



CONCOURS ENSAM - ESTP - ECRIN - ARCHIMEDE

Epreuve de Chimie PC

durée 3 heures

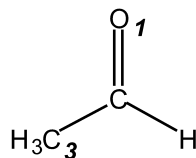
L'usage de la calculatrice est autorisé

Ce sujet propose une étude de la liaison double carbone-oxygène. Cette fonction, dite carbonyle, présente dans de nombreuses familles de composés est souvent rencontrée dans la nature (arômes, parfums, enzymes). En outre, l'industrie consomme beaucoup de dérivés carbonylés tant comme réactifs que comme solvants.

Les différentes parties et sous-parties sont **très largement** indépendantes.

Partie I. Réactivité comparée des carbonyles en méthode de Hückel

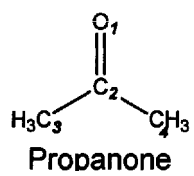
On donne l'expression des orbitales moléculaires (OM) π de l'éthanal et de la propanone notées Ψ et leurs énergies correspondantes classées par ordre croissant. On numérote les atomes comme sur le schéma ci-dessous et on note ϕ_i , l'orbitale atomique (OA) $2p_z$ de l'atome i correspondant. On considère que chaque groupement méthyle se comporte comme un seul atome possédant un doublet libre. Ce doublet libre participe aux orbitales moléculaires π délocalisées.



Ethanal

$E, = \alpha + 2,315 \beta$	$\Psi_1 = 0,30 \phi_1 + 0,39 \phi_2 + 0,87 \phi_3$
-----------------------------	--

$E_2 = \alpha + 1,435 \beta$	$\Psi_2 = 0,82 \phi_1 + 0,36 \phi_2 - 0,44 \phi_3$
$E_3 = \alpha - 0,750 \beta$	$\Psi_3 = 0,48 \phi_1 - 0,85 \phi_2 + 0,22 \phi_3$



$$E_1 = \alpha + 2,524 \beta$$

$$\Psi_1 = 0,21\phi_1 + 0,45 \phi_2 + 0,60 \phi_3 + 0,60 \phi_4$$

$E_2 = \alpha + 2,000 \beta$	$\Psi_2 = \quad \quad \quad - 0,71\phi_3 + 0,71 \phi_4$ c ^P 4
$E_3 = \alpha + 1,350 \beta$	$\Psi_3 = 0,84\phi_1 + 0,30 \phi_2 - 0,32 \phi_3 - 0,32 \phi_4$
$E_4 = \alpha - 0,874 \beta$	$\Psi_4 = 0,45\phi_1 + 0,45 \phi_2 + 0,60 \phi_3 + 0,60 \phi_4$

I.1. Ordres de grandeur en théorie de Hückel

I.1.1. Quelle est la géométrie du carbone C₂ dans les deux molécules ?

I.1.2. Donner la signification physique des coefficients des OA ϕ_i dans l'OM Ψ_j .

I.1.3. Calcul approché de α

- Donner la configuration électronique du carbone (Z = 6) dans son état fondamental.
- Calculer la constante d'écran pour un des électrons de valence du carbone selon les règles de Slater.

Données : Règles de Slater pour le calcul des facteurs d'écrans : $\square_{j \neq i}$

électron i	1 s	ns, np	nd, nf
électron j			
$n' < n-1$	-	1	1
$n' = n-1$	-	0.85	1
$n' = n$	0.3	0.35	0.35
$n' > n$	0	0	0

- En déduire la charge effective pour un électron dans l'orbitale 2p_z et l'énergie de cette OA.

Donnée : Ordre de grandeur de l'énergie en eV d'un électron dans l'orbitale i dans le modèle de Slater : $e_i \approx -13,6 (Z_{\text{eff}}/n)^2$.

- Le paramètre α de la méthode de Hückel est l'énergie des OA intervenant dans les systèmes π des molécules organiques. Conclure quant à une valeur approchée de α .

I.1.4. Calcul approché de β

Le système π de l'éthylène (ou éthène) est composé de 2 OM d'énergie :

$$E_1 = \alpha + \beta \text{ et } E_2 = \alpha - \beta.$$

- Combien d'électrons comporte le système π de l'éthylène ?
- Quel est le signe de β ? En déduire l'énergie de l'OM liante.
- L'énergie de la liaison π dans l'éthylène (double de l'énergie de

stabilisation de l'OM π liante) est approximativement égale à - 150 kJ.mol⁻¹

En déduire une valeur approchée de β en eV.

Données : Charge élémentaire : $e = 1,60.10^{-19}C$. Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$.

I.2. Etude de l'éthanal et de la propanone

I.2.1. Représenter les 3 OM considérées dans le tableau ci-dessus pour décrire le système π de l'éthanal.

I.2.2. Donner le nombre d'électrons π pour l'éthanal et la propanone.

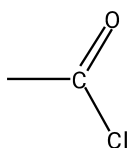
I.2.3. Tracer et remplir le diagramme d'OM pour l'éthanal et la propanone. Définir dans les deux cas les orbitales frontières.

I.2.4. Quelle orbitale $\square_{\pi}$ est susceptible d'interagir avec l'OM haute occupée(HOMO) d'un nucléophile ? Donner le caractère liant ou antiliant de cette orbitale notée $\square_{\pi}^H$ pour l'éthanal et $\square_{\pi}^R$ pour la propanone.

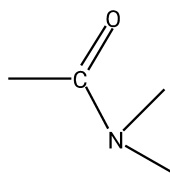
I.2.5. En déduire quel site de l'aldéhyde et de la cétone est attaqué par le nucléophile.

L3. Généralisation

I.3.1. Nommer les familles contenant les fonctions organiques suivantes :



A



B

I.3.2. Par analogie à l'orbitale $\square_{\pi}^H$ de l'éthanal, on notera :

$\square_{\pi}^{Cl}$ les orbitales des composés de la famille A,

$\square_{\pi}^N$ les orbitales des composés de la famille B.

L'énergie de l'orbitale $\square_{\pi}^{Cl}$ se place entre les énergies des orbitales $\square_{\pi}^H$ de l'éthanal

et ψ^R de la cétone. L'énergie de l'orbitale ψ^N est la plus haute.

- a. Positionner les quatre orbitales : ψ^Cl , ψ^H , ψ^N et ψ^R
- b. On précise que l'orbitale du nucléophile en interaction avec ψ^N se positionne à une énergie inférieure. Proposer alors l'ordre de réactivité des différents dérivés carbonylés lors d'une addition nucléophile.

Partie II. Propriétés physico-chimiques et tests des dérivés carbonylés

II.1. La liaison C=O

II.1.1. En tenant compte des orbitales de symétrie σ et π , donner l'indice de liaison de la fonction carbonyle.

II.1.2. Comparer les longueurs de liaison C=C et C=O. Expliquer.

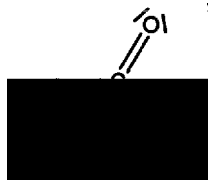
II.1.3. Justifier l'existence d'un moment dipolaire dans la liaison C=O.

II.2. Caractéristiques spectroscopiques

II.2.1. Représenter l'allure du spectre RMN ^1H du propanal. Justifier le déplacement chimique particulier de l'hydrogène lié à l'atome de carbone de la fonction carbonyle.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge

- La spectroscopie infrarouge est également bien adaptée pour l'étude des composés carbonylés. Expliquer pourquoi.
- Ecrire les formes mésomères de la liaison peptidique décrite ci-dessous :



- Comparer alors la constante de force de la fonction carbonyle dans cette liaison et dans la cétone.
- En déduire l'évolution du nombre d'onde pour la vibration de cette liaison lorsqu'on passe d'une cétone à un composé contenant une liaison peptidique.

II.3. Propriétés acido-basiques d'un acide aminé : la glycine ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$)

II.3.1. Les acides aminés

- De quel polymère naturel les acides aminés sont-ils les monomères ?
- Quelle liaison se forme lors de la polymérisation ?
- À l'état solide, les acides aminés forment des réseaux cristallins particulièrement solides. Pour quelle raison ?

II.3.2. Ecrire les équilibres acido-basiques de la glycine dans l'eau et attribuer les pK_A ($\text{pK}_1 = 2,3$ et $\text{pK}_2 = 9,6$). Dessiner le diagramme de prédominance.

II.3.3. Comparer ces valeurs aux pK_A des couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_\text{A} = 4,8$) et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{pK}_\text{A} = 9,2$).

II.3.4. On dissout 1,5 g de glycine ($M = 75 \text{ g.mol}^{-1}$) dans 100 mL d'eau (solution 1). Ecrire la(les) forme(s) prédominante(s) de la glycine dans la solution 1 et calculer le pH de cette solution, noté pH_1 .

II.3.5. On dissout 2,23 g de chlorhydrate de glycine $\text{Cl}^- \text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ($M = 111,5 \text{ g.mol}^{-1}$) dans 100 mL d'eau (solution 2). Calculer le pH de la solution 2, noté pH_2 .

II.3.6. Les solutions 1 et 2 sont mélangées pour donner la solution 3. Calculer le pH de la solution 3, noté pH_3 . Donner les concentrations des différentes formes de la glycine. Conclure quant aux propriétés de cette solution.

II.4. Tests de caractérisation

II.4.1. Les dérivés de l'hydrazine ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) et en particulier la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) peuvent réagir avec les aldéhydes et cétones. Représenter la 2,4-DNPH et proposer son attaque initiale sur la propanone.

II.4.2. Justifier pourquoi il existe des tests chimiques spécifiques aux aldéhydes. Exemple.

II.5. Passage entre les différents composés carbonylés

II.5.1. Proposer un réactif permettant la formation d'acide carboxylique à partir du propanal. Préciser la nature de cette réaction. Nommer l'acide A obtenu.

II.5.2. Donner les conditions expérimentales permettant de passer de A au chlorure d'acyle et à l'anhydride correspondant.

II.5.3. Proposer un mécanisme de formation d'ester à partir de A et d'éthanol.

Partie III. Réactions d'addition sur les composés carbonylés

III.1. Addition des alcools

III.1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'une mole d'éthanol avec une mole de 3-iodopropanal. A quelle famille appartient le produit obtenu. Rappeler l'influence de l'acidité du milieu sur la réaction.

III.1.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de deux moles d'éthanol avec une mole de 3-iodopropanal. A quelle famille appartient le produit obtenu.

III.1.3. La réaction avec l'aldéhyde peut être facilitée en remplaçant ces deux moles d'alcool par une mole d'éthane-1,2-diol. Sans décrire le mécanisme, justifier cette observation.

III.1.4. Donner une utilisation de la réaction III.1.2 en synthèse.

III.2. Condensation

Considérons un mélange propanone / propanal en présence d'une base.

III.2.1. Influence de la base

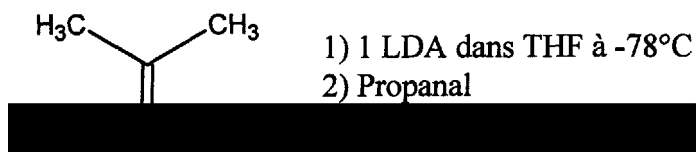
- a. En considérant l'acidité comparée de l'éthanol et des protons en α de la fonction cétone, l'éthanolate de sodium peut-il arracher un proton en α de la cétone ?

Données : pK_A (éthanol/éthanolate) = 16 ; pK_A (cétone/énolate) = 20.

- b. Ces réactions de condensation catalysées par la soude ou l'éthanolate de sodium sont-elles sous contrôle cinétique ou thermodynamique ? Expliquer.

III.2.2. Protocole expérimental

La condensation de l'acétone sur le propanal peut-être réalisée à l'aide d'une base très forte, le diisopropylamide de lithium (LDA) en solution dans le tétrahydrofurane (THF), avec 85% de rendement.



- a. Ecrire le mécanisme et donner le produit obtenu.
b. Préciser en justifiant si cette réaction se fait sous contrôle cinétique ou thermodynamique.

Partie IV. L'éthanal : synthèse et réactivité en milieu aqueux

IV.1. Préparation industrielle

Un des procédés de préparation industrielle de l'éthanal CH_3CHO utilise de l'éthène (procédé Wacker) et la réaction bilan s'écrit : $\text{C}_2\text{H}_{4(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$

IV.1.1. À partir des potentiels chimiques, déterminer la constante d'équilibre $K(T_1)$ relative à la réaction pour $T_1 = 298 \text{ K}$. En déduire le rendement d'une telle réaction sous pression atmosphérique, les réactifs étant pris dans les proportions stoechiométriques.

Données : Potentiels chimiques standard des constituants gazeux à 298 K :

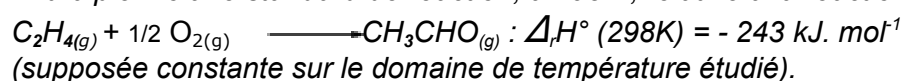
$$\mu^\circ_{\text{C}_2\text{H}_4}(298\text{K}, \text{gaz}) = 68,1 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

$$\mu^\circ_{\text{O}_2}(298\text{K}, \text{gaz}) = 0 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

$$\mu^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}}(298\text{K}, \text{gaz}) = -134 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

IV.1.2. A l'aide de la loi de Van't Hoff, donner l'influence de la température sur le rendement de cette même réaction.

Donnée : Enthalpie molaire standard de réaction, à 298 K, relative à la réaction



IV.1.3. En partant d'un mélange stoechiométrique et en maintenant la pression constante et égale à la pression atmosphérique, donner le bilan des différentes espèces à l'état initial et à l'état d'équilibre pour un rendement de 50% atteint à la température T_2 . Calculer $K(T_2)$.

IV.1.4. Déduire alors de la loi de Van't Hoff la température T_2 .

IV.1.5. On observe cependant dès 750 K la décomposition de l'éthanal selon la réaction suivante $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. L'évolution de cette réaction est suivie en mesurant la pression P en fonction du temps, le mélange réactionnel étant placé dans une enceinte de volume constant. Les valeurs suivantes sont obtenues :

t (min)	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
P (mmHg)	212,5	223,1	233,7	244,4	255	265,6	276

L'éthanal est pur à l'état initial et les gaz sont supposés parfaits.

a. En supposant une cinétique d'ordre 1, démontrer que $kt \ln \frac{P_0}{2P_0 - P}$

avec P , pression totale à l'instant t et P_0 , pression totale à $t = 0$.

b. A partir du tableau de valeurs, on évalue la constante k de la réaction : $k = 0,011 \text{ min}^{-1}$. Déterminer alors le temps de 1/2-réaction.

IV.2. Oxydoréduction de l'éthanal dans l'eau

L'éthanal est oxydable en acide éthanoïque et sa réduction conduit à l'éthanol.

IV.2.1. Ecrire les deux 1/2-équations rédox relatives aux couples (1) éthanal / éthanol et (2) acide éthanoïque / éthanal.

IV.2.2. Pour un domaine de pH inférieur à 4,8, exprimer $E_1(\text{pH})$ et $E_2(\text{pH})$ relatifs aux deux couples à la température 298 K. On prendra, pour la frontière, des concentrations en espèce organique égales à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :

$$E_1^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V}$$

$$E_2^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CHO}) = -0,10 \text{ V}$$

$$\text{On fera l'approximation suivante : } (RT/F)\ln[X] = 0,059\log[X]$$

IV.2.3. Pour un domaine de pH supérieur à 4,8, écrire la 1/2-équation rédox relative au couple (2') $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{CHO}$ dont le potentiel standard est $E_2'^\circ$. Déterminer $E_2'(\text{pH})$.

IV.2.4. Quelle conséquence peut-on déduire des relations précédentes quant aux solutions aqueuses d'éthanal ?

Fin de l'épreuve