



CONCOURS ENSAM - ESTP - ECRIN - ARCHIMEDE

Epreuve de Chimie PC

durée 3 heures

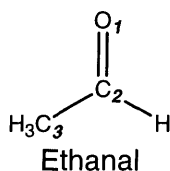
L'usage de la calculatrice est autorisé

Ce sujet propose une étude de la liaison double carbone-oxygène. Cette fonction, dite carbonyle, présente dans de nombreuses familles de composés est souvent rencontrée dans la nature (arômes, parfums, enzymes). En outre, l'industrie consomme beaucoup de dérivés carbonylés tant comme réactifs que comme solvants.

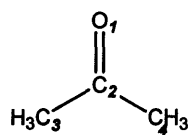
Les différentes parties et sous-parties sont **très largement** indépendantes.

Partie I. Réactivité comparée des carbonyles en méthode de Hückel

On donne l'expression des orbitales moléculaires (OM) π de l'éthanal et de la propanone notées Ψ_j et leurs énergies correspondantes classées par ordre croissant. On numérote les atomes comme sur le schéma ci-dessous et on note φ_i l'orbitale atomique (OA) $2p_z$ de l'atome i correspondant. On considère que chaque groupement méthyle se comporte comme un seul atome possédant un doublet libre. Ce doublet libre participe aux orbitales moléculaires π délocalisées.



$E_1 = \alpha + 2,315 \beta$	$\Psi_1 = 0,30 \varphi_1 + 0,39 \varphi_2 + 0,87 \varphi_3$
$E_2 = \alpha + 1,435 \beta$	$\Psi_2 = 0,82 \varphi_1 + 0,36 \varphi_2 - 0,44 \varphi_3$
$E_3 = \alpha - 0,750 \beta$	$\Psi_3 = 0,48 \varphi_1 - 0,85 \varphi_2 + 0,22 \varphi_3$



Propanone

$E_1 = \alpha + 2,524 \beta$	$\Psi_1 = 0,21 \varphi_1 + 0,45 \varphi_2 + 0,60 \varphi_3 + 0,60 \varphi_4$
$E_2 = \alpha + 2,000 \beta$	$\Psi_2 = - 0,71 \varphi_3 + 0,71 \varphi_4$
$E_3 = \alpha + 1,350 \beta$	$\Psi_3 = 0,84 \varphi_1 + 0,30 \varphi_2 - 0,32 \varphi_3 - 0,32 \varphi_4$
$E_4 = \alpha - 0,874 \beta$	$\Psi_4 = 0,45 \varphi_1 - 0,84 \varphi_2 + 0,21 \varphi_3 + 0,21 \varphi_4$

I.1. Ordres de grandeur en théorie de Hückel

I.1.1. Quelle est la géométrie du carbone C_2 dans les deux molécules ?

I.1.2. Donner la signification physique des coefficients des OA φ_i dans l'OM Ψ_j .

I.1.3. Calcul approché de α

a. Donner la configuration électronique du carbone ($Z = 6$) dans son état fondamental.

b. Calculer la constante d'écran pour un des électrons de valence du carbone

I.2. Etude de l'éthanal et de la propanone

I.2.1. Représenter les 3 OM considérées dans le tableau ci-dessus pour décrire le système π de l'éthanal.

I.2.2. Donner le nombre d'électrons π pour l'éthanal et la propanone.

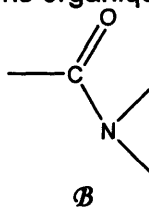
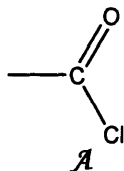
I.2.3. Tracer et remplir le diagramme d'OM pour l'éthanal et la propanone. Définir dans les deux cas les orbitales frontières.

I.2.4. Quelle orbitale Ψ_v est susceptible d'interagir avec l'OM haute occupée (HOMO) d'un nucléophile ? Donner le caractère liant ou antiliant de cette orbitale notée Ψ_v^H pour l'éthanal et Ψ_v^R pour la propanone.

I.2.5. En déduire quel site de l'aldéhyde et de la cétone est attaqué par le nucléophile.

I.3. Généralisation

I.3.1. Nommer les familles contenant les fonctions organiques suivantes :



I.3.2. Par analogie à l'orbitale Ψ_v^H de l'éthanal, on notera :

Ψ_v^{Cl} les orbitales des composés de la famille \mathcal{A} ,

Ψ_v^N les orbitales des composés de la famille \mathcal{B} .

L'énergie de l'orbitale Ψ_v^{Cl} se place entre les énergies des orbitales Ψ_v^H de l'éthanal et Ψ_v^R de la cétone. L'énergie de l'orbitale Ψ_v^N est la plus haute.

a. Positionner les quatre orbitales : Ψ_v^{Cl} , Ψ_v^H , Ψ_v^N et Ψ_v^R .

b. On précise que l'orbitale du nucléophile en interaction avec Ψ_v se positionne à une énergie inférieure. Proposer alors l'ordre de réactivité des différents dérivés carbonylés lors d'une addition nucléophile.

Partie II. Propriétés physico-chimiques et tests des dérivés carbonylés

II.1. La liaison C=O

II.1.1. En tenant compte des orbitales de symétrie σ et π , donner l'indice de liaison de la fonction carbonyle.

II.1.2. Comparer les longueurs de liaison C=C et C=O. Expliquer.

II.1.3. Justifier l'existence d'un moment dipolaire dans la liaison C=O.

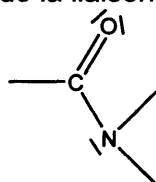
II.2. Caractéristiques spectroscopiques

II.2.1. Représenter l'allure du spectre RMN ^1H du propanal. Justifier le déplacement chimique particulier de l'hydrogène lié à l'atome de carbone de la fonction carbonyle.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge

a. La spectroscopie infrarouge est également bien adaptée pour l'étude des composés carbonylés. Expliquer pourquoi.

b. Ecrire les formes mésomères de la liaison peptidique décrite ci-dessous :



c. Comparer alors la constante de force de la fonction carbonyle dans cette liaison et dans la cétone.

d. En déduire l'évolution du nombre d'onde pour la vibration de cette liaison lorsqu'on passe d'une cétone à un composé contenant une liaison peptidique.

II.3. Propriétés acido-basiques d'un acide aminé : la glycine ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$)

II.3.1. Les acides aminés

a. De quel polymère naturel les acides aminés sont-ils les monomères ?

b. Quelle liaison se forme lors de la polymérisation ?

c. À l'état solide, les acides aminés forment des réseaux cristallins particulièrement solides. Pour quelle raison ?

II.3.2. Ecrire les équilibres acido-basiques de la glycine dans l'eau et attribuer les pK_a

II.5. Passage entre les différents composés carbonylés

II.5.1. Proposer un réactif permettant la formation d'acide carboxylique à partir du propanal. Préciser la nature de cette réaction. Nommer l'acide **A** obtenu.

II.5.2. Donner les conditions expérimentales permettant de passer de **A** au chlorure d'acyle et à l'anhydride correspondant.

II.5.3. Proposer un mécanisme de formation d'ester à partir de **A** et d'éthanol.

Partie III. Réactions d'addition sur les composés carbonylés

III.1. Addition des alcools

III.1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'une mole d'éthanol avec une mole de 3-iodopropanal. A quelle famille appartient le produit obtenu. Rappeler l'influence de l'acidité du milieu sur la réaction.

III.1.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de deux moles d'éthanol avec une mole de 3-iodopropanal. A quelle famille appartient le produit obtenu.

III.1.3. La réaction avec l'aldéhyde peut être facilitée en remplaçant ces deux moles d'alcool par une mole d'éthane-1,2-diol. Sans décrire le mécanisme, justifier cette observation.

III.1.4. Donner une utilisation de la réaction III.1.2 en synthèse.

III.2. Condensation

Considérons un mélange propanone / propanal en présence d'une base.

III.2.1. Influence de la base

a. En considérant l'acidité comparée de l'éthanol et des protons en α de la fonction cétone, l'éthanolate de sodium peut-il arracher un proton en α de la cétone ?

Données : pK_A (éthanol/éthanolate) = 16 ; pK_A (cétone/énolate) = 20.

b. Ces réactions de condensation catalysées par le soude ou l'éthanolate de

Partie IV. L'éthanal : synthèse et réactivité en milieu aqueux

IV.1. Préparation industrielle

Un des procédés de préparation industrielle de l'éthanal CH_3CHO utilise de l'éthène (procédé Wacker) et la réaction bilan s'écrit : $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$.

IV.1.1. À partir des potentiels chimiques, déterminer la constante d'équilibre $K(T_1)$ relative à la réaction pour $T_1 = 298 \text{ K}$. En déduire le rendement d'une telle réaction sous pression atmosphérique, les réactifs étant pris dans les proportions stoechiométriques.

Données : Potentiels chimiques standard des constituants gazeux à 298 K :

$\mu^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, 298 \text{ K}) = 69.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

IV.2. Oxydoréduction de l'éthanal dans l'eau

L'éthanal est oxydable en acide éthanoïque et sa réduction conduit à l'éthanol.

IV.2.1. Ecrire les deux $\frac{1}{2}$ -équations rédox relatives aux couples (1) éthanal / éthanol et (2) acide éthanoïque / éthanal.

IV.2.2. Pour un domaine de pH inférieur à 4,8, exprimer $E_1(\text{pH})$ et $E_2(\text{pH})$ relatifs aux deux couples à la température 298 K. On prendra, pour la frontière, des concentrations en espèce organique égales à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :

$$E_1^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V}$$

$$E_2^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CHO}) = -0,10 \text{ V}$$

$$\text{On fera l'approximation suivante : } (RT/F)\ln[X] = 0,059 \log[X]$$

IV.2.3. Pour un domaine de pH supérieur à 4,8, écrire la $\frac{1}{2}$ -équation rédox relative au couple (2') $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{CHO}$ dont le potentiel standard est E_2° . Déterminer E_2° .

IV.2.4. Quelle conséquence peut-on déduire des relations précédentes quant aux solutions aqueuses d'éthanal ?

Fin de l'épreuve