

## CCP Chimie 1 PC 2007 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (Docteur en chimie) ; il a été relu par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

---

Le sujet peut être découpé en deux grands blocs. Le premier, qui regroupe les quatre premières parties, s'intéresse à la synthèse du motif aryldihydrofurane présent dans plusieurs molécules d'origine naturelle.

- Les parties 1, 3 et 4 sont des synthèses organiques classiques. Elles illustrent tout particulièrement la réactivité des alcools et des dérivés carbonylés. Bien que l'on suive les étapes de synthèse successives, de nombreuses questions sont indépendantes, notamment celles de stéréochimie (3.5 à 3.7).
- La partie 2 détermine la structure d'un composé à partir de données spectroscopiques, infrarouge et RMN.

Le fil conducteur du second bloc (parties 5 à 9) est la molécule d'éthane-1,2-diol.

- La partie 5 s'intéresse à la synthèse industrielle de ce composé et utilise thermochimie (loi de modération), atomistique (configuration électronique, modèle de Slater), cristallographie (réseau cubique à faces centrées) et électrochimie (courbes intensité-potentiel) dans une série de questions indépendantes et assez proches du cours.
- Dans la partie 6, on étudie la cinétique d'hydrolyse de la chlorhydrine. Les ordres partiels par rapport aux différents réactifs sont déterminés à partir des données expérimentales fournies par l'énoncé, ce qui permet de proposer un mécanisme réactionnel.
- Le diagramme binaire du mélange eau/éthane-1,2-diol sert de base à la partie 7. Après quelques questions de cours, une étude plus calculatoire, fondée sur l'équation du liquidus fournie par l'énoncé, permet de démontrer la loi d'abaissement cryoscopique.
- Enfin, les deux dernières parties, plus simples, traitent respectivement de synthèse organique (polymérisation par estérification) et du dosage par la soude d'un polyacide faible, l'acide citrique.

Cette épreuve aborde un très large éventail de notions. Il est pratiquement impossible de la terminer en quatre heures. À vous donc de déterminer, par une lecture du sujet dès le début de l'épreuve, quelles sont les parties dans lesquelles vous vous sentez le plus à l'aise, et de commencer par celles-ci.

## INDICATIONS

- 1.3 On aura tout intérêt à examiner la séquence de **3** à **6** dans son ensemble pour déterminer quelles sont les fonctions affectées par les différentes réactions. À chacune de ces fonctions correspond une des étapes de synthèse.
- 2.4 La conjonction du pic à 10 ppm en RMN et de la bande à  $1702\text{ cm}^{-1}$  permet de déterminer la nature d'une des fonctions présentes dans la molécule. On peut ensuite partir de ce point pour calibrer les intégrales du spectre RMN.
- 3.2 Le chlorure de mésityle permet d'activer un alcool : le mésitylate formé est un bon nucléofuge.
- 3.8 L'étude du bilan de la réaction permet de déterminer quelle est la fonction affectée par le traitement acide.
- 4.1 Le passage de **20** à **21** est identique à celui de **6** à **7**.
- 5.1.1 Exprimez l'affinité chimique en fonction des pressions partielles des gaz.
- 5.5.3 Reliez le paramètre de maille, d'une part au rayon atomique de l'argent *via* les conditions de compacité, d'autre part à la masse volumique de l'argent.
- 5.6.4 Que peut-on dire de l'énergie d'un électron situé dans une orbitale donnée de  $\text{Ag}^+$  par rapport à celle d'un électron situé dans la même orbitale de Ag ?
- 6.7 Distinguez selon les différentes valeurs possibles pour  $p + q$ .
- 6.10 Le raisonnement est identique à celui de la question 6.7. Les résultats de cette question peuvent être directement mis à profit ici.
- 7.4 Pensez à convertir en pourcentage massique.
- 7.6.1 On effectue un développement limité au premier ordre en  $x_2$  et à l'ordre zéro en  $\Delta T/T^*_{\text{fus},1}$
- 8.2.2 Il s'agit d'une réaction rédox. Mais ce n'est pas l'alcool qui est réduit.

## LES CONSEILS DU JURY

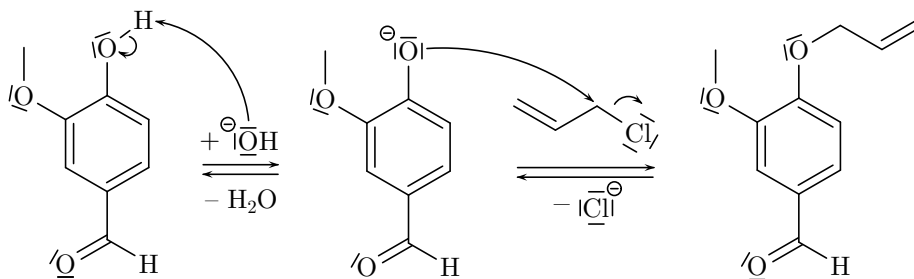


Le rapport du jury de cette épreuve insiste tout particulièrement sur le fait que « le programme des trois trimestres de PCSI est important pour les concours » et que si le sujet recouvrait « l'essentiel du programme de première et deuxième année, les notions de première année PCSI sont les plus mal traitées » en particulier les questions de stéréochimie, 3.5 à 3.7 et la question 5.1 (diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène).

Par ailleurs, le rapport souligne également à de multiples reprises la nécessité de rédiger avec rigueur, que ce soit pour écrire les mécanismes en chimie organique ou pour répondre aux questions qualitatives.

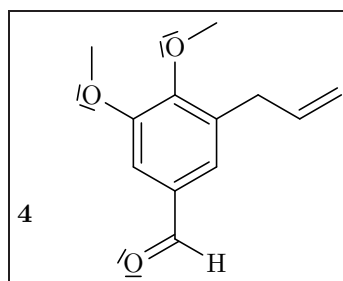
## 1. SYNTHÈSE DU COMPOSÉ 9 À PARTIR DE LA VANILLINE 1

**1.1** On obtient l'éther **2** par une réaction de Williamson. Il faut tout d'abord déprotoner l'alcool **1**, par exemple avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, puis l'on fait réagir l'alcoolate obtenu avec le chlorure de vinyle (réaction de substitution nucléophile bimoléculaire). Le mécanisme de la réaction est le suivant



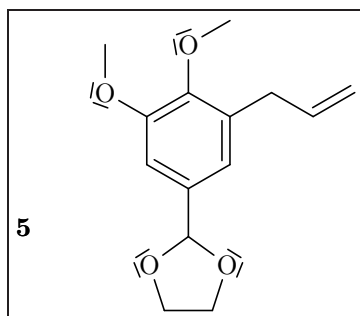
Dans le cas d'un alcool quelconque, l'hydroxyde de sodium ne serait pas une base assez forte pour effectuer la déprotonation. Mais on est ici en présence d'un dérivé de type phénol dont le pKa est plus faible, de l'ordre de 10.

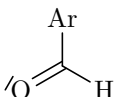
**1.2** Le traitement du composé phénolique **3** par l'iodométhane en présence de base donne **4** par une réaction de Williamson analogue à celle décrite à la question précédente. La structure de **4** est représentée ci-contre

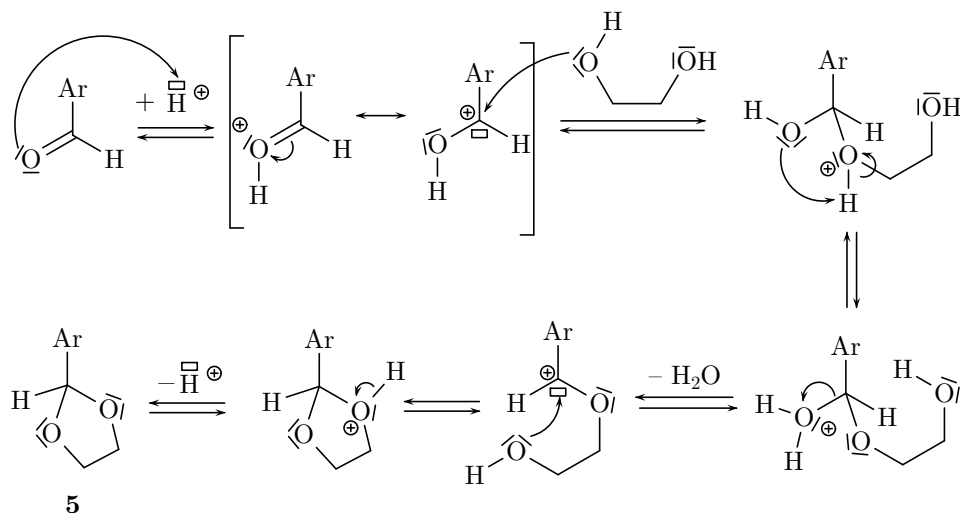


Il faut maintenant déterminer les produits de plusieurs réactions successives. Dans ce type de situation, il est important de conserver à l'esprit la structure-cible, ici **6**. On peut ainsi observer que pour passer de **3** à **6**, trois fonctions sont affectées : la fonction phénol est transformée en éther, la fonction aldéhyde est protégée sous forme d'un acétal cyclique et la double liaison extracyclique subit un clivage oxydant. Il est donc vraisemblable que chacune des trois étapes corresponde à l'une de ces réactions.

**1.3** La protection de l'aldéhyde **4** par l'éthylène glycol fournit le composé **5** suivant



On note **4** . Le mécanisme de formation de **5** est alors



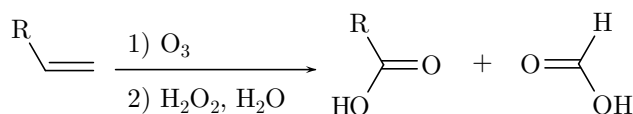
Dans le mécanisme proposé, l'étape de substitution nucléophile (deuxième ligne du mécanisme) s'effectue selon un mécanisme monomoléculaire ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ). Le carbocation intermédiaire est en effet particulièrement stabilisé par le cycle aromatique schématisé par le groupe Ar.



Le rapport du jury signale que cette « réaction est rarement indiquée comme renversible », alors que la réaction inverse de déprotection s'effectue également en conditions acides.

La réaction ci-dessus ne peut être conduite en présence d'eau, qui déplacerait l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse de l'acétal. L'utilisation d'un acide minéral en solution aqueuse est donc impossible. L'acide *para*-toluènesulfonique, acide fort soluble dans les solvants organiques, est en revanche approprié. En outre, il se présente sous forme d'un solide dans les conditions normales de température et de pression, ce qui le rend particulièrement facile à utiliser. Enfin, contrairement à l'acide sulfurique, par exemple, l'acide *para*-toluènesulfonique ne présente pas de propriétés oxydantes, ce qui évite une éventuelle réaction compétitive sur l'éthanediol.

**1.4** On obtient l'acide carboxylique **6** à partir de l'alcène **5** par une réaction d'ozonolyse avec traitement oxydant. On fait réagir **5** avec  $\text{O}_3$  puis on effectue une hydrolyse par une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.



Si l'on effectue l'hydrolyse en présence d'un réducteur comme le diméthylsulfure,  $\text{Me}_2\text{S}$  ou de la poudre de zinc, on obtient l'aldéhyde et non l'acide carboxylique.