

A 2000 Chimie PC

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2000

CHIMIE

Filière : PC
(Durée de l'épreuve : 4 heures)

Sujet mis à disposition des concours :
ENSTIM, INT, TPE-EIVP

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

CHIMIE 2000 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 10 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le 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 : CHIMIE PHYSIQUE

Les questions I et II prennent leurs exemples dans les propriétés du potassium, la question III traite des équilibres de complexation avec un exemple emprunté à la chimie du mercure. Les trois questions sont indépendantes.

I Atomistique :

1. Quelle est la configuration électronique du potassium dans l'état fondamental ? Indiquer la place du potassium (K, Z=19) dans la classification périodique. Donner le nom d'un autre élément de la même colonne.

2. On rappelle les règles de Slater, permettant d'estimer l'énergie orbitale associée aux nombres quantiques n et l par : $e(n,l) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z^*(n,l)}{n^*} \right)^2$, en eV (1 eV = 1.6 10⁻¹⁹ J).

La charge effective Z* est obtenue par la formule : Z* = Z - σ où Z est le nombre réel de protons et σ est la constante d'écran obtenue grâce au tableau 1 ci-dessous.

Le nombre quantique apparent n* est obtenu à partir du nombre quantique principal n grâce au tableau 2.

Tournez la page S.V.P.

Tableau 1 : effet d'écran exercé sur l'électron i de la couche α par l'électron j de la couche β , selon les sous-couches respectives où se situent ces deux électrons

écran de j sur i	j : couche $\beta=\alpha-2$	j : couche $\beta=\alpha-1$	j : couche $\beta=\alpha$ s et p	j : couche $\beta=\alpha$ d	j : couche $\beta>\alpha$
i : s et p	1,00	0,85	0,35	0	0
i : d	1,00	1,00	1,00	0,35	0

Tableau 2 : nombre quantique apparent en fonction du nombre quantique principal

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Montrer que, dans le cas particulier du potassium, l'énergie d'ionisation est égale à $-e(4,0)$

Evaluer l'énergie d'ionisation pour le potassium. La valeur expérimentale est 4,34 eV. Commenter.

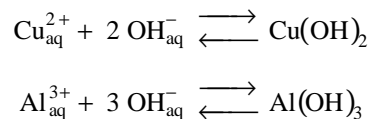
3. Le potassium cristallise dans le réseau cubique centré : décrire ce système.

Calculer la masse volumique et la compacité du potassium solide.

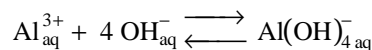
Données : $\sqrt{3} \approx 1,7$; masse atomique du potassium : 39 g.mol⁻¹ ; paramètre de maille du potassium : a=532 pm ; Constante d'Avogadro : $N \sim 6.0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

II Neutralisation d'effluents par une solution d'hydroxyde de potassium :

Certaines industries, notamment celle du traitement des métaux, mais aussi les tanneries, produisent comme effluents des solutions aqueuses chargées de sels de métaux lourds. Le premier traitement d'épuration consiste à effectuer la précipitation de ces métaux sous forme d'hydroxydes. Nous allons nous intéresser à la neutralisation d'un effluent contenant du cuivre (chlorure de cuivre^{II}) et de l'aluminium (chlorure d'aluminium), dont les réactions de précipitation sont :



On supposera que les seules espèces aluminiques présentes en solution sont : $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ que l'on notera $\text{Al}_{\text{aq}}^{3+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$, qui sont reliées par un équilibre dépendant du pH :



Les constantes K_s^c , K_s^a , b_4 de ces équilibres sont données par :

$$pK_s^c = pK_s^c(\text{Cu}(\text{OH})_2) = -\log\left([\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}][\text{OH}_{\text{aq}}^{-}]^2\right) \approx 19$$

$$pK_s^a = pK_s^a(\text{Al}(\text{OH})_3) = -\log\left([\text{Al}_{\text{aq}}^{3+}][\text{OH}_{\text{aq}}^{-}]^3\right) \approx 33$$

$$\log(b_4) = \log\left(\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^{-}]}{[\text{Al}_{\text{aq}}^{3+}][\text{OH}_{\text{aq}}^{-}]^4}\right) \approx 34$$

On simule ce processus au laboratoire de la façon suivante :

- dans un bécher, on verse 100 mL d'une solution A de potasse de concentration 0.01 mol.L^{-1}
- à l'aide d'une burette, on ajoute progressivement une solution B contenant des ions Cu^{2+} , Al^{3+} et NO_3^- dont la concentration est 0.1 mol.L^{-1} pour chacun des 2 cations. Le pH de cette solution B est de 3.

On relève en continu le pH et on dose les espèces en solution sur des prélèvements de volume négligeable.

Le graphe du pH en fonction du volume de solution B ajouté est donné sur la figure 1 ci dessous.

La concentration totale en aluminium dissout est tracée, en fonction du volume de solution B ajouté, sur la figure 2.

La concentration totale en cuivre dissout est tracée, en fonction du volume de solution B ajouté, sur la figure 3.

Figure 1 : Relevé du pH en fonction du volume de solution B ajouté

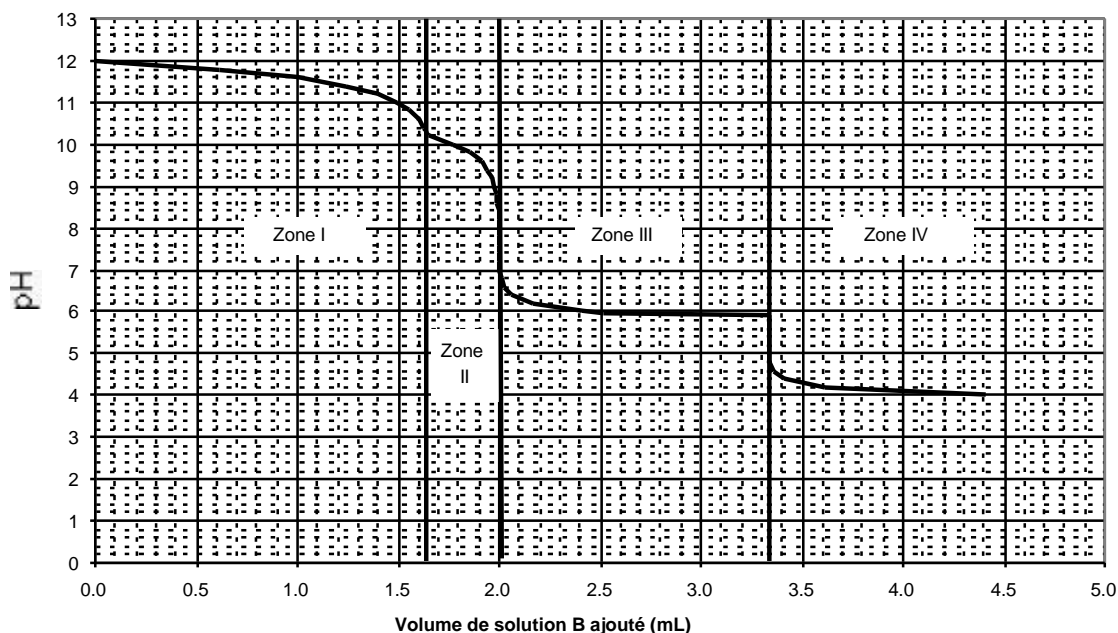


Figure 2 : Concentration totale en aluminium dissout en fonction du volume de solution B ajouté :

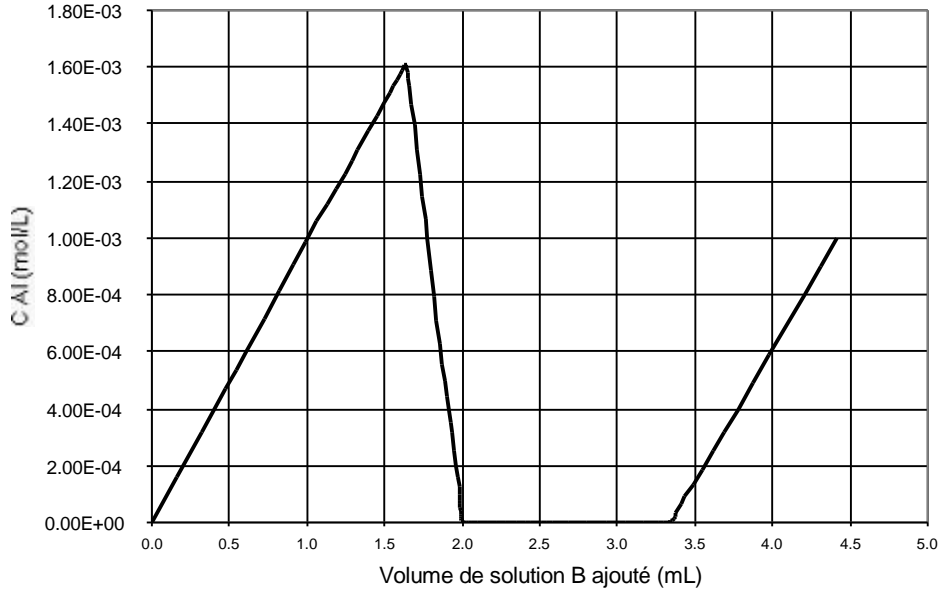
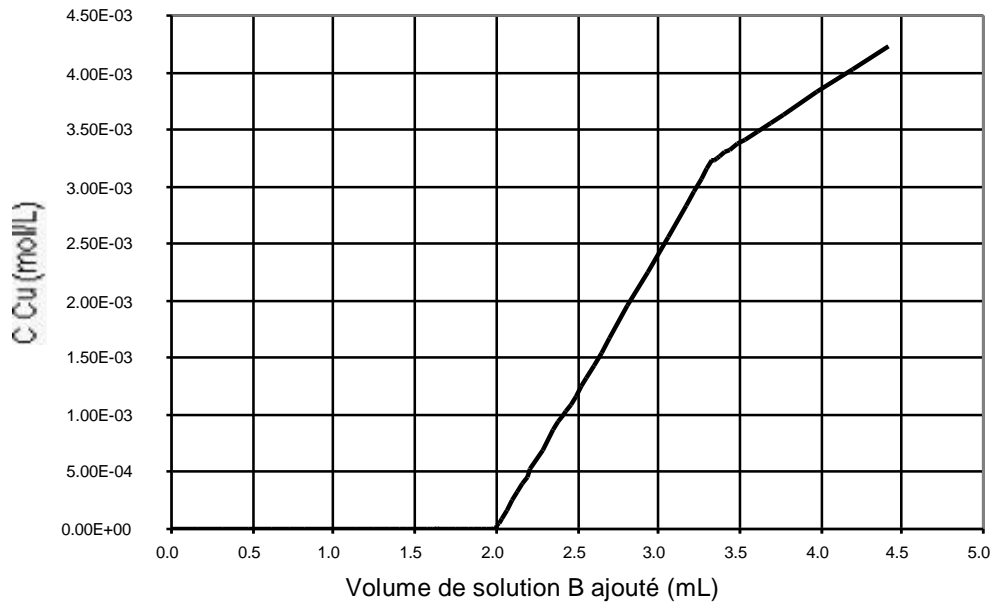


Figure 3 : Concentration totale en cuivre dissout en fonction du volume de solution B ajouté :



4. On s'intéresse tout d'abord à la solution initiale simulant l'effluent à traiter :

Montrer qu'elle est stable, c'est-à-dire que la précipitation des hydroxydes ne s'y produit pas spontanément.

Montrer que la concentration en ions hydronium (H^+) est négligeable devant la concentration en cations métalliques. On négligera l'effet des ions hydronium de l'effluent dans toute la suite du problème.

On distingue sur la courbe de variation du pH en fonction du volume d'effluent ajouté (figure 1) plusieurs zones, numérotées de I à IV, qui correspondent à des systèmes réactionnels différents que nous allons chercher à comprendre.

5. Zone I

Donner la forme majoritaire sous laquelle se trouve l'aluminium dissout dans la zone I

Décrire l'équilibre, impliquant des ions OH^- , de solubilisation de $Al(OH)_3$ en cette espèce majoritaire. En calculer la constante K_S^b . On donnera l'expression littérale en fonction des concentrations, puis en fonction des grandeurs définies dans l'énoncé et enfin le logarithme de la valeur numérique.

Montrer qu'il ne se forme qu'un seul précipité dans la zone I et l'identifier.

Montrer que ce précipité se forme dès que la première goutte d'effluent, d'un volume égal à 0,05mL, est ajoutée.

6. Zone II

Montrer, en prenant l'exemple du point de coordonnées (Volume ajouté : 2 mL, pH : 8), que la zone II correspond à deux précipités.

Connaissant le volume ajouté (1,6 mL), justifier la valeur du pH du point séparant la zone I de la zone II. On donne : $\log_{10}(1,6) \approx 0,2$.

Montrer que, dans cette zone II, les deux réactions prépondérantes font uniquement intervenir des espèces contenant un élément métallique.

Identifier l'espèce aluminique soluble prépondérante dans la zone II : en déduire la composition qualitative de la solution obtenue si on interrompt l'ajout d'effluent dans la zone II. Expliquer la forme de la courbe de concentration totale d'élément aluminium en solution en fonction du volume ajouté (courbe 2) dans les zones I et II.

7. Zone III

Sans effectuer de calcul d'équilibre, justifier que le volume de 2,0 mL marque la transition de la zone II à la zone III.

Dans la zone III, la concentration en cuivre soluble, présentée sur la courbe 3, augmente fortement avec le volume d'effluent versé : expliquer ce phénomène en écrivant les réactions prépondérantes dans cette zone. Expliquer aussi pourquoi le pH varie peu dans cette zone.

8. Zone IV

Décrire les phénomènes intervenant dans la zone IV.

9. Proposer une méthode de séparation des hydroxydes d'une part et de la solution aqueuse d'autre part.

10. L'aluminium n'est pas toxique (c'est même un produit de traitement des eaux très utilisé), alors que les sels de cuivre sont fortement nuisibles pour l'environnement : à quel rapport (volume ajouté)/(volume initial de solution d'hydroxyde de potassium) faut-il arrêter le processus ?

III Complexes en solution aqueuse

On considère une solution aqueuse contenant :

- du phénol que l'on notera ROH
- un sel mercurique (nitrate de mercure^{II})

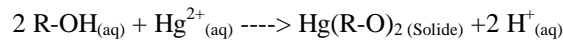
On donne les constantes d'équilibre suivantes :

$$pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) = 9,9$$

$$pK_s(\text{Hg}(\text{RO})_2) = 20,1$$

La solution (C) considérée est obtenue comme suit : un volume de 100 mL d'une solution de phénol (noté R-OH) de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ est additionné à un volume de 100 mL d'une solution de nitrate de mercure II de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ à $T=298 \text{ K}$.

11. La réaction ayant lieu en solution est la suivante :



Calculer sa constante d'équilibre et son enthalpie libre standard de réaction.

En considérant la réaction ci-dessus comme prépondérante, établir l'équation donnant de façon implicite la composition à l'équilibre et la résoudre dans le cas particulier des valeurs numériques de l'énoncé.

On utilisera les indications suivantes :

$$\text{Log}_{10}(2) = 0,3 ; \ln 2 = 0,69 ; RT = 2500 \text{ J.mol}^{-1} \text{ à } T = 298 \text{ K}.$$

$$(a-x)^3 - 2x^2 = 0 \text{ a pour racine positive : } x = 0,233 \cdot 10^{-3} \text{ pour } a = 5 \cdot 10^{-3}.$$

12. Lors de la réaction, on observe une augmentation de la température du mélange de $0,047^\circ\text{C}$. La capacité calorifique massique de la solution est : $C_p = 4,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et sa masse volumique : $\rho = 1000 \text{ kgm}^{-3}$.

a-Evaluer l'enthalpie de la réaction considérée

b-A partir de l'état d'équilibre précédent, on augmente la température, dans quel sens se déplacera-t-il ?

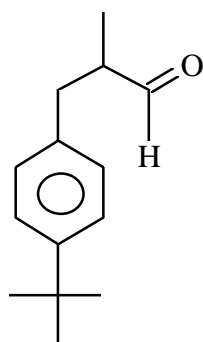
PARTIE B : SYNTHÈSE D'UN PARFUM : LE LILIAL

L'industrie de la parfumerie utilise de plus en plus des produits de synthèse. Le lilial, noté **A**, dont la production dépasse les 1000 tonnes/ an fait partie de ces produits.

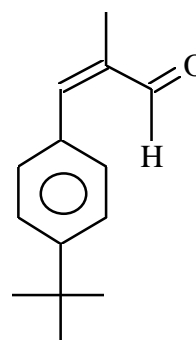
La synthèse du lilial racémique a fait l'objet de nombreux brevets. Un travail assez récent (D. Enders - 1990) décrit l'obtention d'énantiomères pratiquement purs.

Nous allons examiner ci-dessous deux grandes voies de synthèse I et II de ce composé **A**.

Ces deux parties sont indépendantes.



A



B

B - I SYNTHÈSE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDEHYDE B.

L'aldéhyde **B** est une des matières premières possibles pour préparer le lilial. Cette synthèse sera examinée après l'étude et la caractérisation de **B**.

I - 1 ETUDE DES COMPOSES A ET B

1. Indiquer le nombre de carbones asymétriques, notés*, que comporte le lilial **A** ? En déduire le nombre de stéréo-isomères et préciser leur relation de stéréo-isomérisation.
2. Représenter ces stéréo-isomères en perspective de Cram et donner leur configuration selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP).
3. Quelle est la configuration de l'aldéhyde **B** ?
4. Quelles liaisons fonctionnelles les plus caractéristiques du composé **B** pourrait-t-on visualiser en spectroscopie infra-rouge (IR) ?

Le spectre de RMN de **B** ($C_{14}H_{18}O$) ci-dessous est représenté en deux parties pour une meilleure lisibilité : de 1 à 2,3 ppm et de 7 à 10 ppm (les valeurs de δ figurant en abscisse). La courbe d'intégration figure sur ce spectre qui a été obtenu par simulation à partir d'un logiciel.

5. Sachant que le proton aldéhydique est le plus déblindé, attribuer les différents signaux.
6. Les signaux observés à 2,05 - 7,15 et 7,45 ppm se présentent sous forme de doublets. Expliquer ce résultat.
7. En s'appuyant sur l'observation des multiplicités des autres signaux, prévoir la multiplicité du signal à 7,6 ppm.

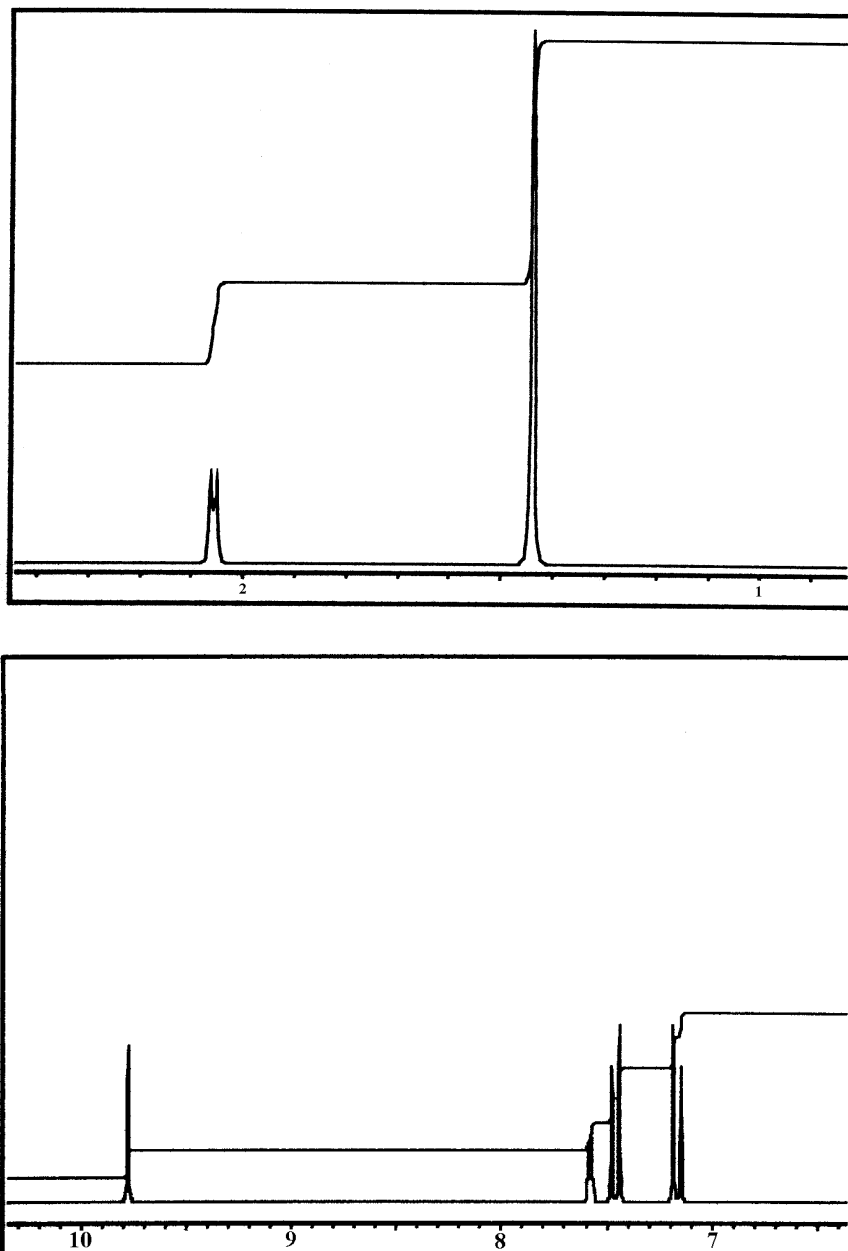


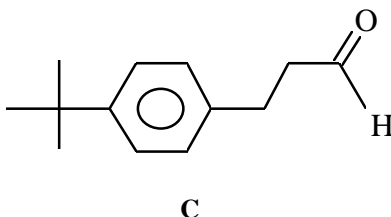
Figure 1 : signaux RMN du composé **B** ; en abscisse, le déplacement chimique (en ppm), en ordonnée, la courbe d'absorption (pics) et la courbe intégrale transformant les surfaces en hauteur (unités arbitraires).

I - 2. SYNTHÈSE DU LILIAL A PARTIR DE B

8. Le lilial peut être obtenu à partir de l'aldéhyde **B** à partir d'une réaction classique. Laquelle ?
9. La précédente réaction peut-elle avoir lieu sur d'autres sites de **B** ? dans quelles conditions ? Comment peut-on contrôler la régiosélectivité ?
10. **B** peut être obtenu par réaction de crotonisation en milieu eau-méthanol et en présence de soude. Quels seront les composés carbonylés nécessaires pour réaliser cette crotonisation ?
11. Donner le mécanisme détaillé de la précédente réaction.

B - II SYNTHÈSE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDÉHYDE C

Le lilial a également été préparé à partir du composé **C** suivant :



Cet aldéhyde **C** peut être obtenu à partir de propéanal et de tert-butylbenzène

Nota Bene : le tert - butyl est le groupement $-C(CH_3)_3$.

II - 1 SYNTHÈSE DU TERT-BUTYLBENZÈNE

12. Décrire la préparation du tert-butylbenzène à partir du benzène : indiquer les produits de départ, le catalyseur éventuel, le mécanisme.
13. Cette synthèse du tert-butylbenzène (liquide, température d'ébullition $E = 169^\circ C$) peut être effectuée dans le benzène ($E = 80^\circ C$). Quel peut être l'intérêt d'utiliser un excès de benzène ? Comment peut-on isoler le produit final ? Décrire l'ensemble des opérations nécessaires dès la fin de la réaction.

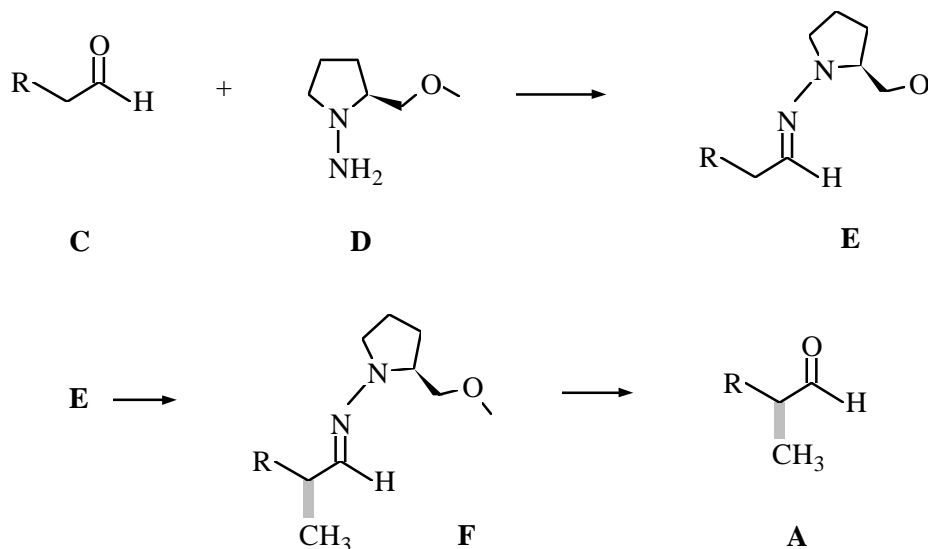
II - 2 FORMATION DU COMPOSÉ C

14. La condensation du propéanal sur le tert-butylbenzène est effectuée en présence d'acides de Lewis. Il s'agit d'une substitution électrophile. Pourquoi observe-t-on une substitution préférentielle en para ?
15. Ecrire la réaction d'un proton avec le propéanal.
On s'intéresse maintenant au propéanal protoné :
Détailler la structure du propéanal protoné en écrivant les formules mésomères associées.
Le propéanal protoné réagit avec le tert-butylbenzène pour donner **C** et on suppose qu'on peut appliquer l'approximation des orbitales frontières.
Nommer l'orbitale moléculaire du propéanal protoné à considérer pour déterminer la régiosélectivité de la réaction.
En considérant la structure de **C** décrite ci-dessous, indiquer quel est l'atome sur lequel l'orbitale mentionnée ci-dessus est la plus développée.

Parmi ces deux réactifs : organocuprate(lithié), organolithien, lequel donnerait la même régiosélectivité lors d'une attaque sur le propéanal ?

II - 3 SYNTHÈSE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDÉHYDE C

Un lilial optiquement actif peut être préparé selon la méthodologie suivante (l'écriture de l'aldéhyde C et du lilial ayant été simplifiée) :



16. A quel type de réaction classique vous fait penser la réaction de formation de **E** ? Connaissez-vous l'usage en analyse qualitative organique de ce type de réaction ?

17. Proposer un mécanisme de formation de ce composé **E** en symbolisant l'hétérocycle **D** par A-NH₂.

Montrer qu'un pH trop élevé ou trop bas défavorise la réaction, et qu'il existe des conditions optimales de pH pour effectuer cette réaction.

18. Indiquer pourquoi la réactivité d'une double liaison carbone - azote est proche de celle d'un carbonyle. Proposer une méthode d'obtention du composé **F** à partir de **E**. On explicitera les raisons de la réactivité observée, sans tenir compte de la stéréochimie, et on précisera les réactifs nécessaires.

19. Un composé de type **A** placé en milieu alcalin tend à se racémiser. Indiquer le mécanisme de cette réaction et expliquer ce phénomène.

FIN DE L'ENONCE.
FIN DE L'ÉPREUVE.