Epreuve spécifique – Filière PC
CHIMIE 1

Durée : 4 heures

Le calculatrices sont autorisées.

Le « Document-Réponse » distribué avec le sujet doit être joint à la copie.

Les différentes parties sont indépendantes.

Mise en garde

Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.

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 qu'il a été amené à prendre.

Données

- Données atomistiques

Numéros atomiques :

C (Z = 6) ; N (Z = 7) ; O (Z = 8) ; Mg (Z = 12) ; V (Z = 23) ; Cr (Z = 24) ; Cu (Z = 29)

Masses atomiques :

$M(Mg) = 24,3\ g.mol^{-1}$; $M(Cu) = 63,5\ g.mol^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}\ mol^{-1}$

Coefficients de Slater :

Groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons					
	niveaux n-2, n-3,..	niveau n-1	autres électrons du niveau n			niveaux supérieurs
			s et p	d	f	
ns et np	*1,00*	*0,85*	*0,35*	*0*	*0*	*0*
nd	*1,00*	*1,00*	*1,00*	*0,35*	*0*	*0*
nf	*1,00*	*1,00*	*1,00*	*1,00*	*0,35*	*0*

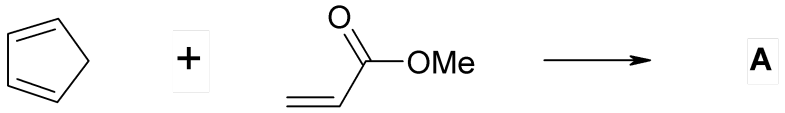
- Donnée à prendre en compte dans les calculs : $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0,06V$ à 18°C

PARTIE I

Synthèse d'un antibiotique

La sarcomycine est un antibiotique dont la synthèse est proposée ci-dessous.

1.- Dans une première étape, le cyclopenta-1,3-diène réagit avec le prop-2-ènoate de méthyle selon une réaction de Diels-Alder pour donner le produit **A**.



1.1.- Ecrire la structure plane du composé **A** sans s'intéresser ici à sa stéréochimie.

1.2.- Sous combien de stéréoisomères de configuration peut exister ce composé **A**, indépendamment de la façon dont il est obtenu dans cette synthèse ?

1.3.- Préciser, sur cet exemple, la notion de réaction stéréoselective.

1.4.- Le cyclopenta-1,3-diène est modélisé par le buta-1,3-diène dont les orbitales moléculaires, calculées par la méthode de Hückel, sont indiquées ci-après :

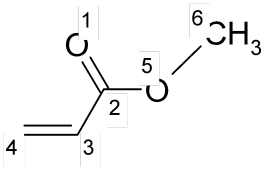
$E_1 = \alpha + 1,68\ \beta$ $\quad \Psi_1 = 0,37\ \phi_1 + 0,60\ \phi_2 + 0,60\ \phi_3 + 0,37\ \phi_4$

$E_2 = \alpha + 0,68\ \beta$ $\quad \Psi_2 = 0,60\ \phi_1 + 0,37\ \phi_2 - 0,37\ \phi_3 - 0,60\ \phi_4$

$E_3 = \alpha - 0,68\ \beta$ $\quad \Psi_3 = 0,60\ \phi_1 - 0,37\ \phi_2 - 0,37\ \phi_3 + 0,60\ \phi_4$

$E_4 = \alpha - 1,68\ \beta$ $\quad \Psi_4 = 0,37\ \phi_1 - 0,60\ \phi_2 + 0,60\ \phi_3 - 0,37\ \phi_4$

Pour le prop-2-ènoate de méthyle, dont la numérotation est indiquée ci-dessous et pour lequel le méthyle est considéré comme un hétéroatome à 2 électrons, les orbitales moléculaires selon Hückel sont les suivantes :



$E_1 = \alpha + 2{,}77\ \beta$	$\Psi_1 = 0{,}19\ \phi_1 + 0{,}33\ \phi_2 + 0{,}14\ \phi_3 + 0{,}05\ \phi_4 + 0{,}74\ \phi_5 + 0{,}54\ \phi_6$
$E_1 = \alpha + 1{,}93\ \beta$	$\Psi_1 = 0{,}48\ \phi_1 + 0{,}45\ \phi_2 + 0{,}32\ \phi_3 + 0{,}17\ \phi_4 + 0{,}08\ \phi_5 - 0{,}65\ \phi_6$
$E_1 = \alpha + 1{,}34\ \beta$	$\Psi_1 = 0{,}45\ \phi_1 + 0{,}15\ \phi_2 + 0{,}26\ \phi_3 + 0{,}19\ \phi_4 - 0{,}63\ \phi_5 + 0{,}53\ \phi_6$
$E_1 = \alpha + 1{,}00\ \beta$	$\Psi_1 = 0{,}58\ \phi_1 + 0{,}00\ \phi_2 - 0{,}58\ \phi_3 - 0{,}58\ \phi_4 + 0{,}00\ \phi_5 + 0{,}00\ \phi_6$
$E_1 = \alpha - 0{,}44\ \beta$	$\Psi_1 = 0{,}38\ \phi_1 - 0{,}54\ \phi_2 - 0{,}29\ \phi_3 + 0{,}67\ \phi_4 + 0{,}19\ \phi_5 - 0{,}04\ \phi_6$
$E_1 = \alpha - 1{,}60\ \beta$	$\Psi_1 = 0{,}24\ \phi_1 - 0{,}61\ \phi_2 + 0{,}63\ \phi_3 - 0{,}39\ \phi_4 + 0{,}14\ \phi_5 - 0{,}02\ \phi_6$

1.4.1.- Pour chaque molécule mise en jeu, indiquer quelles sont les orbitales moléculaires la plus haute occupée HO et la plus basse vacante BV.

1.4.2.- Quelle est l'interaction HO-BV la plus importante ? Cette interaction sera la seule prise en compte dans la suite.

1.4.3.- En admettant que le diène et le diènophile se rapprochent dans des plans parallèles, il y a deux modes d'approche possibles selon que le groupe $-CO_2CH_3$ du diènophile se place en vis-à-vis du cycle du diène ou à l'extérieur de celui-ci. Représenter les interactions orbitalaires principales dans les deux cas et montrer que l'une des deux approches est plus favorable que l'autre.

En déduire le couple d'énantiomères majoritairement obtenu et le dessiner en s'inspirant de la représentation donnée au paragraphe 4.3- de cette partie.

2.- Le composé **A**, ainsi obtenu, est mis en réaction avec le chloroacétate d'éthyle $ClCH_2CO_2Et$ (chloroéthanoate d'éthyle). En présence d'une base forte comme le LDA (diisopropylamidure de lithium) une réaction d'alkylation est observée.

2.1.- Montrer que la molécule **A** possède un hydrogène mobile.

2.2.- Donner la structure du produit **B** obtenu par cette alkylation ainsi que le mécanisme mis en jeu (la stéréochimie ne sera pas envisagée).

3.- Obtention du composé **C**

Le composé **B** est mis en réaction, en milieu basique, avec le prop-2-ènoate de méthyle.

3.1.- Mettre en évidence les sites électrophiles d'une α-énone (molécule possédant une double liaison carbone-carbone conjuguée avec un groupe carbonyle (C=O)).

Donner un exemple de réaction d'un organocuprate lithié sur une α-énone. Indiquer le produit obtenu et le mécanisme de sa formation.

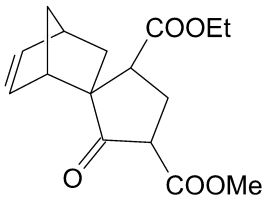
3.2.- La molécule **B** possède un hydrogène mobile. En utilisant l'analogie de la réaction des organocuprates lithiés sur les α-énones, proposer un mécanisme pour la réaction de l'anion résultant de la déprotonation du composé **B** sur le prop-2-ènoate de méthyle. Donner la structure du produit **C** ainsi obtenu.

4.- Obtention du composé **D**

4.1.- Donner un exemple de réaction d'un organomagnésien sur un ester : préciser la nature du produit obtenu après hydrolyse ainsi que le mécanisme de sa formation.

4.2.- Montrer que la molécule **C** possède plusieurs atomes d'hydrogène mobiles.

4.3.- Le composé **C** subit une cyclisation en milieu basique pour conduire au composé **D** dont la structure est indiquée ci-dessous :



Cette cyclisation conduit préférentiellement à un cycle à cinq atomes. Donner la structure du carbanion qui par cyclisation sur l'un des groupes ester va conduire au composé **D**.

4.4.- Par analogie avec la réactivité des esters vis-à-vis des nucléophiles, proposer un mécanisme pour la réaction de cyclisation.

5.- L'ester méthylique est sélectivement saponifié ; après passage en milieu acide, le produit subit, par chauffage, une décarboxylation. Indiquer la structure du composé **E** obtenu.

6.- La réaction de Diels-Alder est une réaction inversable.

6.1.- Indiquer le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S°$ pour une réaction de Diels-Alder.

6.2.- Cette réaction est généralement exothermique ; montrer qu'il existe une température au-delà de laquelle la variation d'enthalpie libre standard est positive.

6.3.- La *rétro-Diels-Alder*, effectuée sur le composé **E** donne deux produits : le composé **F** et du cyclopenta-1,3-diène. Donner la structure du composé **F**.

7.- Le produit **F** subit une saponification, puis après un passage en milieu acide, la sarcomycine est obtenue. Donner la structure de la sarcomycine. Combien de carbones asymétriques la molécule possède-t-elle ? Par cette synthèse, cet antibiotique est-il obtenu sous forme d'un énantiomère pur ou sous forme d'un mélange racémique ?

PARTIE II

Diagramme d'orbitales moléculaires pour une molécule diatomique

1.- Rappeler la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène.

2.- Calculer l'énergie d'ionisation de ces deux éléments selon le modèle de Slater ; il est rappelé que l'énergie associée à une orbitale atomique caractérisée par le nombre quantique n se met sous la forme : $E = - 13{,}6. \dfrac{Z^{*2}}{n^2}$ en eV, Z* étant le numéro atomique effectif.

3.- Construire le diagramme d'orbitales moléculaires pour la molécule O_2 ; seules seront prises en compte les orbitales atomiques de valence.
Remarque : dans le cas de la molécule de dioxygène, les orbitales atomiques se combinent deux à deux avec une bonne approximation ; en particulier, il n'y a pas lieu d'envisager d'interaction entre l'orbitale 2s de l'un des atomes et l'une des orbitales 2p de l'autre.

4.- Cette molécule est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?

5.- Calculer les indices de liaison pour la molécule O2 et pour les ions moléculaires O_2^-, O_2^{2-} et O_2^+, sachant que l'indice de liaison, dans le cas d'une molécule homonucléaire diatomique, peut être défini simplement par $\frac{N_{liant}-N_{antiliant}}{2}$ où N_{liant} et $N_{antiliant}$ sont respectivement les nombres d'électrons peuplant les orbitales moléculaires liantes et antiliantes.
Justifier les valeurs expérimentales des longueurs de liaisons données ci-après :

Espèce chimique	O_2^{2-}	O_2^-	O_2	O_2^+,
d (en pm)	149	126	121	112

6.- Si les niveaux d'énergie des orbitales 2s et 2p sont trop proches, le type de diagramme, établi précédemment pour le dioxygène, n'est plus valable ; il faut envisager la construction d'un diagramme avec interaction s-p.
Pour cela deux types de diagrammes doivent être envisagés : d'une part, celui sans interactions s-p construit précédemment (cas du dioxygène) et d'autre part, un diagramme limite où les orbitales atomiques 2s et 2p seraient dégénérées.

6.1.- Démontrer que si deux orbitales atomiques 2s et 2p sont dégénérées avec l'énergie E, toute combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques est encore solution de l'équation de Schrödinger avec la même énergie E.
Remarque : l'équation de Schrödinger pour un système quelconque et une fonction Ψ le décrivant, sera simplement écrite $\hat{H}\Psi=E\Psi$, où $\hat{H}$, opérateur hamiltonien correspondant, est linéaire.

6.2.- Dans le cas hypothétique d'un atome dont les orbitales atomiques 2s et 2p seraient dégénérées et en prenant l'axe x'Ox pou l'axe de liaison des deux atomes de la molécule, il est possible de remplacer, pour chaque atome, les orbitales atomiques 2s et $2p_x$ par :

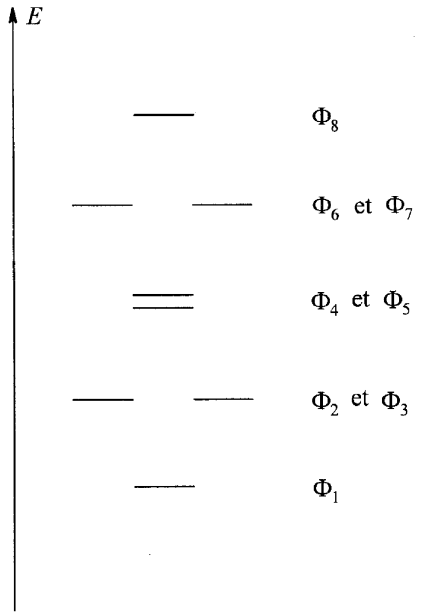
$$\varphi=\frac{1}{\sqrt{2}}(2s+2p_x)$$

$$\varphi'=\frac{1}{\sqrt{2}}(2s-2p_x)$$

L'allure de ces nouvelles fonctions est la suivante :

Le diagramme d'orbitales moléculaires, OM, donné ci-dessous, est construit sur la base des fonctions $2p_{y1}$, $2p_{z1}$, ϕ_1, ϕ'_1 pour l'atome A_1 de gauche et $2p_{y2}$, $2p_{z2}$, ϕ_2, ϕ'_2 pour l'atome A_2 de droite. Un très faible recouvrement, pratiquement nul, est envisagé entre ϕ'_1 et ϕ'_2 : deux OM de symétrie σ, pratiquement dégénérées, sont obtenues.
Préciser pour chaque orbitale moléculaire Φ_i, les orbitales atomiques qui ont servi à la construire ainsi que sa symétrie σ ou π.

Tournez la page SVP



7.- Dans le « Document-Réponse » les deux diagrammes, celui sans interaction s-p (cas du dioxygène entre autres) (diagramme de gauche) et celui avec interaction s-p totale (cas étudié ci-dessus) (diagramme de droite), sont représentés.
Il est admis qu'il y a une continuité entre ce deux diagrammes ; les niveaux moléculaires de correspondent de l'un à l'autre, ils sont corrélés.
Les règles de correspondance sont les suivantes : l'orbitales moléculaire σ liante, de plus basse énergie, du diagramme de gauche, est corrélée avec l'orbitale moléculaire σ liante, de plus basse énergie, du diagramme de droite. Puis l'orbitale moléculaire σ liante immédiatement supérieure du diagramme de gauche est corrélée avec l'orbitale moléculaire σ liante immédiatement supérieure du diagramme de droite et ainsi de suite. Il en va de même pour les σ antiliantes, les π liantes et les π antiliantes.
Compléter le *schéma* 1 du « Document-Réponse » en reliant par des traits les niveaux corrélés.

8.- Mettre alors en évidence deux point de croisement des lignes de corrélation. En déduire qu'il y a *a priori* trois types de diagrammes d'orbitales moléculaire pour des molécules A_2. Dans la réalité seuls deux cas existent ; le cas avec interaction totale n'existe pas.

9.- La molécule de diazote appartient au type intermédiaire. Donner son diagramme d'orbitales moléculaires et calculer l'indice de liaison.

10.- Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de monoxyde de carbone CO, est le même que celui de la molécule de diazote (les niveaux des orbitales atomiques sont différents mais l'ordre des énergies des orbitales moléculaires est le même).

10.1.- Proposer un schéma de Lewis pour cette molécule en accord avec l'indice de liaison, et en faisant apparaître les éventuelles charges formelles.

10.2.- La molécule de monoxyde de carbone a des propriétés de ligand (ou coordinat). Se fixe-t-elle préférentiellement par le carbone ou par l'oxygène ?

11.- Le monoxyde de carbone réagit avec les métaux de transition pour conduire à des complexes carbonyle. Ainsi, il est possible de préparer $V(CO)_6$ et $Cr(CO)_6$.

11.1.- Faire le décompte des électrons de valence intervenant dans ces deux espèces c'est-à-dire la somme des électrons de valence de l'élément de transition et des électrons apportés par les molécules de monoxyde de carbone.

11.2.- Quel est probablement le plus stable des deux complexes ? Pourquoi ?

PARTIE III

Etude électrocinétique et théorique du complexe cuivre-ammoniac

Les activités des solutés seront assimilées au rapport $\frac{C_{soluté}}{C°}$, en prenant C° = 1 mol.L^{-1}.

1.- Proposer un schéma réaliste d'une électrode de référence au calomel saturé en KCl, notée dans la suite ECS. Faire figurer en particulier les diverses espèces majoritaires intervenant dans le couple redox mis en jeu. Le calomel est le chlorure de mercure(I) $Hg_2Cl_2(s)$.

2.- Cette électrode sert de référence. Quelle caractéristique doit posséder une telle électrode ?

3.- Le potentiel électrochimique d'une espèce A^{Zi}, noté $\tilde{\mu}_{A^{Zi}}$, s'exprime par la relation :

$$\tilde{\mu}_{A^{Zi}} = \mu_{A^{Zi}} + Z_i F \phi_{A^{Zi}}$$

dans laquelle $\mu_{A^{Zi}}$ est le potentiel chimique de l'espèce A^{Zi}, Z_i le nombre algébrique de charges élémentaires (pour une espèce non chargée, $Z_i = 0$), $\phi_{A^{Zi}}$ le potentiel électrique, supposé uniforme, de la phase dans laquelle se trouve cette espèce et F la constante de Faraday. Le potentiel électrochimique de l'électron dans un métal M donné, noté $\tilde{\mu}_{e(M)}$, est posé égal à $\mu_{e(M)} - F\phi_M$. Dans cette expression, $\mu_{e(M)}$ est considéré constant quel que soit le métal M, et ϕ_M est le potentiel électrique, supposé uniforme, du métal dans lequel se trouve l'électron.
Pour un système mettant en jeu des espèces, électron compris, intervenant dans un équilibre électrochimique, la relation $\sum \upsilon_i \tilde{\mu}_i = 0$ est vérifiée, υ_i étant le coefficient stœchiométrique de l'espèce i.
Soit l'équilibre électrochimique qui a lieu à une électrode métallique de cuivre :
$Cu^{2+} + 2^e(Cu) = Cu$
dans laquelle e(Cu) représente un électron du métal Cu.

Le métal est au potentiel ϕ_{Cu} et la solution au potentiel ϕ_S.

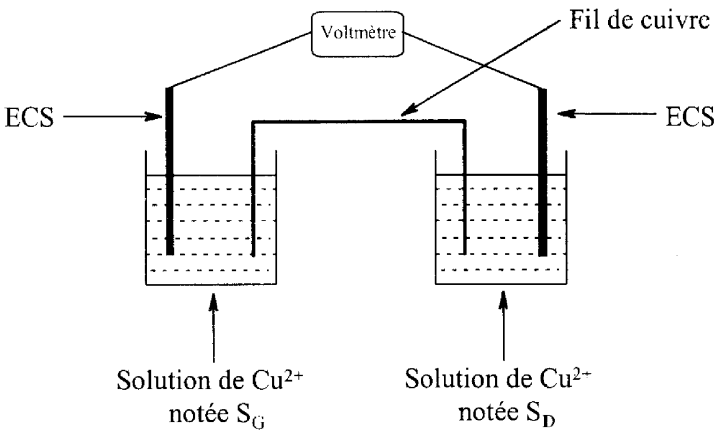
Etablir l'expression donnant $\phi_{Cu} - \phi_S$ en fonction des potentiels chimiques standard, du potentiel chimique de l'électron dans Cu, et de l'activité de Cu^{2+}.

4.- L'électrode de référence au calomel saturée peut être étudiée de la même façon.

4.1.- En considérant l'équilibre électrochimique faisant intervenir les espèces majoritaires, établir la relation donnant $\phi_{Hg} - \phi_{S(ECS)}$ en fonction des potentiels chimiques standard, du potentiel chimique de l'électron et de l'activité des ions chlorure ; $\phi_{S(ECS)}$ est le potentiel électrique de la solution contenue à l'intérieur de l'électrode.

4.2.- Montrer que dans le cas d'une solution saturée en KCl, cette différence de potentiel est constante.

5.- Soit le montage suivant :



Un voltmètre permet de mesurer la différence de potentiel entre le mercure de l'ECS de droite et le mercure de l'ECS de gauche $\phi_{Hg_D} - \phi_{Hg_G}$.

Cette différence de potentiel peut se mettre sous la forme suivante :

$$\phi_{Hg_D} - \phi_{S(ECS)_D} + \phi_{S(ECS)_D} - \phi_{S_D} + \phi_{S_D} - \phi_{Cu} + \phi_{Cu} - \phi_{S_G} + \phi_{S_G} - \phi_{S(ECS)_G} + \phi_{S(ECS)_G} - \phi_{Hg_G}$$

Exprimer cette différence en fonction des concentrations des ions Cu^{2+} dans les compartiments de gauche et de droite. Les potentiels de jonction liquide $\phi_{S(ECS)} - \phi_S$, dans laquelle $\phi_{S(ECS)}$ est le potentiel électrique de la solution interne à l'ECS et ϕ_S le potentiel électrique de la solution dans laquelle elle plonge, seront négligés.

6.- Le compartiment de droite contient 20 mL d'une solution de Cu^{2+} à $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et 20 mL d'ammoniac à 4 mol.L^{-1} ; le compartiment de gauche contient 20 mL d'une solution de Cu^{2+} à $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et 20 mL d'ammoniac à 2 mol.L^{-1}. La différence de potentiel, mesurée à 18°C, vaut alors : $3{,}61.10^{-2}$ V.
Cette variation de différence de potentiel est interprétée par la formation d'un complexe très stable de formule $Cu(NH_3)_x^{2+}$. En justifiant les approximations effectuées, en déduire la valeur de x.

7.- Le même montage est repris. Le compartiment de droite contient 20 mL d'une solution de Cu^{2+} à $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et 20 mL d'ammoniac à 2 mol.L^{-1} ; le compartiment de gauche contient 20 mL d'une solution de Cu^{2+} à $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et 20 mL d'eau. La valeur de la différence de potentiel est alors $3{,}59.10^{-1}$ V. En déduire la valeur de la constante de formation du complexe.

8.- Pour interpréter la stœchiométrie du complexe, il est possible d'utiliser la théorie du champ cristallin.

8.1.- Donner le schéma faisant apparaître la levée de dégénérescence des orbitales 3d d'un cation sous l'effet du champ électrique provoqué par six ligands placés selon une géométrie octaédrique.

8.2.- Soit Δ l'écart énergétique entre les niveaux, indiquer l'occupation des orbitales dans le cas d'un complexe du cuivre(II).

9.- Une déformation de la géométrie du complexe octaédrique est envisagée dans laquelle les ligands situés selon l'axe z'Oz s'éloignent et les ligands situés sur les axes x'Ox et y'Oy se rapprochent. Une levée supplémentaire de dégénérescence en découle :

- soit δ_1 l'écart énergétique entre les orbitales dégénérées d_{zx} et d_{yz} d'une part et d_{xy} d'autre part,
- soit δ_2 l'écart énergétique entre les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$.

En considérant $\Delta >> \delta_1$ et $\Delta >> \delta_2$, proposer un nouveau diagramme d'énergie pour les orbitales d prenant en compte ces nouvelles levées de dégénérescence.
Cette déformation est-elle stabilisante ou déstabilisante ?

10.- En extrapolant ce résultat au cas où δ_1 et δ_2 deviennent suffisamment grands pour que les niveaux des orbitales d_{z^2} et d_{xy} s'inversent, proposer une interprétation de la stœchiométrie observée pour le complexe cuivre-ammoniac. Quelle est la géométrie du complexe ?

PARTIE IV

Etude d'un mélange binaire

Le diagramme binaire cuivre-magnésium est étudié ci-après pour des fractions molaires en magnésium comprises entre 0,40 et 1,00. Les solides sont totalement immiscibles, aucune démixtion à l'état liquide n'est observée.
Les courbes de refroidissement de dix mélanges, initialement liquides, sont données ci-dessous ; t est la variable de temps et T la température. Pour faciliter la lecture de ces courbes, l'échelle des ordonnées n'est pas volontairement respectée. Un dispositif assure une évacuation de chaleur régulière $\frac{\delta Q}{dt}$.

1.- A partir des courbes de refroidissement, donner, sur le *schéma 2* du « Document-Réponse », l'allure du diagramme binaire Cu-Mg dans le domaine de fractions molaires comprises entre 0,4 et 1,0.

2.- Ce diagramme fait apparaître un composé défini. Quelle est sa composition ?

3.- Indiquer sur ce diagramme la nature des phases et leur contenu dans les différents domaines.

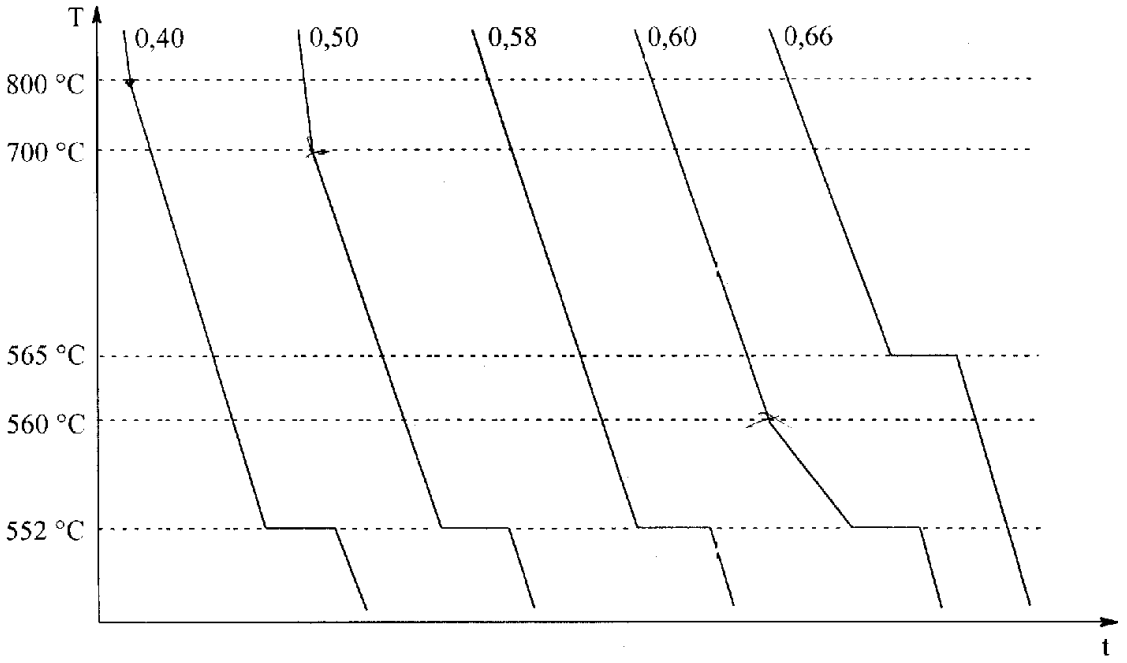
4.- Un liquide a une composition initiale de fraction molaire 0,7. Indiquer la nature des phases et la composition de celles-ci lorsque ce mélange est refroidi à T = 485 °C.

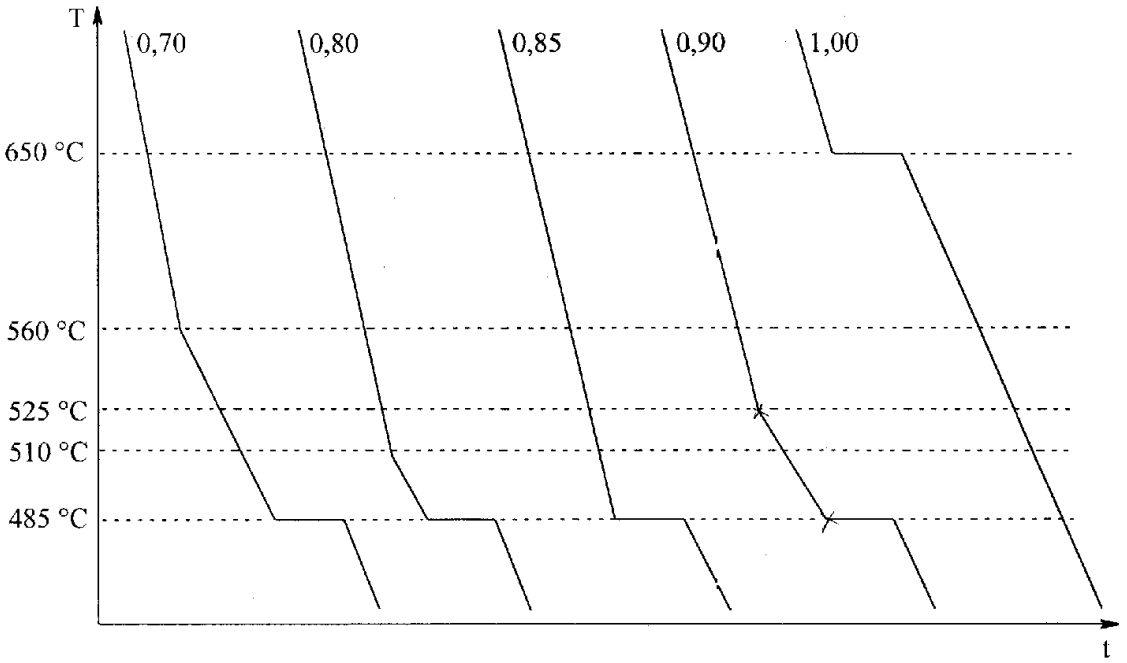
5.- La structure d'un autre composé défini, qui ne figure pas dans le domaine étudié ci-dessus, a été établie. Elle peut être décrite de la façon suivante : les atomes de magnésium ont une structure identique à celle des atomes de carbone dans le diamant ; chaque site de symétrie tétraédrique (non occupé dans le diamant) est ici occupé par un assemblage Cu_4 (4 atomes de cuivre tangents assemblés en tétraèdre). Le paramètre de maille est de 702 pm.

5.1.- Dessiner une coupe de la maille du diamant dans un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à une même face. Les atomes, dont les centres sont dans ce plan, sont seuls représentés. Sur ce même dessin, les sites vides de la structure diamant , de symétrie tétraédrique, occupés par Cu_4 dans le composé défini, seront précisés.

5.2.- Déterminer la stœchiométrie de cet autre composé défini.

5.3.- Calculer sa masse volumique.





Fin de l'énoncé

DOCUMENT – RÉPONSE

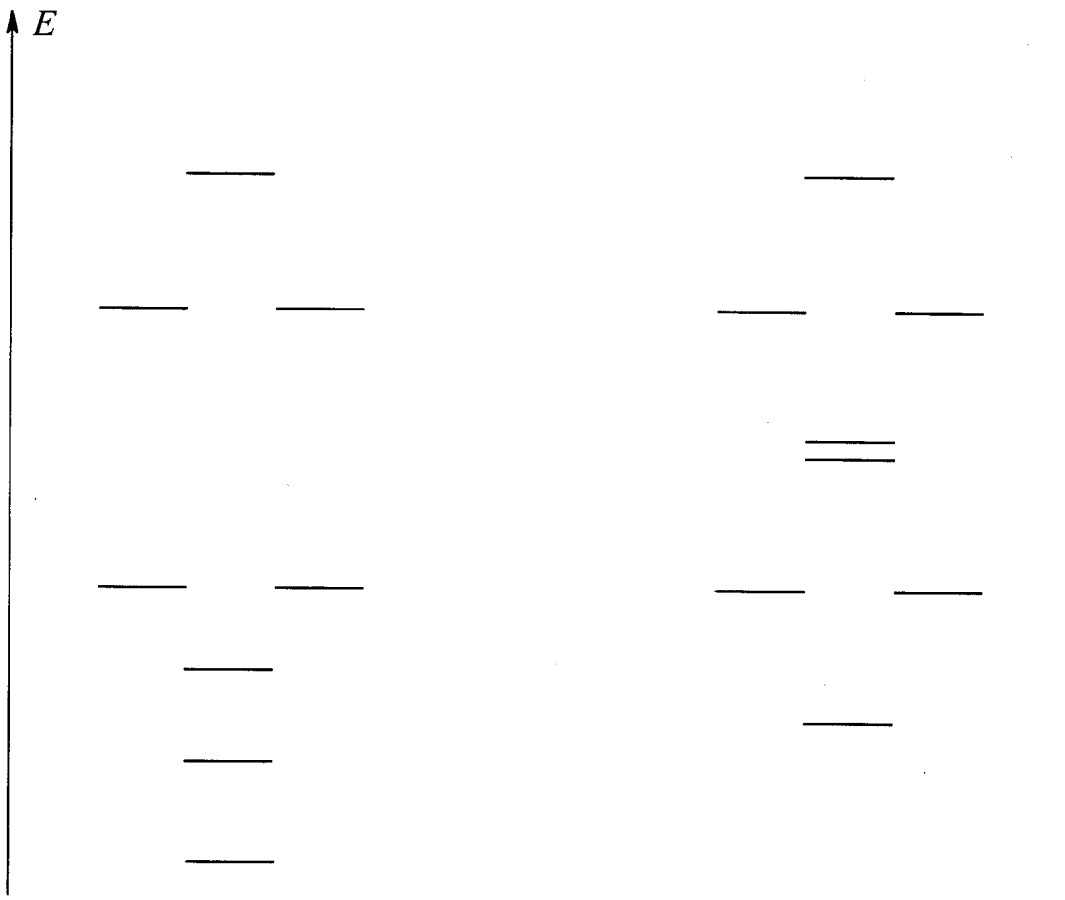


Schéma 1

Tournez la page SVP

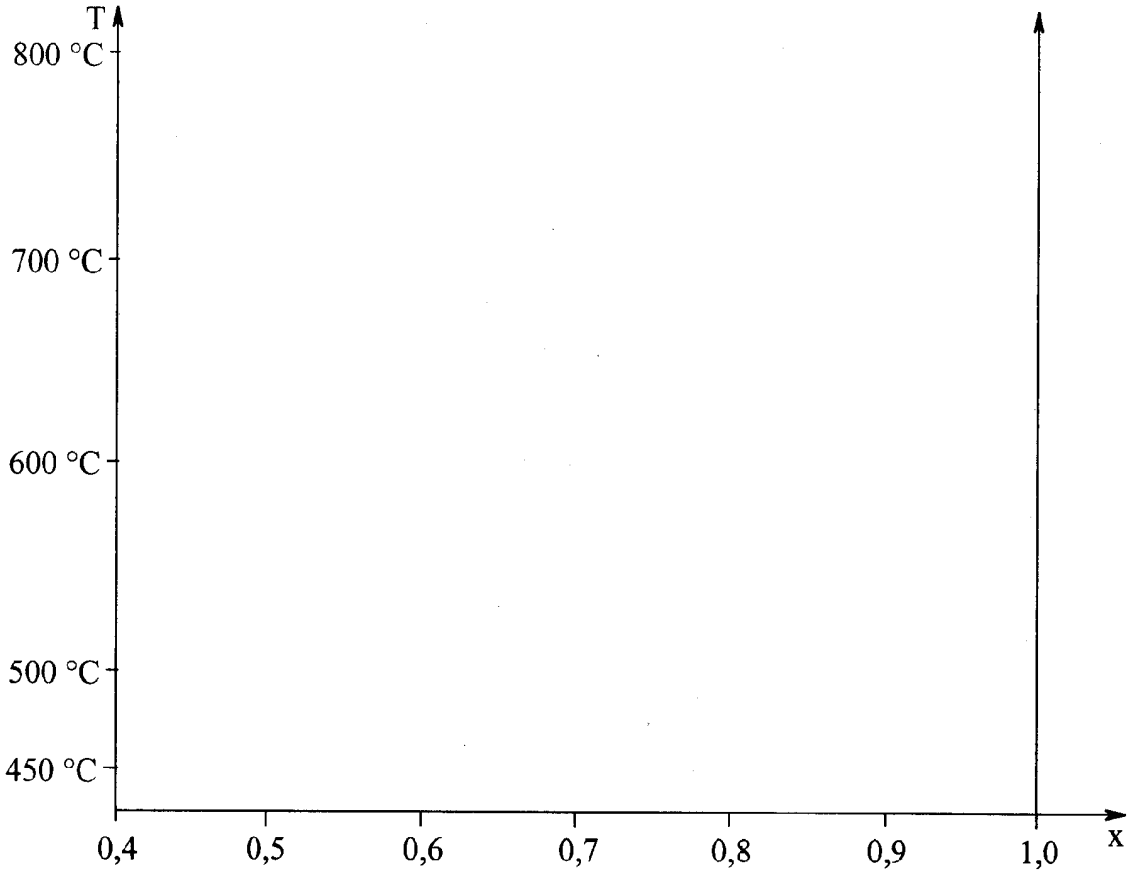


Schéma 2

Tournez la page SVP