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 2003

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 2003-Filière PC

Cet énoncé comporte 10 pages de texte.

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 : ETUDE DE QUELQUES METAUX DE TRANSITION

Les valeurs numériques ont été arrondies afin que les calculs demandés ne présentent pas de difficulté en l'absence de calculatrice.

I Structure et propriétés

Données :
Numéros atomiques : $Z_{Fe} = 26$; $Z_{Cr} = 24$; $Z_O = 8$.

1- Qu'appelle-t-on élément de transition ? Citer deux caractéristiques (ou propriétés) communes à ces éléments.

2- Enoncer les règles de Klechkowski, de Hund et le principe d'exclusion de Pauli. En déduire la structure électronique de l'atome de fer dans son état fondamental.

3- Donner la structure électronique de l'atome de chrome dans son état fondamental et justifier brièvement l'irrégularité. Donner la structure électronique de l'ion Cr^{3+} dans son état fondamental.

4- Quel est le nombre d'électrons de valence de l'atome de chrome ? En déduire la structure de Lewis de l'ion CrO_4^{2-} et prévoir sa géométrie d'après le modèle VSEPR. Préciser la valeur de chaque angle de liaison.

II Théorie du champ cristallin

5- Donner une représentation des cinq orbitales atomiques 3d. Dans l'ion libre, que peut-on dire de l'énergie de ces orbitales ?

On considère maintenant la formation d'un complexe octaédrique à partir de l'ion Fe^{2+} (de configuration électronique : (Ar) $3d^6$) et de six ligands CN^- ou H_2O.

6- Placer, pour le complexe octaédrique, les cinq orbitales 3d sur un diagramme énergétique en choisissant comme origine l'énergie d'une orbitale dans le complexe à champ sphérique. Justifier brièvement.

L'énergie d'appariement de deux électrons vaut 2,2 eV (quel que soit l'environnement de l'ion Fe^{2+}).

L'écart énergétique Δ_0 entre les deux niveaux des orbitales d vaut 4,0 eV pour le complexe $Fe(CN)_6^{4-}$ et 1,5 eV pour le complexe $Fe(H_20)_6^{2+}$.

7- Montrer que la comparaison des valeurs de l'énergie d'appariement et de l'écart énergétique Δ_0 permet de prévoir la configuration d'un complexe octaédrique. Pour chaque complexe $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Fe(H_20)_6^{2+}$: donner la structure électronique et calculer l'énergie de stabilisation par rapport à l'ion dans l'environnement à symétrie sphérique.

III Etude des alliages or-cuivre

Dans toute cette partie, on considérera que l'or et le cuivre forment des solutions solides en toutes proportions (solides totalement miscibles).

8- On considère, uniquement pour cette question, un alliage or-cuivre particulier dont la structure est telle que les atomes d'or forment un réseau cubique simple, les atomes de cuivre occupant les centres des faces du cube. Représenter la maille conventionnelle de cette structure. Quelle est la composition de cet alliage ? Exprimer sa compacité en fonction des rayons r_{Cu} et r_{Au} des atomes de cuivre et d'or respectivement sachant que les atomes sont tangents selon les diagonales des faces du cube.

Afin d'étudier le mélange or-cuivre à l'état solide, on s'intéresse à l'équilibre suivant :

$$2Cu_{(s)} + H_2S_{(g)} = Cu_2S_{(s)} + H_{2\,(g)} \quad (1)$$

On n'observe aucun changement d'état dans le domaine de températures considéré, c'est-à-dire entre 300 K et 750 K. Quelles que soient les conditions, Cu_2S est un solide pur. Les gaz sont supposés parfaits. On considère en outre que les capacités calorifiques molaires à pression constante ne dépendent pas de la température dans le domaine considéré.

On notera K(T) la constante thermodynamique de cet équilibre à la température T.
On utilisera pour les applications numériques la relation approximative : $R.\ln(y) \approx 20 \log(y)$, dans laquelle R est la constante des gaz parfaits.

Données :

Température : 300 K	$Cu_{(s)}$	$H_2S_{(g)}$	$Cu_2S_{(s)}$	$H_{2\,(g)}$
Enthalpie libre standard de formation $\Delta_fG°$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	–30	–90	0
Enthalpie standard de formation $\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	–20	–80	0
Capacité calorifique molaire à pression constante Cp° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	26	36	60	28

9- Montrer que le rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$ est constant à température fixée lorsque les gaz sont à l'équilibre avec les deux solides purs $Cu_{(s)}$ et $Cu_2S_{(s)}$.

10- Prévoir l'effet sur l'équilibre (1) de l'ajout, à température et volume total constants :
- d'un solide inerte,
- d'un gaz inerte.

11- Calculer l'enthalpie libre standard de réaction de l'équilibre (1) à la température de 300 K. En déduire la valeur de K(300), constante thermodynamique de l'équilibre (1) à 300 K, puis celle du rapport des pressions $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$ à l'équilibre en présence des deux solides purs, à 300 K.

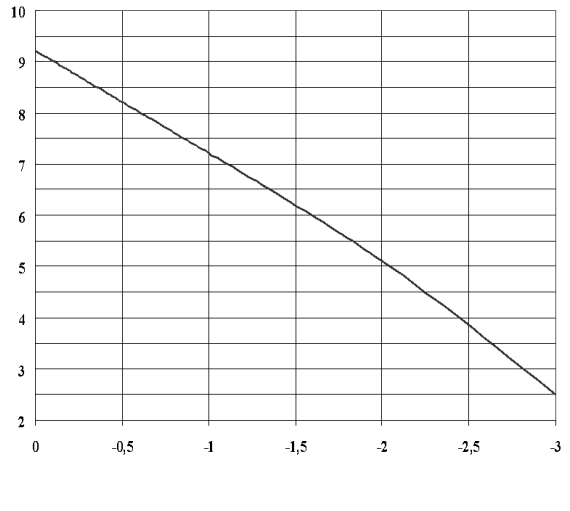
12- Calculer la valeur de K(750) à 750 K : justifier la méthode de calcul utilisée. Calculer la valeur du rapport des pressions $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$ à l'équilibre en présence des deux solides purs, à 750 K. Que peut-on conclure quant à l'effet de la température sur l'équilibre (1) ? Pouvait-on prévoir ce résultat ?

On ajoute au mélange de cuivre et de sulfure de cuivre de l'or en poudre fine afin de former un alliage entre le cuivre et l'or et on se replace à température et pression constantes (T = 750 K). On décrit la composition de l'alliage à l'équilibre par la fraction molaire du cuivre par rapport aux composés métalliques $x = \frac{n_{Cu}}{n_{Cu}+n_{Au}}$, n_{Cu} et n_{Au} représentant les quantités de matière exprimées en moles du cuivre et de l'or respectivement dans l'alliage. L'or ne réagit pas avec les gaz présents, dans ces conditions.

On détermine, par des mesures de chromatographie en phase gazeuse, le rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$ à l'équilibre :

Fraction molaire de cuivre (x)	1,0	0,99	0,98	0,97	0,96	0,80	0,50
$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} . 10^{-3}$	10,0	9,80	9,60	9,41	9,22	6,40	2,50

On a tracé sur le graphe ci-dessous la valeur de $\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}\right)$ en fonction de $\ln(x)$:



13- Déduire de ce graphe, moyennant des calculs élémentaires, la relation entre $\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}\right)$ et $\ln(x)$ dans la plage de teneur en cuivre élevée ($\ln(x) > -1$) .

14- Quelle serait l'activité du cuivre si la solution solide Au – Cu était idéale ?

15- Montrer alors que le résultat de la question **13** est compatible avec cette hypothèse. On rappelle la relation approximative : $\ln(y) \approx 2{,}3 \log(y)$.

16- On s'intéresse maintenant à la plage de teneur en cuivre pour laquelle la courbe décrivant l'évolution de $\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}\right)$ en fonction de ln(x) n'est pas une droite. Quelle grandeur permet de mesurer l'écart à l'idéalité ? Calculer la valeur du logarithme de cette grandeur au point de coordonnées : $\ln(x) = -2{,}0$; $\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}\right) \approx 5{,}1$.

IV Etude de piles

Données :

Potentiels standard (à pH = 0 et 25 °C) : couple Ag^+/Ag, $E_1° = 0{,}80$ V ;
couple O_2/H_2O, $E_2° = 1{,}23$ V.

Produit de solubilité : $Ag_2SO_{3\,(s)} = 2Ag^+ + SO_3^{2-}$ $pK_s = 13{,}5$ $K_s = 3{,}2.10^{-14}$.

Constantes d'acidité : H_2SO_3/HSO_3^- $pK_{a1} = 2{,}0$;
HSO_3^-/SO_3^{2-} $pK_{a2} = 7{,}0$.

Equilibre de dissolution : $SO_{2\,(g)} + H_2O = H_2SO_{3\,(aq)}$ $pK = -0{,}20$.

A l'échelle du laboratoire, il existe des cellules potentiométriques permettant l'analyse de compositions gazeuses.
La mesure de la teneur en dioxyde de soufre et trioxyde de soufre dans les gaz est intéressante puisqu'elle peut permettre l'étude des phénomènes de pollution.
Les piles permettant ces mesures font intervenir des métaux de transition et sont, en général, à électrolyte solide (domaine étendu des températures expérimentales).

L'étude se fera d'abord, afin de simplifier, par une analogie avec une pile classique (les solides sont purs et pour les solutés, on confondra activité et rapport $\frac{c_i}{c^\circ}$, c_i étant la concentration de l'espèce i et c° la concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1}) fonctionnant à température ambiante et permettant la mesure de la teneur en dioxyde de soufre :

$$Ag_{(s)} \mid Ag_2SO_{3\,(s)} \mid Ag^+_{(aq)}, SO_3^{2-}{}_{(aq)} \mid SO_{2\,(g)}, O_{2\,(g)} \mid Pt_{(s)}$$

A gauche : couple Ag^+/Ag, potentiel standard $E_1°$.
A droite : couple O_2/H_2O, potentiel standard $E_2°$.

17- Déterminer la solubilité de Ag_2SO_3 en négligeant les propriétés basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-}.

18- Déterminer la solubilité du solide Ag_2SO_3 dans un milieu tamponné à pH = 4,0 en prenant en compte les propriétés basiques de l'ion sulfite. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

19- Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation-bilan de la réaction globale de fonctionnement de la pile en considérant la polarité selon les conventions habituelles et en justifiant le choix des espèces majoritaires (on pourra considérer que l'on a $P_{SO2} = 1$ bar).

20- Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de $E_1°$, $E_2°$, P_{O2}, P_{SO2}, P° (pression standard égale à 1 bar), pK, pK_s, pK_{a1} et pK_{a2}.
On utilisera la donnée suivante : $\frac{RT}{F} \ln(y) \approx 0{,}060 \log(y)$.

21- Calculer la force électromotrice en considérant $P_{O2} = P_{SO2} = 1{,}0$ bar.

En réalité, la cellule galvanique utilisée comprend un électrolyte solide et fonctionne entre 700 et 800 K afin de permettre l'analyse d'un mélange gazeux des composés O_2, SO_2 et SO_3 :

$$Ag_{(s)} \mid Ag_2SO_{4\,(s)}, Na_2SO_{4\,(s)} \mid SO_{3\,(g)}, SO_{2\,(g)}, O_{2\,(g)} \mid Pt_{(s)}$$

On considère les demi-équations d'oxydoréduction de chaque demi-pile sans tenir compte de la polarité :
A gauche : $Ag^+ + e^- = Ag$ potentiel standard $E_1°$.
A droite : $SO_3 + ½\, O_2 + 2\, e^- = SO_4^{2-}$ potentiel standard $E_3°$.

22- Quel est le couple rédox de la demi-pile de droite ?

On considère également l'équilibre (2) suivant, de constante thermodynamique K_2, en phase gazeuse :

$$SO_3 = SO_2 + ½\, O_2 \qquad (2)$$

23- Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de $E_1°$, $E_3°$, P_{SO2}, P_{O2}, P°, a_{Ag+}, a_{SO42^-} et K_2 (la variable a_X représente l'activité de l'espèce X).

Déplacement de l'équilibre entre gaz :

24- A température et pression constantes, on ajoute une petite quantité dn de dioxyde de soufre : exprimer, en fonction de dn, la variation d'affinité chimique de l'équilibre (2). En déduire le sens de déplacement de cet équilibre.

25- On note $d\xi$ la variation d'avancement entre l'état d'équilibre du système avant introduction du dioxyde de soufre et l'état d'équilibre atteint par le système après cette introduction. Afin de déterminer comment évoluent les pressions partielles entre les deux positions d'équilibre, exprimer les différentielles logarithmiques de P_{SO2} et P_{O2} en fonction de n_T (quantité de matière totale exprimée en mole), dn, $d\xi$ et de n_{SO2} ou n_{O2} (quantités respectives de dioxyde de soufre et de dioxygène exprimées en mole). Pour cela, on pourra au préalable exprimer P_{SO2} et P_{O2} en fonction de la pression totale et écrire la différentielle logarithmique de ces expressions en faisant intervenir $d\xi$ et dn.
Comment évolue la force électromotrice entre les deux équilibres ? Justifier. On considérera pour cela que dn est toujours supérieure à $d\xi$ en valeur absolue et que n_{SO2} est très petite devant n_{O2} et n_T.

PARTIE B- SYNTHESE DE L'ASPARTAME

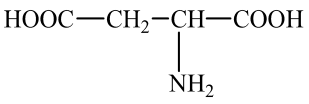
L'aspartame est un ester dipeptidique de synthèse qui présente de remarquables propriétés édulcorantes. Ce composé possède en effet un pouvoir sucrant environ deux cents fois plus élevé que le saccharose (sucre ordinaire). En 1981, l'aspartame fut le premier édulcorant nouveau toléré aux Etats-Unis depuis 25 ans.
C'est l'ester méthylique d'un dipeptide constitué de deux amino-acides présents dans les protéines, l'acide aspartique et la phénylalanine, d'où son innocuité à dose raisonnable.

On se propose d'étudier la synthèse des deux amino-acides qui constituent l'aspartame dans une première partie, et d'aborder dans une seconde partie la synthèse peptidique sur l'exemple de l'aspartame.

A Synthèse des amino-acides

I L'acide aspartique.

L'acide aspartique est un α-aminoacide de formule semi-développée :



<u>Propriétés acido-basiques et structure</u> :

L'acide aspartique est un triacide dont les pKa sont : $pKa_1 = 1,9$; $pKa_2 = 3,7$; $pKa_3 = 9,6$.

26- Attribuer une valeur de pKa à chaque couple acide-base de l'acide aspartique.

27- Quelle est la forme prédominante de l'acide aspartique à pH = 7.

28- Le spectre RMN de l'acide aspartique présente les signaux suivants :
a. singulet large à 11 ppm, intégation 2 ;
b. triplet à 3,8 ppm, intégation 1 ;

c. doublet à 2,7 ppm, intégation 2 ;
d. singulet très large à environ 2 ppm, intégation 2.

Attribuer les signaux observés et interpréter les déplacements chimiques ainsi que la multiplicité des pics.

Données de R.M.N. :

Type de proton		δ (ppm)
Carbonyle	RC**H**2CR=O	2,0 - 3,0
Acide	RCO2**H**	9,5 - 13
Amine	RN**H**2	1,0 – 5,0

Déplacements chimiques des protons.
L'atome d'hydrogène concerné est indiqué en caractère gras.

Synthèse de l'acide aspartique :

Dans un premier temps on forme l'acide malonique à partir de l'acide chloroéthanoïque (A) : $ClH_2C{-}COOH$

$$(A) \xrightarrow[KCN]{NaHCO_3} (B) \xrightarrow[\text{excès } H_2O]{H_3O^+} (C)$$

(C) est l'acide malonique.

29- Ecrire les formules semi-développées de (B) et (C).

30- Pourquoi la réaction $(A) \longrightarrow (B)$ est-elle réalisée dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ?

31- Donner le mécanisme de $(B) \longrightarrow (C)$ en milieu acide.

On réalise ensuite la séquence de réactions suivantes :

$(C) \xrightarrow{Br_2} (D)$ le dibrome permet de réaliser une monohalogénation de l'acide malonique en α des fonctions acides.

$$(D) \xrightarrow[\text{à froid}]{NH_3} (E) \qquad (E) \xrightarrow[2)\ C_2H_5OH \text{ en excès, } H^+]{1)\ H_3O^+} (F) \qquad (F) \xrightarrow[CH_3COCl]{NaHCO_3} (G) \qquad (G) \xrightarrow[CH_2=CH-CH_2Br]{C_2H_5ONa/C_2H_5OH} (H)$$

$$(H) \xrightarrow[2)\ H_2O_2,\ H^+]{1)\ O_3} (I) \qquad (I) \xrightarrow[\text{à chaud}]{\text{soude en excès}} (J) \qquad (J) \xrightarrow[\text{chauffage}]{H_3O^+} C_4H_7O_4N$$

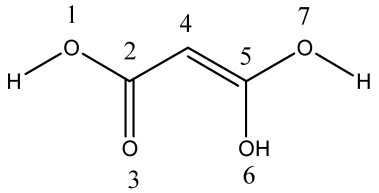
(acide aspartique).

32- Ecrire les formules semi-développées des composés (D) à (J).

33- On se propose dans cette question d'aborder d'une manière simplifiée le mécanisme de la réaction

$(C) \longrightarrow (D)$

A quel type de réactif correspond le dibrome dans la bromation des alcènes ? Le dibrome joue un rôle similaire dans la réaction de formation de (D).
Comparer la stabilité de la forme énolique de l'acide malonique représentée ci-dessous et de la forme énolique de l'acide éthanoïque.



Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales frontières de la forme énolique de l'acide malonique avec la numérotation précédente pour les atomes.

	Energie	**atome 1**	**atome 2**	**atome 3**	**atome 4**	**atome 5**	**atome 6**	**atome 7**
BV	$\alpha - 0{,}65\ \beta$	0,17	–0,58	0,35	–0,11	0,65	–0,20	–0,20
HO	$\alpha + 0{,}75\ \beta$	–0,08	0,13	–0,51	0,67	0,38	–0,24	–0,24

Quel est le site de fixation du brome sur l'acide malonique énolisé ?
On obtient un carbocation de formule **C3H4O4Br+**, qui se déprotone en (D). A l'aide de ces renseignements, proposer un mécanisme pour la formation de (D).

34- Donner le mécanisme de la réaction (G → H).

35- Quel est l'intérêt de l'étape (F → G) ?

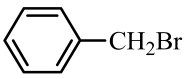
<u>Stéréochimie</u> :

La molécule d'acide aspartique est une molécule chirale.

36- Représenter en perspective de Cram le stéréoisomère de configuration S.

II Synthèse de la phénylalanine ou acide 2-amino-3-phénylpropanoïque.

La phénylalanine est l'autre acide aminé présent dans l'aspartame.

La synthèse de la phénylalanine est réalisée à partir du 1-bromo-1-phénylméthane 

(K).

37- On désire préparer un organomagnésien mixte (L) à partir de (K).
Préciser les réactifs utilisés. Faire un schéma du dispositif expérimental utilisé. Préciser les conditions opératoires et les précautions à prendre.

38- On fait réagir (L) sur du méthanal. On obtient le produit (M) après hydrolyse acide.
Donner la formule de (M) et le mécanisme simplifié de la réaction.

39- (M) est ensuite oxydé par le complexe CrO_3-(pyridine)$_2$ dans le dichlorométhane de façon à obtenir (N).
Donner la formule de (N).

40- Le composé (N), traité par le cyanure de potassium en acidifiant légèrement le mélange réactionnel, subit ainsi une attaque nucléophile et conduit à (O). Proposer un mécanisme pour cette réaction. Quel est l'intérêt de réaliser cette réaction en milieu légèrement acide ? Quelle sera la stéréochimie du (des) composé(s) obtenu(s) ?

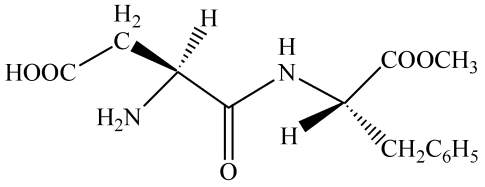
41- La fin de la synthèse est réalisée de la manière suivante :

$$(O) \xrightarrow{H_2O,H^+} (P) \xrightarrow{HBr} (Q) \xrightarrow[\text{à froid}]{NH_3} (R)\ C_9H_{14}O_2N_2 \xrightarrow{pH=7} \text{phénylalanine}\ C_9H_{11}O_2N$$

Ecrire les formules semi-développées des composés (P), (Q), (R), et de la phénylalanine.

B Synthèse de l'aspartame

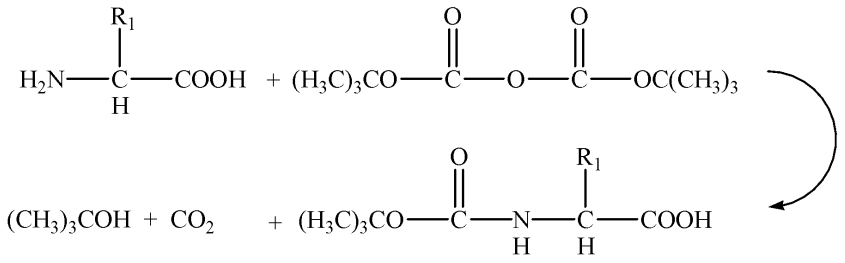
L'aspartame, formé à partir des deux acides aminés précédents a pour formule :



La liaison formée est une liaison peptidique ou liaison amide entre la fonction amine d'un des acides aminés (ici, la phénylalanine) et la fonction acide carboxylique de l'autre acide aminé (ici, l'acide aspartique).

Le plus souvent, en synthèse peptidique, la fonction amine d'un des acides (ici, l'acide aspartique) est bloquée par un groupement t-butoxycarbonyle (appelé Boc), tandis que la fonction acide carboxylique de l'autre acide aminé (ici, la phénylalanine) est estérifiée. Puis, la liaison peptidique est réalisée par couplage des fonctions restées libres.

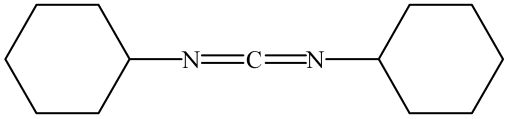
<u>Blocage de la fonction amine de l'acide aspartique :</u>



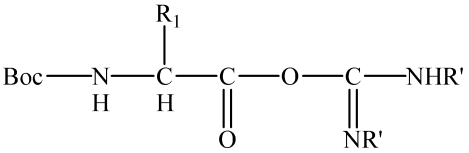
42- Préciser le comportement électrophile ou nucléophile de chacun des réactifs.

43- Proposer un mécanisme pour cette réaction en milieu basique.
Le composé ainsi formé sera noté : Boc-NH-CH(R_1)-COOH.

Activation de la fonction acide carboxylique de l'acide aspartique par le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et couplage :

Le DCC est un composé de formule  noté R'N=C=NR'

Activation de la fonction acide carboxylique :



Boc-NH-CH(R_1)-COOH + R'N=C=NR' →
Le composé formé est une O-acyl urée.

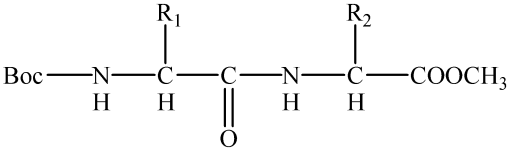
44- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

45- Pourquoi le carbonyle de l'O-acyl urée formé est-il plus réactif vis-à-vis d'une substitution nucléophile que le carbonyle d'une fonction acide carboxylique ?

46- Citer deux autres fonctions dérivées d'acide carboxylique, plus réactives qu'un acide carboxylique dans une réaction d'acylation.

Couplage avec la phénylalanine estérifiée :

Le composé précédent réagit ensuite avec la phénylalanine estérifiée H_2N-CH(R_2)-$COOCH_3$



On obtient le composé suivant :

47- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Déprotection des fonctions bloquées :

La libération de la fonction amine pour restituer le peptide (aspartame) s'effectue par hydrolyse acide dans des conditions douces. Dans ces conditions, il a été montré que le retour à la fonction amine passe par un carbocation, le 1,1-diméthyléthyle, et que l'on observe la formation de 2-méthylpropène et de dioxyde de carbone.

48- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

FIN DE L'ENONCÉ.