

## CCP Chimie 1 PC 2005 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Vincent Tejedor (ENS Ulm) ; il a été relu par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE) et François-Xavier Coudert (ENS Ulm).

---

Ce sujet comporte sept parties de longueurs très inégales, indépendantes à l'exception des parties 2 et 3. Il traite de la synthèse d'une molécule naturelle, le Kalihinol C, et des problèmes pratiques ayant trait à cette synthèse. Cette molécule est extraite de l'éponge et possède des propriétés anti-malaria.

- Les trois premières parties, ainsi que la cinquième, sont consacrées à la synthèse du Kalihinol C. Le problème commence par l'étude des propriétés chirales de la molécule (partie 1). Il continue par l'élucidation de la structure du composé de départ de la synthèse (partie 2), lequel est utilisé pour synthétiser un intermédiaire (partie 3), à partir duquel on forme le précurseur recherché (partie 5).

Il est nécessaire de savoir interpréter un spectre RMN  $^1\text{H}$ , pour la partie 2, et de bien comprendre l'enchaînement de la synthèse, ce qui suppose une solide connaissance du cours de chimie organique.

- La quatrième partie s'intéresse aux aspects structuraux d'un oxydant utilisé dans la synthèse, le trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$ . Les questions portent d'abord sur la structure cristalline du minéral dont est extrait  $\text{CrO}_3$ , puis sur les structures de Lewis des composés étudiés.

Cette partie demande de bien connaître le cours de cristallographie : il faut savoir placer les sites tétraédriques et octaédriques et être capable de calculer la taille de ces sites.

- La sixième partie étudie la stabilité en solution aqueuse d'un second oxydant utilisé en cours de synthèse, l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , et deux méthodes pour le doser avec de la soude.

Il faut maîtriser ici la construction et la lecture des diagrammes potentiel-pH, ainsi que les dosages acide faible/base forte et les équilibres de précipitation.

- Enfin, la septième partie montre comment obtenir le nickel de Sabatier, base du catalyseur d'hydrogénation utilisé pour la dernière étape de la synthèse du précurseur.

Cette partie requiert la connaissance des diagrammes d'Ellingham ainsi que des notions de thermochimie des grandeurs standard.

La difficulté de ce problème est progressive ; il utilise la chimie organique, la cristallographie et la chimie minérale. Il est adapté pour une révision large du programme, ou pour la révision d'un chapitre si l'on ne traite qu'une partie.

## INDICATIONS

### Deuxième partie

- 2.4 Remarquer que tous les signaux sont des singulets. Les déplacements chimiques indiquent que le carbone lié à l'oxygène de l'ester ne porte pas de proton.
- 2.5  $\text{NaBH}_4$  ne réduit pas les esters.

### Troisième partie

- 3.2 Penser aux propriétés acido-basiques de l'alcool.
- 3.4  $n\text{BuLi}$  est une base très forte, capable d'arracher les protons aliphatiques si la base conjuguée est stabilisée. Penser à une attaque de la fonction carbonyle.

### Quatrième partie

- 4.1.4 Le cristal est neutre et l'oxygène est au degré d'oxydation  $-II$ .
- 4.1.5 Il faut réussir à relier l'arête de la maille et le rayon des anions avec celui des cations : trouver la droite d'encombrement maximal, c'est-à-dire la droite selon laquelle anions et cations sont au contact.
- 4.2.1 Les sous-couches  $3d$  semi-remplies ou remplies bénéficient d'un surcroît de stabilité.
- 4.2.2 En général,  $\text{n.o.}(\text{Na}) = +I$ , et  $\text{n.o.}(\text{O}) = -II$ .

### Cinquième partie

- 5.2 L'acide méta-chloroperbenzoïque est un acide peroxy-carboxylique : il transforme un alcène en époxyde.
- 5.4 La réaction entre un organomagnésien et un alcyne est le seul moyen d'obtenir l'organomagnésien dérivé de l'alcyne. Les organomagnésiens peuvent s'ajouter sur les esters.
- 5.6 Le nickel de Raney est un catalyseur des réactions d'hydrogénation des liaisons multiples ( $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).
- 5.7 L'ester joue le rôle du chlorure d'acyle.

### Sixième partie

- 6.1.4 La pente se déduit de la loi de Nernst.
- 6.1.5 La disparition du domaine correspond à la dismutation du Cr(II).
- 6.3.1 Les ions  $\text{Ba}^{2+}$  étant complexés par  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ils déplacent l'équilibre acide/base précédent : il faut considérer simultanément ces deux réactions.
- 6.3.4 Ne pas oublier la variation du volume due à l'ajout de  $\text{Ba}^{2+}$ .
- 6.3.5 Comparer les écarts de pH entre  $v_e/2$  et  $3v_e/2$ , avec ou sans  $\text{Ba}^{2+}$ .
- 6.3.6 Écrire le produit de réaction Q, majorer les deux termes et montrer que Q est toujours inférieur à Ks.

### Septième partie

- 7.1.3 Utiliser les entropies standard fournies en annexe.
- 7.1.4 Utiliser l'affinité chimique du système.
- 7.2.4 La valeur de  $\Delta_r G^\circ(300 \text{ K})$  du couple de l'eau suffit pour conclure.
- 7.2.4 L'enthalpie libre de fusion est nulle à la température de fusion, ce qui donne la relation suivante :

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta G_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$$

- 7.2.8 Combiner les réactions précédentes pour calculer  $\Delta_r G^\circ$  à la température considérée. Ensuite, il faut relier cette grandeur à la constante d'équilibre de la réaction.

## 1. ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE DU KALIHINOL C

**1.1** La molécule de Kalihinol C ne contient aucun plan de symétrie, et aucun centre d'inversion. Elle n'est pas superposable à son image dans un miroir : **elle est chirale**.

La présence de centres stéréogènes, comme par exemple les carbones asymétriques, ne suffit pas pour dire que la molécule est chirale : on peut donner le contre-exemple des composés méso achiraux, où les composés (R,S) et (S,R) sont identiques.

**1.2** La molécule de Kalihinol C possède **8 carbones asymétriques** : C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> et C<sub>14</sub>.

Pour déterminer la configuration des carbones C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>, on utilise les règles de Cahn, Ingold et Prelog. Le symbole > signifie « prioritaire devant ». Les ordres de priorité sont alors les suivants :

C<sub>1</sub> : C<sub>10</sub> > C<sub>6</sub> > C<sub>2</sub> > H

Le carbone 1 est de configuration S.

C<sub>4</sub> : OH > C<sub>5</sub> > C<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub>

Le carbone 4 est de configuration R.

C<sub>5</sub> : C<sub>4</sub> > CN > C<sub>6</sub> > H

Le carbone 5 est de configuration S.

## 2. DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DU PRODUIT DE DÉPART 2

**2.1** Le nombre d'insaturations est donné par la formule suivante :

$$n_{\text{insat}} = \frac{2n_{\text{IV}} + n_{\text{III}} - n_{\text{I}} + 2}{2}$$

où  $n_{\text{IV}}$  désigne le nombre d'atomes tétravalents,  $n_{\text{III}}$  le nombre d'atomes trivalents, et  $n_{\text{I}}$  le nombre d'atomes monovalents. Ici,

$$n_{\text{insat}} = \frac{16 - 14 + 2}{2} = 2$$

En cas d'oubli de la formule, on peut utiliser une autre méthode, qui consiste à se ramener au composé de formule C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> en remplaçant les groupements monovalents, éventuellement fictifs, par des atomes d'hydrogène. Ici, on remplace un groupement OH par un H. Formellement, on élimine donc l'oxygène :

