

## Centrale Chimie PC 2009 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Yannick Spill (ENS Ulm) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Claire Besson (ENS Ulm).

---

L'épreuve se compose de deux problèmes indépendants. Le premier porte sur les mélanges binaires et les polymères.

- La première partie est une étude de deux équilibres liquide-vapeur conduite au moyen d'un diagramme dit « carré » dont la définition est donnée dans l'énoncé. On part de la définition d'un équilibre par l'égalité des potentiels chimiques et on en déduit des propriétés simples ; l'accent est mis sur la notion d'azéotropie. Cette partie est surtout qualitative : on demande de tracer quelques graphiques, parfois juste de donner l'allure d'une courbe.
- La seconde partie traite de la copolymérisation statistique dans le cadre du modèle terminal vu en cours, et s'attache à montrer les analogies formelles qui existent entre la copolymérisation et les équilibres liquide-vapeur, au travers du diagramme carré. Cette partie demande plus de calculs mais aussi plus de recul car il faut comprendre les limites de l'analogie entre les deux systèmes.

Le second problème, consacré à la chimie organique, a pour objectif la synthèse de l'indinavir. Il s'attache particulièrement à la stéréochimie et aux propriétés des groupements carbonyles et assimilés.

- On commence par une étude de la stéréochimie de l'indinavir.
- Les sous-parties suivantes détaillent la synthèse de cinq synthons que l'on assemble dans la dernière partie pour obtenir l'indinavir.

Cette épreuve est représentative des sujets de chimie du concours Centrale : les questions sont pour la plupart très accessibles sous réserve que le cours soit bien maîtrisé ; elle est très longue et nécessite de ne pas passer trop de temps sur une seule question. En chimie organique, par exemple, la différence se creuse entre les candidats qui connaissent parfaitement les mécanismes et ceux qui doivent les retrouver.

## INDICATIONS

### I. Diagrammes Carrés et azéotropie

- I.A.1.b Écrire l'égalité des potentiels chimiques pour le constituant  $i$  entre la phase gazeuse et la phase liquide.
- I.A.1.c Utiliser la formule de Clapeyron.
- I.A.1.d Utiliser la question I.A.1.a.
- I.A.3.b Écrire la relation de Gibbs-Duhem pour la phase liquide. Appliquer ensuite l'égalité des potentiels chimiques pour traduire l'équilibre liquide-vapeur. Différencier cette égalité puis l'injecter dans la relation de Gibbs-Duhem. Enfin, dériver par rapport à  $x_A$  pour trouver l'égalité.
- I.A.4.a Utiliser la relation établie à la question I.A.3.b qui fait intervenir  $dP/dy_A$ .
- I.B.2.b Appliquer l'AEQS revient à écrire  $d[X^\bullet]/dt = 0$  où X représente A ou B.
- I.B.3.a Étudier le comportement des réactions impliquant A selon que  $r_A$  est plus grand ou plus petit que 1, puis traiter le cas où  $r_A$  et  $r_B$  sont voisins de 1, enfin le cas où ils en sont éloignés.
- I.B.6.a Quelle est la condition sur la dérivée de  $F_A$  en 0 et en 1 pour avoir un graphique qui se rapproche au mieux de la figure de la question I.B.4.a ?

### II. Synthèse de l'indinavir

- II.B.4 Utiliser une synthèse organomagnésienne.
- II.C.3 À deux reprises, l'azote réagit selon une addition nucléophile sur le carbonyle suivie d'une déshydratation.
- II.D.2.a « Époxydation par le dessus » signifie que l'oxygène vient se fixer au-dessus du plan de la molécule.
- II.F.3.b Où se situe le site nucléophile dans le groupe cyanure ? Sur l'azote ou le carbone ?
- II.G.2 En milieu acide, on commence par protoner l'éther d'énol. Représenter ses différentes formes mésomères.

## I. DIAGRAMMES CARRÉS ET AZÉOTROPIE

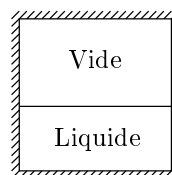
### I.A. Équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

**I.A.1.a** Les mélanges de liquides idéaux suivent la loi de Raoult donnée par

$$p_i = x_i p_i^* \quad i = \text{A ou B}$$

- $p_i$  est la pression partielle en  $i$  dans la phase gazeuse surmontant le liquide. On a  $\sum_i p_i = P$  avec  $P$  la pression totale du gaz en question.
- $x_i$  est la fraction molaire du composé  $i$  dans la phase liquide.
- $p_i^*$  est la pression de vapeur saturante du composé  $i$ . À température fixée, c'est la pression à laquelle les phases liquide et vapeur coexistent dans le cas du constituant pur.

Petite explication microscopique sur la pression de vapeur saturante : Imaginons qu'on ait un corps pur liquide dans un récipient fermé et supposons qu'au-dessus du liquide on ait le vide (la pression est alors nulle). C'est une situation évidemment peu stable, le système n'est d'ailleurs pas à l'équilibre.



À cause de l'agitation thermique, certaines molécules du liquide ont assez d'énergie pour vaincre l'attraction de leurs voisines. Elles peuvent donc s'échapper dans l'espace libre au-dessus et rebondir contre les parois du récipient. Rien ne les empêche de réintégrer le liquide mais par un effet de nombre, davantage de molécules sortent du liquide qu'il n'en retourne. Par conséquent, la pression augmente. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la pression au-dessus du liquide soit égale à la pression de vapeur saturante. À cet instant, il y a compensation exacte entre le nombre de molécules du gaz qui rentrent dans le liquide et celles qui s'en échappent. S'il n'y a pas assez de molécules dans le liquide pour que la pression soit égale à la pression de vapeur saturante, alors il n'y a plus de liquide et seule subsiste une phase gazeuse.

Pour un mélange idéal, c'est la même chose : les composés étant supposés avoir la même affinité pour leurs semblables que pour les autres constituants, leur pression partielle reflète leur proportion dans le liquide : c'est la loi de Raoult.

Un exemple concret est celui d'une flaque d'eau. Celle-ci n'étant pas à l'équilibre, elle se vide progressivement dans l'atmosphère car la pression de vapeur saturante de l'eau est supérieure à la pression partielle en eau qui règne à la surface de la flaque.

**I.A.1.b** Le liquide est un mélange idéal dont les constituants sont en équilibre avec leur vapeur. Le potentiel chimique d'un constituant noté  $i$  en équilibre avec sa vapeur à la pression partielle  $p_i$  s'écrit alors

$$\mu_{i,(\ell)} = \mu_{i,(\ell)}^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

$\mu_{i,(\ell)}^\circ(T)$  désigne le potentiel chimique standard de  $i$  liquide pur.

Pour chaque composé  $i$ , l'équilibre liquide-vapeur se traduit par l'égalité des potentiels chimiques.

$$\mu_{i,(\ell)} = \mu_{i,(g)}$$

où les indices  $(\ell)$  et  $(g)$  représentent respectivement la phase liquide et la phase vapeur. Le gaz étant supposé parfait et la solution idéale, il vient en explicitant l'égalité

$$\mu_{i,(\ell)}^*(T, P) + R T \ln x_i = \mu_{i,(g)}^\circ(T) + R T \ln \frac{p_i}{P^\circ} \quad (1)$$

avec  $\mu_{i,(\ell)}^*(T, P)$  le potentiel chimique de  $i$  liquide pur à la pression  $P$  et à la température  $T$ . Par définition de l'état standard

$$\mu_{i,(\ell)}^\circ(T) = \mu_{i,(\ell)}^*(T, P^\circ)$$

et de fait,

$$\mu_{i,(\ell)}^*(T, P) = \mu_{i,(\ell)}^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P \left( \frac{\partial \mu_{i,(\ell)}^*(T, P')}{\partial P'} \right) dP'$$

On néglige le terme de droite qui est en général très faible devant  $\mu_{i,(\ell)}^\circ(T)$  pour un corps pur liquide. En effet,

$$\left( \frac{\partial \mu_{i,(\ell)}^*(T, P')}{\partial P'} \right) = v_{i,(\ell)}^*(T, P) \ll v_{i,(g)}^*(T, P)$$

Ainsi,

$$\mu_{i,(\ell)}^*(T, P) \simeq \mu_{i,(\ell)}^\circ(T)$$

Or pour un corps pur,  $x_i = 1$ . Par conséquent, la pression au-dessus du liquide est égale à la pression de vapeur saturante, et on tire de l'équation (1)

$$\mu_{i,(\ell)}^*(T, p_i^*) = \mu_{i,(\ell)}^\circ = \mu_{i,(g)}^\circ(T) + R T \ln \frac{p_i^*}{P^\circ}$$

On peut ainsi substituer  $\mu_{i,(g)}^\circ(T)$  dans l'équation (1)

$$\mu_{i,(\ell)} = \mu_{i,(\ell)}^\circ(T) - R T \ln \frac{p_i^*}{P^\circ} + R T \ln \frac{p_i}{P^\circ}$$

d'où finalement

$$\mu_{i,(\ell)} = \mu_{i,(\ell)}^\circ(T) + R T \ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

**I.A.1.c** Pour étudier les variations de  $\alpha$  avec la température, il est naturel d'en exprimer la dérivée

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{(p_B^*)^2} \left[ \frac{dp_A^*}{dT} p_B^* - p_A^* \frac{dp_B^*}{dT} \right]$$

Or d'après la formule de Clapeyron, pour le corps  $i$ ,

$$\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ = T \Delta v_i^* \frac{dP}{dT}$$

- avec
- $\Delta_{\text{vap}} H_i^\circ$  la chaleur latente (l'enthalpie molaire) de vaporisation du corps  $i$ ,
  - $\Delta v_i^* = v_{i,(g)}^* - v_{i,(\ell)}^*$  la différence des volumes molaires de  $i$ ,
  - $P$  la pression totale du gaz.



Le rapport du jury indique que peu d'étudiants ont pu traiter cette question. Ainsi, quand vous avez  $dP/dT$  et que le sujet indique d'examiner  $\Delta_r H^\circ$ , pensez à utiliser la relation de Clapeyron.