

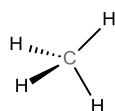


Diagrammes binaires liquide-vapeur Orbitales moléculaires Chimie organique PCSI

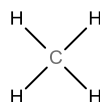
Un conseil : Apprenez à être concis dans vos réponses et à aérer vos copies.
Un paragraphe de plus de 4 lignes a peu de chances d'être lu correctement.

1. Orbitales moléculaires du méthane

On envisage de construire les orbitales moléculaires du méthane CH_4 dans deux géométries différentes :



Tétraédrique



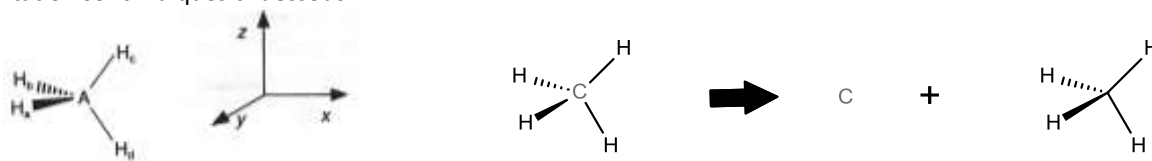
Carrée

1. Questions préliminaires

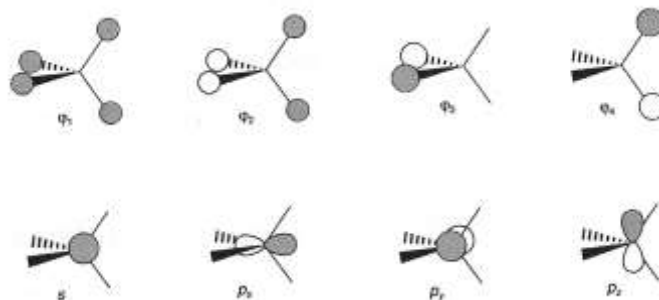
- 1.1 Rappeler les conditions d'interactions entre deux orbitales atomiques.
- 1.2 Soit une molécule diatomique AB dont l'axe internucléaire est pris comme axe des z. En considérant l'atome B comme plus électronégatif, représenter le diagramme d'interaction à 2 orbitales atomiques dans les 3 cas suivants. Le diagramme montrera le niveau d'énergie des OM construites par rapport à celui des OA, ainsi que l'allure des OM en tenant compte d'une éventuelle dissymétrie.
 - 1.2.1 OA (s)_A et OA (s)_B
 - 1.2.2 OA (p_x)_A et OA (p_x)_B
 - 1.2.3 OA (p_z)_A et OA (p_z)_B
 - 1.2.4 OA (p_x)_A et OA (p_z)_B

2. Géométrie tétraédrique

On se propose d'étudier le diagramme d'OM de la géométrie tétraédrique. Le système de coordonnées choisi ainsi que le mode de fragmentation sont indiqués ci-dessous.



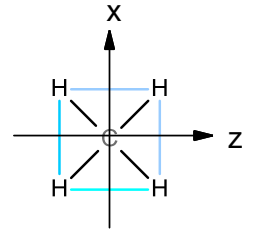
Les orbitales des fragments sont :



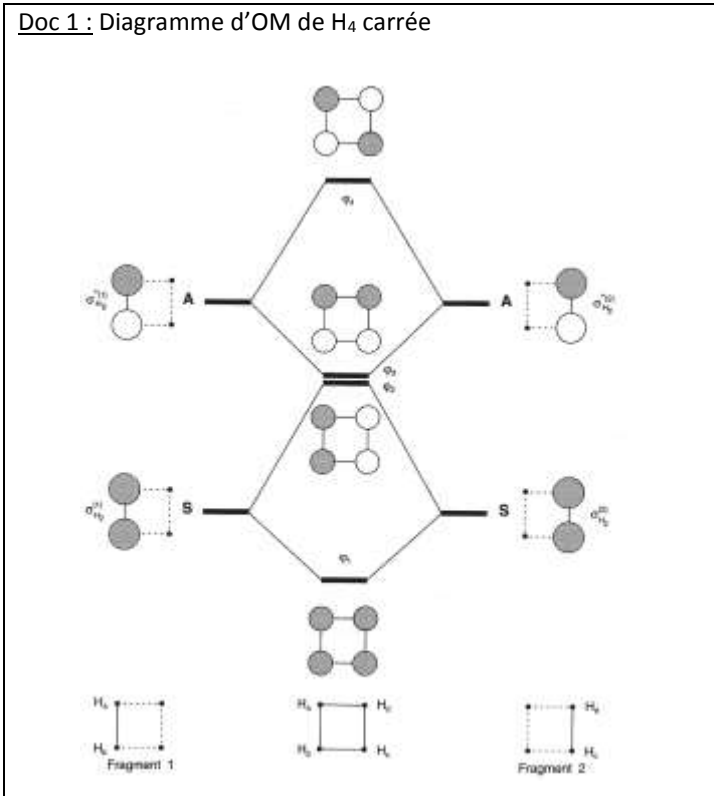
- 2.1. En utilisant les plans (xz) et (xy) pour analyser les symétries des orbitales de fragments, indiquer les couples d'orbitales qui peuvent être combinées.
- 2.2. Le diagramme d'OM est donné en annexe à **rendre avec la copie**. Les réponses aux questions suivantes doivent être apportées directement sur l'annexe :
- Compléter le diagramme avec les électrons de valence du méthane.
 - Donner la configuration électronique de cette molécule.
 - Attribuer le terme liant ou anti-liant aux OM.
 - Représenter chaque OM sans tenir compte d'une éventuelle dissymétrie.

3. Géométrie carrée (non guidé : le temps passé sur cette question sera donc valorisé)

A partir des documents suivants, établir un diagramme d'OM du méthane dans le cas d'une géométrie carrée et du système d'axes indiqué ci-contre. Justifier succinctement votre raisonnement.



Doc 1 : Diagramme d'OM de H₄ carrée



Doc 2 : Données relatives à l'énergie des orbitales

• **Fragments**

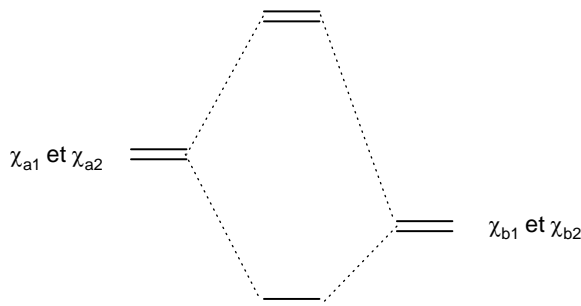
- OM de H₄ : -16,6 eV, -13,6 eV et -9,6 eV.
- OA de valence du carbone : -19,4 eV et -10,7 eV.

• **Molécule résultante CH₄ carrée :**

Les OM anti-liantes de CH₄ carrée ont des énergies supérieures à -9,6 eV.

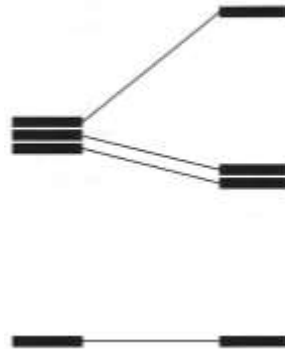
Doc 3 : Combinaison de niveaux dégénérés

Soient χ_{a1} et χ_{a2} deux orbitales dégénérées du fragment (a), et χ_{b1} et χ_{b2} deux orbitales dégénérées du fragment (b). Les OM construites par interaction de χ_{a1} et χ_{b1} d'une part, χ_{a2} et χ_{b2} d'autre part, forment deux groupes de deux orbitales dégénérées.



4. Choix d'une géométrie pour CH₄

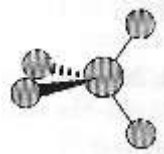
Les théoriciens s'accordent sur le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale HO permet de prévoir la géométrie de l'édifice. Le diagramme suivant compare les énergies des orbitales occupées dans les deux géométries précédemment étudiées (la légende a été enlevée volontairement).



La géométrie prévue par le modèle des orbitales moléculaires est-il en accord avec les prévisions du modèle VSEPR ?

5. Comparaison des résultats obtenus pour CH₄ et BH₄⁻

Les coefficients de la combinaison linéaire obtenus pour l'orbitale la plus liante (représentée ci-dessous) dans les édifices tétraédriques AH₄ diffèrent pour CH₄ et BH₄⁻.



	2s	2p _x	2p _y	2p _z	1s _a	1s _b	1s _c	1s _d
CH ₄	0,63	0	0	0	0,17	0,17	0,17	0,17
BH ₄ ⁻	0,50	0	0	0	0,24	0,24	0,24	0,24

Que traduit physiquement cette différence ? Pourriez-vous la justifier ?

2. Binaire eau-benzène

On propose de construire le diagramme de changement d'état liquide-vapeur de mélanges eau (composé 1) - benzène (2). Pour ce faire, les courbes d'analyse thermique ont été enregistrées en refroidissant, sous une pression constante de 1,0 bar, différents mélanges gazeux eau-benzène. Selon la composition du mélange, on observe une ou plusieurs ruptures de pente, pouvant correspondre éventuellement à des paliers.

Le tableau ci-dessous indique la fraction molaire d'eau dans le mélange initial gazeux, ainsi que les températures auxquelles est apparue une nouvelle phase liquide.

Les températures soulignées correspondant à l'existence d'un palier de température. x_1^v est la fraction molaire d'eau dans la vapeur initial.

x_1^v	0,00	0,10	0,20	0,26	0,30	0,50	0,70	0,90	1
Première rupture de pente (K)	<u>353,0</u>	348,7	344,0	<u>340,8</u>	343,8	355,6	363,9	370,2	<u>373,0</u>
Deuxième rupture de pente (K)		<u>340,8</u>	<u>340,8</u>		<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	<u>340,8</u>	

1. Tracer l'allure du diagramme binaire du mélange eau-benzène $T = f(x_1 \text{ ou } y_1)$ en faisant apparaître la courbe de rosée et la courbe d'ébullition dans deux couleurs différentes.
2. Indiquer, sur ce schéma, le nombre et la nature (= la composition) des phases présentes dans les différents domaines.
3. D'après le diagramme, les deux liquides présentent-ils une miscibilité nulle ou totale ? Justifier ce résultat en comparant les propriétés de ces deux solvants.
4. Tracer la courbe d'analyse thermique associée au refroidissement du mélange d'abscisse $x_1 = 0,70$. Justifier l'allure de la courbe, c'est-à-dire :
 - a) La possibilité ou non que la température varie sur chacune des portions,
 - b) L'origine physique des ruptures de pente et leur intensité relative.
5. On chauffe un mélange liquide équimolaire eau - benzène sous 1 bar.
 - a) A quelle température l'ébullition commence-t-elle ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?
 - b) La vapeur est éliminée au fur et à mesure de sa formation. Indiquer quel liquide disparaît en premier. Quelle est la valeur de la température lorsque la dernière goutte de ce liquide disparaît ? Quelle est alors la composition de la phase vapeur ?
 - c) Rappeler le principe d'un entraînement à la vapeur d'eau. Quel en est l'intérêt ?
 - d) Représenter le dispositif expérimental permettant de réaliser cette opération.
6. On introduit à 25 °C, dans un récipient fermé et maintenu à la pression $P = 1,0$ bar, un mélange constitué de 1,4 moles d'eau et 0,6 mole de benzène. Indiquer la composition exacte du système à l'équilibre (nature des phases et quantité de matière de chaque constituant dans chaque phase) pour les températures suivantes :
 - a) $T = 330,0$ K
 - b) $T = 355,6$ K
 - c) $T = 370,2$ K

3. Diagnostic RMN

Comme au précédent DS, le but est faire un point sur vos acquis des années précédentes en spectroscopie.

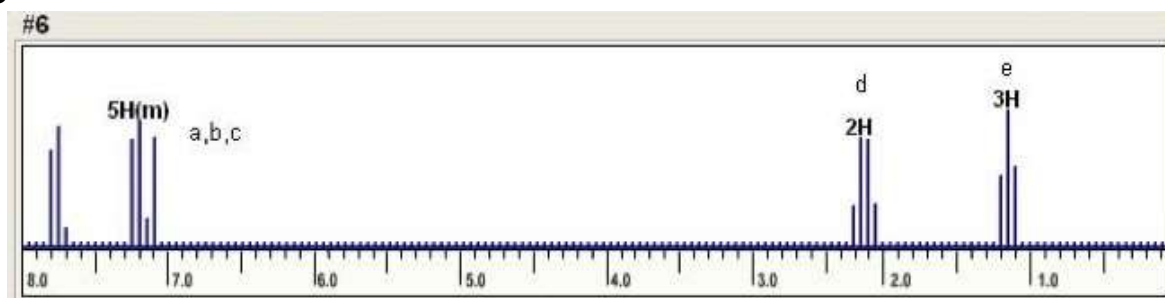
Une table de déplacement chimique schématique est donnée au bas de la page 6. Il est fortement déconseillé de se plonger trop rapidement. Elle sert généralement à vérifier a posteriori une structure proposée.

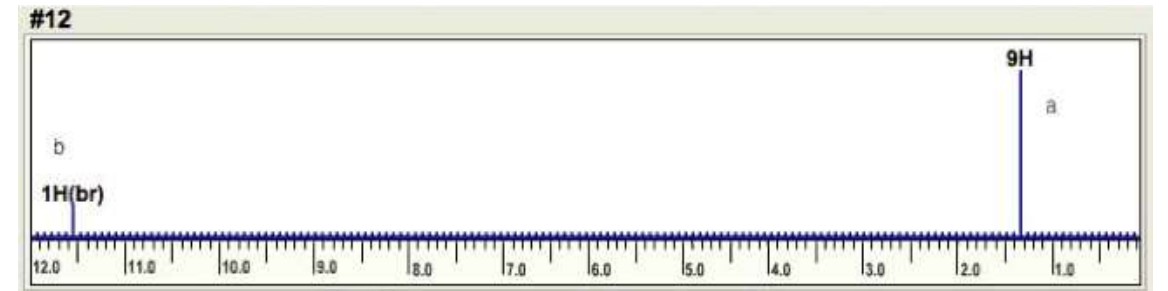
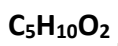
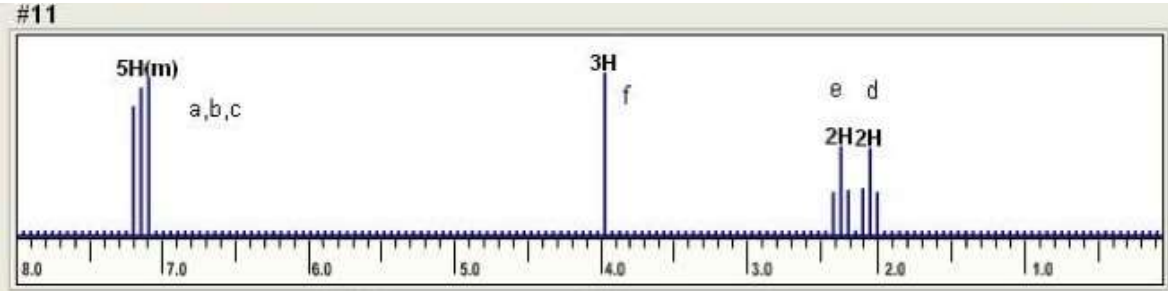
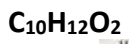
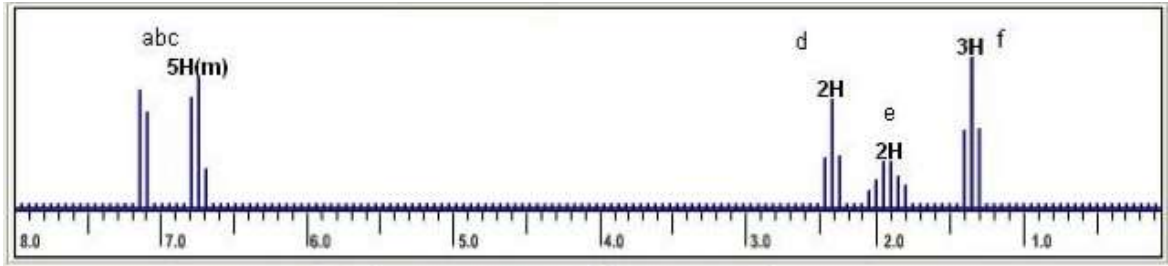
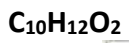
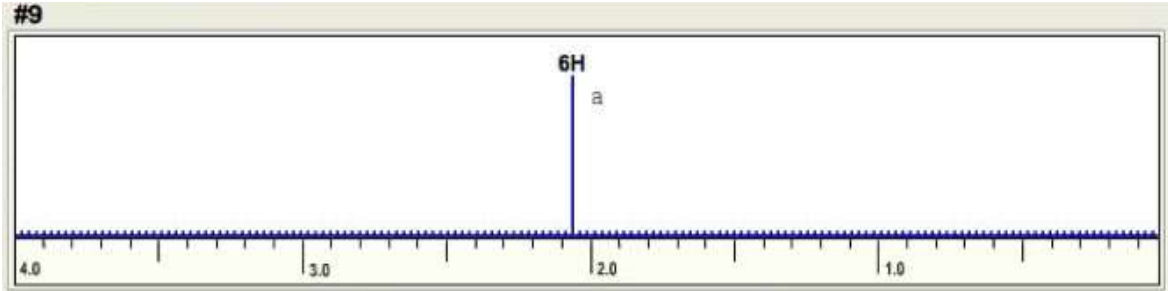
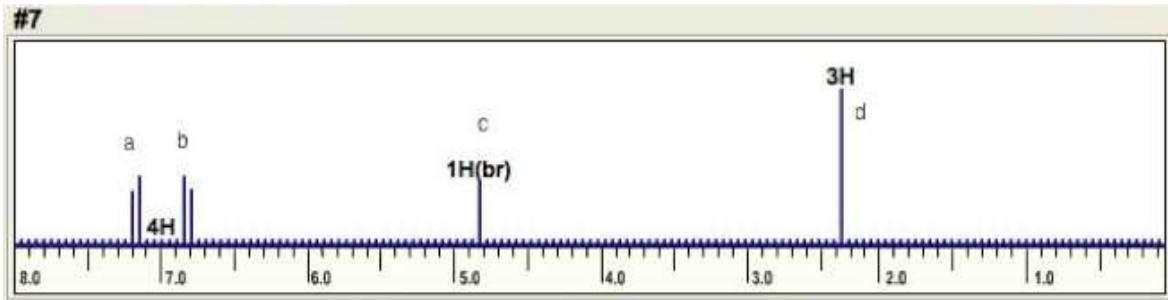
Il n'est pas attendu d'explication pour chacun des signaux des spectres de cet exercice. Restez succinct. L'essentiel uniquement.

Rappel : les protons portés par des cycles benzéniques donnent des signaux aux alentours de 7-8 ppm : on ne cherchera pas à interpréter l'allure des signaux associés à ces protons.

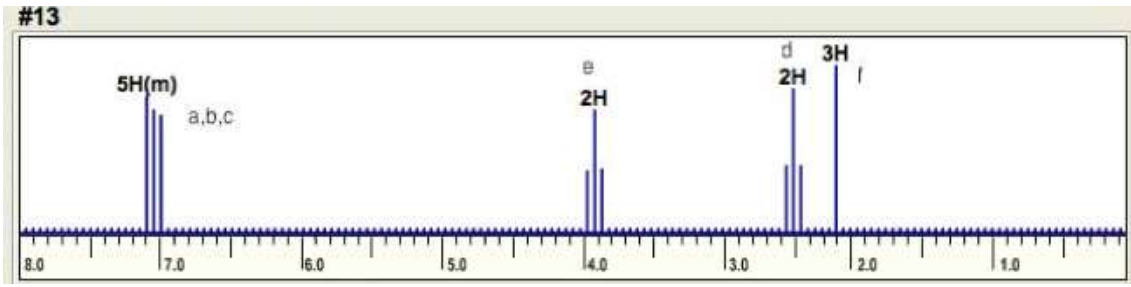
Remarque : sur les spectres, « br » signifie « broad » : c'est un signal élargi qui correspond à un atome d'hydrogène labile qui est échangeable (H des groupes hydroxy par exemple).

C₉H₁₀O

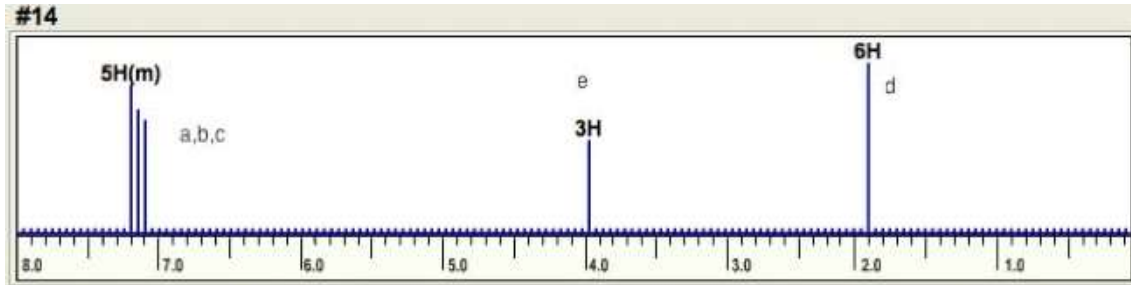




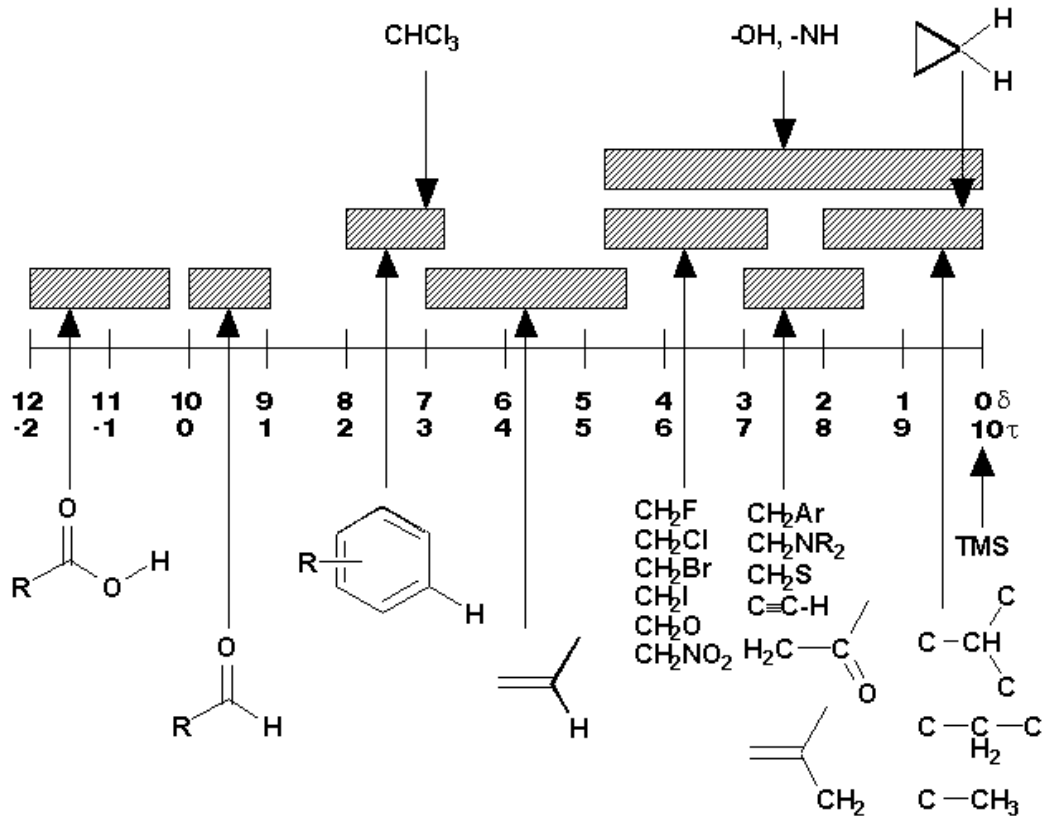
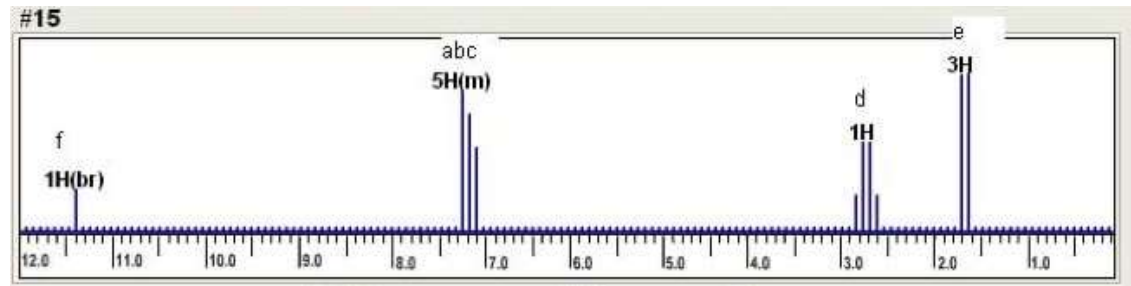
$C_{10}H_{12}O_2$



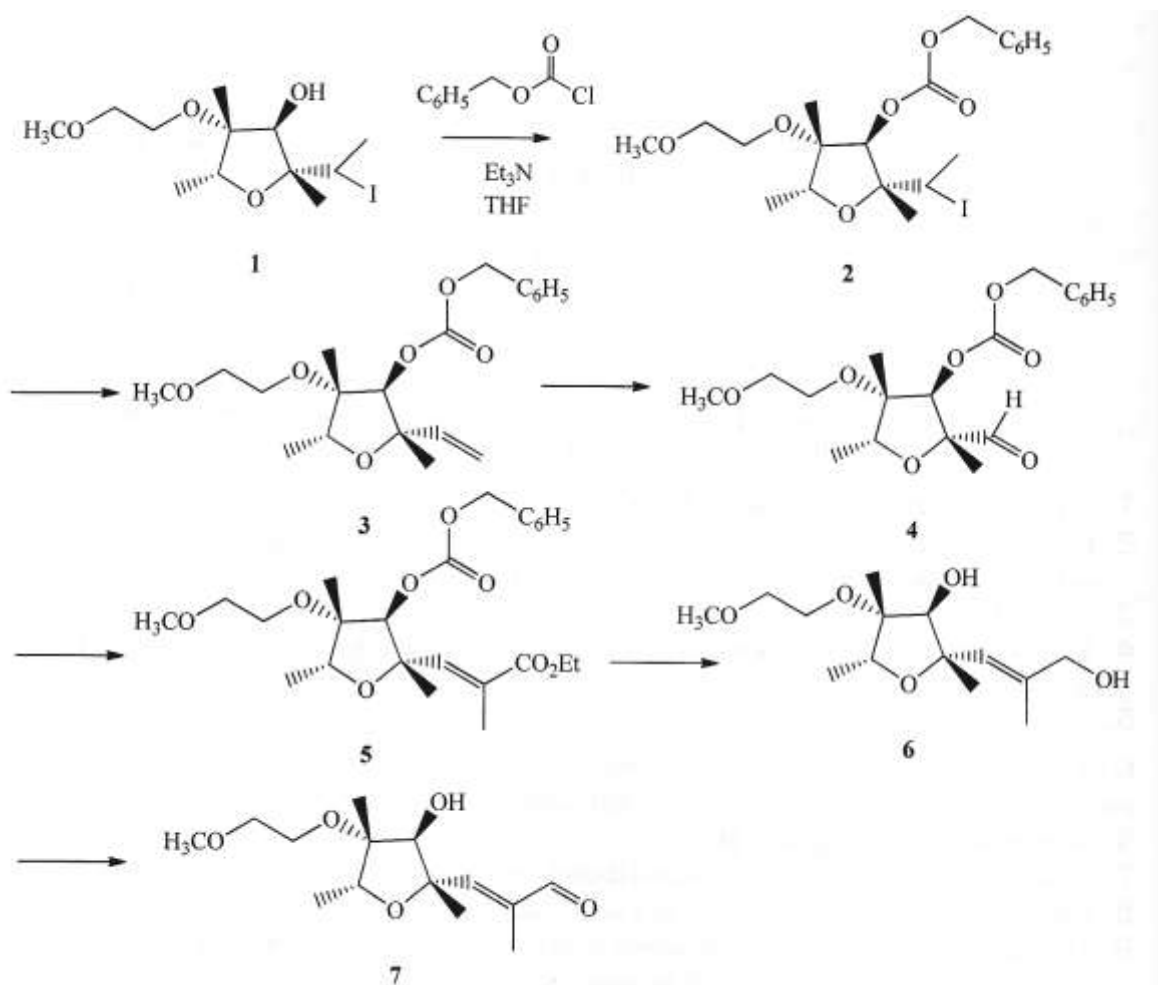
$C_{10}H_{14}O_2$



$C_9H_{10}O_2$



3. Etude d'une synthèse

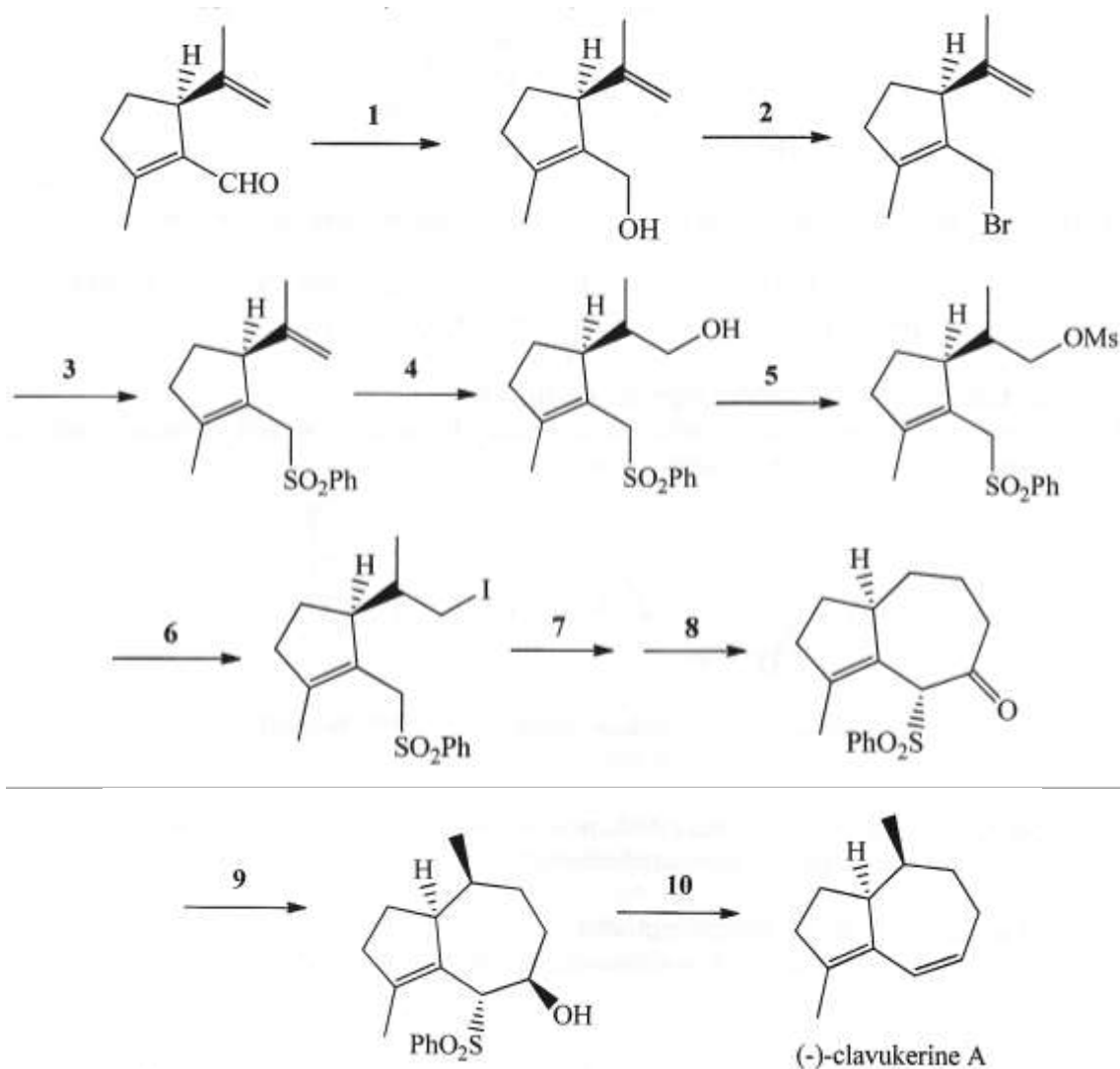


- Proposer un réactif et un mécanisme pour la transformation du composé 2 en 3.
- Proposer une réaction ou une suite de réaction permettant de passer du composé 3 au composé 4.
- Cette synthèse fait-elle intervenir une protection de groupe fonctionnel ? Si oui, identifier le groupe qui a été protégé. Pourquoi l'avoir protégé ?
- Identifier le type de transformation correspondant au passage de 6 à 7. On écrira la demi-équation associée en utilisant éventuellement des notations simplifiées.
- La spectroscopie infrarouge permet-elle de suivre l'avancement de cette réaction ? Pourquoi ?
- Si vous avez répondu oui à la question précédente, proposez les grandes lignes d'un protocole pour déterminer la loi de vitesse de cette réaction (le temps passé sur cette question sera valorisé).

Liaison	Nombre d'onde caractéristique de la vibration d'élongation (cm^{-1})
C-H (alkyl)	2950 - 2850
C-H (alcène) C=C	3100 - 3010 1680 - 1620
O-H (alcool)	3550 - 3200 (large)
O-H (Acide carboxylique)	3000 - 2500 (très large)
C=O	1780 - 1690 (s)

Synthèse de la clavukérine A

La clavukérine A est un sesquiterpène naturel isolé pour la première fois en 1983 à partir d'un corail de l'île d'Okinawa. La synthèse partielle de la clavukérine A proposée par E.L. Grimm en 2003 fait intervenir le schéma réactionnel suivant :



1. Ecrire le mécanisme d'action d'un hydrure H^- sur le groupe carbonyle. Combien de stéréoisomères crée cette étape ?
2. Identifier dans cette synthèse les étapes de réduction. Proposer un réactif adapté. Pourquoi réalise-t-on une hydrolyse acide à la fin de la réaction ?
3. Proposer une séquence de réactions pour réaliser la transformation 2. On précise que HBr ne peut être utilisé car il réagirait avec les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$.
4. Mais pour le plaisir, écrire le mécanisme de la réaction entre un alcool et HBr . Proposer un profil réactionnel $E_p = f(\text{CR})$ raisonnable pour cette réaction. Quelle est vraisemblablement l'étape déterminant la vitesse de la réaction ?
5. Proposer un schéma de Lewis raisonnable pour l'ion hydrogènesulfinate H-SO_2^- .
6. En déduire le type de réaction mise en jeu lors de l'étape 3 et proposer un mécanisme raisonnable.
7. Proposer des conditions pour réaliser l'étape 5. On précise que Ms est l'abréviation utilisée pour désigner le groupe mésylate ($-\text{SO}_2-\text{CH}_3$). Quel est l'intérêt de cette étape ?
8. Qualifier la sélectivité de l'étape 9.

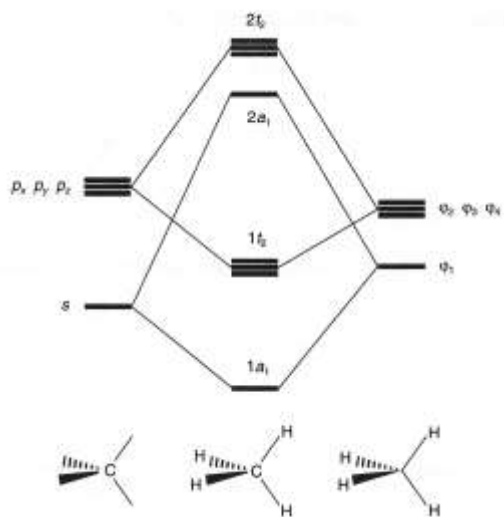


Diagramme d'OM de CH_4 tétraédrique

OM	Caractère liant/anti-liant	Représentation
2t ₂		
2a ₁		
1t ₂		
1a ₁		