

CCINP PC 2018 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](http://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Le monoxyde de carbone

A.I Toxicité du monoxyde de carbone

A.I.1 Fixation du monoxyde de carbone par l'hémoglobine

Q.1. Donner la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène et y repérer les électrons de valence.

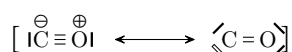
Solution : D'après le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique à l'état fondamental des atomes est la suivante :

- Carbone C : $1s^2 2s^2 2p^2$
- Oxygène O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Dans les deux cas, les couches $2s$ et $2p$ contiennent les électrons de valence.

Q.2. Proposer deux formules mésomères pour le monoxyde de carbone. La longueur de la liaison CO dans le monoxyde de carbone vaut 113 pm. Commenter cette valeur.

Solution :



En comparant aux valeurs tabulées de triple liaison (112 pm) et de double liaison (122 pm), on en conclut que la liaison dans le monoxyde de carbone (113 pm) est principalement triple.

Remarque

C'est cohérent car c'est la seule forme qui respecte la règle de l'octet.

Q.3. On trace le diagramme des orbitales moléculaires (O.M.) du monoxyde de carbone en combinant les orbitales atomiques (O.A.) de valence des atomes C et O (document 1). Reproduire ce diagramme sur la copie. Relier par des lignes pointillées les O.A. permettant d'obtenir chacune des O.M. représentées sur le diagramme d'énergie par combinaison linéaire et identifier la symétrie σ ou π de chacune de ces O.M. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque O.M. Placer les électrons dans ce diagramme.

Solution : Le diagramme présenté est un diagramme corrélié (la 3σ est plus haute que les π) : les orbitales $2s$ et $2p_z$ de chaque atome interagissent ensemble pour donner 4 orbitales σ .

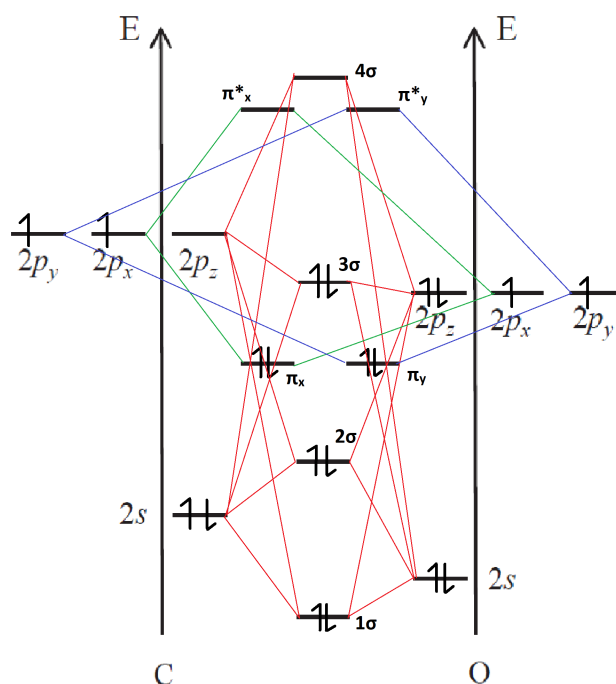


Diagramme d'orbitales moléculaires complété du monoxyde de carbone

- Orbitales liantes : 1σ , π_x , π_y
- Orbitales antiliantes : 4σ , π_x^* , π_y^*
- Orbitales non-liantes : 2σ et 3σ . Dans le programme, on dit que la 2σ est faiblement antiliante, et que la 3σ est faiblement liante.

Q.4. Expliquer si la formule mésomère la plus représentative de CO est en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des O.M.

Solution : L'indice de liaison est $i = \frac{8-2}{2} = 3$. Ainsi, le diagramme d'orbitales moléculaires est en accord avec la formule de Lewis.

Q.5. Identifier l'orbitale la plus haute occupée (H.O.) et l'orbitale la plus basse vacante (B.V.) de CO et proposer pour chacune une représentation conventionnelle simplifiée.

Solution : La HO : 3σ ; les BV : π_x^* et π_y^* .

Schéma dans le cours !

Rapport du jury

La plupart des candidats sait identifier et proposer une représentation simplifiée des Orbitales Frontières. En revanche, la dissymétrie des orbitales n'apparaît que dans la moitié des copies environ.

Q.6. Dans chacun des complexes représentés dans le document 2, justifier par la théorie V.S.E.P.R. les géométries observées au niveau de l'atome du ligand (O_2 ou CO) qui est directement lié au fer et estimer l'angle valenciel correspondant.

Solution :

- Fer-dioxygène : $Fe-O^+=O$, type AX_2E_1 : molécule coudée : angle de 120°

— Fer-monoxysure de carbone : $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$, type AX_2E_0 : molécule linéaire : angle de 180°

Q.7. Laquelle des interactions fer(II)–CO ou fer(II)–O₂ est-elle a priori la plus forte ? L'ion cyanure CN^- se fixe sur l'hémoglobine de façon similaire au monoxysure de carbone rendant ainsi l'ion CN^- toxique. Justifier.

Solution : Si CO empêche de fixer O₂ (cf doc 2), c'est qu'il s'y fixe plus fortement.

CO et CN^- sont isoélectroniques (même nombre d'électrons), donc ont la même structure électronique, donc ils vont avoir des similarités dans leurs interactions.

Q.8. Donner la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} . On approche un ion Fe^{2+} du ligand CO le long de l'axe (Oz) défini dans le document 1. En détaillant votre raisonnement, identifier et nommer les O.A. d de Fe^{2+} conduisant à un recouvrement non nul avec la H.O. et la B.V. du monoxysure de carbone, sachant que ce dernier interagit via son atome de carbone.

Solution : D'après le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique de l'ion fer (II) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$.

Rapport du jury

Plus de la moitié des candidats retirent les électrons de la sous-couche $3d$ au lieu de ceux de la sous-couche $4s$ pour ioniser Fe.

La HO est la 3σ , donc est axiale et se recouvre bien avec la $3d_{z^2}$ du métal.

Pour ce qui est de la π_x^* , elle ira bien avec la $3d_{xz}$. La π_y^* ira avec la $3d_{yz}$.

 Il faut faire un schéma pour montrer les interactions.

Q.9. L'allure du diagramme d'O.M. simplifié obtenu par interaction des O.A. d de Fe^{2+} avec la H.O. et la B.V. de CO est représentée dans le document 3. Expliquer de façon détaillée l'allure du diagramme en précisant notamment les différents types de recouvrement mis en jeu, le caractère liant, non liant ou antiliant des O.M. obtenues.

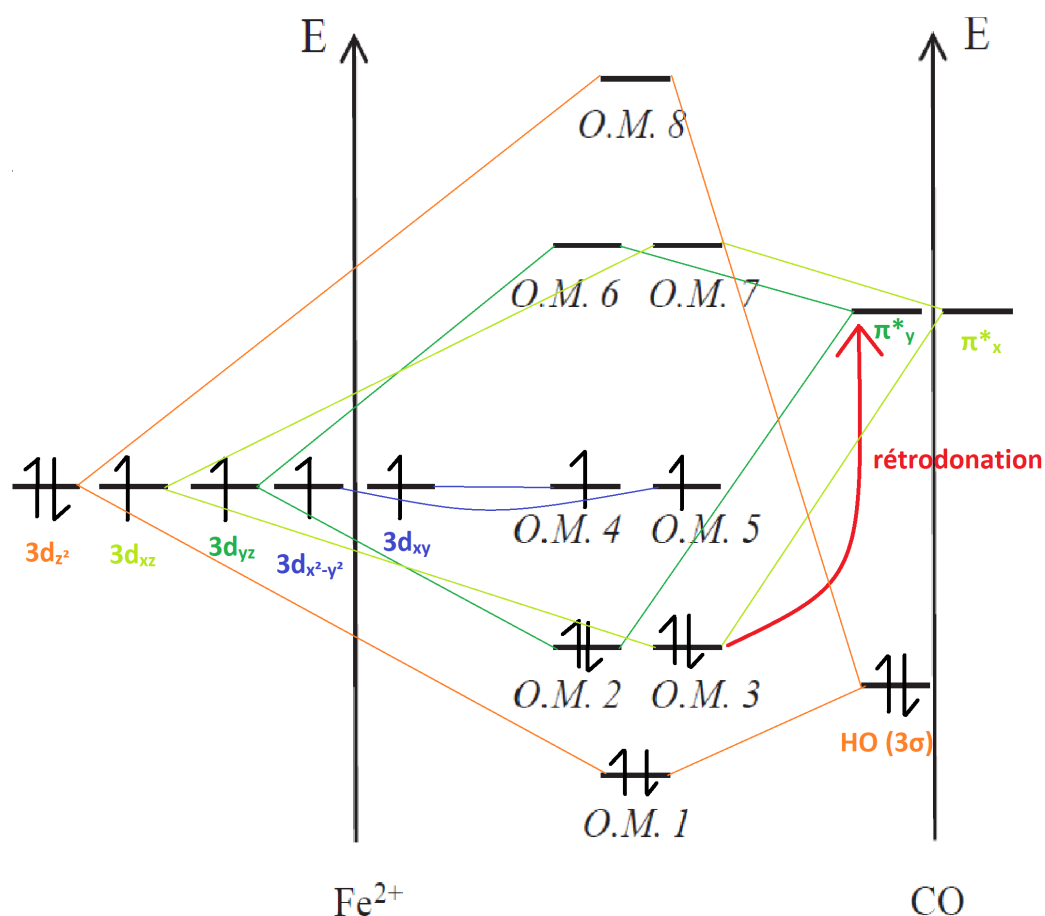
Solution :

- OM1 et OM8 viennent du recouvrement axial de la 3σ et de la $3d_{z^2}$
- OM2, 3, 6 et 7 viennent du recouvrement latéral de la BV et de la $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$
- OM4 et OM5 sont les orbitales n'ayant pas réagi avec le fer, c'est-à-dire la $3d_{xy}$ et la $3d_{x^2-y^2}$.

Finalement : OM 1 à 3 : orbitales liantes ; OM4 et OM5 : orbitales non-liantes ; OM 6 à 8 : orbitales antiliantes.

Q.10. En utilisant les notions de donation et de rétro-donation, expliquer quels transferts d'électrons ont lieu entre le fer et le monoxysure de carbone et qualifier le ligand en termes de σ/π donneur/accepteur.

Solution : Le fer apporte 6 électrons via ses orbitales $3d$. En plaçant les électrons, on obtient le diagramme suivant :

Diagramme énergétique de l'interaction entre Fe^{2+} et CO

- Par l'OM1 : le ligand est σ -donneur.
- Les OM2 et 3 sont pleines, mais proviennent en partie d'orbitales vides de CO. C'est comme si le métal donnait des électrons au ligand : le ligand est π -accepteur.

A.I.2 Intoxication au monoxyde de carbone

Q.11. Écrire les équations des deux réactions de combustion se déroulant dans le poêle à charbon et justifier leur caractère exothermique.

Solution : D'après le document n°5, le carbone solide peut donner du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone selon :



D'après la loi de Hess : $\Delta_r H_{(A)}^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -221 \text{ kJ/mol}$.

De même : $\Delta_r H_{(B)}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}$.

$\Delta_r H_{(A)}^\circ$ et $\Delta_r H_{(B)}^\circ$ sont négatifs donc les deux réactions sont exothermiques.

Q.12. Quelle est l'influence d'un tirage trop faible sur le rapport entre la quantité des deux gaz formés par combustion ?

Solution : D'après le document n°5, si le tirage est trop faible (pas assez d'air apporté) alors il y a formation de gaz polluants (c'est à dire CO) car le charbon brûle mal. La réaction (A) se produit davantage que la réaction (B).

Ainsi, si le tirage est trop faible $n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)$ augmente.

On considère une pièce à une température de 20°C et une pression $P = P^\circ$ assimilée à un pavé rectangulaire (de dimensions $L = 5.2 \text{ m}$; $l = 5.0 \text{ m}$; $h = 2.5 \text{ m}$) au milieu de laquelle un poêle à charbon est installé. On considère une situation de tirage en dioxygène dans laquelle l'oxydation en monoxyde de carbone consomme 12% de la quantité initiale de carbone. Dans ces conditions, on estime que le charbon brûle à un rythme d'environ 80 g par minute et que les gaz sont répartis de façon homogène dans la pièce.

Q.13. À partir du document 4, estimer au bout de combien de temps l'accumulation de gaz dans la pièce peut provoquer le décès d'un être humain en cas d'obturation du conduit d'évacuation.

Solution : Estimation de la quantité de monoxyde de carbone produite pendant Δt :

On pose τ le taux de monoxyde de carbone produit par rapport à la quantité initiale de carbone (ici $\tau = 12\%$), et m_c le rythme de brulage du charbon (ici $m_c = 80 \text{ g/min}$).

$$n_{\text{CO}} = (\text{masse de carbone brûlé en } \Delta t) \frac{\tau}{M_C} = m_c \Delta t \frac{\tau}{M_C}.$$

On pose α le rapport entre la pression partielle en monoxyde de carbone et la pression totale.

$$\text{On a : } P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}} RT}{V}, \text{ donc } \alpha = \frac{P_{\text{CO}}}{P} = \frac{m_c \tau \Delta t RT}{LlhM_C P}, \text{ d'où}$$

$$\Delta t = \frac{\alpha LlhPM_C}{m_c \tau RT}$$

- 1er cas : si $\alpha = 6400 \text{ ppm}$, alors $\Delta t = 21 \text{ min}$, et la mort intervient au bout de 20 minutes après ce seuil : Temps total 41 minutes.
- 2e cas : si $\alpha = 12800 \text{ ppm}$, alors $\Delta t = 43 \text{ min}$, et la mort intervient au bout de 3 minutes après ce seuil : Temps total 46 minutes.

Ainsi, la mort intervient au bout de 41 minutes.

Rapport du jury

Cette question ouverte est très généralement traitée, mais le résultat est souvent faux. La grande majorité des candidats oublient notamment de prendre en compte le temps qui existe entre l'atteinte du seuil mortel et le décès.

A.II Synthèse du monoxyde de carbone

Q.14. Justifier le fait que l'équilibre de Boudouard peut être considéré comme une médiamutation. Dans le poêle à charbon présenté dans le document 5 pour lequel la température avoisine 300°C, expliquer à l'aide des documents si le contact entre le charbon et le dioxyde de carbone formé peut être considéré comme un danger.

Solution : Raisonnons à l'aide des nombre d'oxydation :

- Dans CO : $n.o.(C) = +II$;
- Dans CO₂ : $n.o.(C) = +IV$;
- Dans C : $n.o.(C) = 0$;

Ainsi, dans l'équation $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$, C est oxydé en CO, CO₂ est réduit en CO, cela correspond bien à une médiamutation.

Remarque

Il est important d'insister sur le fait qu'il y a une oxydation et une réduction.

Remarque

On peut aussi raisonner en écrivant les demi-équations redox et montrer qu'il y a une oxydation et une réduction.

Dans le poêle à charbon, $T = 300^\circ\text{C}$ et $P = 1$ bar.

D'après le document n°8, à l'équilibre il y a moins de 0.5% de CO. Il n'est pas possible d'être plus précis. Cela correspond à un taux inférieur à 5000 ppm. La mort est à écarter, en revanche il n'est pas possible de conclure sur la possibilité d'une intoxication au CO donnant des maux de tête.

Q.15. Pourquoi est-il possible de fixer à la fois la pression et la température dans le réacteur? Justifier de façon détaillée. En utilisant les divers documents, expliquer les choix de conditions de température et de pression dans le réacteur pour la synthèse du monoxyde de carbone. Expliquer qualitativement comment ces résultats auraient pu être prévisibles.

Solution : **Calcul de la variance :**

- X : $P, T, x_C, x_{\text{CO}}, x_{\text{CO}_2}$: $X = 5$
- Y : 2 phases, solide $x_C = 1$ et gazeuse $x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1$; 1 équilibre (loi d'action des masses) : $Y = 3$
- Ainsi, $V = X - Y = 2$. Il est possible de fixer par exemple la température et la pression.

Influence de la température :

- *Observation* : Dans le document 8, on observe que le rendement est plus grand à haute température.
- *Justification* : par la loi de Hess, on a $\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = 172.5 \text{ kJ/mol}$.
Par la loi de Van't Hoff, on a $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$. Ainsi, plus la température augmente, plus la constante d'équilibre augmente, donc le rendement aussi.
- *Utilisation* : Il est utilisé une température d'environ 1200°C (haute température), ce qui est cohérent avec nos prévisions.

Influence de la pression :

- *Observation* : Dans le document 8, on observe que, pour une température donnée, le rendement diminue lorsque la pression augmente.
- *Justification* : On part d'une situation d'équilibre donc $K^\circ = Q_r$. On a $Q_r = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^\circ} = \frac{x_{\text{CO}}^2 P}{x_{\text{CO}_2} P^\circ}$. Ainsi, si P augmente à T fixée alors : $K^\circ(T) = \text{cte}$ et Q_r augmente. Alors $Q_r > K^\circ(T)$, donc, vu que $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)}\right) > 0$, donc la réaction se fait dans le sens indirect. Ainsi, une augmentation de pression diminue le rendement.
- *Utilisation* : Il est utilisé une pression de 2 bar (basse pression), ce qui est cohérent avec nos prévisions.

Rapport du jury

Le calcul de variance est souvent bien envisagé mais les réponses à cette question sont souvent incomplètes, les candidats oubliant soit de faire le lien avec les documents, soit de justifier l'influence des paramètres sur le déplacement d'équilibre.

RAPPORT DU PROFESSEUR : Cette question est certes longue, mais rapporte beaucoup de points et ce sont les méthodes du cours !

Q.16. Retrouver la valeur de la fraction molaire en CO du document 8 pour $P = P^\circ$ et $T = 1000 \text{ K}$.

Solution : On a $K^\circ = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^\circ} = \frac{x_{\text{CO}}^2 P}{x_{\text{CO}_2} P^\circ}$, mais aussi $x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1$. Ainsi, on a un polynôme de degré 2 à résoudre : $x_{\text{CO}}^2 + K^\circ x_{\text{CO}} - 1 = 0$.

Encore reste-t-il à trouver $K^\circ(1000\text{K})$.

- $\Delta_r H^\circ = 172.5\text{kJ/mol}$ (cf question d'avant).
- Par la loi de Hess, on a : $\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{C}) - S^\circ(\text{CO}_2) = 175.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = -3.2\text{ kJ/mol}$.
- $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = 1.47$

Finalement, en résolvant le polynôme, on obtient $x_{\text{CO}} = 0.68$.

On lit à $1000\text{ K} = 737^\circ\text{C}$, $x_{\text{CO}} = 0.7$, ce qui est cohérent avec ce que nous avons trouvé.

Q.17. En raisonnant avec la notion d'enthalpie libre de réaction, expliquer quelle serait la conséquence d'un ajout de gaz inerte, tel que le diazote, dans le réacteur sur le rendement, à pression P et température T constantes. Commenter le choix de vider le réacteur d'air.

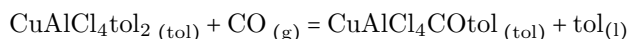
Solution : On part d'une situation d'équilibre donc $K^\circ = Q_r$. On a $Q_r = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^\circ} = \frac{n_{\text{CO}}^2 P}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{tot}} P^\circ}$. Ainsi, si n_{tot} augmente à T et P fixée alors : $K^\circ(T) = \text{cte}$ et Q_r diminue. Alors $Q_r < K^\circ(T)$, donc, $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)}\right)$, on a $\Delta_r G < 0$ donc la réaction se fait dans le sens direct. Ainsi, un ajout de gaz inerte va augmenter le rendement.

Cependant, même si l'ajout d'air semble favorable (ajout de diazote inerte), il ne faut pas oublier que l'on ajoute aussi du dioxygène. Celui-ci risque de réagir avec le carbone solide présent, selon les réactions (A) et (B), ce qui fausse totalement l'étude faite avant.

Ainsi, il est préférable de vider le réacteur d'air.

Q.18. À la fin de l'étape de purification (CoSorb process), justifier l'utilité de porter la solution à 100°C à pression atmosphérique. Cette étape de purification est-elle efficace dans le cas présenté ? Justifier.

Solution : D'après le document n°6 :



avec $\Delta_{\text{complex}} H^\circ = -23.5\text{ kJ/mol}$

Ainsi, en élevant la température, d'après la loi de Van't Hoff, on déplace l'équilibre dans le sens indirect, donc une élévation de température permet de libérer le CO qui était complexé sous forme gazeuse.

D'après l'analyse RMN ^{13}C du document n°6, on constate qu'en sortie de réacteur, il y a du CO et du CO_2 (spectre A). Après complexation du CO puis relargage, on constate qu'il n'y a plus de CO_2 (spectre B). La purification est donc efficace.

Q.19. Dans le complexe $\text{CuAlCl}_4\text{tol}_2$ utilisé lors du CoSorb process, donner les nombres d'oxydation du cuivre, de l'aluminium et du chlore, en justifiant. À l'aide des données, expliquer l'intérêt d'utiliser $\text{CuAlCl}_4\text{tol}_2$, contrairement par exemple à CuCl . On pourra pour cela considérer le complexe $\text{CuAlCl}_4\text{tol}_2$ comme l'association d'un ion aluminium, d'un complexe tétrachlorocuiivre et de deux molécules de toluène. On mènera l'intégralité du raisonnement en solution aqueuse à pH nul, la conclusion pouvant être extrapolée dans le solvant toluène.

Solution : Justifier par la configuration électronique pour Al et Cl.

On a $n.o.(Al) = +III$; $n.o.(Cl) = -I$.

Le toluène est neutre, donc on a $n.o.(Cu) + 3 - 4 = 0$, donc $n.o.(Cu) = +I$.

On trace une échelle des E° à $pH = 0$. Et on constate que $CuCl_4^{3-}$ et Al^{3+} ne sont pas capables d'oxyder CO en CO_2 , contrairement à $CuCl$.

Finalement, avec $CuAlCl_4 \cdot tol_2$, on réalise un échange de ligands entre CO et tol, mais pas de réaction d'oxydo-réduction, tandis qu'avec $CuCl$, la complexation n'aura pas lieu mais on réalisera l'oxydation de CO en CO_2 .

Q.20. Comparer les deux procédés de purification du monoxyde de carbone CoSorb process et PSA présentés dans les documents 6 et 7 en termes d'avantage(s) et d'inconvénient(s).

Solution :

Facteurs	CoSorb process	PSA	Conclusion
T,P	25°C, 0.5 bar	50°C, 10 bar	CoSorb a des conditions plus douces et moins coûteuses
Produits	$CuAlCl_4 \cdot tol_2$, solvant : toluène	Cu et Al oxydés, sans solvant	Procédé PSA ne nécessite pas de réactifs complexes et pas de solvant dangereux comme le toluène
Pureté	Excellente	Légèrement inférieure	Tout dépend de la pureté voulue dans l'application choisie

A.III Synthèse du phosgène à partir de monoxyde de carbone

Q.21. Montrer que, dans les conditions opératoires dans lesquelles les deux expériences sont réalisées, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k'[CO]^a$. On explicitera notamment l'expression de la constante k' en considérant tous les gaz parfaits.

Solution : Dans les deux expériences, on a $P(Cl_2)_0 \gg P(CO)_0$, donc on applique la méthode d'isolement d'Ostwald en considérant que $[Cl_2] = [Cl_2]_0$.

On a alors $v = k[CO]^a[Cl_2]_0^b = k'[CO]^a$, avec $k' = k \times [Cl_2]_0^b$, et $[Cl_2]_0 = P(Cl_2)_0/RT$.

Q.22. Soit une réaction d'équation $A \longrightarrow B$ d'ordre 1 par rapport à A dont la constante de vitesse est notée k . Déterminer, en justifiant, les expressions des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et de trois-quarts réaction $t_{3/4}$ en fonction de k , puis donner la relation existant entre $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$.

Solution : On a $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$, en intégrant, on obtient : $\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -kt$.

A la demi-réaction, on a $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$, donc $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

Aux trois-quarts de la réaction, on a $[A](t_{3/4}) = [A]_0/4$, donc $t_{3/4} = \frac{\ln(4)}{k}$.

On a $\ln(4) = \ln(2^2) = 2\ln(2)$, donc $t_{3/4} = 2t_{1/2}$.

Q.23. Déterminer l'ordre partiel a en exploitant les données expérimentales sans calcul.

Solution :

— *Expérience 1 :* Quand la réaction est totale $P(COCl_2) = 4.0 \text{ mmHg}$

- à $t_{1/2}$: $P(\text{COCl}_2) = 2.0 \text{ mmHg}$ soit $t_{1/2} = 34.5 \text{ min}$
- à $t_{3/4}$: $P(\text{COCl}_2) = 3.0 \text{ mmHg}$ soit $t_{3/4} = 69.1 \text{ min}$
- on a $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{69.1}{34.5} \simeq 2.0$

— *Expérience 2* : Par le même raisonnement, on a $\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = \frac{8.6}{4.3} = 2.0$

Comme $t_{3/4}/t_{1/2} = 2.0$, la réaction est d'ordre 1 vis à vis de CO : $a = 1$.

Q.24. Déterminer l'ordre partiel b à partir des valeurs expérimentales.

Solution : Rappel : On a défini k' par $k' = k \times \left(\frac{P(\text{Cl}_2)_0}{RT} \right)^b$. Or, on a aussi, $k' = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$.

Ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{k'_2}{k'_1} &= \left(\frac{P(\text{Cl}_2)_{0,\text{exp } 2}}{P(\text{Cl}_2)_{0,\text{exp } 1}} \right)^b \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{t_{1/2,\text{exp } 1}}{t_{1/2,\text{exp } 2}} \right) &= b \times \ln \left(\frac{P(\text{Cl}_2)_{0,\text{exp } 2}}{P(\text{Cl}_2)_{0,\text{exp } 1}} \right) \\ \Rightarrow b &= \frac{\ln \left(\frac{t_{1/2,\text{exp } 1}}{t_{1/2,\text{exp } 2}} \right)}{\ln \left(\frac{P(\text{Cl}_2)_{0,\text{exp } 2}}{P(\text{Cl}_2)_{0,\text{exp } 1}} \right)} \simeq 1.50 \end{aligned}$$

L'ordre partiel vis-à-vis de Cl_2 est $b = 3/2$.

Q.25. Commenter le choix d'introduire un excès de monoxyde de carbone d'un point de vue cinétique.

Solution : D'un point de vue cinétique, cela augmente la vitesse de réaction car v est proportionnelle à $[\text{CO}]$. On ne met pas d'excès de dichlore, car il risquerait d'interférer avec le phosgène pour produire d'autres molécules (cf doc 10).

B Synthèse de la (+)-lupinine et du (-)-épiquinamide

B.I Synthèse de la (+)-lupinine

Q.26. Donner la configuration absolue du carbone asymétrique du (+)-phénylalaninol. Justifier la réponse.

Solution : D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, l'ordre de priorité est : $-\text{NH}_2 > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_2\text{Ph} > -\text{H}$.

Le carbone est de configuration (S).

Rapport du jury

Rares sont les candidats incapables de donner la configuration absolue d'un carbone asymétrique et de la justifier au moyen de règles de Cahn-Ingold-Prelog.

Q.27. Le composé **2** est obtenu en faisant réagir le (+)-phénylalaninol avec le carbonate de diéthyle **1**. Au cours de la réaction, un liquide incolore est distillé à une température de 78-79°C. Identifier ce liquide et justifier l'intérêt de la distillation.

Solution : Le liquide est l'éthanol. La distillation permet de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de formation du composé **2**.

Remarque

En plus d'écrire l'équation-bilan, on pouvait aussi voir dans les données que le solvant qui bout à 78°C est l'éthanol.

Q.28. Proposer un réactif **4** pour transformer l'acide crotonique **3** en chlorure d'acide **5**. Justifier l'intérêt de cette transformation.

Solution : Pour passer du composé **3** en **5**, on peut utiliser SOCl_2 , PCl_5 ou PCl_3 . Cette transformation permet d'activer l'électrophilie du carbone de la fonction acide carboxylique : le chlorure d'acyle étant beaucoup plus réactif que l'acide carboxylique.

Remarque

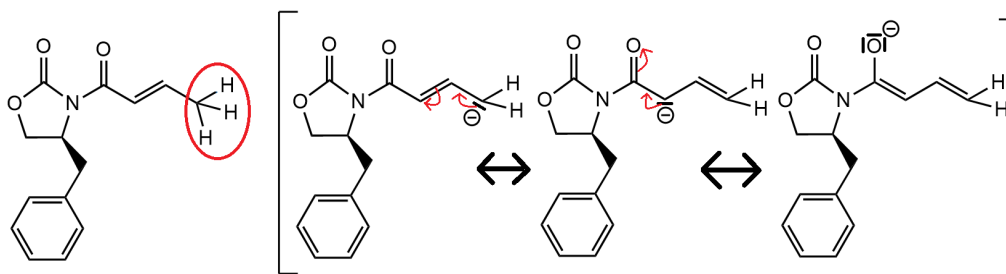
Si on avait eu une amine (et non un carbamate comme ici), l'argument principal n'aurait pas été l'activation de l'électrophilie, mais plutôt le fait d'éviter la réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'amine.



L'amine une fois protonée n'est plus nucléophile, ce qui empêche l'amidification de se faire.

Q.29. Quels sont les atomes d'hydrogène les plus acides de l'oxazolidinone **6**? Justifier la réponse en écrivant les structures appropriées.

Solution : Les atomes d'hydrogène entourés sont les plus acides, en effet, ils sont stabilisés par mésomérie.



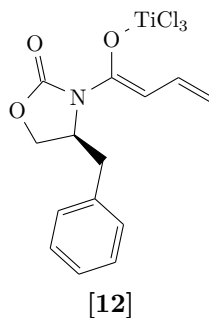
Rapport du jury

Les candidats proposent souvent les hydrogènes de la double liaison carbone-carbone, en particulier celui en position α de la fonction carbonyle.

COMPLÉMENT DU PROFESSEUR : La formation d'un allène (structure $C=C=C$) est instable, ce qui montre que la déprotonation en α n'est pas possible.

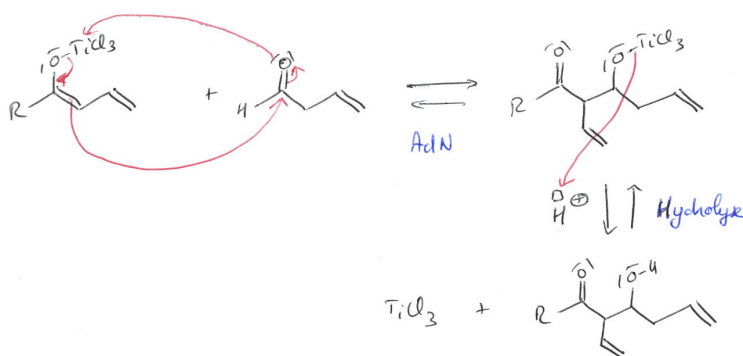
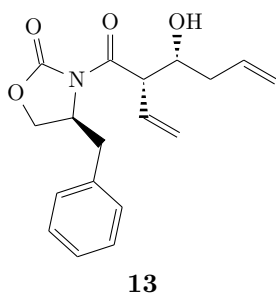
Q.30. Représenter l'énolate [12].

Solution : L'énolate [12] est :



Q.31. Représenter le stéréoisomère **13** obtenu majoritairement. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de sa formation à partir de l'énolate [12]. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Solution : Le composé **13** et son mécanisme :



Mécanisme de l'aldolisation

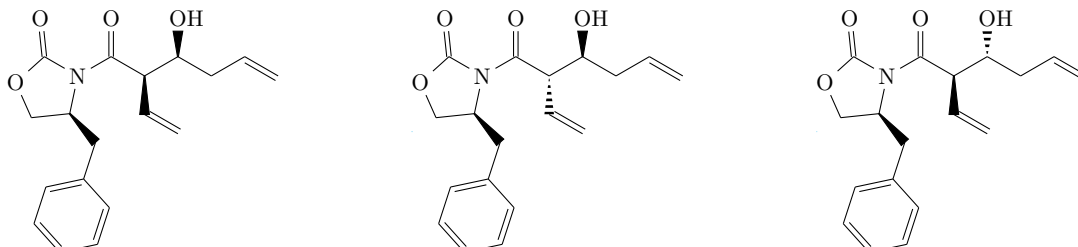
Remarque

On aurait pu penser que c'est le carbone en γ qui réagirait. Mais non, car c'est le titane qui, en plus d'imposer la

stéréosélectivité, impose aussi la régiosélectivité.

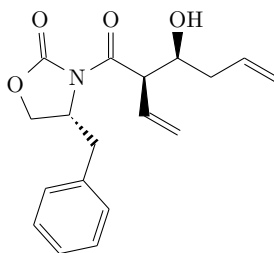
Q.32. Combien de stéréoisomères minoritaires sont obtenus lors de la formation du composé **13**? Justifier la réponse. Les représenter et nommer leur(s) relation(s).

Solution : Les deux carbones asymétriques peuvent être R ou S, il y a au total $2^2 = 4$ stéréoisomères formés, dont **13**, ils sont tous diastéréoisomères entre eux (à cause du troisième carbone asymétrique).



Q.33. Quel stéréoisomère majoritaire serait obtenu selon la même séquence réactionnelle en partant de l'énantiomère de l'oxazolidinone **6**? Justifier la réponse.

Solution : On obtient alors celui où les deux carbones asymétriques formés sont vers l'avant, car c'est la stéréochimie du carbone stéréogénique du cycle à 5 qui donne la chiralité.



Rapport du jury

Peu de candidats semblent maîtriser la notion d'induction asymétrique en synthèse. Quelle que soit la réaction, en dehors de toute autre source de chiralité et dans les mêmes conditions opératoires, deux réactifs énantiomères conduisent à deux produits énantiomères !

Remarque

On peut expliquer le fait que les deux carbones asymétriques vers l'arrière sont le diastéréoisomère majoritaire, par le fait que la face avant soit plus encombrée que la face arrière.

De plus, comme le montre le mécanisme, à cause de la complexation du titane, les deux carbones asymétriques sont liés stéréochimiquement.

Q.34. Proposer une interprétation à l'excellente sélectivité observée lors de la monoprotection du diol **14** sous forme d'éther silylé **15**.

Solution : Le silicium possède des substituants volumineux. Ainsi, l'approche de l'alcool primaire sera alors plus facile que celle de l'alcool secondaire à cause de la gêne stérique.

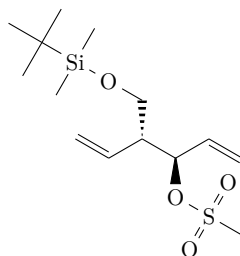
Rapport du jury

Les candidats semblent bien connaître les facteurs influençant la vitesse d'une réaction de type S_N2 (ici l'encombrement stérique du nucléophile). Il n'est toutefois parfois pas clairement expliqué que l'encombrement stérique au niveau des groupes hydroxyle est responsable de la régiosélectivité.

Q.35. Représenter le composé **16**. Quelle est l'utilité de sa formation ?

Solution : On a réalisé une activation électrophile de l'alcool.

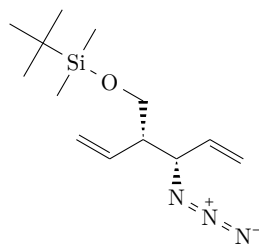
En effet, MsO^- est un meilleur nucléofuge que HO^- car MsO^- est stabilisé par mésomérie.



16

Q.36. La réaction du composé **16** avec l'azoture de sodium (NaN_3) a lieu selon un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$. Représenter le produit **17** en justifiant la réponse.

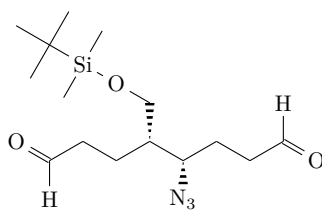
Solution : Vu que l'on a une $\text{S}_\text{N}2$, on a alors inversion de Walden, donc **17** est :



17

Q.37. L'hydroformylation est une voie de synthèse pour produire des aldéhydes ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) à partir d'alcènes terminaux ($\text{RCH}=\text{CH}_2$). Elle est conduite sous atmosphère de CO et H_2 en présence de catalyseurs et de ligands. Représenter le produit **18** issu de l'hydroformylation du composé **17**.

Solution : En suivant les indications de l'énoncé, on obtient :



18

Q.38. Attribuer les deux signaux observés sur le spectre de RMN ^1H à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du composé **18**. Justifier la multiplicité.

Solution : Les deux signaux RMN proviennent des H des aldéhydes. Ils ont une multiplicité de 3, car ils ont 2 voisins sur le carbone en alpha de l'aldéhyde.

Q.39. Proposer une attribution à la bande d'absorption observée sur le spectre IR du composé **18**.

Solution : Cette bande correspond aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=O de la molécule **18**.

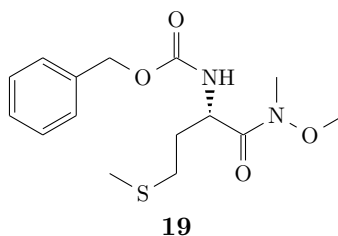
Q.40. Expliquer pourquoi la protection sous forme d'éther silylé a été préférée à la protection sous forme d'éther de benzyle dans cette séquence (document 12).

Solution : L'éther de benzyle se déprotège par action de H_2 et d'un catalyseur métallique (souvent Pd/C) : l'éther de benzyle aurait été détruit lors de l'étape **17** $\rightarrow$ **18**.

B.II Synthèse du (-)-épiquinamide

Q.41. Représenter l'amide de Weinreb **19** obtenu par réaction de la (-)-N-benzyloxycarbonylméthionine avec le chlorhydrate de la N-méthoxy-N-méthylamine ($CH_3(CH_3O)NH_2^+Cl^-$) en milieu basique (document 13).

Solution : D'après le document 13, les amides de Weinreb sont formées à partir des acides (et de leurs dérivés). Ainsi l'amide de Weinreb **19** est :

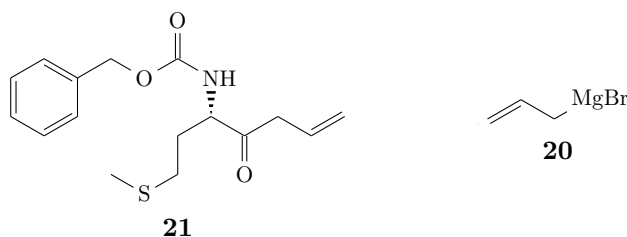


Rapport du jury

Une lecture attentive du document 13 devait permettre aux candidats de donner la structure correcte de l'amide de Weinreb considéré.

Q.42. À l'aide du document 14, donner la représentation de l'organométallique **20** et du composé **21**.

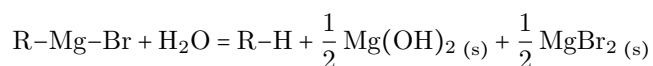
Solution : L'organomagnésien **20** est issu de la réaction du 1-bromoprop-2-ène avec le magnésium. Le document 13 permet de conclure sur la structure de la cétone **21**.



Q.43. Des conditions opératoires utilisées par les auteurs pour la préparation de l'organométallique **20** sont encadrées dans le document 14. Justifier celles-ci, notamment en écrivant les équations des réactions secondaires correspondantes à éviter.

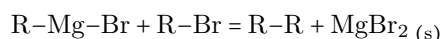
Solution :

— « Sous argon » et « anhydre » : permet d'éviter la réaction de l'organomagnésien avec l'eau :



On évite aussi les réactions avec le dioxygène et le dioxyde de carbone.

- « diéthyléther » : base de Lewis aprotique permettant de stabiliser l'organomagnésien
- « goutte-à-goutte » : permet d'éviter le couplage de Wurtz :



Q.44. Avec quel rendement est obtenu le composé **21** à partir de l'amide de Weinreb **19** ? Justifier la réponse.

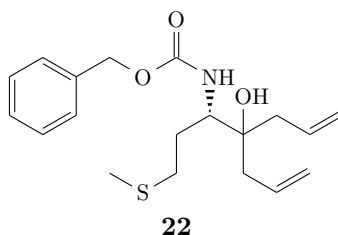
Solution : Recherchons les quantités de matière :

- de **19** : $n_{19} = \frac{m}{M} = \frac{21.5}{326} = 0.066 \text{ mol}$;
- de **20** : $n_{20} = \frac{m}{M} = C \times V = 0.48 \times 0.288 = 0.14 \text{ mol}$;
- de **21** : $n_{21} = \frac{18.4}{307} = 0.060 \text{ mol}$.

Le réactif **19** est le réactif limitant donc le rendement est : $r = \frac{n_{21}}{n_{19}} = \frac{0.060}{0.066} = 91\%$.

Q.45. Dans les mêmes conditions opératoires, la réaction du (-)-N-benzyloxycarbonylméthioninate de méthyle avec l'organo-métallique **20** conduit à un autre composé **22** (schéma 5). Identifier ce composé. Expliquer pourquoi le composé **21** ne peut pas être obtenu par cette réaction.

Solution : Vu que l'on est dans les mêmes conditions opératoires, on a plus de deux équivalents d'organomagnésien. Ainsi, la fonction ester subit deux additions nucléophiles de l'organomagnésien. Il n'est pas possible de s'arrêter à **21**, car la cétone est plus électrophile que l'ester de départ.

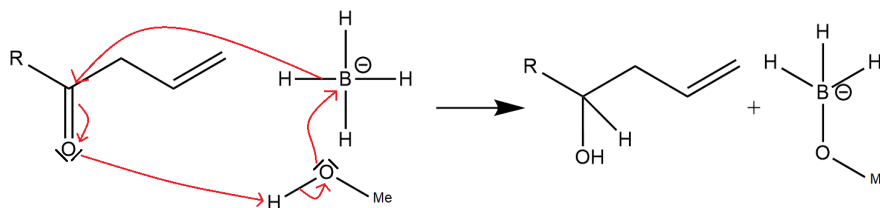


Remarque

Comme l'explique rapidement le document 13, ce problème ne se pose pas avec l'amide de Weinreb car l'intermédiaire est stable. Le carbone reste tétraédrique, ce qui implique que qu'aucune autre addition ne peut se faire.

Q.46. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du produit **23**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Solution : Il ne faut pas oublier le rôle du méthanol.



Mécanisme de la réduction de la cétone **21**

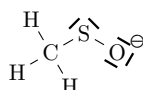
Q.47. De combien varie le nombre d'oxydation de l'atome de soufre lors de la formation du sulfoxyde **24** à partir du composé **23**? Justifier la réponse.

Solution : On a $\chi(\text{C}) = \chi(\text{S}) < \chi(\text{O})$, donc dans **24**, S perd un électron à cause de la charge + et encore un à cause de l'oxygène, ainsi il est +II. Et dans **23**, le soufre est relié à deux carbones, donc son nombre d'oxydation est de 0.

Ainsi, le nombre d'oxydation du soufre augmente de deux par le passage de **23** à **24**.

Q.48. Donner le schéma de Lewis du sulfénate de méthyle (CH_3SO^-). Quelle géométrie peut être déduite de la méthode V.S.E.P.R. autour de l'atome de soufre? Indiquer la valeur théorique de l'angle de liaison.

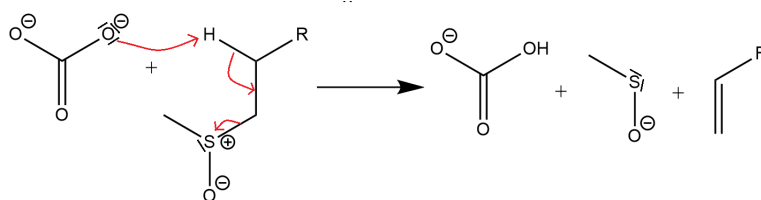
Solution :



Géométrie AX_2E_2 , donc géométrie coudée : angle d'environ 104.5° .

Q.49. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de l'amine allylique **25**.

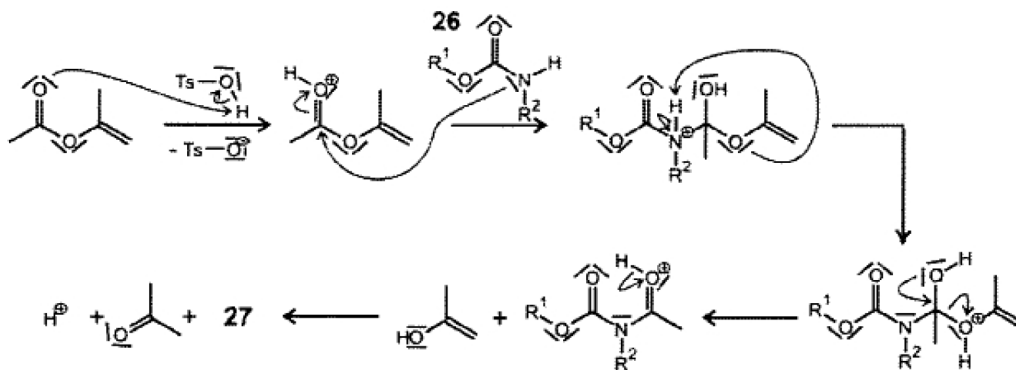
Solution : On a l'équivalent d'une E_2 (on a une base et un chauffage) :



Mécanisme de la formation de **25**

Q.50. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du produit **27** à partir du composé **26**.

Solution : La formation du produit **26** est analogue à une transestérification, mais avec un groupe amine au lieu d'un groupe hydroxyle.



Mécanisme de la transestérification menant au composé **26**

Q.51. Quel autre réactif aurait pu être utilisé pour la formation du produit **27** ? Préciser les conditions opératoires de son utilisation.

Solution : On aurait pu utiliser un chlorure d'éthanoyle (en présence de triéthylamine) ou l'anhydride éthanóïque.
