électrode est pratiquement constant.

2.2.2. Quels sont les pH des solutions initiales. Donner la(es) réaction (s) prépondérante(s) et justifier les approximations éventuelles.

2.2.3.a. Déterminer le volume de soude V_e versé pour atteindre la première équivalence.

2.2.3.b. Calculer le pH pour les volumes de soude versés suivants $V = \frac{1}{2} V_e$, V_e , $1.5V_e$, $2V_e$, $2.5V_e$ et $3V_e$ (Donner la(es) réaction (s) prépondérante(s) et calculer sa(leurs) constante(s))

2.2.4. Donner l'allure de la courbe de titrage.

L'ion argent forme avec l'ion phosphate un sel peu soluble. On veut savoir s'il est possible en ajoutant un sel d'argent lors du dosage de mettre en évidence la troisième acidité de l'acide phosphorique.

2.3.1. Définir la solubilité d'une espèce dans l'eau.

2.3.2. Quelle est la solubilité de Ag_3PO_4 dans l'eau pure?

2.3.3. Exprimer la solubilité S_1 de Ag_3PO_4 en fonction du pH dans une solution de pH fixé.

Les ions argent forme avec les ions hydroxydes un précipité de formule $AgOH$ dont on négligera le caractère amphotère.

2.4.1. Exprimer la solubilité S_2 de $AgOH$ en fonction du pH de la solution dans laquelle il est dissous.

Tournez la page S.V.P.

2.4.2. Tracer les courbes $\log(S_i)=f(pH)$ pour les deux produits pour des pH compris entre 0 et 14.

2.4.3. On dissout 0,01 mole de Ag_3PO_4 dans un litre de solution de pH égal à 1. En utilisant les résultats de la question 2.4.2, indiquer quel est le premier produit à précipiter lorsque le pH est augmenté sans variations de volume ?

2.4.4. Calculer les concentrations des ions Ag^+ et PO_4^{3-} si on fixe le pH de la solution précédente à 12.

La figure donnée à la fin du sujet (annexe 2) représente l'évolution du pH au cours du dosage d'une solution contenant H_3PO_4 ($C=0.01 \text{ mol L}^{-1}$) et $AgNO_3$ ($C=0.03 \text{ mol L}^{-1}$) par de la soude ($C=0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

2.5.1 Quelle(s) propriété(s) de la courbe est (sont) caractéristique(s) de l'apparition ou de la disparition d'un précipité ?

2.5.2. Que se passe-t-il pour un volume de soude versé voisin de 5 mL ?

2.5.3. Quelle réaction prépondérante a lieu pour des volumes de soude versés inférieurs à 1 mL ?

2.5.4. Quelle réaction prépondérante a lieu pour des volumes de soude versés compris entre 1 et 3 mL ?

2.5.5. Comment expliquer que le pH reste pratiquement constant pour des volumes de soude compris entre 3 et 5 mL ?

2.5.6. Déterminer les concentrations des espèces majoritaires pour un volume versé de 7 mL.

Le dosage est maintenant effectué en deux étapes. On dose d'abord 10 mL d'une solution d'acide phosphorique de concentration $C=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ par une solution de soude $C=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ jusqu'à ce que le pH soit voisin de 11. On ajoute alors sans variation de volume $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de nitrate d'argent à la solution et on poursuit le dosage.

2.6.1. Calculer les concentrations des différentes espèces phosphates pour un pH de 11 avant l'ajout de nitrate d'argent.

2.6.2. En déduire le volume de soude versé pour atteindre $pH=11$.

2.6.3. Estimer la valeur du pH après l'ajout de nitrate d'argent (il est possible de répondre à cette question sans calculs).

2.6.4. Représenter l'évolution du pH au cours du dosage pour des volumes de soude versés compris entre 0 et 7 mL. (Indiquer sur le diagramme le volume qui correspond à l'ajout de nitrate d'argent)

3^{ème} partie : Réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone CO.

Les oxydes de fer existent sous trois stœchiométries différentes : FeO ; Fe₂O₃, Fe₃O₄.

3.1.1. Quel est le degré d'oxydation de l'atome de fer dans ces trois composés ?

3.1.2. FeO n'est qu'une formule approchée et il faudrait plutôt écrire Fe_{1-x}O (x << 1). Comment expliquer cette formule ? Comment l'électroneutralité du solide est-elle assurée ?

3.2. Ecrire les équations chimiques correspondants aux réactions du tableau suivant. Le coefficient stœchiométrique du monoxyde de carbone sera toujours pris égal à 1.

Réaction n°	Espèce oxydée	Espèce réduite
1	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
2	Fe ₃ O ₄	FeO
3	FeO	Fe
4	Fe ₃ O ₄	Fe

3.3.1. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, calculer $\Delta_r G^\circ_i = f(T)$ pour les quatre réactions précédentes.

3.3.2.a. On pose $y = RT \ln(P_{CO_2}/P_{CO})$. En quelle unité est exprimé y ?

3.3.2.b. Tracer les courbes donnant les valeurs de y à l'équilibre en fonction de la température pour les quatre réactions. T est compris entre 300 et 1800 K.

Dans un réacteur fermé, CO et CO₂ sont en équilibre avec deux solides (Fe₂O₃ et Fe₃O₄ par exemple)

3.4.1. Quelles sont les différentes variables intensives qui décrivent le système ?

3.4.2. Quelles sont les relations entre ces variables ?

3.4.3. En déduire la variance du système dans ces conditions.

3.4.4. Quelle est la variance totale du système quand CO et CO₂ sont en équilibre avec trois solides ?

3.4.5. Interpréter ce dernier résultat.

Exploitation du tracé.

3.5.1. Pour la température de 800 K, que représente la différence d'ordonnée entre un point et la droite représentant la réaction 1 ?

3.5.2. En déduire le domaine de stabilité des différents solides.

Dans un réacteur isolé, préalablement vidé, on place 1 mole de Fe₂O₃ et 3 moles de CO. Le réacteur est porté à 1000K.

3.6.1. La connaissance du volume du réacteur est-elle indispensable ?

3.6.2. Quelle est la composition du système à l'équilibre ?

Données

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

Numéro atomique

Produits de solubilité.

Constantes d'acidité

O : 8
P : 15

Ti : 22

AgOH pKs=7,6
Ag₃PO₄ pKs=15,8
Hg₂Cl₂ pKs=18,2

H₃PO₄ pKa₁=2,1;
pKa₂=7,2 ; pKa₃=12,4
Autoprotolyse de l'eau
pK_e=14

Potentiel redox

Hg₂²⁺_(aq)/Hg_(l) E°=0,796 V

Valeurs thermodynamiques à 298 K.

	H° _f (J mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Fe	0	27,2
FeO	-266500	54,0
Fe ₃ O ₄	-1119800	146,3
Fe ₂ O ₃	-822200	90,0
CO	-110400	197,6
CO ₂	-393100	213,6

On supposera que les différentes espèces ne subissent pas de changements de phase dans le domaine de température considérée. (300 1800 °K).

ULC 332**J. 5022-B****Annexe 1 :****Schéma réactionnel de la première partie.**

1

1

RCOOO¹⁸H

A

B

C

F

NaH +

MEMCl

K₂CO₃ +ΦCH₂BR

E

D

DIBAL

D

H

G

1) Bu-Li

2) composé H

3) H₂OH₂/Pd Lindar.PhSH, Et₃NMoO₂

I

J

K

L

M

O

N

 $\frac{1}{4}$ NaBH₄

R

P

Q

AcOH, HCl
Déprotection
(CH₃)₂NH
R

S

Annexe 2 : Evolution du pH au cours du dosage de la question 2.5