ÉCOLE POLYTECHNIQUE

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2004 **FILIÈRE PC**

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **n'est pas** autorisée.
L'épreuve comporte ***deux problèmes indépendants.***

⋆⋆⋆

Premier problème
Du magnésium au chauffe-plat chimique

Données Numériques

Potentiels standard d'oxydoréduction (en V) : $Fe^{2+}(aq)/Fe(s) = -0,44$ V
$Mg^{2+}(aq)/Mg(s) = -2,35$ V
$Na^{+}(aq)/Na(s) = -2,72$ V

RT à 298 K = 2,5 kJ.mol^{-1}
Constante de Faraday : F = 96 500 C.mol^{-1}
RT/F × Ln 10 à 298 K = 0,06 V

Enthalpie standard de sublimation du magnésium : $\Delta_{sub}H^{\circ} = 151$ kJ.mol^{-1}
Enthalpie standard de dissociation de la liaison dans la molécule O_2 : $\Delta_{dis}H^{\circ} = 494$ kJ.mol^{-1}
Énergie de première ionisation du magnésium : 738 kJ.mol^{-1}
Énergie de deuxième ionisation du magnésium : 1447 kJ.mol^{-1}
Enthalpie d'attachement électronique :
de l'atome d'oxygène : $O + e^- \rightarrow O^-$ -141 kJ.mol^{-1}
de l'anion oxygène : $O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$ 851 kJ.mol^{-1}

Enthalpie standard de formation de $MgO(s)$: -602 kJ.mol^{-1}

Produit de solubilité de $Mg(OH)_2(s)$: Ks = $10^{-10,8}$
Masses molaires : Mg : 24,3 g.mol^{-1} Ni : 58,7 g.mol^{-1} $Mg(OH)_2$: 58,3 g.mol^{-1}
Masse volumique : ρ(Mg)=1,74 g.cm^{-3}

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

I. La magnésie ou oxyde de magnésium

1. Proposer une méthode pour calculer l'enthalpie réticulaire du cristal MgO, $\Delta_{ret}H^{\circ}(MgO)$, à partir des données fournies. Le calcul numérique fournit $|\Delta_{ret}H^{\circ}(MgO)| = 3895$ kJ.mol^{-1} ; préciser le signe.

2. La chaleur de réaction à volume constant de la réaction de combustion du magnésium se détermine expérimentalement en utilisant une bombe calorimétrique qui constitue un système isolé thermiquement à volume constant.

a) Établir la relation liant la chaleur de réaction ainsi déterminée à l'enthalpie standard molaire de la combustion du magnésium.

b) On dispose au laboratoire du matériel et des réactifs suivants :

- un calorimètre et ses accessoires (agitateur, thermomètre de précision) de capacité calorifique connue ;
- une balance de précision ;
- du magnésium et de l'oxyde de magnésium purs ;
- une solution molaire d'acide chlorhydrique ; une fiole jaugée de 100mL.

Proposer un protocole expérimental permettant une détermination indirecte de l'enthalpie de combustion standard, $\Delta_{comb}H^{\circ}$, du magnésium, connaissant l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide à 298 K, $\Delta_{f(H_2O)}H^{\circ}$. On admettra que la capacité calorifique de la solution d'acide chlorhydrique est peu différente de celle d'un égal volume d'eau.

Détailler les expériences à réaliser et établir la relation liant $\Delta_{comb}H^{\circ}$ aux valeurs expérimentales obtenues.

II. Alliage magnésium-nickel

1. Le diagramme de phases du système Mg-Ni (P = 1 bar) est donné sur la *figure 1.* En abscisse, est porté le titre en masse de Ni, exprimé en % de Ni.

Il présente deux eutectiques $E_l(\%_{Ni} = 24 ; T_{E_1} = 783$ K) et $E_2(\%_{Ni} = 90 ; T_{E_2} = 1368$ K). On admettra qu'il n'existe pas de solubilité mutuelle en phase solide.

On donne les températures de fusion suivantes :

$$T^{\circ}_{fus}(Mg) = 923 \text{ K} \ ; \ T^{\circ}_{fus}(Ni) = 1726 \text{ K} \ ; \ T^{\circ}_{fus}(Ni_2Mg) = 1418 \text{ K}$$

Le composé $NiMg_2$ se décompose à 1033 K pour donner le composé Ni_2Mg et un liquide dont le pourcentage en masse de Ni est 48%.

Compléter le diagramme dans les domaines (1,5,6,9) en précisant la nature des phases mises en présence ainsi que la variance du système.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

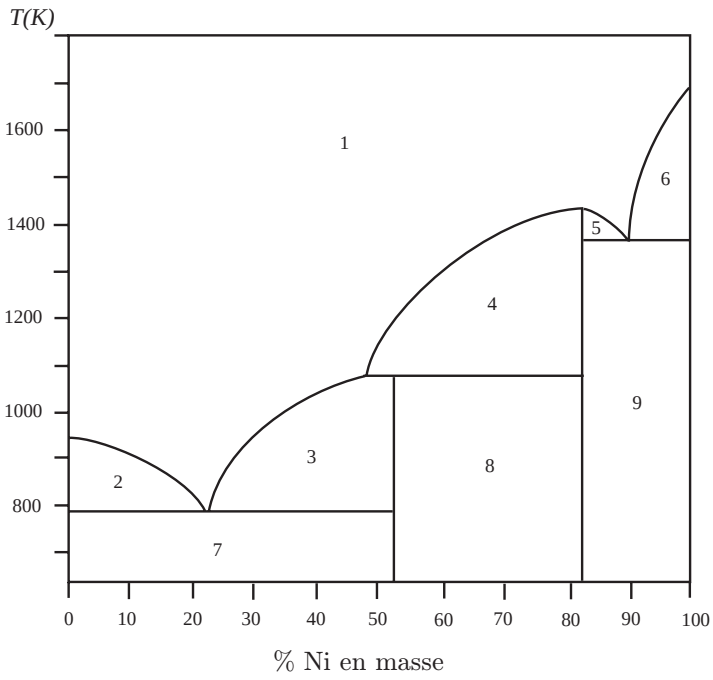


Figure 1

2. Donner l'allure des courbes de refroidissement isobare des alliages liquides de titre $\%_{Ni} = 85$ et 95 dans l'intervalle 1700 K – 700 K. Indiquer pour chaque portion de ces courbes la variance, les phases en présence ainsi que l'évolution de leur composition.

III. Le magnésium, combustible d'un chauffe-plat chimique

Le magnésium constitue le combustible d'un chauffe-plat chimique breveté aux U.S.A en 1981 et représenté sur la *figure 2*.

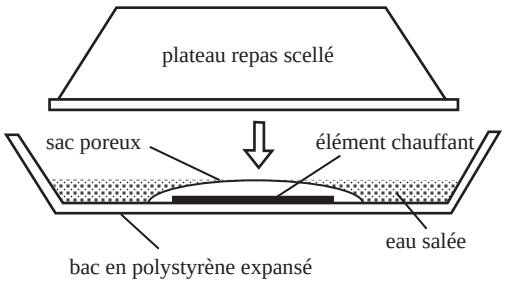


Figure 2

L'élément chauffant est constitué par une fine grenaille de magnésium (incorporant 5% de fer) dispersée parmi des billes de polyéthylène haute densité ; le tout est placé dans un sachet poreux fixé au fond d'un bac sur lequel vient s'adapter le plateau repas à chauffer. La mise en marche s'opère par addition d'eau salée dans le bac. On réchauffe le plateau-repas en moins de 15 minutes.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

Observations

L'ajout d'eau salée au solide contenu dans le sac poreux se traduit par une forte effervescence s'accompagnant rapidement d'un échauffement notable et d'un dégagement de vapeur. On peut vérifier que les bulles de gaz qui se dégagent sont inflammables. Quand l'opération est terminée on constate que la grenaille métallique a disparu et qu'elle fait place à une bouillie blanche (hydroxyde de magnésium) dispersée sur les billes de polyéthylène.

1. Étude thermodynamique

a) Déduire des observations précédentes l'équation-bilan de la réaction notée **(1)** modélisant la transformation réalisée dans l'élément chauffant.

b) Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K à l'aide des données du *tableau 1* ; comparer sa valeur à celle de la réaction du sodium avec l'eau.

Espèces	$Mg(OH)_2(s)$	$H_2O(l)$	$Na^+(aq)$	$HO^-(aq)$
Enthalpie standard de formation ($kJ.mol^{-1}$)	-924	-286	-240	-230

Tableau 1

Des deux métaux étudiés, quel est celui qui conduit à la réaction la plus exothermique

– pour le même nombre de moles de métal consommé ?

– pour le même nombre de moles d'électrons échangés ?

Pour quelle raison n'utilise-t-on pas le sodium dans ce type de dispositif chauffant ?

c) À l'aide des données du *tableau 2*, proposer une méthode pour calculer la valeur des potentiels redox standard des couples $Mg^{2+}(aq)/Mg(s)$ et $Na^+(aq)/Na(s)$. *Le calcul des valeurs numériques des deux potentiels redox, qui sont fournies dans les données, n'est pas demandé.*

	atomisation en $M(g)$	ionisation de l'atome en ion M^{n+}	solvatation de l'ion M^{n+}
Magnésium (s)	114,2	2191,2	$-1903,3$
Sodium (s)	77,8	497,5	$-410,0$
Dihydrogène (g)	203,3*	1313,4	$-1088,7$

* par mole d'atome d'hydrogène

*Tableau 2 : Enthalpies libres standard de transformations successives (*kJ *par mole de produit).*

Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction notée (**1**) définie à la question **1.a)** ci-dessus. Que peut-on en conclure ?

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

2. Aspect cinétique

a) À la différence du sodium, à température ambiante, le magnésium est sans action sur l'eau distillée et désaérée. Quelle est la cause de cette inhibition de l'oxydation du magnésium par l'eau ? Comment se nomme ce phénomène ? Interpréter la différence de comportement du magnésium et du sodium.

b) À quelles conditions le phénomène précédent peut-il se produire ? Quelle relation doit-on observer entre les volumes molaires du magnésium et de son hydroxyde ? Vérifier cette relation sachant que la masse volumique de l'hydroxyde de magnésium est égale à 2,4 $g.cm^{-3}$. La condition précédente est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour entraîner l'inhibition constatée. Quelles conditions sont susceptibles de l'empêcher ?

c) On observe expérimentalement que l'attaque du magnésium par l'eau devient possible en présence de chlorure de sodium. Sachant que des chlorohydroxydes complexes se forment à la surface d'une lame de magnésium trempée dans une solution de chlorure de sodium, par réaction d'échange d'anions chlorure/hydroxyde, quelles propriétés de la couche obtenue peuvent expliquer cette observation ?

d) Si on place une lame de magnésium fraîchement décapée dans une solution neutre de chlorure de sodium, on constate la formation de fines bulles gazeuses à sa surface, mais à une vitesse beaucoup trop lente pour que le système constitue une bonne source de chaleur. De plus, les bulles gazeuses restent « accrochées » à la surface, ce qui entrave la poursuite de la réaction. En revanche, si on met en contact la lame de magnésium avec une lame de fer on observe un dégagement gazeux intense au niveau de la lame de fer et la réaction se poursuit jusqu'à disparition complète du magnésium.

Proposer une interprétation fondée sur l'utilisation des courbes intensité-potentiel.

e) L'expérience précédente ne rend pas compte toutefois de l'intensité du dégagement de chaleur observé. Même en utilisant du magnésium et du fer en poudre, on ne parvient pas à atteindre l'efficacité thermique du dispositif breveté. L'examen à la loupe binoculaire ne permet pas de déceler deux métaux différents : tous les grains présentent le même aspect, celui d'un métal de couleur argentée à reflets légèrement dorés, ce qui laisse supposer que du fer est probablement plaqué à la surface du magnésium.

Indiquer, en le justifiant, un protocole expérimental permettant de déposer superficiellement du fer sur une lame de magnésium.

f) Mais l'oxydation par l'eau salée d'une lame de magnésium ainsi traitée n'est pas encore suffisamment rapide pour rendre compte du fonctionnement du chauffe-plat chimique. L'examen du brevet révèle que l'alliage métallique utilisé s'obtient en traitant le mélange des poudres métalliques dans un moulin à billes d'acier de haute énergie sous atmosphère inerte. On obtient ainsi des grains de diamètre de l'ordre de 200 μm constitués de particules de fer de 30 μm disséminées dans une matrice formée de particules de magnésium.

Quel est l'intérêt de ce procédé en termes d'état de surface, et, à quantité de fer et magnésium donnée, d'aire active électrochimique ?

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

Deuxième problème

Le furane

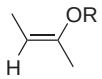
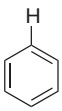
Le furane, noté **1**, présente la structure suivante :



1

Données R.M.N. :

Déplacements chimiques (δ, ppm) de quelques types d'hydrogènes de molécules organiques

	4,0 - 4,5
	6,2 - 6,6
	5,0 - 5,5
	7,15

I. Structure électronique du furane

Nous nous proposons d'examiner les orbitales moléculaires (OM) du furane, noté **1.** Les valeurs de l'intégrale coulombienne et de l'intégrale de résonance pour effectuer les calculs d'orbitales moléculaires par la méthode de Hückel simple sont les suivantes :

Pour un oxygène contribuant pour deux électrons au système π :

$$\alpha_o = \alpha + 2\beta \qquad \beta_{co} = 0,8\beta$$

Pour un oxygène contribuant pour un électron au système π :

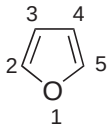
$$\alpha_o = \alpha + \beta \qquad \beta_{co} = \beta$$

1. Quels sont les paramètres qui conviennent pour l'oxygène dans le cas du furane ? Justifier.

2. Écrire le déterminant séculaire permettant de trouver les OM du système π du furane.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

3. Les OM du système π du furane sont décrites dans le tableau suivant :



Énergies / Coefficients des atomes	$\alpha + 2,633\beta$	$\alpha + 1,314\beta$	$\alpha + 0,618\beta$	$\alpha - 0,948\beta$	$\alpha - 1,618\beta$
O	0,84	0,44	0,00	0,32	0,00
C_2	0,33	−0,19	−0,60	−0,60	0,37
C_3	0,20	−0,60	−0,37	0,31	−0,60
C_4	0,20	−0,60	0,37	0,31	0,60
C_5	0,33	−0,19	0,60	0,60	−0,37

Quelle est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) ? Même question pour l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) ?

4.a) Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction principale à considérer lors de l'attaque du furane par un électrophile ?

b) En analysant les coefficients de l'orbitale du furane impliquée dans cette attaque, préciser la régiosélectivité de l'addition d'un électrophile sur le furane (dans le cas d'une réaction sous contrôle frontalier).

5.a) Calculer l'énergie totale E_{del}, exprimée en unité β, des électrons π du furane délocalisé.

b) Calculer l'énergie totale E_{loc}, exprimée en unité β, des électrons π du furane en supposant les doubles liaisons localisées.

c) Calculer l'énergie de résonance du furane, définie comme la différence entre E_{del} et E_{loc}. Peut-on dire que le furane est aromatique ? Comparer son énergie de résonance à celle du benzène (2β). Conclure.

6. Le spectre R.M.N. du proton du furane présente un premier signal à 7,30 ppm et un second à 6,25 ppm.

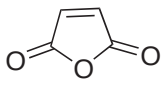
a) Effectuer les attributions de ces différents signaux en vous aidant des données R.M.N.

b) En comparant les déplacements chimiques des hydrogènes du benzène à ceux des hydrogènes portés par une oléfine simple, confirmez-vous votre réponse à la question **5.c)** sur l'aromaticité du furane ?

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

II. Réaction de cycloaddition

Le furane **1** est susceptible de réagir en tant que diène dans la réaction de Diels-Alder. Ce type de réaction permet notamment de protéger momentanément la double liaison de l'anhydride maléique **2**.



2

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le furane **1** et l'anhydride maléique **2**.

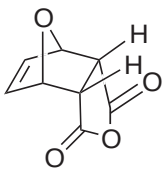
2. Quelles orbitales frontières interagissent de façon prépondérante lors de l'approche de ces deux réactifs ? Justifier.

3. Le mélange chauffé pendant 48 heures à 40°C dans l'acétonitrile conduit au seul produit ***3exo***.



1 **2** ***3exo***

Si le chauffage est interrompu après 30 min, on isole le produit de réaction ***3endo*** dont la structure figure ci-dessous :



3endo

a) Comment peut-on interpréter la formation du composé ***3endo*** ?

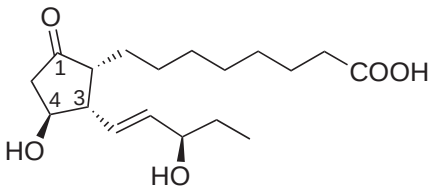
b) Comment peut-on justifier que le produit ***3exo*** soit majoritaire après plusieurs heures de chauffage ?

c) Montrer que cette réaction permet de protéger la double liaison de l'anhydride maléique. Proposer des conditions opératoires pour réaliser la réaction de déprotection.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

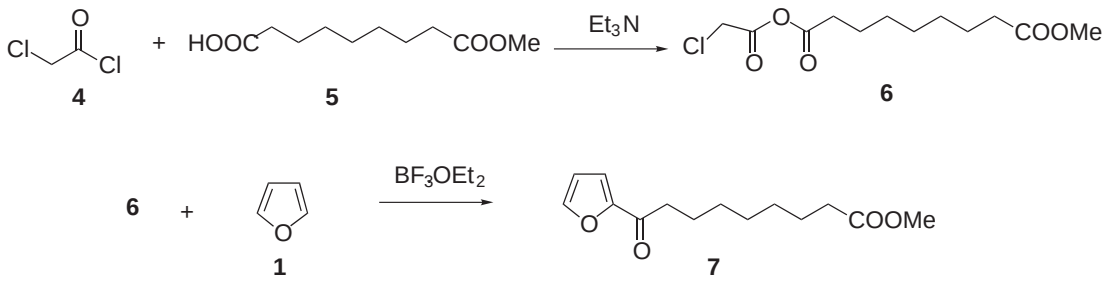
III. Utilisation du furane en synthèse : synthèse de l'*ent*-phytoprostane E_1

Le furane **1** est un composé peu coûteux, point de départ de nombreuses synthèses organiques de produits naturels. Il a ainsi récemment été utilisé comme synthon pour la synthèse de l'*ent*-phytoprostane E_1, composé pouvant provoquer des réactions allergiques chez l'homme pendant la période des pollens.



ent-phytoprostane E_1

1. Dans une première étape, le furane est transformé en dérivé **7**. Pour cela, l'acide **5** est mis en solution dans le tétrachlorure de carbone puis traité par un équivalent de chlorure de 2-chloroacétyle **4** en présence d'un équivalent de triéthylamine (Et_3N). Après une heure d'agitation de ce mélange à 0 °C, on obtient le composé **6** auquel on ajoute un équivalent de furane et de $BF_3.OEt_2$. Après 3h à température ambiante, les traitements classiques permettent d'isoler le composé **7** avec un rendement de 77%.



a) À quelle famille de dérivés d'acide le composé **6** appartient-il ? Proposer un mécanisme pour sa formation. Quel est le rôle de la triéthylamine ?

b) Écrire une structure de Lewis pour BF_3. En déduire à quel type de composés il se rattache. Données : B (Z=5), F (Z=9).

c) Par analogie avec la chimie du benzène, proposer un mécanisme pour la réaction intervenant entre **6** et le furane. Préciser le rôle de BF_3 dans cette réaction.

2. Le composé **7** est réduit en l'alcool **8** avec un rendement quantitatif.

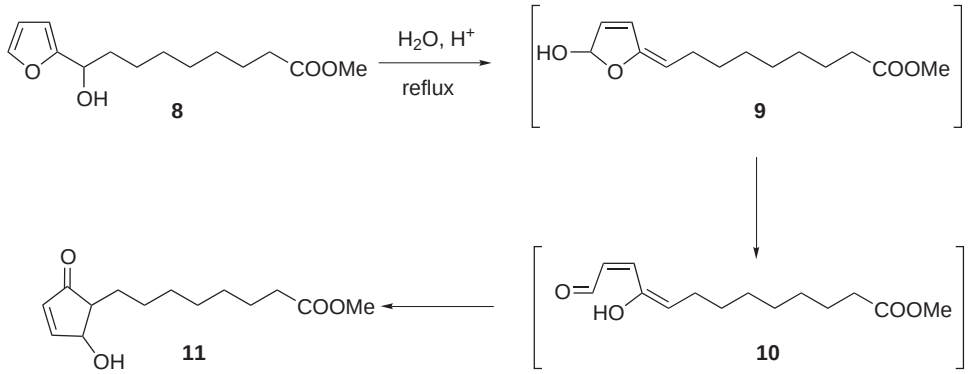
Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.



7 8

Proposer des conditions opératoires permettant de réaliser cette réaction en justifiant le choix du réducteur utilisé.

3. Le composé **8** est mis en solution dans l'eau et celle-ci chauffée au reflux en présence d'une quantité catalytique de H_2SO_4. On obtient le composé **11**.

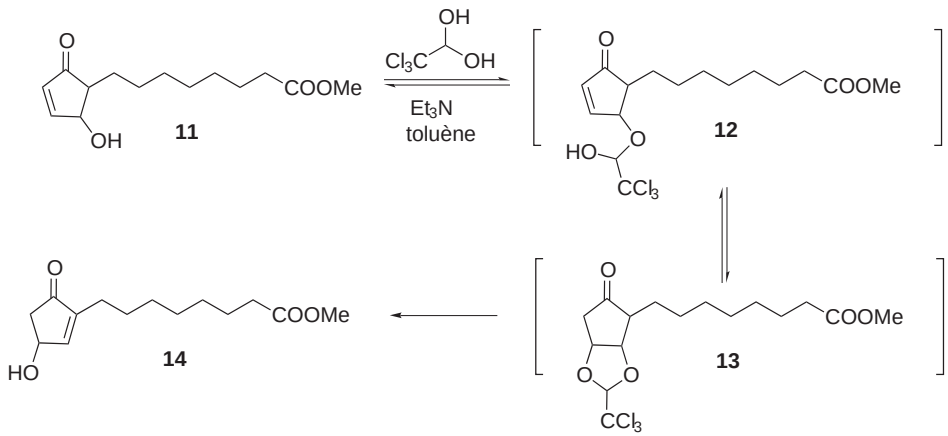


a) Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **9**.

b) Le composé **9** se transforme rapidement en **10**. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

c) Quel type de réaction permet d'obtenir le composé **11** ?

4. Le composé **11** est instable et il est rapidement traité par du chloral (trichloroacétaldéhyde hydraté, $Cl_3CCH(OH)_2$) en présence de triéthylamine dans le toluène à température ambiante pour conduire au composé **14** avec un rendement de 70%. Cette réaction passe intermédiairement par l'hémiacétal **12**.

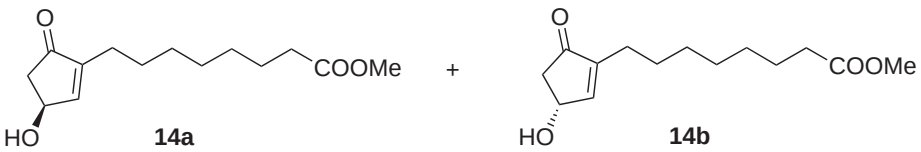


Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

a) Expliquer la formation de l'acétal **13** à partir du composé **12**.

b) Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **14** en admettant que la formation d'un hémiacétal est réversible dans ces conditions.

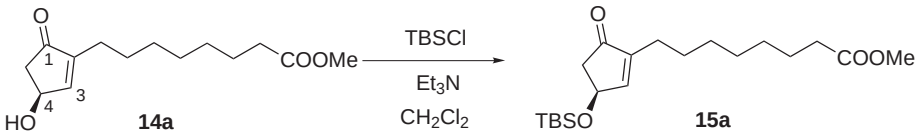
5. À ce stade, les deux isomères obtenus **14a** et **14b** peuvent être séparés.



a) Quel est le rapport d'isomérie entre ces deux composés ?

b) De manière générale, proposer une méthode pour séparer deux isomères tels que **14a** et **14b**.

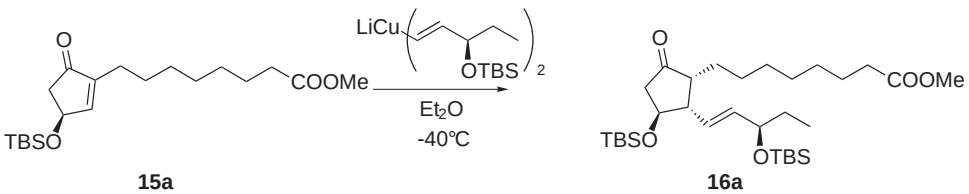
6. La fonction hydroxyle en C_4 est protégée sous la forme d'un éther de *tert*-butyldiméthylsilyle. Cette réaction s'effectue en traitant l'alcool **14a** par un équivalent de chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle en présence d'un équivalent de triéthylamine dans le dichlorométhane.





Proposer un mécanisme pour la formation de **15a**, sachant que le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle réagit au niveau du silicium comme un chlorure d'alkyle.

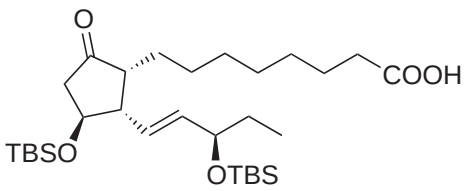
7. L'addition d'un organocuprate correctement fonctionnalisé permet d'obtenir le composé **16a** avec un rendement de 53%.



Pourquoi les auteurs utilisent-ils un organocuprate et non un organolithien pour cette addition ?

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

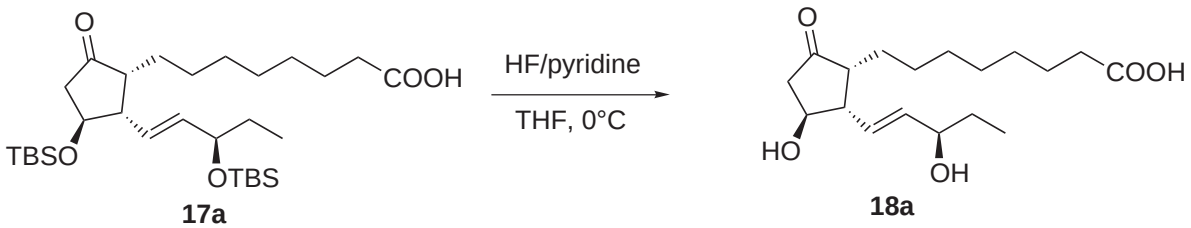
8. Proposer des conditions pour réaliser la réaction de saponification permettant d'obtenir l'acide **17a**.



17a

9. La dernière étape est une étape de déprotection des éthers silylés. Celle-ci est effectuée en présence d'un mélange HF/pyridine et conduit à l'*ent*-phytoprostane E_1 avec un rendement de 90%.

Expliquer le choix des ions fluorures pour obtenir le diol **18a**.



17a **18a**

Pyridine = 

Données :

Énergie de la liaison Si-F : 810 kJ/mol.

Énergie de la liaison Si-O : 530 kJ/mol.

* *
*

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.

Premier problème

Du magnésium au chauffe-plat chimique

I- La magnésie ou oxyde de magnésium

1. L'enthalpie réticulaire du cristal MgO, , peut être définie comme l'enthalpie associée à la transformation suivante ayant lieu à 0K :

$$MgO(s) \rightarrow Mg^{2+}(g) + O^{2-}(g)$$

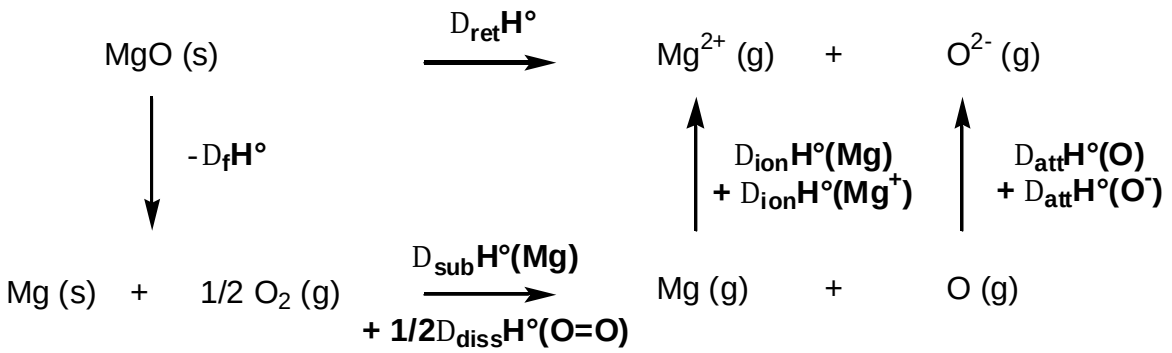
Elle est peu différente de l'énergie interne réticulaire $\Delta_{ret}U°(MgO)$ en négligeant le terme en température :

$$\Delta_{ret}H°(MgO,T) \approx \Delta_{ret}U°(MgO,T) + RT\sum_{i,gaz}\upsilon_i$$

$$\text{soit } \Delta_{ret}H°(MgO,T) \approx \Delta_{ret}U°(MgO,T) + 2\times RT \approx \Delta_{ret}U°(MgO,T)$$

$$\text{et } \Delta_{ret}U°(MgO,T) = \Delta_{ret}U°(MgO,0K) + \int_0^T \Delta_r C_v^\circ dt$$

Un cycle de Born Haber permet de calculer cette enthalpie réticulaire à partir des données :



On en déduit donc :

$$\Delta_{ret}H°(MgO) = -\Delta_f H°(MgO) + \Delta_{sub}H°(Mg) + \frac{1}{2}\Delta_{diss}H°(O=O) + \Delta_{ion}H°(Mg) + \Delta_{ion}H°(Mg^+) + \Delta_{att}H°(O) + \Delta_{att}H°(O^-)$$

$$\text{soit } \Delta_{ret}H°(MgO) = -(-602) + 151 + \frac{1}{2}\times 494 + 738 + 1447 - 141 + 851 = 3895 kJ\cdot mol^{-1}$$

2.

a) La relation entre la chaleur de réaction à volume constante, peu différente de l'énergie interne standard molaire de la combustion du magnésium, et l'enthalpie standard molaire de la combustion du magnésium est :

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 34 pages.