

Concours Centrale - Supélec 2002

Épreuve : CHIMIE

Filière PC

Le sujet comprend, en plus de cet énoncé sur 5 pages, une copie avec deux pages millimétrées sur lesquelles le candidat portera ses réponses aux questions II.C.2 et II.C.5, après avoir rempli l'en-tête habituel.

## Partie I - Cristallographie

### Données

Rayons ioniques en picomètre pm ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ )

En site octaédrique  $Fe^{2+}$ : 78 ;  $Fe^{3+}$ : 65 ;  $Cr^{3+}$ : 61

En site tétraédrique  $Fe^{2+}$ : 63  $Fe^{3+}$ : 49  $Cr^{3+}$ : 47

$O^{2-}$  : 140 pm

Arête  $a$  du cube de la maille conventionnelle de la magnétite  $Fe_3O_4$  : 420 pm ;

Masse molaire atomique en  $g \cdot mol^{-1}$   $Fe$  : 55,85 ;  $O$  : 16

Constante d'Avogadro  $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Numéro atomique  $Z$  :  $Fe$  : 26

Axes principaux des orbitales atomiques  $d$  (notées  $OA d$ ) :

$OA dz^2$  : axe  $z$  ;

$OA dx^2 - y^2$  : axes  $x$  et  $y$  ;

$OA dxy$  : bissectrices des axes  $x$  et  $y$  ;

$OA dyz$  : bissectrices des axes  $y$  et  $z$  ;

$OA dzx$  : bissectrices des axes  $z$  et  $x$ .

On s'intéresse à un complexe constitué d'un ion métallique central entouré de ligands.

### I.A - Étude du champ de ligands octaédrique.

On considère un cube d'arête  $a$  (schéma ci-après) au centre duquel se situe l'ion métallique. Les axes  $x$ ,  $y$ , et  $z$  passent par le centre de chaque face. On consi-

dère que les six ligands supposés ponctuels sont aux centres des six faces du cube.

I.A.1) Calculer en fonction de  $a$  la distance minimale entre les axes principaux des différentes  $OA d$  et les ligands.

I.A.2) Ce résultat permet-il d'interpréter la levée de dégénérescence des orbitales  $d$  pour un cation métallique placé dans

un champ de ligands octaédrique et l'apparition de deux niveaux d'énergie distincts notés  $t_{2g}$  et  $e_g$  ? L'énergie du niveau  $t_{2g}$  est inférieure à celle du niveau  $e_g$ .

*Notation* : on note  $\Delta_0$  la différence d'énergie entre les deux groupes d' $OA d$  dans le champ cristallin octaédrique. On donne toujours les énergies des  $OA d$  par rapport à la valeur moyenne des énergies des 5  $OA d$  prise comme zéro relatif (les 5  $OA d$  étant alors considérées dans un champ de ligands à symétrie sphérique). Une énergie négative traduit alors une  $OA d$  plus stabilisée que la moyenne.

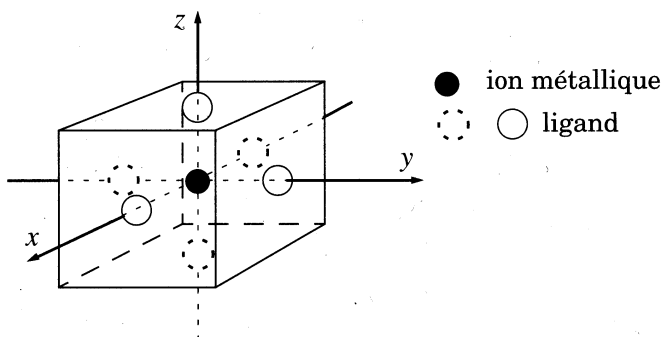
I.A.3) Donner l'énergie de chaque  $OA d$  en fonction de  $\Delta_0$  avec la convention précisée dans les données.

### I.B - Étude du champ de ligands tétraédrique.

On modélise le système de la même façon. Les quatre ligands sont situés aux sommets du cube, à raison de un sommet sur deux en alternance régulière.

I.B.1) Calculer en fonction de  $a$  la distance minimale entre les axes principaux des différentes  $OA d$  et les ligands.

I.B.2) Proposer un diagramme d'énergie pour les orbitales atomiques  $d$  d'un cation métallique placé dans un champ de ligands tétraédrique.



I.B.3) Soit  $\Delta_t$  la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales atomiques  $d$  dans un champ tétraédrique. Justifier que  $\Delta_t$  est nettement inférieur à  $\Delta_o$ .

I.B.4) On pose  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ . Donner l'énergie de chaque OA  $d$  en fonction de  $\Delta_o$  avec la convention précisée dans les données.

*Rappel : l'importance de l'énergie de dédoublement ( $\Delta_o$  ou  $\Delta_t$ ) dépend de la nature des ligands. On dit qu'un ligand crée un « champ faible » si l'énergie de dédoublement des orbitales atomiques est inférieure à l'énergie d'appariement des électrons dans ces mêmes orbitales atomiques.*

I.B.5) Si un ligand est « à champ faible » en environnement octaédrique, peut-on affirmer qu'il en sera de même en champ tétraédrique ?

I.B.6) Si un ligand est « à champ fort » en environnement octaédrique, peut-on affirmer qu'il en sera de même en champ tétraédrique ?

### I.C - Description des structures spinelles.

Un spinelle est un oxyde de formule générique :  $DT_2O_4$ . Avec  $D$  : cation métallique de charge  $2+$  et  $T$  cation métallique de charge  $3+$ . Les ions oxyde  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées (*cfc*) (mais les anions ne sont pas tangents entre eux). Les espèces  $D$  et  $T$  sont situées dans les cavités octaédriques ou tétraédriques formées par le réseau des ions oxyde.

I.C.1) Représenter la maille conventionnelle du réseau *cfc*.

I.C.2) Indiquer dans cette maille les emplacements des cavités octaédriques et tétraédriques.

I.C.3) Décompter le nombre de cavités de chaque type par anion oxyde.

I.C.4) Exprimer le rayon de la plus grosse particule sphérique insérable dans chaque cavité ( $r_T$  ou  $r_O$ ) à l'aide de  $a$  (arête de la maille) et de  $r$  (rayon de l'ion oxyde).

I.C.5) Dans le spinelle normal, la moitié des cavités octaédriques est occupée par les espèces  $T$  et le huitième des cavités tétraédriques l'est par les espèces  $D$ . Vérifier que cette description est compatible avec la formule  $DT_2O_4$ .

I.C.6) Dans le spinelle inverse, le quart des cavités octaédriques est occupé par les espèces  $T$ , un autre quart de ces cavités est occupé par les espèces  $D$  et le huitième des cavités tétraédriques l'est par les espèces  $T$ . Vérifier que cette description est compatible avec la formule  $DT_2O_4$ .

I.C.7) À l'aide des données, calculer la masse volumique  $\rho$  de la magnétite, qui est un spinelle inverse.

**I.D - Étude de la magnétite.** On rappelle que la magnétite est un spinelle inverse.

I.D.1) Donner la configuration électronique des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

I.D.2) Le ligand  $O^{2-}$  est un ligand à champ faible. Soit une maille conventionnelle de magnétite. Calculer l'énergie des électrons  $d$  du fer dans cette maille à l'aide de  $\Delta_0$  et, si besoin, de l'énergie d'appariement  $E_p$  des électrons de valence du fer.

I.D.3) Effectuer le même calcul en supposant la magnétite de structure spinelle normale.

I.D.4) De ce point de vue, laquelle des deux structures spinelles est la plus stable ?

I.D.5) Les contraintes géométriques sont-elles en accord avec la structure observée ?

## Partie II - Thermodynamique de l'oxydation du carbone

**Données :**

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard.

Valeurs à 300 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Carbone graphite $C_{(s)}$	0	5,7
$CO$ gaz	-110,5	197,7
$CO_2$ gaz	-393,5	213,0
$O_2$ gaz	0	205,2
Carbone gazeux $C_{(gaz)}$	716,7	158,1

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $p^0 = 1 \text{ bar}$

$CO_2$  est un diacide de  $pK_a$  6,4 et 10,3 ;  $pK_a$  du rouge de crésol = 8,3 ;  $pK_a$  de l'hélianthine = 3,7.

### II.A - Détermination de $\Delta_r G^\circ$

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

II.A.1) Justifier la présence de valeurs nulles dans le tableau de données.

II.A.2) Déterminer l'expression en fonction de  $T$  du  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction (1) de sublimation du graphite (écrite pour une mole de carbone).

II.A.3) Déterminer l'expression en fonction de  $T$  du  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction (2) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en monoxyde de carbone.

II.A.4) Déterminer l'expression en fonction de  $T$  du  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction (3) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en dioxyde de carbone.

### II.B - Détermination de constantes d'équilibre.

II.B.1) Donner les valeurs numériques des constantes ( $K_1^0, K_2^0, K_3^0$ ) des équilibres (1) à (3) à  $T = 1200$  K.

II.B.2) La littérature donne :  $K_1^0 = 10^{-23}$ ,  $K_2^0 = 10^{9.5}$  et  $K_3^0 = 10^{17.2}$  à 1200 K. Comparer ces valeurs à celles trouvées au II.B.1) et conclure.

### II.C - Diagramme de volatilité du carbone.

On considère maintenant les réactions (1), (2) et (3) à température constante égale à 1200 K et on prendra les valeurs des constantes d'équilibre données dans la littérature.

II.C.1) Établir l'expression de

$$\text{a) } \log_{10} \frac{P_C}{p^0} = f \left( \log_{10} \left( \frac{P_{O_2}}{p^0} \right) \right) \text{ quand l'équilibre (1) est établi,}$$

$$\text{b) } \log_{10} \frac{P_{CO}}{p^0} = g \left( \log_{10} \left( \frac{P_{O_2}}{p^0} \right) \right) \text{ quand l'équilibre (2) est établi,}$$

$$\text{c) } \log_{10} \frac{P_{CO_2}}{p^0} = h \left( \log_{10} \left( \frac{P_{O_2}}{p^0} \right) \right) \text{ quand l'équilibre (3) est établi.}$$

II.C.2) Tracer le graphe des fonctions  $f$ ,  $g$  et  $h$

Échelles : 1 cm = 5 unités  $\log_{10} \frac{P_i}{p^0}$ .

Limites du tracé  $-70 < \text{abscisse} < 10$  ;  $-60 < \text{ordonnée} < 20$ .

II.C.3) À l'aide d'un raisonnement basé sur des déplacements ou des ruptures d'équilibre, démontrer que chacune des courbes précédemment tracées constitue une limite de domaine de stabilité du  $C_{(s)}$ .

II.C.4) Déterminer graphiquement les limites :

a) des domaines de prédominance de  $C_{(gaz)}$  et de  $CO_{gaz}$ .

b) des domaines de prédominance de  $CO_{gaz}$  et de  $CO_{2gaz}$ .

L'affectation de chaque domaine de prédominance à une espèce devra être clairement justifiée. Que peut-on dire de la limite des domaines de prédominance de  $C_{(gaz)}$  et de  $CO_{2gaz}$  ?

II.C.5) Représenter sur un nouveau graphique (dans le même système d'axes) le diagramme complet et légendé des domaines de stabilité ou de prédominance (préciser pour chaque espèce) de  $C_{(s)}$ ,  $C_{(gaz)}$ ,  $CO_{gaz}$  et  $CO_{2gaz}$ .

## II.D - Applications à l'étude d'équilibres (tous les gaz sont supposés parfaits).

II.D.1) On réalise à 1200 K l'oxydation du carbone  $C$  par le dioxygène en imposant  $P_{O_2} = 1$  bar, quel sera le produit d'oxydation obtenu majoritairement ? Justifier à l'aide du diagramme précédent.

On se place maintenant dans un récipient de volume constant égal au volume molaire d'un gaz parfait sous la pression  $p^0$  à la température de 1200 K. Cette température est constante.

II.D.2) On introduit 3 moles de dioxygène et 2 moles de carbone solide. Déterminer l'état final du système. Indiquer son point représentatif  $P_1$  sur le diagramme construit à la question II.C.5.

II.D.3) On introduit 1 mole de dioxygène et 3 moles de carbone solide. Déterminer l'état d'équilibre du système. Indiquer son point représentatif  $P_2$  sur le diagramme construit à la question II.C.5.

## II.E - Applications à l'étude de l'évolution d'un système.

On considère le système envisagé au II.D.3. La réaction de  $O_2$  sur le carbone étant assez lente, on s'intéresse à l'évolution du système *depuis* l'état initial *jusqu'à* l'état final déterminé précédemment.

II.E.1) Que vaut la pression initiale du dioxygène ? En déduire la nature chimique du produit d'oxydation obtenu au début de la réaction.

II.E.2) Quelle réaction se produit ultérieurement ? Montrer que lorsque la pression du dioxygène diminue, une autre réaction dont on écrira l'équation-bilan se produit.

II.E.3) Proposer une méthode physique pour suivre l'évolution du système en continu.

Les deux questions suivantes peuvent être traitées indépendamment des précédentes.

II.E.4) On prélève un échantillon du mélange en évolution. On notera  $n_1$  le nombre de mole de  $CO_2$  contenu dans cet échantillon. On l'injecte dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_0$  et de volume  $V_0$  connus. Après réaction il reste dans la solution un excès d'hydroxyde de sodium.

Indiquer quelles sont les espèces majoritairement présentes dans la solution obtenue. Préciser leur quantité de matière en fonction de  $n_1$ ,  $C_0$  et  $V_0$ . On titre cette solution par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_2$  connue. Quelles réactions se produisent successivement au cours du dosage ? En notant  $V_2$  le volume de solution versé quand on observe le virage du rouge de crésol, montrer que la connaissance de  $V_2$  permet de déterminer  $n_1$ . Exprimer  $n_1$  en fonction de  $C_0$ ,  $V_0$ ,  $C_2$  et  $V_2$ .

II.E.5) Si le dosage du II.E.4 était réalisé en présence d'hélianthine, permettrait-il de déterminer la quantité de matière de dioxyde de carbone prélevée dans l'échantillon ? (Justifier clairement la réponse).

### **Partie III - Chimie organique : étude de quelques composés obtenus à partir de l'huile essentielle de Sassafras**

#### **Données :**

Quelques zones de déplacement chimique en *RMN* du proton :

$H$ lié à un carbone d'alcane :	au voisinage de 1 ppm
$H$ lié à un carbone portant un carbonyle ( $H-C-C=O$ ) :	au voisinage de 2 ppm
$H$ lié à un carbone portant un oxygène ( $H-C-O$ ) :	au voisinage de 4 ppm
$H$ lié à un carbone portant un groupe nitrile ( $H-C-CN$ ) :	au voisinage de 3 ppm
$H$ lié à un carbone aromatique :	au voisinage de 7 ppm
$H$ lié à un carbone d'alcène :	au voisinage de 5 ppm

Ne pas oublier que les déplacements chimiques précédents sont donnés pour des  $H$  qui ne subissent que l'influence du groupe mentionné. En cas de voisinage multiple, il y a un effet cumulatif.

Le  $pK_a$  du couple  $RNH_3^+/RNH_2$  est proche de 10

Le  $pK_a$  du couple  $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$  est de 4,2

Le  $pK_a$  du couple ammonium/ammoniac est de 9,2

Masses molaires atomiques en  $g \cdot mol^{-1}$  :

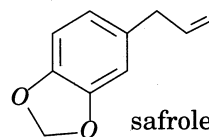
$C = 12$  ;  $H = 1$  ;  
 $O = 16$  ;  $N = 14$   
 $Al = 27$

Potentiel standard du couple  $Al^{3+}/Al = -1,7 \text{ V}$ .

$Al^{3+}$  donne le précipité de formule  $Al(OH)_3$  et le complexe de formule  $Al(OH)_4^-$ .

### III.A - Étude de l'huile essentielle de Sassafras.

Le sassafras est un arbre assez répandu en Amérique et en Asie. L'huile de sassafras est extraite des racines de cet arbre.

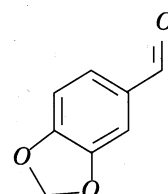


III.A.1) Technique de l'hydrodistillation.

- Faire un schéma annoté du montage d'hydrodistillation.
- Dans quel(s) cas réalise-t-on un montage d'hydrodistillation en chimie organique ?
- Lorsque l'on veut extraire un composé organique d'un mélange, pourquoi utilise-t-on toujours une très grande proportion d'eau dans la technique d'hydrodistillation ?
- Qu'observe-t-on dans le récipient où l'on a recueilli le distillat refroidi ?

L'huile de sassafras contient principalement du safrole.

L'héliotropine est un composé utilisé dans les parfums. On transforme aisément le safrole en héliotropine. Pour cela, on traite le safrole par le bromure d'hydrogène puis par l'aniline. On isole un composé intermédiaire A (mélange d'isomères) qui est traité à son tour par de l'eau oxygénée en présence d'acide méthanoïque.



III.A.2) Donner les bilans des deux réactions mises en œuvre au cours de la transformation du safrole en A (isomère du safrole). Donner la formule développée de A.

III.A.3) A est-il plus ou moins stable que le safrole ? Justifier.

III.A.4) Proposer un mécanisme pour chacune des étapes de la transformation du safrole en A.

III.A.5) La RMN permet-elle de distinguer facilement A du safrole ? Si oui, pourquoi ?

III.A.6) Proposer un bilan de la transformation de A en héliotropine.

### III.B - Le safrole est un composé cancérigène.

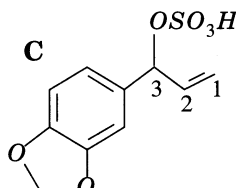
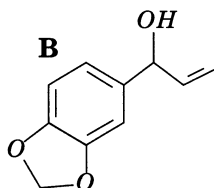
Un composé qui peut se fixer de façon stable sur les atomes nucléophiles des acides nucléiques peut altérer le message contenu dans l'ADN et provoquer un cancer.

III.B.1) Quel caractère doit posséder ce composé ?



L'étude de la carcinogénèse du safrole a donné les résultats suivants :

- a) le safrole est oxydé en composé *B* par le cytochrome *P 450* .  
 b) la sulfotransférase transforme *B* en *C* .



III.B.2) Justifier la grande réactivité de *C* vis-à-vis des nucléophiles.

III.B.3) En se plaçant dans le cas d'un contrôle de charge, déterminer le ou les sites de fixation d'un nucléophile via une *SN1* sur *C* .

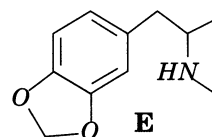
III.B.4) Un mécanisme bimoléculaire concerté (en un seul acte) peut provoquer une substitution sur l'atome de carbone  $n^{\circ}1$  de la molécule *C* . Proposer un schéma de transfert des doublets.

### III.C - Du safrole au composé *E* suivant :

III.C.1) *E* possède deux stéréoisomères, tous les deux optiquement actifs. Représenter le stéréoisomère [*R*]. Justifier.

III.C.2) Proposer une synthèse de *E* à partir du safrole.

Préciser si votre synthèse conduit à un composé optiquement pur ou non.



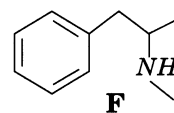
III.D - Le composé *F* est un composé structurellement proche des précédents. La 1-phénylpropan-2-one *G* est un des précurseurs de *F* .

III.D.1) Proposer une synthèse simple, en plusieurs étapes, de *F* à partir de cette cétone.

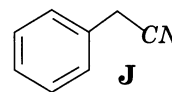
III.D.2) Le chlorure de l'acide phényléthanoïque *H* est un précurseur commode de *G* . Le traitement de *H* par du malonate de diéthyle en présence d'éthanolate de sodium donne *I* . Le traitement de *I* en milieu acide aqueux conduit aisément à *G* .

Sachant que *I* a pour formule brute  $C_{15}H_{18}O_5$  , donner les bilans des différentes transformations et proposer un mécanisme cohérent pour le passage de *H* à *I* .

III.D.3) Quelle(s) différence(s) peut-on remarquer entre la synthèse du III.D.2 et la synthèse malonique classique ?



Une autre synthèse de *G* part du phényléthanenitrile *J* : *J* est opposé à l'éthanoate d'éthyle en milieu alcoolique basique. On obtient *K* dont le spectre *RMN* ne présente **que** : un massif de 5 protons vers 7 ppm, un singulet comptant pour un proton vers 4-5 ppm et un singulet comptant pour trois protons vers 2 ppm. Le traitement de *K* par l'acide sulfurique aqueux donne *G*.



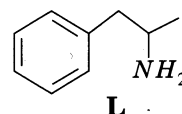
III.D.4) Identifier le composé *K* et justifier le spectre *RMN*.

III.D.5) Écrire les équations des réactions utilisées.

III.D.6) Proposer un mécanisme pour le passage de *J* à *K*.

### III.E - Étude de la synthèse du 2-amino-1-phénylpropane noté *L*.

On mélange, en agitant vigoureusement, 40 g de 1-phénylpropan-2-one avec 40 g d'aluminium en grains dans 400 ml d'un mélange eau/éthanol et en présence d'ammoniac en excès. La réaction est violente au début puis le mélange est maintenu à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange



est versé dans une solution glacée de potasse (base forte). On procède à une extraction à l'éther ; la phase étherée est alors séchée sur sulfate de sodium, le solvant est éliminé puis *L* est isolé par distillation sous pression réduite. On obtient 0,09 mol de ce composé.

III.E.1) Que signifie maintenir au reflux ?

III.E.2) Pourquoi procède-t-on à un traitement du mélange par la potasse ?

III.E.3) Pourquoi utilise-t-on une distillation sous pression réduite pour isoler le 2-amino-1-phénylpropane ?

III.E.4) Sachant que la cétone est tout d'abord transformée en imine ( $C = NH$ ), proposer un bilan pour le passage de la cétone à l'imine puis pour le passage de l'imine au 2-amino-1-phénylpropane.

III.E.5) Quel est le rendement de la réaction par rapport au composé en défaut que l'on identifiera ?

---

••• FIN •••

---