

## CCP Chimie 1 PC 2003 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Fabrice Maquère (Professeur agrégé) ; il a été relu par François-Xavier Coudert (ENS Ulm) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

---

Le sujet comporte quatre parties totalement indépendantes. Chaque partie, à l'exception de la première, étudie les grandes lignes d'une théorie ou d'un concept de la chimie puis prend l'exemple d'une application pratique.

- La première partie porte sur la synthèse d'un antibiotique, la sarcomycine. Lors de cette synthèse sont abordées quelques réactions importantes du cours de chimie organique : la réaction de Diels-Alder, l'addition 1,2-1,4 sur des énones, la réaction d'aldolisation.
- La deuxième traite de la théorie des orbitales moléculaires appliquée aux molécules diatomiques et des propriétés de ces molécules qui peuvent être déterminées à l'aide de cette théorie. Partant du cas simple du diagramme d'orbitales de  $O_2$  (qu'il faut reconstruire), elle introduit la notion de couplage  $s - p$  qui permet de retrouver en fin de partie le diagramme de  $N_2$  et de  $CO$ .
- La troisième aborde l'électrochimie. À l'aide de la seule définition du potentiel électrochimique, elle explore deux applications : l'électrode de référence au calomel saturé et la détermination de grandeurs chimiques liées à un complexe grâce à l'utilisation de piles de concentration. Cette partie se conclut par l'étude d'un complexe à l'aide de la théorie du champ cristallin.
- La quatrième partie étudie la réalisation et l'exploitation d'un diagramme binaire. Elle complète ce diagramme par l'étude des données cristallographiques d'un composé défini non présent dans ce diagramme.

Ce sujet aborde de nombreuses parties du programme et des questions de cours de manière simple ; il constitue en ce sens un très bon exercice de révision avant les concours. Il pourrait alors s'apparenter à un sujet classique, réalisable dans les quatre heures imparties, mais ce serait passer à côté de la richesse de ce sujet. Il nécessite en effet de prendre un peu de recul vis-à-vis des questions et des thèmes. Cela permet de raisonner au-delà du cours et ainsi de répondre complètement aux questions. Dans cette optique, le sujet devient plus ardu, difficilement traitable dans le temps requis. Les deux parties les plus difficiles sont alors celles qui abordent les notions de couplage  $s-p$  et de potentiel électrochimique (attention néanmoins à la première partie sur la synthèse organique qui, si elle n'aborde pas de concept particulièrement ardu, n'en reste pas moins longue, en raison de la multitude de mécanismes réactionnels à écrire).

## INDICATIONS

### Partie I

- I.1.4.1 Afin d'ordonner les orbitales suivant leur énergie, on rappelle que l'intégrale d'échange  $\beta$  est négative.
- I.1.4.2 Seul le critère énergétique est important pour discuter ici des interactions entre orbitales.
  - I.2.1 Un atome d'hydrogène est d'autant plus mobile que la base résultant de la déprotonation est stable.
  - I.2.2 La réaction principale dans cette étape est une substitution nucléophile.
  - I.3.1 La mise en évidence de sites électrophiles peut se faire en étudiant les différentes formules mésomères de la molécule.
- I.4.3 Comme pour les étapes précédentes, le carbanion est stabilisé.
  - I.7 Il faut étudier la sélectivité de l'étape qui génère ce centre stéréogène.

### Partie II

- II.2 L'énergie d'ionisation d'un atome est la différence entre l'énergie électronique de l'ion et celle de l'atome neutre.
- II.3 Seules interagissent entre elles les orbitales de même symétrie et, dans cet exemple, de même énergie.
- II.6.2 Il faut se servir du fait que certaines orbitales sont encore dégénérées. Afin de trouver l'ordre énergétique des orbitales  $\sigma$ , on regardera le recouvrement des orbitales atomiques dont elles sont issues.
- II.8 Il faut comparer l'énergie des deux orbitales  $\sigma$  à celle des orbitales  $\pi$  liantes.
- II.11.1 On ne prendra en compte pour la molécule de CO que les électrons participant à la liaison avec le métal de transition.

### Partie III

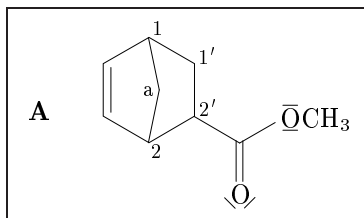
- III.3 Écrire l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre puis développer leur expression.
- III.5 Après simplification des termes négligeables, il ne reste que deux différences de potentiel, similaires à celles déterminées aux questions précédentes.
- III.6 La solution s'obtient en déterminant de deux manières différentes le rapport  $[\text{Cu}^{2+}]^{\text{G}}/[\text{Cu}^{2+}]^{\text{D}}$ . Les deux hypothèses principales sont que la réaction est très déplacée vers les produits et que l'on identifie concentration et activité.

### Partie IV

- IV.1. Pour construire le diagramme binaire, il faut reporter, en fonction de la fraction molaire, les températures où les droites d'analyse thermique changent de pente.
- IV.5.1 La structure diamant est une structure cubique à faces centrées où un site tétraédrique sur deux est occupé.

## I. SYNTHÈSE D'UN ANTIBIOTIQUE

**I.1.1** La réaction de Diels-Alder (cycloaddition [4+2]) donne le composé **A**.



**I.1.2** La molécule **A** possède trois carbones asymétriques ( $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_{2'}$ ). Cependant, les liaisons  $C_1C_a$  et  $C_2C_a$  doivent être du même côté du cycle à six chaînons. Les configurations de ces deux carbones sont donc liées. La molécule **A** ne possède alors que deux carbones dont les configurations sont indépendantes, soit quatre stéréoisomères (deux couples d'énantiomères).

**I.1.3** Une réaction est stéréosélective si, pouvant potentiellement donner plusieurs stéréoisomères, elle en donne majoritairement un. C'est le cas de la réaction de Diels-Alder : les liaisons  $\sigma$  étant créées simultanément, on obtient majoritairement le stéréoisomère où les liaisons  $C_1C_{1'}$  et  $C_2C_{2'}$  se trouvent du même côté du cycle créé (tout autre diastéréoisomère est impossible).

On peut être plus précis et qualifier cette réaction de diastéréospécifique : dans le cas général, avec un diène non cyclique tel que l'hexa-2,4-diène, on obtient en effet deux diastéréoisomères différents suivant que l'on emploie un diène ou son stéréoisomère (par exemple, l'hexa-2,4-diène (Z,E) ou son isomère (E,E)).

**I.1.4.1** Dans un souci de clarté, nous noterons, dans la suite du corrigé,  $\Psi_n$  les orbitales du diène et  $\Psi'_n$  les orbitales du diénophile.

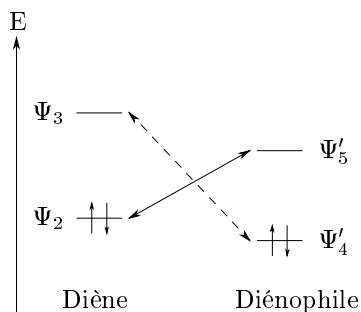
Le cyclopenta-1,3-diène comporte quatre électrons  $\pi$  délocalisés. Sa configuration électronique est  $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2$ .

Pour le diène, l'orbitale la plus haute occupée est l'orbitale  $\Psi_2$  et la plus basse vacante est l'orbitale  $\Psi_3$ .

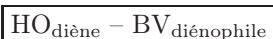
Le prop-2-énoate de méthyle comporte huit électrons  $\pi$  délocalisés : quatre électrons des deux liaisons doubles  $C_4C_3$  et  $C_2O_1$ , deux de l'oxygène  $O_5$  et deux du groupe méthyle terminal. Sa configuration électronique est  $(\Psi'_1)^2(\Psi'_2)^2(\Psi'_3)^2(\Psi'_4)^2$ .

Pour le diénophile, l'orbitale la plus haute occupée est l'orbitale  $\Psi'_4$  et la plus basse vacante est l'orbitale  $\Psi'_5$ .

**I.1.4.2** Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, on se limite aux interactions entre les orbitales HO et BV des deux réactifs. L'interaction entre deux orbitales est proportionnelle à  $S^2/\Delta E$  où  $S$  est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales et  $\Delta E$  leur différence d'énergie. Comme au début de la réaction le terme de recouvrement est équivalent entre les différents modes d'approche des réactifs, les interactions entre orbitales ne dépendent que du terme énergétique. Ainsi, l'interaction principale a lieu entre les orbitales les plus proches en énergie.

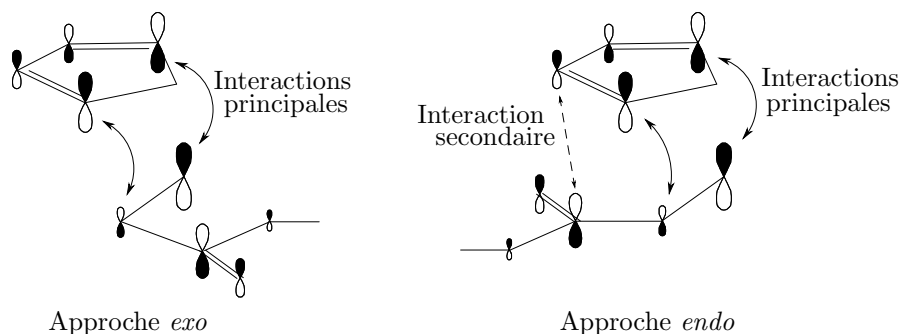


L'interaction principale est ici



Dans l'approximation des orbitales frontières, on se limite aux interactions stabilisantes prépondérantes entre A et B, c'est-à-dire aux orbitales HO et BV (théorème de Fukui).

**I.1.4.3** Les orbitales  $\Psi_2$  et  $\Psi'_5$ , lors de l'approche des réactifs, peuvent interagir de deux manières différentes, dites *endo* et *exo*.



L'interaction entre orbitales étant proportionnelle à  $S^2$ , l'approche favorisée est celle présentant le plus grand recouvrement stabilisant, soit l'approche *endo* qui comporte une interaction secondaire stabilisante. On obtient donc le couple d'énantiomères suivant :