

CCP Chimie 2 PC 2008 – Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (Docteur en chimie) ; il a été relu par Lise Barucq (ENS Ulm) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

Ce très long sujet aborde un grand nombre de points du programme ; en contrepartie, il reste en général proche du cours. Il est divisé en deux parties de longueurs inégales, elles-mêmes subdivisées en plusieurs problèmes indépendants.

La première partie étudie l'azote et l'oxygène ainsi que leurs dérivés simples : dioxygène, diazote, eau et ammoniac.

- La première série de questions traite de structures électroniques, aussi bien au niveau atomique (azote et oxygène) qu'au niveau moléculaire (construction du diagramme d'orbitales moléculaires de O_2).
- La construction et l'utilisation du diagramme binaire liquide-vapeur $O_2 - N_2$ font l'objet du second problème.
- Le troisième problème peut être découpé en deux blocs indépendants. Dans les questions III-1 à III-5, il est question de la thermodynamique de formation de l'ammoniac à partir de dihydrogène et de diazote. La question III-3b est sans doute la plus difficile de tout le sujet, mais elle est complètement indépendante du reste et peut donc être laissée de côté au besoin. Les questions III-6 à III-9 sont des questions de cristallographie assez classiques sur la wüstite (structure NaCl) et la magnétite (structure spinelle).
- Le quatrième problème s'intéresse à l'eau et à l'ammoniac en tant que solvants (polarité, propriété acido-basiques). Plusieurs questions sont totalement indépendantes.

La chimie organique fait l'objet de la deuxième partie du sujet. Deux problèmes indépendants étudient la synthèse de deux fragments utilisés dans la préparation d'antibiotiques.

- Le premier problème illustre certains points de la chimie des époxydes et des alcools. La question I-8 traite de l'attribution des signaux d'un spectre RMN.
- Le second problème présente certains aspects de la réaction des doubles liaisons carbone-carbone (hydroboration, formation d'un ion bromonium ponté) et des esters et acides carboxyliques.

INDICATIONS

PARTIE A

- I-5 Les conditions pour avoir interaction de deux orbitales atomiques sont au nombre de deux.
- I-7c On doit vérifier que la déstabilisation de l'orbitale antiliante est plus importante que la stabilisation de l'orbitale liante.
- I-10a On pourra considérer tout d'abord l'interaction d'un premier atome d'hydrogène avec O_2 , puis se demander quelle sera la position qui permettra la meilleure interaction du second atome d'hydrogène.
- II-2b L'introduction de $V_{i,g}^*$, que l'on vient de calculer, se fait assez naturellement à partir de la forme différentielle du potentiel chimique : on a en effet

$$d\mu_{i,g}^*(T, P) = \frac{\partial \mu_{i,g}^*}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{i,g}^*}{\partial P} dP$$

- II-2c Le principe est le même qu'à la question précédente.
- II-3b La condition « système fermé » introduit deux relations de conservation.
- II-5b On peut par exemple relier P_1 à $X_{1,g}$ d'une part et à $X_{1,\ell}$ de l'autre, puis utiliser le résultat de la question précédente.

- III-3 On peut avec profit introduire le paramètre $\nu = \frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}$. On cherche ensuite la

valeur de ν pour laquelle $\frac{dP_{NH_3}}{d\nu} = 0$.

- III-9c Pour chacune des spinelles, le paramètre de maille est la plus grande des deux valeurs obtenues aux questions III-9a et III-9b.

PARTIE B

- I-3 Le composé **4** est une base.
- I-9 Cl^- est un meilleur groupe partant que EtO^- .
- I-11 La réponse est évidente dans la structure de **9**.
- II-2b Le bilan de l'étape 3 est une hydratation de la double liaison carbone-carbone de **12**.
- II-3 La fonction alcool de **13** est oxydée.
- II-4 L'intermédiaire formé est un ion bromonium ponté. Parmi les diastéréomères possibles, lequel sera obtenu majoritairement ? L'ouverture de cet ion donne le composé **15**. Cette dernière réaction est-elle de type S_N1 ou S_N2 ? On peut obtenir a priori soit la jonction de cycles *cis*, soit la jonction *trans*. Laquelle est la plus facile à former ?

LES CONSEILS DU JURY



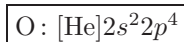
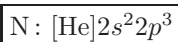
Le rapport du jury insiste sur la présence d'un grand nombre de questions indépendantes, de difficultés et de thèmes variés, dont « le candidat ne peut tirer avantage que s'il se livre à une lecture détaillée et attentive de la totalité du sujet ».

Globalement, les questions portant sur le programme de PCSI ont été les plus mal traitées. De façon surprenante, le traitement numérique des questions est rarement mené à terme, alors même que les expressions littérales sont correctes.

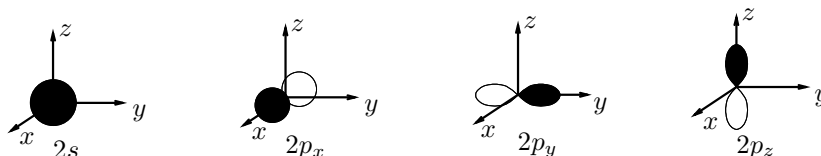
PARTIE A

I. L'azote et l'oxygène

I-1 Les orbitales de valence de l'azote et de l'oxygène sont les orbitales $2s$ et $2p$. Les structures électroniques de ces atomes sont les suivantes :



Dans la représentation de ces orbitales, le noir dénote un signe positif et le blanc un signe négatif, ou vice-versa.



D'après le rapport du jury, « la représentation des OA a souvent été omise ou traitée avec des erreurs (oublis de signe ou des orbitales $2s$) ».

I-2 Pour un électron situé dans une orbitale $2s$ ($n = 2$ et $\ell = 0$) ou $2p$ ($n = 2$ et $\ell = 1$) de l'azote, il y a écrantage par les deux électrons situés dans l'orbitale $1s$ ($\sigma_{1s \rightarrow 2s} = 0,85$) et par les quatre autres électrons situés dans les orbitales $2s$ et $2p$ ($\sigma_{2s, 2p \rightarrow 2s, 2p} = 0,35$), d'où

$$Z_N^* = 7 - 2 \times 0,85 - 4 \times 0,35 = 3,90$$

De la même manière, les électrons de valence de l'oxygène sont écrantés par deux électrons situés dans l'orbitale $1s$ et par les cinq autres électrons situés dans les orbitales $2s$ et $2p$:

$$Z_O^* = 8 - 2 \times 0,85 - 5 \times 0,35 = 4,55$$

La formulation de la question peut ici induire en erreur. Bien que les orbitales de valence $2s$ et $2p$ possèdent des nombres quantiques secondaires ℓ différents, leur énergie est la même puisque le modèle de Slater regroupe les orbitales s ($\ell = 0$) et p ($\ell = 1$) d'une part et les orbitales d ($\ell = 2$) et f ($\ell = 3$) d'autre part.

I-3 D'après la question précédente,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{2,0}(\text{N}) = \varepsilon_{2,1}(\text{N}) &= -13,6 \times \left(\frac{3,90}{2}\right)^2 = -51,7 \text{ eV} \\ \varepsilon_{2,0}(\text{O}) = \varepsilon_{2,1}(\text{O}) &= -13,6 \times \left(\frac{4,55}{2}\right)^2 = -70,4 \text{ eV} \end{aligned}$$

Le modèle de Slater est un modèle électrostatique. Comme tel, il considère toutes les orbitales comme sphériques. En particulier, il ne fait pas de différence entre orbitales p et s de même nombre quantique principal. En conséquence, les énergies des orbitales $2s$ et $2p$ par exemple, calculées selon le modèle de Slater, sont identiques. Or les orbitales $2s$ sont remplies avant les orbitales $2p$: elles doivent donc être, si peu que ce soit, plus stables.

La donnée de la fonction d'onde d'un système apporte toutes les informations que l'on peut souhaiter sur le système considéré (en particulier, le carré du module donne la densité de probabilité de présence d'électrons en un point donné). La fonction d'onde est théoriquement obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger. Mais en dehors du cas extrêmement simple de l'atome d'hydrogène, cette équation n'est pas résoluble analytiquement.

Une première approximation consiste à considérer la fonction d'onde totale du système comme le produit de fonctions d'ondes monoélectroniques. Le modèle de Slater, l'un des plus simples qui soit, utilise ensuite une approche purement électrostatique pour déterminer ces fonctions d'onde monoélectroniques. Parmi les modèles plus performants, on trouve par exemple la théorie des orbitales moléculaires formées par combinaison linéaire d'orbitales atomiques, qui permet de décrire des édifices moléculaires complexes, ce dont le modèle de Slater est incapable.

I-4 Les représentations de Lewis des molécules de diazote et de dioxygène sont



Le diazote présente donc une liaison triple (une liaison σ et deux liaisons π) et le dioxygène une liaison double (une liaison σ et une liaison π). Ces liaisons sont de type covalent.



Le rapport du jury indique que la question n'a pas été bien comprise, les candidats ayant donné « le caractère covalent des liaisons sans préciser leur nature σ ou π ».

I-5 Pour pouvoir interagir, deux orbitales atomiques doivent avoir des **énergies voisines**. Par ailleurs, il ne peut y avoir recouvrement et donc interaction que si les géométries, et plus particulièrement les **symétries** des orbitales, sont adaptées. Le nombre d'orbitales moléculaires formées est égal au nombre d'orbitales atomiques interagissant. Pour le diazote et le dioxygène, le nombre d'orbitales atomiques prises en compte est de quatre par atome : **le nombre d'orbitales moléculaires s'élève donc à huit**.

I-6 La condition de normalisation de φ_+ s'écrit

$$1 = \iiint \varphi_+^2 dV = N_+^2 \iiint (\chi_{(1)} + \chi_{(2)})^2 dV$$

$$1 = N_+^2 \left(\iiint \chi_{(1)}^2 dV + \iiint \chi_{(2)}^2 dV + 2 \iiint \chi_{(1)}\chi_{(2)} dV \right)$$

Or $\chi_{(1)}$ et $\chi_{(2)}$ sont elles aussi normées, donc

$$\iiint \chi_{(1)}^2 dV = \iiint \chi_{(2)}^2 dV = 1$$

et par définition

$$S = \iiint \chi_{(1)}\chi_{(2)} dV$$

d'où

$$1 = N_+^2(1 + 1 + 2S)$$

c'est-à-dire

$$N_+^2 = \frac{1}{2(1 + S)}$$

Le signe de N_+ n'importe pas, on prend par convention la valeur positive :

$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$