

## CCP Chimie 1 PC 2002 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Thomas Tétart (ENS Cachan) ; il a été relu par Mickaël Profeta (ENS Cachan) et Alexandre Hérault (ENS Cachan).

---

Contrairement aux apparences, ce sujet n'est pas un sujet de chimie organique. On y étudie en effet les différentes étapes de la synthèse de l'équilénine à l'aide d'un large éventail de la chimie enseignée en classe préparatoire.

Chaque étape de la synthèse est décrite intégralement : outre les inévitables réactifs et produits, les conditions expérimentales sont étudiées minutieusement. Ainsi, le sujet commence par une étude cinétique de la première étape de nitration d'un composé aromatique. La réduction en amine du dérivé nitré par l'intermédiaire d'ions du fer conduit à quelques questions sur la théorie du champ cristallin.

On poursuit avec la purification de l'un des produits de réaction, à l'état solide, ce qui fait appel à des connaissances sur les cristaux moléculaires et les diagrammes binaires solide-liquide. Les questions expérimentales ne doivent pas être négligées.

Puis on découvre une application, étudiée grâce à la thermodynamique chimique : la cryoscopie. Le candidat est alors amené à déterminer la valeur d'une constante d'équilibre comme application de la cryoscopie.

Dans la suite du sujet, l'étude d'une réaction de diazotation sert de contexte à l'étude électrochimique de l'instabilité de l'acide nitreux en solution aqueuse acide, à l'aide des diagrammes potentiel-pH et de quelques calculs d'oxydoréduction.

Enfin, après quelques questions de chimie organique, le sujet devient plus théorique en exploitant la théorie de Hückel, pour s'achever sur un nouveau passage de chimie organique.

En résumé, il s'agit d'un sujet complet, qui nécessite de bien connaître le cours pour répondre de manière pointue aux questions posées.

**Indications**

- 1.1 Bien reposer la définition de l'A.E.Q.S.
- 1.3 Écrire la vitesse de réaction, appliquer l'A.E.Q.S, isoler  $\text{NO}_2^+$  et ne pas oublier que l'énoncé définit la réaction (1) comme un quasi-équilibre.
- 2.1 On enlève les électrons de l'orbitale  $4s$  d'abord. Le champ fort correspond à un spin faible, à un fort écart énergétique entre les niveaux.
- 2.2 Calculer l'énergie des niveaux et ensuite l'énergie totale électronique.
- 2.3 Penser aux électrons célibataires.
- 3.3 Les électrons dans une molécule sont localisés.
- 4.2 Calculer la variance est la meilleure justification.
- 5.1 Distinguer solvant aqueux et inflammable.
- 6.4 Introduire l'expression établie à la question 6.2 dans la relation demandée à la question 6.3. Une enthalpie de fusion est une différence d'enthalpies molaires.
- 6.5 La quantité de phénol en solution est très faible. Utiliser l'approximation
- $$\ln x_s = \ln(1 - x_p) \simeq -x_p$$
- 6.7.2 Poser l'équilibre de l'acide. Faire attention à la définition de  $\alpha$ .
- 6.7.3 Réutiliser la relation établie à la question 6.5. Attention à la signification des termes :  $x_p$  est ici la somme des fractions molaires de  $\text{AH}$  et  $(\text{AH})_2$ .
- 7 Attention à la base utilisée.
- 8.1.1 La meilleure façon de montrer que  $\text{HNO}_2$  se dismute pour tout  $\text{pH} > 0$ , est de tracer un diagramme potentiel-pH et de montrer que  $\text{HNO}_2$  a des domaines de prédominance disjoints.
- 8.1.2 Penser aux enthalpies libres standard ou écrire l'unicité du potentiel à l'équilibre.
- 8.1.3 Raisonner sur les degrés d'oxydation.
- 9 Une diazotation de la fonction amine suivie d'une autre réaction permet d'arriver au produit.
- 11.2 Il y a trois approximations.
- 11.3 Ne pas oublier que dans le déterminant séculaire, le changement de variable a été effectué.
- 11.4.1 Chercher l'interaction prédominante entre orbitales.
- 12.2 La question 12.1 donne une indication.
- 13 Utiliser une phosphine.
- 14 Il y a de nouveau un hydrogène labile.
- 15 On a presque un acide  $\beta$  insaturé.
- 16 Compter le nombre de carbones asymétriques.

**1.1** L'approximation des états quasi stationnaires (A.E.Q.S.) n'est pas applicable à l'ion  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ . Afin de le justifier, rappelons la définition de l'A.E.Q.S.

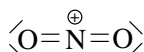
Soit **I**, un intermédiaire réactionnel formé par une réaction de constante de vitesse  $k_f$ , et consommé par un ensemble de réactions de constantes de vitesse  $k_c$ . Si au moins l'une de ces constantes de vitesse  $k_c$  est très grande devant  $k_f$ , alors après une période transitoire au démarrage de la réaction, dite « période d'induction », à peine le centre actif est-il produit qu'il est immédiatement consommé. Ainsi, sa concentration est quasi constante et ceci se traduit de manière mathématique, pour un système fermé à volume constant, par

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} \simeq 0$$

Par conséquent, l'A.E.Q.S. n'est pas applicable ici puisque  $k_1$  (constante de vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ) est du même ordre de grandeur que  $k_{-1}$  et que ces réactions sont rapides.

**1.2** L'azote possède cinq électrons de valence ; l'oxygène en a six et la molécule est de charge +I. Il y a donc  $\frac{5 + 2 \times 6 - 1}{2} = 8$  doublets électroniques à répartir.

La structure de l'ion  $\text{NO}_2^+$  est :



**1.3** Le dérivé ArH n'intervient que dans la réaction (3), d'où

$$v = -\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = k_3 [\text{NO}_2^+] [\text{ArH}]$$

Pour exprimer cette vitesse à l'aide de termes connus, il nous faut éliminer la concentration en centre actif  $\text{NO}_2^+$  et pour cela on lui applique l'A.E.Q.S.

- $\text{NO}_2^+$  apparaît lors de la réaction (2) ;
- $\text{NO}_2^+$  disparaît lors des réactions (-2) et (3).

$$\left( \frac{d[\text{NO}_2^+]}{dt} \right)_{\text{globale}} \simeq 0 = \left( \frac{d[\text{NO}_2^+]}{dt} \right)_{(-2)} + \left( \frac{d[\text{NO}_2^+]}{dt} \right)_{(3)} + \left( \frac{d[\text{NO}_2^+]}{dt} \right)_{(2)}$$

$$\text{soit} \quad 0 = -k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] [\text{NO}_2^+] - k_3 [\text{ArH}] [\text{NO}_2^+] + k_2 [\text{H}_2\text{NO}_3^+]$$

$$\text{d'où} \quad [\text{NO}_2^+] = \frac{k_2 [\text{H}_2\text{NO}_3^+]}{(k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}])}$$

Il nous reste à exprimer  $[\text{H}_2\text{NO}_3^+]$ . Or, on sait que les réactions (1) et (-1) correspondent à un quasi-équilibre, c'est-à-dire que  $v_1 = v_{-1}$  ; d'où

$$k_1 [\text{HNO}_3] [\text{H}_2\text{SO}_4] = k_{-1} [\text{H}_2\text{NO}_3^+] [\text{HSO}_4^-]$$

$$\text{et donc} \quad [\text{H}_2\text{NO}_3^+] = \frac{k_1 [\text{HNO}_3] [\text{H}_2\text{SO}_4]}{k_{-1} [\text{HSO}_4^-]}$$

On remplace alors l'expression de  $[\text{H}_2\text{NO}_3^+]$  dans l'expression de  $[\text{NO}_2^+]$  obtenue par l'A.E.Q.S.. On obtient

$$[\text{NO}_2^+] = \frac{k_1 k_2 [\text{HNO}_3] [\text{H}_2\text{SO}_4]}{k_{-1} [\text{HSO}_4^-] (k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH]})}$$

donc

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{HNO}_3] [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{ArH}]}{k_{-1} [\text{HSO}_4^-] (k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH]})}$$

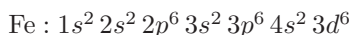
**1.4** Si le dérivé aromatique est très réactif, alors on peut faire l'approximation

$$k_3 [\text{ArH}] \gg k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]$$

et donc

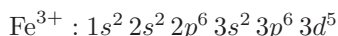
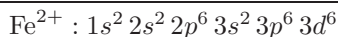
$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{HNO}_3] [\text{H}_2\text{SO}_4]}{k_{-1} [\text{HSO}_4^-]}$$

**2.1** Le numéro atomique du fer est  $Z(\text{Fe}) = 26$ , donc la configuration électronique du fer dans son état fondamental, obtenue à l'aide de la règle de Klechkowski, est



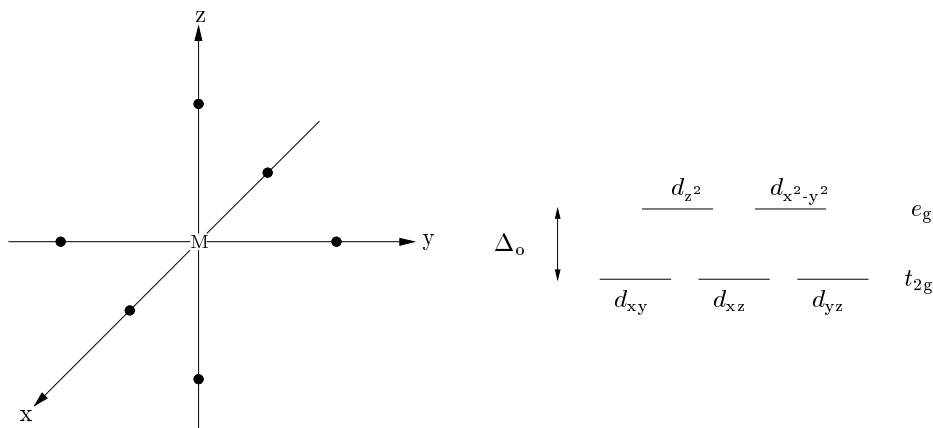
Lorsqu'on ionise le fer, on enlève d'abord les électrons des couches les plus externes, qui sont ici les électrons de l'orbitale  $4s$ .

Donc les configurations électroniques fondamentales des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont :



Dans la théorie du champ cristallin, le champ électrostatique créé par les ligands de l'ion métallique, provoque la levée de dégénérescence partielle des orbitales  $d$ . Les orbitales les plus déstabilisées sont celles qui pointent dans la direction des ligands, les autres le sont moins. Il apparaît donc deux niveaux d'énergie notés  $e_g$  pour le plus haut et  $t_{2g}$  pour le plus bas.

Dans l'hypothèse d'un champ octaédrique, on schématise la structure électronique de la sous-couche  $3d$  de la manière qui suit.



De plus, si le champ est fort, cela signifie qu'il y a une forte levée de dégénérescence, et donc que l'écart énergétique entre le niveau  $e_g$  et le niveau  $t_{2g}$  est grand, et que cet écart est supérieur à l'énergie d'appariement de deux électrons. Ainsi, les