

Mines Chimie PC 2005 — Corrigé

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

Le sujet est composé de deux parties indépendantes, qui étudient des réactions dans le vide interstellaire et une portion de la synthèse organique de la morphine.

- La première partie aborde un thème original, celui des réactions chimiques dans le vide interstellaire. Aucune connaissance particulière n'est requise, la seule particularité est la notion d'abondance relative qui remplace la pression partielle ou la concentration dans des problèmes plus classiques. On commence par étudier la cinétique de réactions formant des chaînes carbonées de type HC_nN et HC_nH . La suite du problème s'intéresse à la détection de ces composés par les télescopes en utilisant les émissions de rayonnement vibrationnel. La fin du problème fait appel aux orbitales moléculaires pour expliquer pourquoi certaines molécules sont plus facilement détectables que d'autres.

Malgré un cadre original, ce problème ne comporte pas de difficultés particulières, que ce soit dans les calcul ou les connaissances requises. Les questions sont très largement indépendantes et une lecture de la suite du sujet peut donner des indications sur les questions précédentes ; en outre, des questions de cours jalonnent le problème. Il est donc judicieux de le lire en entier pour ne pas rester bloqué sur une question.

- La deuxième partie étudie la synthèse organique de la morphine. Comme la synthèse complète est complexe, seules quelques étapes sont étudiées. En plus de quelques mécanismes, le sujet utilise les orbitales moléculaires et la RMN pour interpréter les réactions et leurs sélectivités. Dans cette partie aussi, les questions sont majoritairement indépendantes : il ne faut donc pas hésiter à passer à la suite si l'on ne trouve pas une question. Ce problème fait appel aux réactions principales du cours de chimie organique et ne présente pas de difficultés particulières.

Dans l'ensemble, le sujet est long mais ne requiert que des notions essentielles du cours de chimie. Il constitue de ce fait un excellent sujet de révision, qui permet de se tester sur les connaissances qui doivent être acquises en fin de Spé pour aborder les concours.

INDICATIONS

Partie A

- 1 Utiliser la relation des gaz parfaits et écrire le nombre de moles en fonction du nombre de molécules.
- 4 On peut utiliser une approximation stationnaire pour chaque composé.
- 13 Pour être détecté, un composé doit avoir un moment dipolaire non nul.
- 15 Pour montrer la décroissance de I_n , calculer I_{n+1}/I_n . Montrer ensuite qu'elle a pour limite 0 quand n devient très grand.
- 22 L'orbitale σ , représentée par une zone grisée, peut contenir deux électrons.
- 26 Il est très difficile de connaître avec certitude la position relative de deux niveaux très proches en énergie.

Partie B

- 34 Comparer la stabilisation relative de l'état de départ et de l'état de transition.
- 39 Constater la délocalisation des électrons dans la molécule.
- 41 Comparer la forme des signaux RMN des couples d'hydrogènes du cyclohexane des deux régioisomères.
- 43 Il s'agit de la réaction entre le butyllithium et la diisopropylamine.
- 53 Quel contrôle permet d'expliquer la régiosélectivité ?
- 55 Il s'agit d'une décarboxylation.
- 60 L'hydrogène d'un énol est très déblindé.

PARTIE A

ASTROCHIMIE : QUELQUES ASPECTS DE LA PHYSICOCHIMIE
MOLÉCULAIRE DU MILIEU INTERSTELLAIRE

Question préliminaire

1 La pression partielle du composé X supposé être un gaz parfait, vérifie la loi

$$P(X) V = n(X) RT$$

où $n(X)$ est le nombre de moles du composé X. Si l'on note $N(X)$ le nombre de particules et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro, on peut écrire

$$P(X) V = \frac{N(X)}{\mathcal{N}_A} RT$$

La densité particulaire de X s'écrit

$$\eta(X) = \frac{N(X)}{V}$$

ce qui permet d'obtenir la loi des gaz parfaits sous la forme

$$P(X) = \frac{\eta(X) RT}{\mathcal{N}_A}$$

Quand on applique cette loi au dihydrogène, on a la relation

$$P(\text{H}_2) = \frac{\eta(\text{H}_2) RT}{\mathcal{N}_A}$$

Si l'on divise membre à membre les deux expressions, il vient

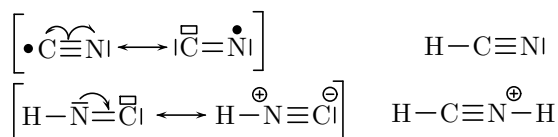
$$\frac{P(X)}{P(\text{H}_2)} = \frac{\eta(X)}{\eta(\text{H}_2)}$$

ce qui prouve bien que $P(X)$ est proportionnel à $[X]$.

$$P(X) = P(\text{H}_2) [X]$$

I. Le système HCN/HNC

2 Les représentations de Lewis des espèces CN^\bullet , HCN, HNC et HCNH^+ sont



Dans le cas de HCNH^+ , chaque atome (C et N) est entouré de deux liaisons (une simple et une triple) ce qui correspond, d'après la théorie VSEPR, à un schéma de type AX_2E_0 , soit **une géométrie linéaire**. La molécule est donc linéaire.

3 La grandeur $\Delta_r G^\circ$ est l'enthalpie libre standard de réaction. Pour une phase condensée, l'état standard d'un constituant, à la température T, pur ou dans un mélange, est le constituant pur dans l'état physique considéré, à la température T et à la pression $P^\circ = 1$ bar. Pour un constituant gazeux, pur ou dans un mélange, l'état standard à la température T est le gaz parfait pur à cette température et à la pression de 1 bar.

L'état standard peut être un état fictif. Ainsi peut-on définir l'état standard de l'eau gazeuse à 25°C qui sera considérée comme un gaz parfait à cette température et une pression de 1 bar.

On étudie la réaction (I)



$$\Delta_r G_I^\circ = \Delta_r H_I^\circ - T \Delta_r S_I^\circ$$

Au cours de la réaction (I), il n'y a pas de variation du nombre de moles en phase gaz, le produit et le réactif sont gazeux. Leurs structures sont très proches donc leurs entropies standard également. Par conséquent,

$$\Delta_r S_I^\circ \simeq 0$$

De plus

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right)_P = \Delta_r C_P^\circ$$

Compte tenu de la similarité de HCN et HNC, il est raisonnable de supposer que leurs capacités calorifiques sont voisines, ce qui permet de dire

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right)_P \simeq 0$$

soit

$$\Delta_r H^\circ \simeq C^{\text{te}}$$

Il en résulte que $\Delta_r G_I^\circ$ ne dépend pratiquement pas de la température.

Par définition, à l'équilibre, on a

$$\Delta_r G_I^\circ = -RT \ln \left(\frac{P_{\text{HNC}}}{P_{\text{HCN}}} \right)$$

On a montré à la question préliminaire que la pression partielle est proportionnelle à l'abondance relative, on peut donc écrire

$$\Delta_r G_I^\circ = -RT \ln \left(\frac{[\text{HNC}]}{[\text{HCN}]} \right) = RT \ln f_{\text{éq}}$$

Ici et dans toute la suite, on note l'abondance relative de l'espèce X, [X]. Bien que la notation soit la même, il ne s'agit pas de concentrations molaires.

D'où

$$\log(f_{\text{éq}}) = \frac{\Delta_r G_I^\circ(T)}{RT \ln 10} \simeq \frac{\Delta_r G_I^\circ(298)}{RT \ln 10}$$