

SESSION 2004

Filière PC

CHIMIE

ENS de Cachan

Durée : 5 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Aucun document n'est autorisé.

Ce sujet comporte quatre parties pratiquement indépendantes. Ces parties sont regroupées dans le Problème 1 (Parties A et B) et dans le Problème 2 (Parties C et D). Les deux problèmes sont totalement indépendants.

Les candidats traiteront les problèmes sur des feuilles séparées.

PROBLEME 1 : STRUCTURE ET PROPRIETES DU SOUFRE

DONNEES (toutes les données ne sont pas forcément utiles)

- Constantes**

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- Données sur les éléments**

	Numéro atomique	Masse atomique /g.mol ⁻¹
H	1	1
C	6	12
N	7	14

	Numéro atomique	Masse atomique /g.mol ⁻¹
O	8	16
S	16	32,1
Fe	26	55,8

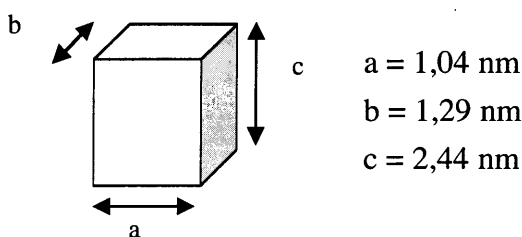
- Formes allotropiques principales du soufre**

	Masse volumique /kg.dm ⁻³	Température de fusion /°C (sous 1 bar)	Distance interatomique /pm
c-S ₈ α	2,07	112,8	203,7
c-S ₈ β	1,94	119,6	204,5
c-S ₈ γ	2,19	106,8	
c-S ₆	2,21		205,7
S ₂			188,7

"c-" signifie "cyclo-"

Structure cristalline de c-S₈α

Maille conventionnelle orthorhombique (parallélépipède rectangle)



- Constantes d'acidité**

Couple	H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻	HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻
pK _A	1,8	7,2	acidité forte	2,0

- Potentiels standard d'oxydoréduction**

Couple	S ₂ O ₆ ²⁻ /H ₂ SO ₃	SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₆ ²⁻	SO ₄ ²⁻ /H ₂ SO ₃
E°/V	0,56	-0,22	0,17

Tournez la page S.V.P.

A. LE SOUFRE A L'ETAT D'OXYDATION ZERO

A l'état solide, le soufre se trouve principalement sous forme de molécules cycliques constituées de plusieurs atomes de soufre liés par des liaisons covalentes simples. Ces formes moléculaires sont notées $c-S_n$ ("c-" signifie "cyclo-"). A 25°C et sous 1 bar, la forme la plus stable du soufre est la forme allotropique $c-S_8\alpha$. Il existe deux autres formes allotropiques correspondant à $n = 8$ et notées $c-S_8\beta$ et $c-S_8\gamma$. Celles-ci sont métastables. Le $c-S_6$ est également métastable.

- A-1 Qu'appelle-t-on "forme métastable" ? Donner un autre exemple de composé métastable.
- A-2 Par analogie avec la structure du cyclohexane, proposer deux structures possibles du composé $c-S_6$. Laquelle est la forme la plus stable ?
- A-3 D'après les données sur la forme $c-S_8\alpha$, combien de molécules contient la maille conventionnelle ?

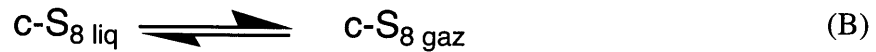
En phase liquide, le soufre peut polymériser. La réaction de polymérisation est représentée par l'équation :



Par chauffage à 180°C, N atteint une valeur moyenne de 25000, puis décroît jusqu'à 100 à 400°C. Dans les questions A-4 à A-7, on considère que l'espèce S_{8N} correspondant à la valeur moyenne de N est l'espèce majoritaire. Le mécanisme de la réaction est de type polyaddition radicalaire. L'amorceur de la réaction est obtenu par rupture homolytique d'une liaison de S_8 .

- A-4 Rappeler le mécanisme de la polyaddition radicalaire du styrène en précisant le rôle des différentes étapes.
- A-5 Ecrire l'équation correspondant à la rupture homolytique de S_8 et la formule du biradical obtenu.
- A-6 Ecrire la réaction par laquelle ce biradical intervient dans la polymérisation.
- A-7 On considère l'équation (A) pour $N = 25000$. Quel est le signe de l'enthalpie standard de réaction ?
- A-8 Quel est le signe de l'entropie standard de la réaction (A) ? Comment varie l'enthalpie libre standard de cette réaction entre 180°C et 400°C ?

Par chauffage à très haute température, le soufre passe de l'état liquide à l'état gazeux. On donne p , la pression de vapeur de soufre, en fonction de la température. Par souci de simplification, on considère uniquement le changement d'état :



p /bar	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	1	2	5	10
θ /°C	244,9	328,0	444,6	495	574	644

A très haute température (au-delà de 720°C) ou à très faible pression, la forme gazeuse prédominante est S_2 .

- A-9 Ecrire les expressions du potentiel chimique du soufre en phase gazeuse et en phase liquide.
- A-10 Dédurre l'expression qui relie p à la température, à l'enthalpie et à l'entropie standard de vaporisation.
- A-11 A partir des données numériques, déterminer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de vaporisation. On suppose que ces dernières ne varient pas en fonction de la température dans l'intervalle considéré.
- A-12 Expliquer, par des considérations thermodynamiques, l'apparition de la forme S_2 à faible pression ou à haute température.

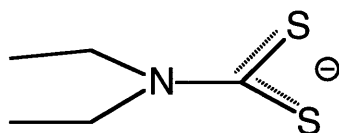
On se propose de construire le diagramme d'orbitales moléculaires de S_2 . On tracera uniquement le diagramme des orbitales de la couche de valence.

- A-13 Donner la configuration électronique de l'atome de soufre à l'état fondamental.
- A-14 Tracer le diagramme d'orbitales moléculaires de la couche de valence en expliquant le principe de construction de celui-ci.
- A-15 Placer les électrons sur le diagramme obtenu dans la question précédente.
- A-16 Quel est le spin de S_2 à l'état fondamental ? Quel est l'indice de liaison ? Interpréter la différence observée dans la longueur de liaison de S_2 par rapport à celle des autres formes du soufre.

B. L'INTERVENTION DU SOUFRE DANS LES LIGANDS

Le soufre entre dans la composition de l'éthyldithiocarbamate (L⁻), ligand bidente qui peut se coordiner par ses deux atomes de soufre.

Dans cette partie, on s'intéresse au cas du complexe de fer (III), FeL₃. Ce complexe a la particularité d'avoir deux états de spin différents en fonction de la température.

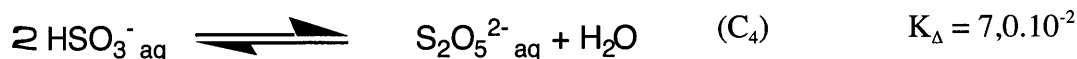
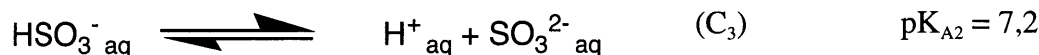
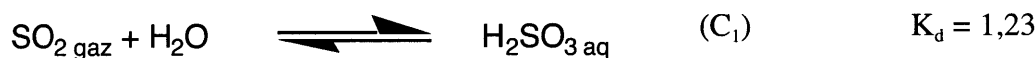


éthyldithiocarbamate (L⁻)

- B-1 Quelle est la géométrie du complexe FeL₃ ? Le représenter.
- B-2 Ce composé présente-t-il des stéréoisomères ? Justifier la réponse.
- B-3 Quelle est la configuration électronique de Fe et celle de Fe³⁺ ?
- B-4 Tracer le diagramme d'énergie des orbitales d du fer dans le complexe en expliquant le principe.
- B-5 Justifier l'existence de deux états de spin pour le complexe FeL₃. Quelles sont les valeurs de spin attendues ?
- B-6 Proposer une explication pour la transition entre les deux états de spin en fonction de la température.

C. L'OXYDATION DU DIOXYDE DE SOUFRE DANS LES MECANISMES DE CHIMIE ATMOSPHERIQUE

A température ambiante, le dioxyde de soufre, SO₂, se trouve sous forme gazeuse. Il peut être d'origine naturelle (notamment volcanique), mais surtout artificielle (émanations industrielles). L'oxydation de SO₂ intervient dans la fabrication industrielle de l'acide sulfurique, mais est également à l'origine des pluies acides.



Données valables à 25°C.

SO_{2 gaz} se dissout aisément dans l'eau en donnant sa forme hydratée H₂SO₃, qui à son tour réagit en solution aqueuse pour donner les ions hydrogénosulfite HSO₃⁻ puis sulfite SO₃²⁻. HSO₃⁻ peut dimériser en disulfite S₂O₅²⁻.

Dans le ciel des grandes capitales européennes, on estime que la teneur en SO_2 gazeux peut atteindre $500 \mu\text{g par m}^3$ d'air. Cette forme gazeuse est en équilibre avec les autres formes soufrées dissoutes dans les gouttes d'eau en suspension. Le pH de ces gouttes d'eau est estimé à 4,5. Dans les questions C-1 à C-4, on se placera dans ces conditions. Par souci de simplification, on suppose que la température est de 25°C et la pression atmosphérique de 1 bar. On assimile l'air à un gaz parfait.

- C-1 Dans quel domaine de concentration en HSO_3^- , celle-ci est-elle supérieure à celle en $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$?
- C-2 Quelle est la pression partielle de SO_2 dans les conditions fixées ci-dessus ?
- C-3 Calculer la concentration des espèces présentes dans les gouttes d'eau.
- C-4 Quelle est l'influence du pH sur la teneur totale en soufre dans les gouttes d'eau ?

L'oxydation de SO_2 dans l'atmosphère a lieu principalement dans des gouttes d'eau. En effet, les formes dissoutes issues de SO_2 peuvent être oxydées notamment par le dioxygène, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Les gouttes d'eau contiennent également des traces de métaux. Le mécanisme fait intervenir des espèces radicalaires telles que OH^\cdot , produites par réaction photochimique (voie A), ou passe par la formation d'un complexe métallique (voie B). La contribution relative de chacune des voies est représentée dans le tableau suivant.

Voie	Jour	Nuit
A	71%	63%
B	29%	37%

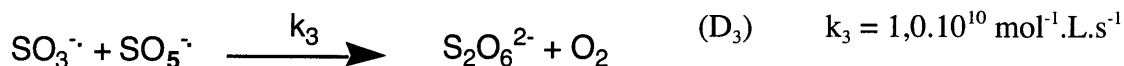
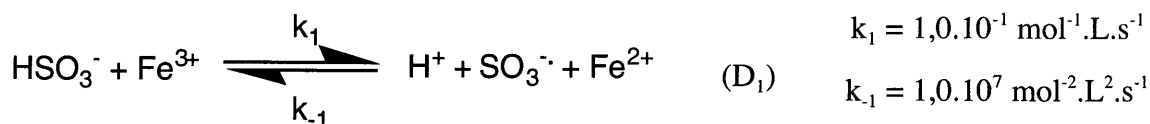
Le produit d'oxydation principal est l'ion sulfate. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation de HSO_3^- en SO_4^{2-} par O_2 en présence de Fe^{3+} .



Des expériences de laboratoire consistant à reconstituer le milieu naturel ont permis de proposer le mécanisme simplifié suivant et les valeurs des constantes cinétiques de chaque étape (ou acte) élémentaire.

On se place à 25°C sous 1 bar de pression atmosphérique. Le pH des gouttes d'eau est de 4,5. Elles contiennent initialement O_2 dissous, $\text{HSO}_3^- \text{ aq}$ et des traces de Fe^{3+} . Les concentrations initiales en O_2 et en Fe^{3+} sont respectivement de :

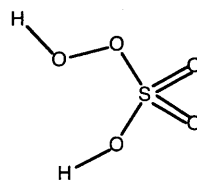
$$c_{\text{O}} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad c_{\text{F}} = 100 \mu\text{g.L}^{-1}$$



Données valables à 25°C. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau, y compris O₂.

- C-5 Expliquer l'augmentation nocturne de la part d'oxydation par voie de complexation.
- C-6 Montrer que l'on peut appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) aux composés S₂O₆²⁻, SO₃⁻ et SO₅⁻. Ecrire les équations correspondantes.
- C-7 Exprimer v, la vitesse d'apparition de SO₄²⁻, en fonction des constantes cinétiques, de [O₂], [HSO₃⁻], [H⁺] et [Fe³⁺] ainsi que de c_F.
- C-8 Montrer que, dans certaines conditions, v ne dépend pas de [O₂]. Cette expression de la vitesse était-elle prévisible ?
- C-9 Montrer qu'en début de réaction, les conditions de la question C-8 sont vérifiées. Calculer v en début de réaction, en prenant comme concentration en HSO₃⁻ celle déterminée dans la question C-3.

L'acide peroxomonosulfurique, H₂SO₅, comporte un groupe peroxyde. H₂SO₅ est un diacide dont la forme la plus basique, l'ion peroxomonosulfate, peut perdre un électron pour donner le radical peroxomonosulfate, SO₅⁻.



- C-10 Quel est le nombre d'oxydation maximal que le soufre peut raisonnablement atteindre compte tenu de sa configuration électronique ?
- C-11 Préciser le nombre d'oxydation de chaque élément dans H₂SO₅. Quel est l'élément qui change de nombre d'oxydation lors du passage de l'ion peromonosulfate au radical correspondant ?
- C-12 Quel est le nombre d'oxydation du soufre dans S₂O₆²⁻ ? A quel type de réaction s'apparente l'étape (D₄) ? L'existence de cette réaction est-elle thermodynamiquement prévisible ?

PROBLEME 2 : CHIMIE ORGANIQUE

DONNEES (toutes les données ne sont pas forcément utiles)

- **IR : bandes caractéristiques d'absorption pour quelques groupes fonctionnels :**

Alcane : $\nu_{\text{C(tétragonal)-H}} = 3050 \text{ cm}^{-1}$

Alcène : $\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C(trigonal)-H}} = 3050 \text{ cm}^{-1}$

Alcool : $\nu_{\text{O-H}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ (libre), 3300 cm^{-1} (liée)

Aldéhyde ou cétone : $\nu_{\text{C=O}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$

Aldéhyde ou cétone conjuguée : $\nu_{\text{C=O}} = 1675 \text{ cm}^{-1}$

Nitrile : $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$

Ester : $\nu_{\text{C=O}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$

Ester conjugué : $\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$

- **Electronégativités de quelques éléments (échelle de Pauling) :**

H 2,20

C 2,55

I 2,66

Br 2,96

Cl 3,16

F 3,98

- **Energies de dissociation de quelques liaisons (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :**

F-F 155

C-F 452

C-C 377

Cl-Cl 243

C-Cl 356

C=C 724 (σ 452 ; π 272)

Br-Br 193

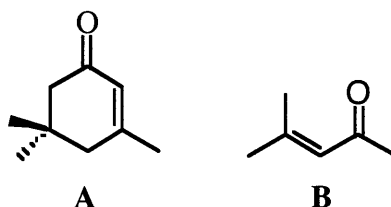
C-Br 293

I-I 151

C-I 238

D. PARTIE D

On étudie dans cette partie une synthèse de l'isophorone **A**, dont le point de départ est l'oxyde de mésityle **B**.



D-1 Donner la nomenclature systématique de l'oxyde de mésityle **B**.

La réaction du diméthylcuprate de lithium sur **B** conduit après hydrolyse à un composé **C**.

D-2 Donner la structure du diméthylcuprate de lithium et détailler le mécanisme de formation de **C** en précisant sa structure.

Le pKa du propanedioate de diéthyle **D** est de 13.

D-3 Représenter **D** et justifier son acidité. Quel est le nom usuel de **D** ?

En présence d'éthanolate de sodium, un mélange équimolaire d'oxyde de mésityle **B** et de propanedioate de diéthyle **D** conduit après hydrolyse à un composé **E** de formule moléculaire $C_{13}H_{22}O_5$. Son spectre IR présente deux bandes intenses, l'une à 1715 cm^{-1} , l'autre à 1735 cm^{-1} . Le mécanisme de cette réaction est analogue à celui de la réaction étudiée en D-2.

D-4 Expliquer la formation de **E** et le représenter.

D-5 Attribuer les bandes d'absorption IR de **E**.

D-6 Justifier le choix de l'éthanolate de sodium pour cette réaction.

Dans un mélange éthanol-eau, sont dissous **E** et de l'hydroxyde de potassium. Il se forme un composé **F** ($C_9H_{12}K_2O_5$).

D-7 Quelle est cette réaction ? Donner son mécanisme et représenter le composé **F**.

D-8 Commenter le choix du solvant pour cette réaction.

Le mélange réactionnel contenant **F** est acidifié puis chauffé. Un dégagement gazeux est observé et le produit isolé est **G**.

D-9 Détailler le mécanisme de formation de **G** et le représenter. Quelle est la nature du dégagement gazeux ?

G réagit avec l'iodométhane en présence de carbonate de potassium pour donner **H** ($C_9H_{16}O_3$). Le spectre IR de **H** est très ressemblant à celui de **E**.

D-10 Préciser la nature de chaque étape rencontrée, représenter **H** et donner l'équation chimique de la réaction.

D-11 Citer deux autres réactifs permettant la transformation de **G** en **H**.

On donne les pKa de l'éthanal (pKa = 16), de la propanone (pKa = 20) et de l'éthanoate d'éthyle (pKa = 25).

D-12 Ecrire les trois couples acide-base correspondants. Justifier l'acidité de ces composés, les classer par ordre d'acidité décroissant. Quel(s) facteur(s) explique(nt) cet ordre d'acidité ?

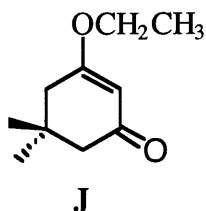
En présence d'un excès de méthanolate de sodium, le composé **H** subit une réaction intramoléculaire. Après hydrolyse acide, on isole la dimédone ou 5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione **I**.

D-13 En utilisant le résultat de la question D-12, proposer un mécanisme pour la formation de **I** (dont on précisera la structure) à partir de **H**. Montrer que le méthanolate de sodium est a priori utilisé en quantité catalytique.

D-14 On donne les pKa du méthanol (pKa = 15) et de la dimédone **I** (pKa = 9). Expliquer pourquoi dans la transformation de **H** en **I** :

- il faut en pratique au moins un équivalent de méthanolate de sodium ;
- il est nécessaire d'effectuer une hydrolyse.

I est ensuite transformé en **J**, molécule représentée ci-dessous.



D-15 Quel est le nom de la transformation de **I** en **J** ?

L'isophorone **A** est finalement obtenue en traitant **J** par un équivalent de bromure de

méthylmagnésium, suivie d'une hydrolyse acide.

- D-16 Proposer une préparation de bromure de méthylmagnésium en précisant les conditions opératoires et les précautions à prendre.
- D-17 Détailler le mécanisme complet de formation de l'isophorone **A** à partir de **J**.
- D-18 Quel est le rôle de l'étape de transformation de **I** en **J** ?

E. PARTIE E

Le dibrome réagit avec les alcènes dans un solvant inerte comme le tétrachlorure de carbone (réaction 1).

- E-1 Détailler le mécanisme de cette réaction et donner la structure du produit **K** obtenu à partir du 2,3-diméthylbut-2-ène.
- E-2 Cette réaction est utilisée de manière pratique au laboratoire. Dans quel but et de quelle manière ?
- E-3 Cette réaction est stéréosélective. Définir ce terme et illustrer cette caractéristique sur un substrat bien choisi.
- E-4 Cette réaction est stéréospécifique. Définir ce terme et illustrer cette caractéristique sur un couple de substrats bien choisi.
- E-5 Les réactivités relatives de quelques alcènes sont données ci-dessous. Expliquer les résultats obtenus.

Ethène	30
But-1-ène	$2,9 \cdot 10^3$
Z-pent-2-ène	$1,3 \cdot 10^5$
2,3-diméthylbut-2-ène	$2,8 \cdot 10^7$

- E-6 L'action du dibrome sur le buta-1,3-diène (mole à mole) donne un mélange de 3,4-dibromobut-1-ène **L** et de 1,4-dibromobut-2-ène **M**. Sans détailler le mécanisme, représenter **L** et **M** et expliquer le type de réaction conduisant à chacun de ces deux produits.

Cette réaction peut être a priori étendue aux autres dihalogènes.

- E-7 Calculer la variation d'enthalpie standard pour chacune des réactions alcène + X₂ (X = F, Cl, Br, I). Pourquoi seuls le dichlore et le dibrome sont utilisables de manière pratique ?

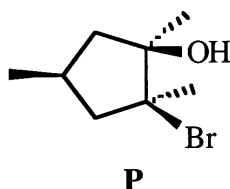
Le chlorure d'iode ICl présente la même réactivité vis-à-vis des alcènes que le dichlore et le dibrome.

- E-8 Détailler le mécanisme de la réaction de ICl sur le 2,3-diméthylbut-2-ène et donner la structure du produit **N** obtenu.
- E-9 Cette réaction est régiosélective. Définir ce terme et illustrer cette caractéristique sur un substrat bien choisi. Justifier la régiosélectivité observée.

Conduite dans l'eau comme solvant, l'action du dibrome sur le 2,3-diméthylbut-2-ène ne conduit pas au produit **K** obtenu dans la réaction 1, mais à un bromoalcool **O** par un mécanisme analogue. Le composé **K** n'est pas un intermédiaire dans ces conditions opératoires.

- E-10 Détailler le mécanisme de formation du bromoalcool **O** et donner sa structure.
- E-11 Justifier le qualificatif inerte pour le solvant employé dans la réaction 1 (le tétrachlorure de carbone).

On considère le composé **P** représenté ci-dessous :



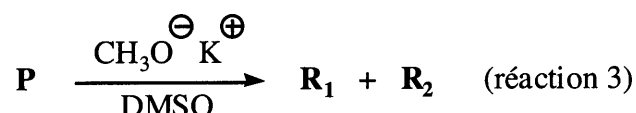
- E-12 **P** est-il chiral ? Pourquoi ?
- E-13 **P** peut-il être obtenu -entre autres produits- par action du dibrome sur le 1,2,4-triméthylcyclopentène en solution aqueuse ? Si oui, est-il le produit majoritaire ? Si non, pour quelle raison ?

Le composé **P** est traité par une solution aqueuse de soude (NaOH) diluée (réaction 2). On obtient un mélange de 2 stéréoisomères **Q₁** et **Q₂** de formule moléculaire C₈H₁₆O₂.

- E-14 Quel est le nom de la réaction 2 ? Détailler son mécanisme et donner la structure de **Q₁** et **Q₂**, sachant que les carbones asymétriques de **Q₁** sont de configuration (*R,S*).
- E-15 **Q₁** et **Q₂** sont-ils chiraux ? Quelle relation existe-t-il entre **Q₁** et **Q₂** ?
- E-16 Le mélange de **Q₁** et **Q₂** obtenu est-il optiquement actif ? Pourquoi ?
- E-17 Proposer une préparation du composé **Q₁** à partir du 1,2,4-triméthylcyclopentène. Obtient-on uniquement le composé **Q₁** dans cette réaction ? Sinon, représenter le ou les autres composés formés en même temps que **Q₁** et préciser le produit majoritairement obtenu.

- E-18 Proposer une préparation du composé **Q₂** à partir du 1,2,4-triméthylcyclopentène. Obtient-on uniquement le composé **Q₂** dans cette réaction ? Sinon, représenter le ou les autres composés formés en même temps que **Q₂** et préciser le produit majoritairement obtenu.

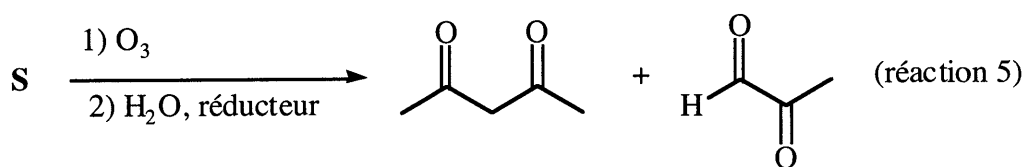
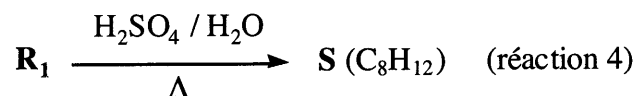
On effectue ensuite une autre réaction sur **P** (DMSO = diméthylsulfoxyde) :



Les composés obtenus **R₁** et **R₂** sont isomères de formule moléculaire C₈H₁₄O. **R₁** est le composé majoritaire obtenu dans cette réaction, c'est également l'isomère le plus stable.

- E-19 Donner la structure du DMSO. De quel type de solvant s'agit-il ?
 E-20 Donner la structure de deux autres solvants appartenant à la même catégorie.
 E-21 Quel est le nom de la réaction 3 ? Détailler son mécanisme et donner la structure de **R₁** et de **R₂**.
 E-22 Pourquoi **R₁** est-il majoritaire ?

Le composé **R₁** est ensuite chauffé en milieu acide (réaction 4). On obtient un composé unique **S** dont la structure a été déterminée par ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur (réaction 5) :



- E-23 Déduire du résultat de la réaction 5 la structure de **S** et donner sa nomenclature systématique.
 E-24 Pourquoi est-il nécessaire de procéder à une hydrolyse en milieu réducteur après l'ozonolyse ? Quel réducteur peut-on employer ?
 E-25 Déduire de la structure de **S** le mécanisme détaillé de la réaction 4. On précisera le nom de cette réaction.
 E-26 Justifier la formation du composé **S** comme produit unique de la réaction 4.
 E-27 Dans les conditions de la réaction 4, **R₂** conduit également à **S**. Expliquer.