ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D'ADMISSION 2006

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2006 - PC

Cet énoncé comporte 15 pages de texte. Il est constitué de deux parties indépendantes.
Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

PARTIE A : STRUCTURE, REACTIVITE ET PROPRIETES DE QUELQUES ALCALINS

Les éléments alcalins occupent la première colonne de la classification périodique. Certains d'entre eux sont relativement abondants puisque le sodium et le potassium représentent environ 5 % de la croûte terrestre.
Les éléments alcalins sont présents dans de nombreux domaines de la chimie et on se propose, ici d'en étudier certains aspects.

Les différentes sous-parties de la partie A sont indépendantes. Les données nécessaires à la résolution des questions sont regroupées à la fin de l'énoncé de la partie A. Les valeurs numériques fournies ont été volontairement arrondies.

I. Structure et propriétés atomiques

1- Citer trois propriétés caractéristiques des métaux.

2- A l'état naturel, on ne trouve pas d'alcalin sous forme métallique : justifier.

3- Quel est le degré d'oxydation courant des alcalins ? Justifier.

4- Comment évolue l'électronégativité d'un élément avec sa position dans la classification périodique ? Quel est l'élément le plus électronégatif ?

5- Donner la structure électronique complète de l'atome de césium dans son état fondamental et énoncer les différentes règles permettant de l'établir.

II. Structures cristallines

Les métaux alcalins cristallisent en structure cubique centrée.

6- Décrire la structure cubique centrée en représentant la maille conventionnelle du réseau et calculer sa compacité (on prendra : $\pi \approx 5,6$).

En chauffant le lithium dans l'air vers 200°C, on obtient de l'oxyde de lithium.

7- Quelle est la formule de l'oxyde de lithium ?

L'oxyde de lithium cristallise selon une structure de type « antifluorine » : il s'agit d'une structure analogue à celle de la fluorine, mais les positions des anions et des cations sont interverties.

8- Donner une description de la structure de l'oxyde de lithium.

9- Indiquer le nombre et l'emplacement des différents sites de la maille conventionnelle associée au sous-réseau des anions. Exprimer leur dimension en fonction du rayon ionique de l'ion O^{2-}. On admettra, pour cela, que les anions sont tangents.

10- En utilisant les données fournies à la fin de l'énoncé de la partie **A**, déterminer la valeur du rapport des rayons ioniques des ions lithium et oxygène. Où devraient se trouver les ions lithium et pourquoi ? Est-ce le cas ? Proposer une justification simple.

11- Exprimer la masse volumique de l'oxyde de lithium en fonction du paramètre a de la maille et des masses molaires atomiques du lithium et de l'oxygène. Faire l'application numérique en prenant $a^3 = 1,0.10^{-22}$ cm^3.

III. Aspect thermodynamique

A. Préparation du titane

Dans cette partie, les phases condensées sont supposées pures et les phases gaz supposées gaz parfaits.

Les métaux alcalins étant très réducteurs, il est difficile de les obtenir par des méthodes classiques. En revanche ils permettent la préparation d'autres métaux à partir de la forme oxydée correspondante.
On s'intéresse à la préparation du titane métal à partir de son chlorure $TiCl_4$:

12- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation du chlorure de sodium dans l'intervalle de température [400 K, 1073 K] (notée réaction (1)), à partir de sodium (liquide) et de dichlore (gazeux).

13- En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?

14- Donner, dans le cadre de cette approximation, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°_1(T)$ de la réaction (1) en fonction de la température, entre 400 K et 1073 K.

On considère de plus l'équation de réaction suivante :

$$Ti_{(s)} + 2\ Cl_{2(g)} = TiCl_{4(g)} \quad \text{(Réaction (2))}$$

pour laquelle : $\Delta_r G°_2(T) = - 800 + 0{,}120\ T$ (en $kJ.mol^{-1}$) sur l'intervalle de température : [409 K, 1933 K].

15- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de réduction du chlorure de titane par le sodium à $T_0 = 800$ K (réaction (3)). On prendra pour le coefficient stoechiométrique de $TiCl_4$ la valeur 1. Déterminer la valeur du logarithme décimal de la constante thermodynamique d'équilibre $K°_3$ de cette réaction à la température $T_0 = 800$ K. On prendra : $R \ln 10 \approx 20$ avec R en unités S.I.

16- Industriellement, cette réaction est effectuée sous atmosphère d'argon. Quelle est la valeur minimale de la pression partielle en chlorure de titane qu'il faut maintenir dans le réacteur pour que la réduction de $TiCl_4$ soit possible à $T_0 = 800$ K ?

B- Etude d'un mélange binaire

On considère le diagramme binaire eau-chlorure de lithium qui sera étudié sous forme très simplifiée sous la pression P = P° = 1 bar, dans le domaine de fraction molaire x_1 en chlorure de lithium [0, 1/6]. Eau et chlorure de lithium sont miscibles à l'état liquide et non miscibles à l'état solide.

Pour la composition $x_1 = 1/6$, il se forme un composé défini (à fusion congruente) dont la température de fusion vaut : $T_3 = - 64°C$.

Le diagramme comporte un point eutectique de coordonnées : $x_{1E} = x_E = 1/8$ et $T_E = - 75°C$.

Les notations suivantes seront utilisées :

Composé	Fraction molaire en phase liquide	Chaleur latente standard de fusion (molaire)	température de fusion
LiCl	x_1	$L°_1$	T_1
H_2O	x_2	$L°_2$	T_2
Composé défini		$L°_3$	T_3

17- Quelle est la formule du composé défini ? Représenter schématiquement le diagramme binaire : préciser le nom des courbes ainsi que la composition qualitative de chaque domaine.

On souhaite déterminer une valeur approchée de l'enthalpie standard de fusion $L°_3$ du composé défini, supposée indépendante de la température dans le domaine considéré, à partir de l'étude de l'équilibre entre celui-ci et la solution.

18- En admettant que la solution est idéale, démontrer la relation suivante :

$$\ln x_1 + 5\ln(1 - x_1) = \alpha\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T}\right) + \beta \quad \text{pour} \quad \frac{1}{8} \le x_1 \le \frac{1}{6}$$

Donner l'expression littérale de α et calculer la valeur de β.

En déduire la valeur de $L°_3$ (on prendra : $\frac{T_3 - T_E}{R.T_E.T_3} = 3{,}0.10^{-5}$ mol.J^{-1}).

19- En supposant que LiCl soit inoffensif, serait-il intéressant d'en déposer sur les routes en hiver ? Justifier.

20- Représenter les courbes d'analyse thermique pour les compositions suivantes :

x_1 = ; x_1= et x_1= .

IV- Oxydo-réduction

Les piles au lithium sont d'un usage courant pour les applications nécessitant peu de puissance, mais une grande longévité, par exemple pour les stimulateurs cardiaques.

Les batteries soufre-sodium ont été développées en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques : elles présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré.

Nous allons dans un premier temps déterminer s'il est possible de constituer cette pile en milieu aqueux, à 25°C.

21- Qu'advient-il du sodium solide placé dans l'eau ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante, équilibrée en milieu basique et exprimer sa constante thermodynamique d'équilibre. Faire l'application numérique et conclure.

On place du soufre solide ainsi que 0,10 mol de pentasulfure de sodium Na_2S_5 dans un litre d'une solution aqueuse de pH constant (pH = 10) dans laquelle la concentration en ion hydrogénosulfure HS^- vaut initialement 0,10 $mol.L^{-1}$. Le pentasulfure se dissocie totalement dans l'eau en ses ions constitutifs.

22- Exprimer le potentiel standard $E°_6$ du couple $S_{(s)}$ / S_5^{2-} en fonction des potentiels standard $E°_4$ et $E°_5$ définis dans les données, puis calculer sa valeur numérique.

23- Ecrire, en justifiant la réponse, l'équation-bilan de la réaction la plus favorisée qui peut se produire dans le mélange ainsi constitué. Conclure.

La batterie soufre-sodium fonctionne, en réalité, à haute température (T = 600 K) : à une telle température, tous les réactifs et tous les produits de réaction sont à l'état liquide. Elle comporte deux compartiments C_1 et C_2 séparés par un électrolyte solide : C_1 contient du soufre liquide et C_2 du sodium liquide. L'électrolyte est une solution solide d'alumine β et d'aluminate de sodium contenant 5 à 10 % d'oxyde de sodium. A T= 600K, cette paroi est perméable aux seuls ions sodium.
Lors de la décharge de la pile, il y a d'abord formation de pentasulfure de sodium, non miscible avec le soufre liquide.
L'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de la batterie s'écrit :

$$2\ Na_{(l)} + 5\ S_{(l)} = Na_2S_{5(l)} \qquad (4)$$

pour laquelle, à T= 600 K :

$\Delta_r H°_4$ = -540 $kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_r S°_4$ = - 250 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

24- Préciser laquelle des deux électrodes correspond au pôle positif de la pile et écrire les deux demi-équations redox rendant compte du fonctionnement de la batterie en phase de décharge.

25- La f.e.m. standard de la pile vaut e° = 1,98 V. Quelle est la valeur de la f.e.m. lorsque $[Na^+] = 0{,}50$ mol.L^{-1} et $[S_5^{2-}] = 0{,}40$ mol.L^{-1} ?

26- Déterminer la valeur du logarithme décimal de la constante d'équilibre correspondant à la transformation suivante dans l'électrolyte (on prendra $R.\ln 10 \approx 20$) :

$$Na_2S_5 = 2\,Na^+ + S_5^{2-}$$

Données :

L'activité d'un composé liquide pur ou solide pur est égale à un.

Numéro atomique du césium $Z = 55$;
Rayons ioniques : $R(Li^+) = 70$ pm ; $R(O^{2-}) = 140$ pm ;
Masses molaires : $M_{Li} = 7{,}0$ g.mol^{-1} ; $M_O = 16$ g.mol^{-1} ;

- Températures de fusion et d'ébullition :

Composé	Température de fusion	Température d'ébullition
NaCl	801°C	1465°C
Na	97,8°C	882°C

- Enthalpies standard de formation et entropies standard (à 298 K) (grandeurs supposées indépendantes de la température) :

Composé	$Na_{(l)}$	$Cl_{2(g)}$	$NaCl_{(s)}$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	≈ 0	0	- 400
$S°_m$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	60	220	70

- valeurs arrondies à adopter dans le problème :

x	2	3	4	5	6	7	8
lnx	0,70	1,1	1,4	1,6	1,8	1,9	2,1

$\approx 1{,}41$; $\approx 1{,}73$; $\sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1{,}22$

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}0$ J.K-1.mol-1 ;

Nombre d'Avogadro : $N_a \approx 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1};

à $T = 298$ K : $\frac{2{,}3\,R\,T}{F} \approx 0{,}060$ V ;

à $T = 600$ K : $\frac{2{,}3\,R\,T}{F} \approx 0{,}120$ V ;

- En solution aqueuse à 298 K :

Potentiels standard (à pH = 0) :

Couple	H^+/H_2	$O_2 / H_2O_{(l)}$	$Na^+ / Na_{(s)}$	$S_{(s)} / HS^-$	S_5^{2-} / HS^-	$S_{(s)} / S_5^{2-}$
E°	$E°_1 = 0{,}00$ V	$E°_2 = 1{,}23$ V	$E°_3 = -2{,}70$ V	$E°_4 = -0{,}06$ V	$E°_5 = 0{,}00$ V	$E°_6$

- $pK_{A1}(H_2S / HS^-) = 7$ et $pK_{A2}(HS^- / S^{2-}) = 13$

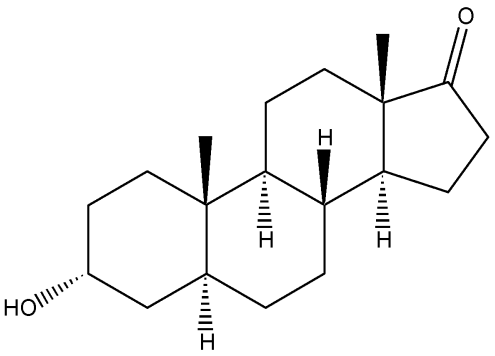
- Pour l'accumulateur soufre-sodium à 600 K :

Couple $S_{(l)} / S_5^{2-}$: $E°_7$

Couple $Na^+ / Na_{(l)}$: $E°_8$

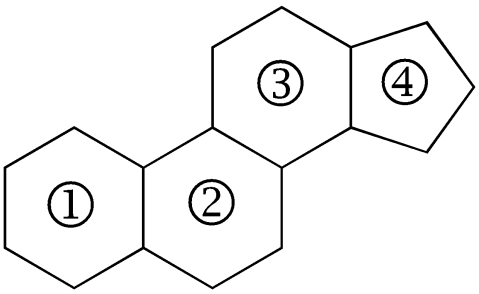
B SYNTHESE DE L'ANDROSTERONE

Ce problème a été conçu d'après la synthèse de cette hormone réalisée par K. Fukumoto, en 1986
(*J. Chem. Soc. PI,* **1986**, *117*).

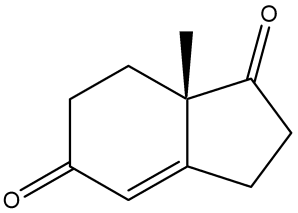


Formule topologique de l'androstérone

Cette synthèse utilise l'intermédiaire **A** qui contient déjà les cycles ③ et ④ du squelette de ce stéroïde (voir ci-après).



Squelette stéroïdien



Intermédiaire **A.**

27- Établir la configuration des atomes de carbone asymétriques du cycle ① de l'androstérone. Expliquer le raisonnement.

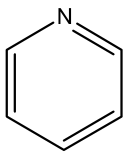
Synthèse de l'intermédiaire A.

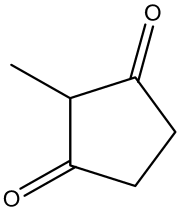
On utilise un composé **B** de formule $\mathbf{C_6H_{10}O_2}$
Le spectre de RMN du proton du composé **B** présente les signaux suivants : un triplet à 1,1 ppm (J = 6 Hz), d'intensité relative 3; un quadruplet à 2,5 ppm (J = 6 Hz) d'intensité relative 2, un multiplet mal résolu, d'intensité relative 4, vers 2,75 ppm, et un singulet d'intensité relative 1 à 9,6 ppm. **B** ne présente pas d'absorption infra-rouge significative au-dessus de 3000 cm^{-1}, et possède entre autres une bande d'absorption anormalement large et intense à 1750 cm^{-1} et une bande vers 2750 cm^{-1}.

28- Déterminer la formule développée de **B**, en indiquant le raisonnement complet, et en interprétant toutes les données spectroscopiques fournies relatives à **B** (des données de RMN ^1H et d'infra-rouge sont fournies à la fin de l'énoncé).

29- Proposer une réaction qui permet de former la 3-hydroxy-2-méthylcyclopentanone **C** à partir de **B**. Indiquer les conditions expérimentales et le mécanisme de cette réaction.

C réagit avec le trioxyde de chrome $\mathbf{CrO_3}$ en présence de pyridine pour donner **D.**





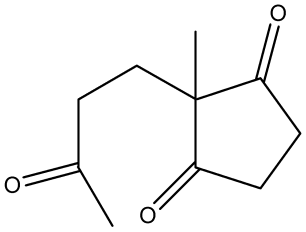
Pyridine Composé **D**

30- Donner le nom de **D**.

31- De quel type de réaction s'agit-il ?

32- Le composé **D** présente une tautomérie. Qu'est-ce qu'une tautomérie ? Représenter le tautomère de **D**. Pourquoi ce tautomère est-il présent en quantité non négligeable ?

Le composé **D** réagit avec une énone **E,** la but-3-èn-one. Il se forme la trione **F.**



Composé **F**

Pour rendre compte de cette réaction, on étudie les orbitales frontières des réactifs, la réaction étant sous contrôle orbitalaire.

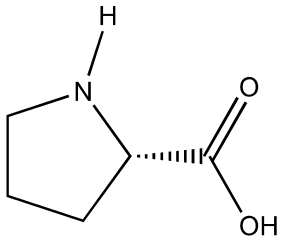
Le tableau 1 situé à la fin de l'énoncé donne les orbitales frontières des réactifs. **D** et son tautomère ont été représentés par leur squelette.

33- A l'aide de ce tableau, indiquer les orbitales frontières qui ont la meilleure interaction, justifier.

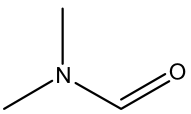
34- Quel est l'électrophile, quel est le nucléophile ? Pourquoi ?

35- Justifier la régiosélectivité de la réaction. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

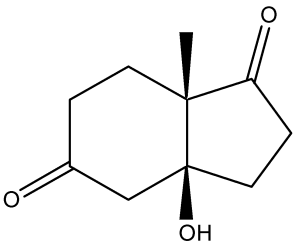
La tricétone **F** et de la (S)-proline sont agitées pendant 20 h dans du diméthylformamide sous atmosphère d'argon. Le composé **G** est obtenu quantitativement.



(S)-proline



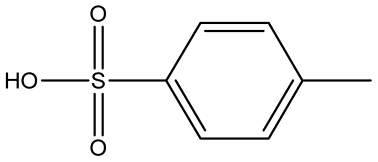
diméthylformamide



Composé **G**

36- Quel est le type de réaction réalisée lors de la formation de **G** ? Quel produit aurait-on vraisemblablement obtenu si la (S)-proline avait été remplacée par son énantiomère ?

G est traité par de l'acide paratoluènesulfonique et donne l'intermédiaire **A**



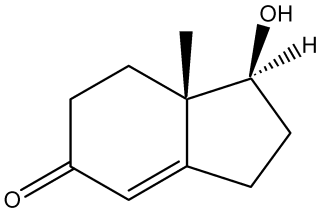
Acide paratoluènesulfonique

37- Donner le mécanisme de la réaction. Justifier sa régiosélectivité.

Construction des cycles A et C.

38- Le 3-bromopropanal est traité par l'éthane-1,2-diol, en milieu acide, et le produit **H** est obtenu. Donner la formule du composé **H**. Donner le mécanisme de la réaction.

A est dissous dans l'éthanol à – 10°C, et une solution de borohydrure de sodium (**$NaBH_4$**) dans l'éthanol est ajoutée, lentement de façon à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas – 5°C. La quantité de **A** utilisée (en nombre de moles) est égale à 4 fois celle du borohydrure de sodium. Le mélange réactionnel est traité à – 10°C par de l'acide chlorhydrique à 2 mol $\cdot L^{-1}$, de façon à ramener le pH entre 5 et 7. On isole alors le composé **I**.

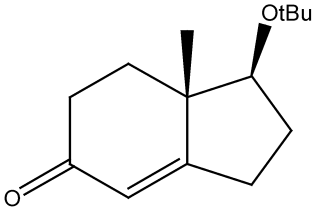


Composé **I**

39- Donner le mécanisme de la réaction de formation de **I**. (On ne demande pas de justifier la stéréochimie de la réaction).

40- Pourquoi l'autre carbonyle n'a-t-il pas réagi ? Que pourrait-il se passer si la réaction était effectuée à température ordinaire ?

On fait réagir **I** avec du méthylpropène en présence d'acide dans du dichlorométhane. Le composé **J** est obtenu (tBu représente le groupement tertiobutyle).



Composé **J**

41- Proposer un mécanisme plausible pour cette réaction.

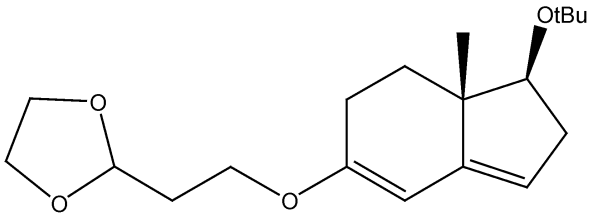
A une suspension de 900 mg d'hydrure de sodium **NaH** on ajoute goutte à goutte 4,8 g de **J**. Le mélange réactionnel est agité pendant 3,5 h à température ordinaire jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. A ce moment, une solution de 4,5 g de **H** est ajoutée goutte à goutte, et la solution est agitée pendant 14 h.

42- Quels sont les hydrogènes labiles du composé **J** ? Quel est le dégagement gazeux observé ?

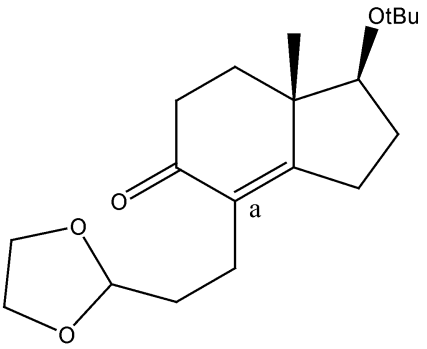
Le milieu réactionnel précédent est acidifié par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. On obtient une huile après extraction et séchage. Celle-ci est placée dans une colonne contenant du gel de silice. Une première élution avec un mélange hexane-acétate d'éthyle (proportions 9:1) permet d'obtenir 1,2 g du composé **K**. Une deuxième élution avec un mélange hexane-acétate d'éthyle (proportions 7:3) permet d'obtenir 4,5 g du composé **L**.

43- Donner, en cinq lignes maximum, le principe de la chromatographie sur colonne. Indiquer, dans cette explication, la signification des termes, élution, éluant. Un schéma peut être utilisé.

44- Quel est l'ion énolate formé préférentiellement ? Justifier. A l'aide de formes mésomères, montrer les différents centres nucléophiles de cet ion énolate préférentiel.



Composé **K**



Composé **L**

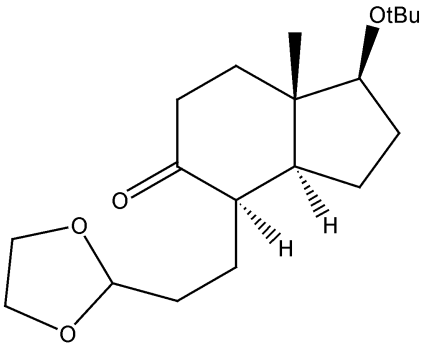
45- Expliquer la formation de **K**.

46- Quel est le composé intermédiaire **L'** qui se forme lorsque le carbone "a" est centre réactionnel ? L'action du chlorure d'ammonium permet de "replacer" la double liaison carbone-carbone sur le carbone "a". Indiquer comment.

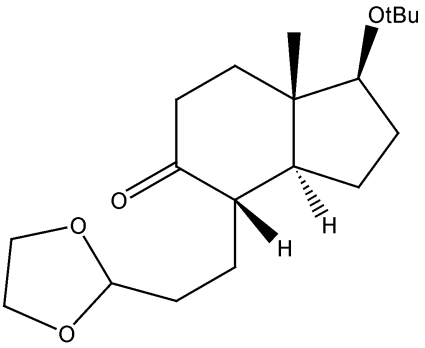
47- Calculer les rendements pour la formation de **K** et de **L**. (Le composé **J** est en léger défaut).

On donne : $= \approx 0,7$

48- Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la transformation de **L** en **M.** Discuter la stéréochimie de cette transformation.



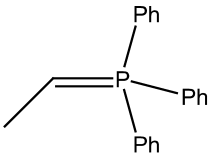
Composé **M**



Composé **N**

49- **M** est isomérisé en **N** par l'action du méthylate de sodium **MeONa** dans le méthanol. Détailler le mécanisme de cette isomérisation.

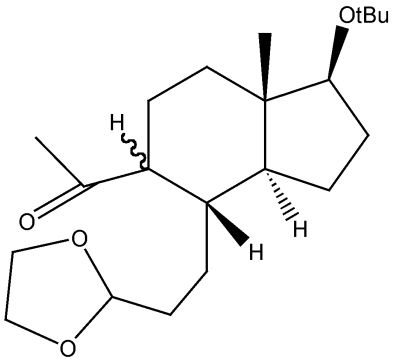
50- On fait réagir l'ylure de phosphore **O** sur **N**. Quel est le composé **P** obtenu ? De quel type de réaction s'agit-il ?



Forme ylène de l'ylure de phosphore **O**.
Ph symbolise le groupe phényle

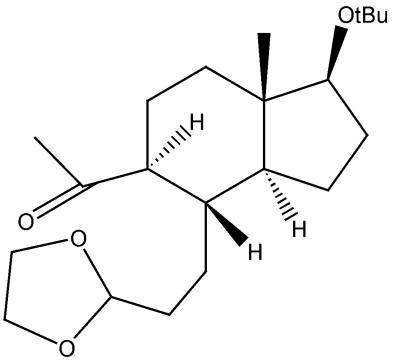
51- Le composé **P** est mis en réaction avec l'hydrure de bore, puis traité avec le peroxyde d'hydrogène en milieu basique. Quel est le produit **Q** obtenu ? Justifier la régiosélectivité de la réaction.

52- **Q** est transformé en **R**, puis en **S.** Proposer une méthode pour réaliser ces transformations.



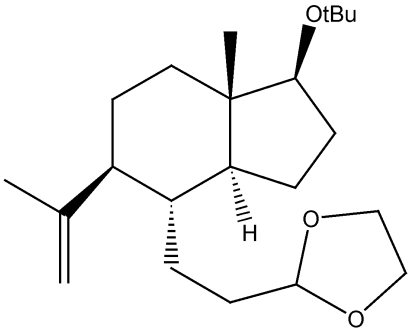
Composé **R**

∿∿ Signifie que la stéréochimie de la liaison C–H n'est pas définie

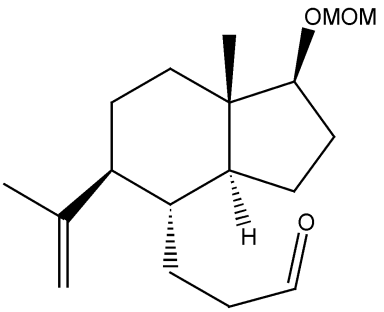


Composé **S**

53- **S** est transformé en **T**. Proposer une méthode pour réaliser cette transformation.

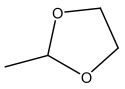


Composé **T**



Composé **U**

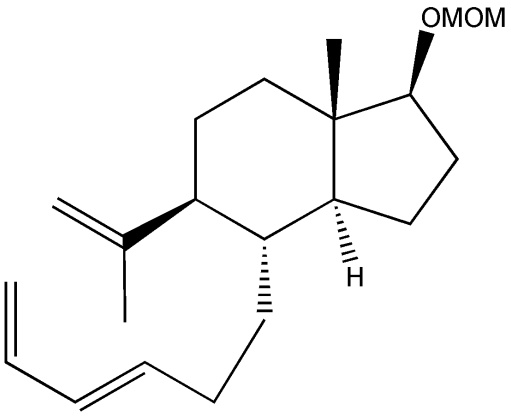
Après plusieurs étapes le composé **U** est obtenu. MOM représente le groupe méthoxyméthyle (**−CH₂−O−CH₃**)

54- A quoi a servi la présence du groupe  ?
Comment le transforme-t-on habituellement en dérivé carbonylé ?

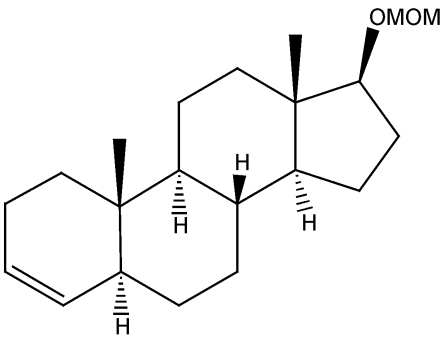
Le 3-bromopropène est mis en réaction avec du magnésium dans de l'éther anhydre. Le composé **U** est alors introduit dans le mélange réactionnel. On isole après hydrolyse acide le composé **V**.

55- Donner la formule topologique du composé **V**. Donner le mécanisme de réaction.

56- Une série de réactions permet la déshydratation de **V** en **W**. Pourquoi la déshydratation réalisée classiquement en milieu acide n'est-elle pas possible ici ?



Composé **W**



Composé **X**

57- Le composé **X** ainsi que l'un de ses stéréoisomères est obtenu en chauffant **W** dans le toluène anhydre à 220°C pendant 100 h sous atmosphère d'argon. A quel type de

réaction a-t-on affaire ? Écrire un réarrangement électronique rendant compte de cette transformation.

Une séquence de cinq réactions permet ensuite d'obtenir le produit désiré.

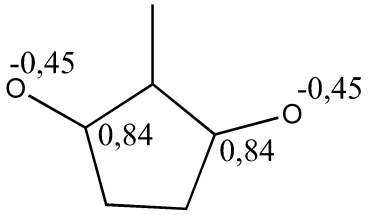
Données de R.M.N. :

Type de proton	δ / ppm
Alkyle **RCH$_3$**	0,8 - 1,0
Alkyle **RCH$_2$R**	1,2 - 1,4
Benzylique **C$_6$H$_5$CH$_3$**	2,2 - 2,5
Dérivé carbonylé **RCOCH$_2$R'**	2,4 - 2,7
Éther **ROCH$_2$R**	3,3 - 3,9
Acide carboxylique **RCO$_2$H**	9,5 - 14,0
Aldéhyde **RCOH**	9,0 - 10,0
Dérivé d'acide **RCH$_2$CO$_2$R**	2,0 - 3,0

Déplacements chimiques des protons.
L'atome d'hydrogène concerné est indiqué avec une taille plus grosse.

Données infra-rouge.

Groupe fonctionnel	Fréquence /cm^{-1}	Groupe fonctionnel	Fréquence /cm^{-1}
Alcanes νC−H	2850 – 2960	Aldéhydes νC=O	1720 - 1740
Alcools νO−H	3600 libre	Aldéhydes νC−H	2700 - 2800
Alcools νO−H	3300 – 3550 lié	Cétones νC=O	1710 - 1730
Acides νO−H	3000 large	Acides νC=O	1740 - 1800

Composé	Type d'orbitale	Énergie	Coefficients des orbitales moléculaires
D	Basse Vacante	α – 0,87 β	

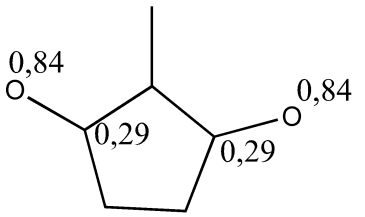
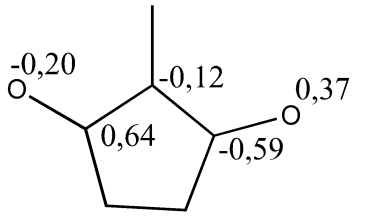
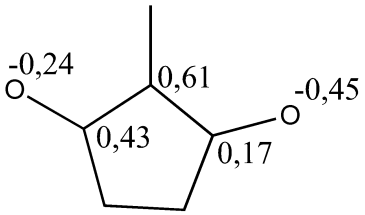
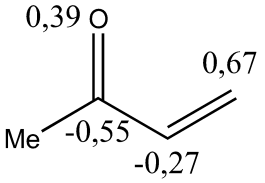
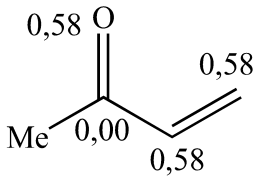
D	Haute Occupée	α + 1,35 β	
Tautomère de **D**	BV	α – 0,61 β	
Tautomère de **D**	HO	α + 0,62 β	
E	BV	α – 0,41 β	
E	HO	α + β	

Tableau 1

FIN DE L'ÉNONCÉ

FIN DE L'ÉPREUVÉ