

## CCP Chimie 1 PC 2000 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alain Rudloff (ENS Ulm) ; il a été relu par Sébastien Taillemite (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris) et Jean-Luc Robert (École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris).

---

L'épreuve est composée de deux parties indépendantes ; la première est centrée sur la chimie organique, la seconde sur la chimie inorganique – cas classique pour une épreuve de chimie.

Plus précisément, la partie chimie organique s'articule autour de la réaction de Diels-Alder, puis d'une sous-partie originale axée sur le Ferrocène, qui est traité comme un analogue du benzène, sans oublier une petite conclusion s'apparentant à de la biochimie.

La seconde partie étudie l'ammoniac, en commençant par sa synthèse que l'on cherche à optimiser, grâce à nos connaissances en thermochimie ; ensuite, la solution aqueuse d'ammoniaque est étudiée par pH-métrie.

Ce problème est très abordable ; dans l'ensemble, il fait appel à des méthodes classiques, avec toutefois une ou deux questions délicates mais intéressantes.

**Indications****Partie I**

- A.1.1 Attention aux hétéroatomes.
- A.1.2 Comparer la différence d'énergie entre **BV** et **HO**.
- A.2.1 C'est une réaction de Diels Alder.
- A.2.2 Attribuez les bandes IR et laissez-vous guider par l'énoncé.
- B.1.1 Traduire le pourcentage massique de carbone.
- A.1.2 Encore une réaction de Diels Alder.
- B.2.2 Aidez-vous du tableau 7.
- B.3.2 Comparer la taille des coefficients des deux fonctions carbonyles.
- C.2 Utiliser le tableau 5.
- C.3 Utiliser la question précédente.
- D.1 Raisonner comme à la question C.1.
- D.3 Rappeler le critère d'aromaticité de Hückel.
- E.1 Chercher d'abord le degré d'oxydation du fer.
- E.2.2 Penser aux règles de Hollemann.
- E.2.3.1 Raisonner en terme de nucléofugie.
- E.2.3.4 Utiliser la question E.2.3.1.
- E.2.3.5 Penser à une réaction intramoléculaire
- E.3 Étudier l'électronégativité et ses éventuelles conséquences.
- E.4.2 Laissez-vous guider par l'énoncé.

**Partie II**

- A.1 Écrire les potentiels chimiques.
- A.4 Écrire  $K^\circ$ , puis prendre la dérivée logarithmique avec  $dx = 0$  (car on est en  $x_{\max}$ ) et se souvenir que la pression et la température sont fixées.
- A.5.1 Rappeler la définition des  $C_p^\circ$ .
- A.6.1 Écrire  $\Delta_r G$  en fonction de  $Q$ .
- A.6.2 À l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$ .
- A.7 Faire le bilan de tous les résultats obtenus précédemment.
- A.8 Penser aux lois de modération.
- B.2.2 Écrire les différentes réactions prépondérantes, puis bien soupeser les approximations à faire.

## Partie I. Réactions de Diels Alder et dérivés du cyclopentadiène

## A. Réactions avec l'anhydride maléique

## A.1.1

	A	B	C
Nombre d'électrons $\pi$	8	4	8

Il ne faut pas oublier que le carbonyle possède aussi deux électrons  $\pi$ .

**A.1.2** Pour obtenir la réactivité de **B** ou **C** par rapport à **A**, on utilise la théorie des Orbitales Frontières.

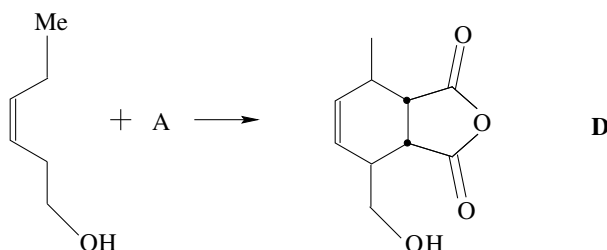
À l'aide de la question précédente et des tableaux 1, 2, et 3, on obtient les énergies de HO, de **B** et de **C** (elles valent respectivement  $\alpha + 0,618\beta$  et  $\alpha + 0,405\beta$ ) ainsi que la BV de **A**, d'énergie  $\alpha$ .

On s'aperçoit que la différence d'énergie entre BV et HO est minimale pour le couple **AC**; cette interaction est donc favorisée, et **C** est plus réactif que **B** sur **A**.

Il ne faut pas perdre de vue que (comme l'énonce le rappelle)  $\alpha$  et  $\beta$  sont négatifs.

Ce résultat était bien sûr prévisible, car les alkyls sont des  $\pi$ -donneurs; ils augmentent ainsi la densité électronique du système- $\pi$  et entraîne une réactivité accrue. On parle de diènes activés.

## A.2.1

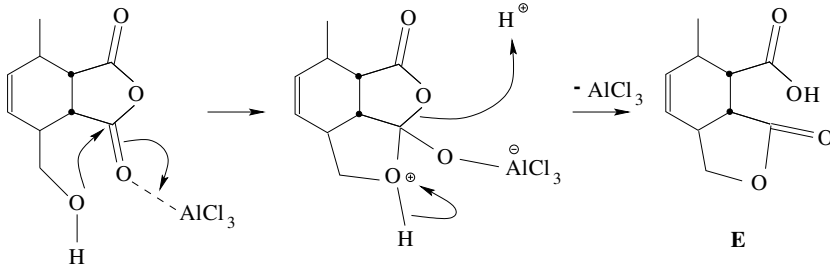


Lors de la réaction de Diels Alder, la configuration relative est conservée : on obtient donc le produit SYN (+ énantiomère) comme l'indique le dessin ci-dessus.

## A.2.2 Attribuons d'abord les bandes IR :

- 1766  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de la liaison C=O de l'ester
- 1728  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de la liaison C=O de l'acide carboxylique
- 1693  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de la liaison C=C de l'alcène

Passage de D à E :



La fonction provoquant le dégagement gazeux est l'acide carboxylique qui, par une réaction acido-basique sur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (couple  $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ ), donne un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$ .

## B. Réactions avec le cyclopentadiène

**B.1.1** On cherche à déterminer la formule brute de **F** ; commençons par chercher le nombre  $n_C$  de carbones dans **F**. Pour une mole de **F**,

$$P_C = \frac{n_C \times M_C}{M_{\text{TOT}}}$$

où  $P_C$  est le pourcentage massique de carbone.

$$n_C = \frac{P_C \times M_{\text{TOT}}}{M_C} = \frac{0,91 \times 132}{12} = 10,01$$

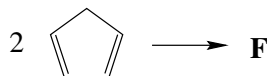
**F** contient donc 10 atomes de carbone par molécule. On en déduit le nombre  $n_H$  d'atomes d'hydrogène grâce à la relation

$$n_H \times M_H = M_{\text{TOT}} - n_C \times M_C$$

ce qui donne :

$$n_H = 132 - 12 \times 10 = 12$$

La formule brute de **F** est donc  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ . On s'aperçoit que c'est le double du cyclopentadiène.



**B.1.2** La transformation envisagée dans la réaction de la question I.B.1 est une dimérisation par Diels Alder.

