

CCINP PC 2024 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet



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

A Le zirconium et la zirconie

A.I Le zirconium métallique

A.I.1 Atomistique

Du fait de sa forte résistance à la corrosion, le zirconium métallique est employé dans l'industrie chimique utilisant des agents corrosifs. Il sert également dans les revêtements des moteurs à réaction ou en tant qu'élément d'alliages aux caractéristiques mécaniques améliorées. En raison de ses propriétés qu'il conserve à température élevée et couplé à sa faible absorption des neutrons, le zirconium est aussi utilisé dans la construction de réacteurs nucléaires fonctionnant à une température pouvant atteindre 400°C.

Q.1. Énoncer, **explicitement** et en les **nommant**, les règles de construction de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

Solution :

- *Principe d'exclusion de Pauli* : Deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique.
- *Règle de Klechkovski* : On remplit les orbitales par ordre croissant d'énergie, c'est-à-dire par ordre de $n + l$ croissant. Pour deux orbitales ayant des valeurs de $n + l$ identiques, on remplit d'abord l'orbitale avec le n le plus petit.
- *Règle de Hund* : L'état le plus stable est celui maximisant le spin.

Q.2. Écrire la configuration électronique du zirconium dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes du zirconium.

Solution : $\text{Zr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$

Les nombres d'oxydation extrêmes du zirconium sont alors +IV (jusqu'au gaz noble), et 0 car un métal ne se réduit pas.

Rapport du jury

Trop de candidats n'utilisent pas la mention que le zirconium est un élément métallique et que son nombre d'oxydation minimal est donc nul car un métal ne se réduit pas !

Q.3. Déterminer le numéro atomique de l'hafnium, de symbole Hf, situé dans la même colonne de la classification périodique que le zirconium et à la période suivante. Justifier.

Solution : On ajoute au numéro atomique du zirconium :

- 8 pour remplir la sous-couche $4d$
- 6 pour remplir la sous-couche $5p$

- 2 pour remplir la sous-couche 6s
- 14 pour remplir la sous-couche 4f 
- 2 pour remplir la sous-couche 5d

Ainsi, le numéro atomique de l'hafnium est 72.

A.I.2 Hydrure de zirconium ZrH_x

Q.4. Quelle est la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium ZrH_x à partir de dihydrogène et de zirconium métallique ? Justifier.

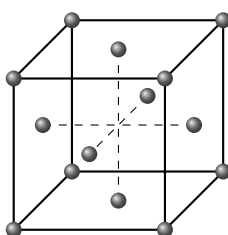
Solution : Vu que l'hydrogène est plus électronégatif que le zirconium, il passe d'un nombre d'oxydation de 0 dans H_2 , à un nombre d'oxydation négatif dans ZrH_x . Cette réaction est donc une réaction d'oxydo-réduction : le zirconium est oxydé et l'hydrogène est réduit.

Rapport du jury

La nature de la réaction d'oxydoréduction entre le dihydrogène et le zirconium est le plus souvent apparentée à une complexation ou une insertion ou encore une réaction acido-basique. Une justification avec la variation du nombre d'oxydation est attendue.

Q.5. Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Situer explicitement les centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O, et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

Solution :



- Les sites octaédriques sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube.
- Les sites tétraédriques sont situés au centre des cubes d'arête $a/2$ divisant la maille en 8.

Q.6. Déterminer les rapports $r_O/r(\text{Zr})$ et $r_T/r(\text{Zr})$.

Solution : La condition de contact entre les atomes de zirconium s'écrit :

$$a\sqrt{2} = 4r(\text{Zr})$$

- Pour les sites octaédriques, la condition de non-pénétration se trouve sur une arête :

$$a \geq 2r(\text{Zr}) + 2r_O \Leftrightarrow r_O \leq \frac{a}{2} - r(\text{Zr}) \Leftrightarrow \frac{r_O}{r(\text{Zr})} \leq \sqrt{2} - 1$$

- Pour les sites tétraédriques, la condition de non-pénétration se trouve sur un quart de la diagonale du cube :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} \geq r(\text{Zr}) + r_T \Leftrightarrow r_T \leq \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(\text{Zr}) \Leftrightarrow \frac{r_T}{r(\text{Zr})} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

Q.7. En déduire la formule brute de l'hydruire ZrH_x .

Solution :

- Population en zirconium : $\mathcal{P}_{\text{Zr}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$.
- Population en hydrogène : $\mathcal{P}_{\text{H}} = 8 \times 1 = 8$.
- Ainsi, il y a deux fois plus d'hydrogène que de zirconium, donc la formule brute est ZrH_2 .

Q.8. Exprimer la capacité volume d'absorption $C_{\text{va}}(\text{Zr})$ du zirconium métallique, en fonction de la masse molaire de l'hydrogène M_{H} et du rayon du zirconium métallique $r(\text{Zr})$.

Solution :

$$\begin{aligned}
 C_{\text{va}}(\text{Zr}) &= \frac{m(\text{H})}{V} = \frac{n_{\text{H}}}{M_{\text{H}} \times a^3} \\
 &= \frac{8}{M_{\text{H}} a^3} && \text{car 8 H par maille} \\
 &= \frac{8}{M_{\text{H}} \left(\frac{4r(\text{Zr})}{\sqrt{2}} \right)^3} && \text{condition de contact} \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{4M_{\text{H}} r(\text{Zr})^3}
 \end{aligned}$$

A.I.3 Étude de la liaison zirconium - dihydrogène

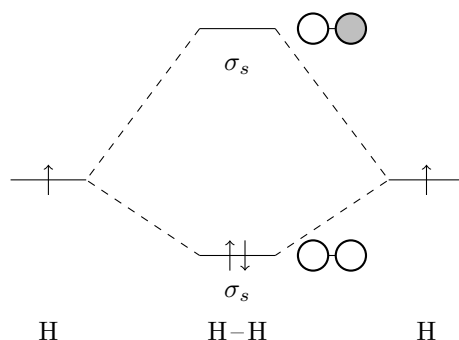
Afin d'interpréter la rupture de la liaison H–H, lors de la formation de l'hydruire ZrH_x , l'interaction entre le zirconium métallique et le dihydrogène H_2 est modélisée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires (OM). Pour simplifier, la surface du métal est réduite à un seul atome métallique de zirconium. Cet atome est positionné à l'origine d'un repère orthonormé $Oxyz$. L'approche du dihydrogène H_2 , représentée figure 1, se fait selon l'axe Oz , les 2 atomes d'hydrogène demeurant dans un plan parallèle au plan Oxy . L'axe internucléaire de la liaison H–H est choisi parallèle à l'axe Oy et perpendiculaire à l'axe Oz .

FIGURE 1 – Approche du dihydrogène H_2

Pour cette étude, seules les orbitales atomiques (OA) d de valence du zirconium sont prises en compte. Leur allure est indiquée en fin de problème. Les valeurs d'énergie des OM du dihydrogène H_2 et des OA d de valence du zirconium sont également fournies.

Q.9. Représenter le diagramme énergétique des OM du dihydrogène H_2 et associer à chaque niveau d'énergie la représentation conventionnelle de l'OM correspondante. Préciser le caractère liant, non-liant ou anti-liant de ces OM, ainsi que leur symétrie σ ou π .

Solution :



- L'orbitale la plus basse en énergie est liante et de symétrie σ .
- L'orbitale la plus haute en énergie est anti-liante et de symétrie σ .

Q.10. Rappeler les deux conditions d'interaction entre deux orbitales. Identifier les OA d de valence du zirconium pouvant interagir avec les OM de H_2 .

Solution : Deux critères :

- Le recouvrement entre deux orbitales doit être non nul.
- La différence d'énergie entre les orbitales doit être inférieure à 15 eV.

Pour trouver les interactions entre les orbitales d du zirconium et du dihydrogène, on fait un tableau de symétrie. Les éléments de symétrie sont : le plan (Oyz) et le plan (Oxz).

Remarque

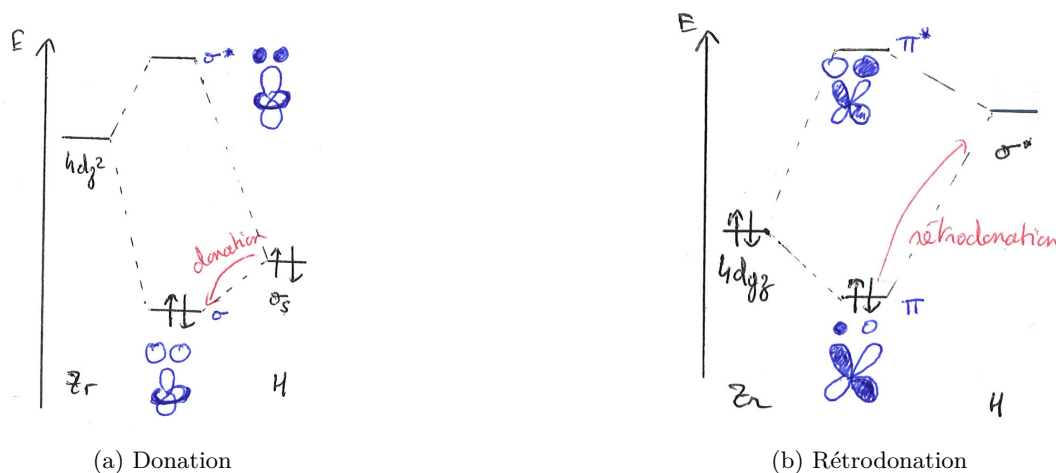
Le plan (Oxy) n'est pas un plan de symétrie, car on a pas de molécule de dihydrogène en $-z$.

Orbitale	plan (Oyz)	plan (Oxz)
d_{z^2}	S	S
$d_{x^2-y^2}$	S	S
d_{xy}	A	A
d_{xz}	A	S
d_{yz}	S	A
σ	S	S
σ^*	S	A

Après avoir vérifié que les recouvrements sont en effet non nuls, on en conclut que l'orbitale σ interagit avec l'orbitale d_{z^2} (et $d_{x^2-y^2}$ théoriquement, mais le recouvrement est très faible), et que l'orbitale σ^* interagit avec l'orbitale d_{yz} .

Q.11. Montrer, à l'aide de la représentation de deux diagrammes énergétiques distincts, que deux transferts d'électrons sont possibles : $H_2 \longrightarrow Zr$ (donation) et $Zr \longrightarrow H_2$ (rétrodonation). Que dire alors de la liaison H-H lorsque le dihydrogène se lie au zirconium métallique ? Justifier.

Solution : On donne les énergies, on peut donc tracer les diagrammes suivants :



Diagrammes d'interaction

Dans les deux cas, la liaison H-H est affaiblie, ce qui justifie sa dissociation et donc son incorporation dans la maille de zirconium.

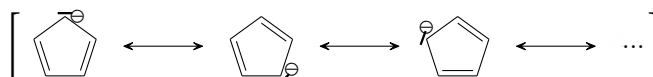
Rapport du jury

Lorsqu'elles sont abordées, les notions de donation et rétrodonation sont le plus souvent bien présentées même si de nombreux candidats ne vont pas malheureusement au bout de leur réflexion.

A.I.4 Complexe de zirconium

Q.12. Justifier, par l'écriture de formes mésomères limites, la relative stabilité de l'anion cyclopentadiényle Cp^- , de formule C_5H_5^- .

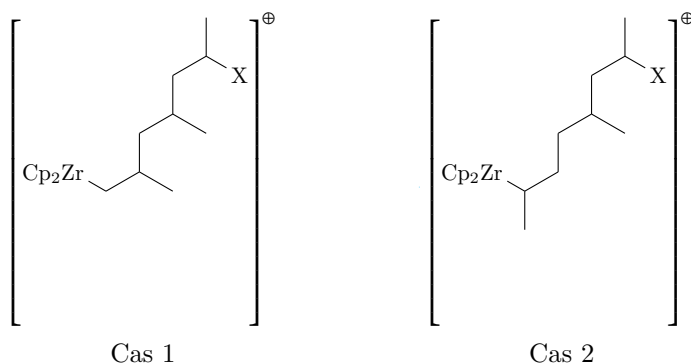
Solution :



Q.13. Représenter les deux complexes susceptibles d'être formés à l'issue de l'étape **iii**(3) du mécanisme simplifié de la réaction de polymérisation.

Solution : Deux possibilités :

1. Soit l'alcène se lie par son carbone terminal au zirconium et la chaîne alkyle va sur le carbone 2 (ce qui est fait à l'étape **iii**(2)).
2. Soit le carbone 2 se lie au zirconium et la chaîne alkyle se lie au carbone terminal.

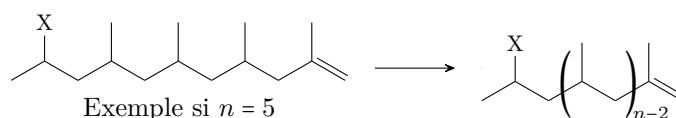


Rapport du jury

Un seul des deux complexes résultant de l'insertion-1,2 est généralement représenté. Le problème de régiosélectivité lors de cette étape est donc très mal perçu. La plupart du temps, au lieu des deux régioisomères attendus, on trouve ce qui semble s'apparenter à des stéréoisomères de conformation mais en représentation plane ... La charge positive est souvent oubliée.

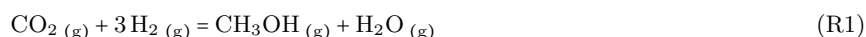
Q.14. Représenter la macromolécule de polypropylène obtenue à l'issue de l'étape de β -élimination (ou élimination-1,2) non réductrice.

Solution :



Rapport du jury

La macromolécule résultant d'une β -élimination n'est que trop rarement correctement représentée, les structures étant le plus souvent incomplètes, l'unité de répétition mal identifiée. La β -élimination est souvent proposée avec l'halogène et non avec le centre métallique, qui disparaît sans explication de la molécule. Un manque de rigueur est relevé sur la position des groupements méthyles et de l'alcène dans la macromolécule.

A.II Le dioxyde de zirconium, co-catalyseur dans la synthèse du méthanol**A.II.1 Étude thermodynamique de la synthèse du méthanol**

Q.15. Déterminer la variance d'un système physico-chimique siège de la réaction (R1). Que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3 (proportion stœchiométrique de la réaction (R1)) ?

Solution :

- Paramètres intensifs : $P, T, x_{\text{CO}_2}, x_{\text{H}_2}, x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et $x_{\text{H}_2\text{O}}$: $X = 6$
- Relations liants les paramètres intensifs :

- Un équilibre : $K^\circ = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{CH}_3\text{OH}} (P^\circ)^2}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}^3 P^2}$

- Une phase : $x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

Ainsi, $Y = 2$.

- Donc la variance vaut $V = X - Y = 4$.

Si seuls les réactifs initialement introduits et en proportions stœchiométriques :

- proportions stœchiométriques :

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{H}_2}}{3}$$

- uniquement les réactifs introduits : via un tableau d'avancement on a une relation sur les fractions molaires des produits

$$x_{\text{MeOH}} = x_{\text{H}_2\text{O}}$$

Alors, $Y = 4$, donc $V = X - Y = 2$.

Rapport du jury

Le plus souvent, les candidats se contentent de préciser qu'il y a une (et non deux) relation supplémentaire, sans que cette relation soit précisée. La relation de stœchiométrie est parfois fausse. La relation liant x_{MeOH} à $x_{\text{H}_2\text{O}}$ est très souvent absente.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Question d'apparence anodine qui est en réalité très subtile.

Q.16. Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie $\Delta_r H^\circ_{(\text{R1})}$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_{(\text{R1})}$ de la réaction (R1). Commenter les signes de ces valeurs.

Solution : Par la loi de Hess, sachant que $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2 (\text{g})) = 0$ car $\text{H}_2 (\text{g})$ est l'état standard de référence de l'élément H,

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ_{(R1)} &= \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2_{(g)}) - 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2_{(g)}) \\
 &= -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_r S^\circ_{(R1)} &= S^\circ_m(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) + S^\circ_m(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - S^\circ_m(\text{CO}_2_{(g)}) - 3 \times S^\circ_m(\text{H}_2_{(g)}) \\
 &= -180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Commentaire : L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{(R1)}$ est négative donc la réaction est exothermique. L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_{(R1)}$ est négative, ce qui correspond bien à une diminution du nombre de gaz (et donc du désordre) lors de la réaction.

Q.17. Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_{(R1)}$ de la réaction (R1). Commenter.

Solution :

$$\Delta_r G^\circ_{(R1)} = \Delta_r H^\circ_{(R1)} - T \times \Delta_r S^\circ_{(R1)} = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ$ est positif, donc la réaction est peu favorisée.

Q.18. Définir le rendement r en méthanol formé au cours de la réaction (R1). Exprimer la constante d'équilibre $K^\circ_{(R1)}$ de la réaction (R1) en fonction de r . Le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

Solution : Tableau d'avancement :

	CO ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	total gaz
État initial	n_0	$3n_0$	0	0	$4n_0$
Équilibre	$n_0 - \xi$	$3(n_0 - \xi)$	ξ	ξ	$4n_0 - 2\xi$
	$n_0(1 - r)$	$3n_0(1 - r)$	$n_0 r$	$n_0 r$	$n_0(4 - 2r)$

Le rendement r est défini comme $\frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_0}$.

La constante d'équilibre s'exprime par :

$$\begin{aligned}
 K^\circ_{(R1)} &= \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} (P^\circ)^2}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} && \text{activité d'un gaz} \\
 &= \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{tot}^2 (P^\circ)^2}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2} && \text{Loi de Dalton } P_i = \frac{n_i}{n_{tot}} P \\
 &= \frac{r^2 (4 - 2r)^2 (P^\circ)^2}{3^3 \times (1 - r)^4 P^2}
 \end{aligned}$$

Q.19. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression P sur le rendement en méthanol r à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

Solution :

- *Analyse :* On observe que plus la pression augmente (à T fixée) plus le rendement augmente.
- *Interprétation :* Partons d'un état d'équilibre où $Q_r = K^\circ$.

Si P augmente à T constante, alors Q_r diminue, tandis que $K^\circ(T)$ reste inchangée. Ainsi, $Q_r < K^\circ$, donc $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ) < 0$, donc la réaction est déplacée dans le sens direct (via $\Delta_r G \times d\xi \leq 0$), d'où l'augmentation de rendement.

Rapport du jury

De nombreux candidats se contentent de « lire » les courbes sans en donner une interprétation avec l'aide par exemple de la comparaison du quotient de réaction qui diminue si la pression augmente alors que la constante d'équilibre thermodynamique reste inchangée à température fixée.

D'autres discutent de l'influence de la pression sur la constante d'équilibre thermodynamique ou citent la loi de modération de Le Chatelier qui n'est plus au programme depuis de nombreuses années.

Q.20. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur le rendement en méthanol r à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

Solution :

- *Analyse* : On observe que plus la température augmente (à P fixée) plus le rendement diminue.
- *Interprétation* : D'après la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$, donc si T augmente, alors K° diminue, donc la réaction est défavorisée, d'où la diminution de rendement.

FIGURE 3 – Rendement en méthanol $r(T)$, en fonction de la température T , mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (R1).

Q.21. Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol $r(T)$, représentée figure 3.

Solution : On a deux effets qui sont opposés :

- Plus la température augmente, plus la réaction est rapide (par la loi d'Arrhenius $k = \mathcal{A} \exp(-E_a/RT)$), donc plus le rendement au bout d'une heure est grand.
- Plus la température augmente, moins la réaction est favorisée (cf question précédente), donc plus le rendement au bout d'une heure est faible.

Ainsi, afin d'analyser la courbe :

- Avant $T \simeq 500$ K, l'augmentation du rendement par la cinétique est plus important que la diminution par la thermodynamique, d'où l'augmentation du rendement.
- Au-delà de $T \simeq 500$ K, la thermodynamique l'emporte sur la cinétique, d'où la diminution du rendement.

Ainsi, il existe une température optimale permettant d'avoir le rendement maximal pour un temps donné.

Rapport du jury

Le graphe devrait permettre de conclure qu'il y a une température optimale où la réaction exothermique est favorisée du point de vue cinétique sans être complètement défavorisée du point de vue thermodynamique. On relève dans certaines copies une discussion sur un contrôle cinétique et thermodynamique alors qu'on ne considère qu'une seule réaction et que ce type de contrôle se rencontre dans le cas de deux réactions compétitives.



FIGURE 4 – Influence, à l'état d'équilibre, de la température T sur le taux conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} et les sélectivités S en méthanol $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et en monoxyde de carbone S_{CO} , pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2 .

Q.22. Définir et exprimer le taux de conversion en dioxyde de carbone X_{CO_2} . A partir des informations de la figure 4, interpréter son évolution en fonction de la température T . Quelle information sur la réaction (R2) est-il possible de déduire des courbes représentées figure 4 ?

Solution : Le taux de conversion en dioxyde de carbone est la quantité de matière consommée de CO_2 par rapport à la quantité initiale introduite. Pour ces réactions, on peut écrire :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\xi_{(\text{R1})} + \xi_{(\text{R2})}}{n_0}$$

Interprétation de la figure 4 :

- Pour $T \leq 500 \text{ K}$, on effectue majoritairement l'équation (R1), et d'après la question **Q.20** plus la température augmente, plus la réaction est défavorisée, donc le taux de conversion diminue.
- Au-delà de 530 K , on effectue majoritairement la réaction (R2), et on observe que le taux de conversion augmente avec la température, ce qui via la loi de Van't Hoff indique que la réaction est endothermique ($\Delta_r H_{(\text{R2})}^\circ > 0$).

A.II.2 Étude du procédé industriel de rectification continue

Q.23. Représenter l'allure du diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange eau-méthanol, espèces supposées miscibles à l'état liquide en toutes proportions et ne présentant pas de mélange homoazéotropique. Indiquer, pour chaque domaine, la nature ainsi que la composition des phases en présence et nommer les courbes séparant les différents domaines.

Solution :

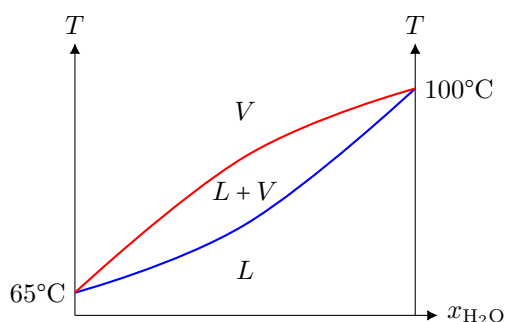


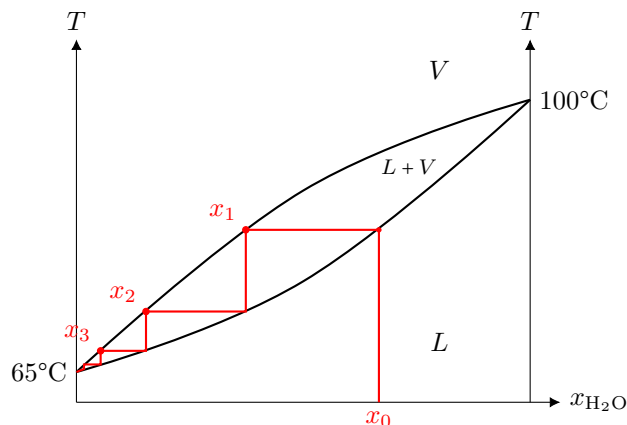
Diagramme binaire liquide-vapeur du mélange eau-méthanol

Légende :

- La courbe **bleue** est la courbe d'ébullition ;
- La courbe **rouge** est la courbe de rosée ;
- L : une phase liquide (contenant les deux composés miscibles) ;
- V : une phase vapeur ;
- L+V : coexistence d'une phase liquide et d'une phase vapeur.

Q.24. Interpréter, à l'aide du diagramme représenté, la distillation fractionnée d'un mélange eau/méthanol. Préciser la composition du distillat et celle du résidu pour une distillation menée jusqu'à son terme.

Solution :



Chemin de la vapeur lors d'une distillation fractionnée

Dans le cas d'une colonne à distiller infiniment longue, on aurait un distillat composé de méthanol pur, et un résidu composé d'eau pure.

Q.25. Déterminer un ordre de grandeur des débits massiques R et D ainsi que du taux de reflux τ_{reflux} .

Solution : Il faut écrire la conservation de la masse :

$$\begin{aligned} \text{sur la colonne : } E + X &= R + C \\ \text{sur le condenseur : } C &= D + X \\ \text{au global : } E &= R + D \end{aligned}$$

Il faut aussi écrire la conservation de la masse en méthanol **1** (ce qui est dans le distillat) au global :

$$w_{1,E}E = w_{1,D}D + w_{1,R}R$$

avec :

$$\begin{aligned} \text{— } E &= 5000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \text{— } w_{1,D} &= 0.95 \\ \text{— } w_{1,R} &= 1 - 0.99 = 0.01 \\ \text{— } w_{1,E} &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{32}{32 + 18} = 0.64 \text{ (on a } n_1 = n_2 \text{ car on a un mélange équimolaire.)} \end{aligned}$$

Deux équations, deux inconnues :

$$\begin{cases} D + R = 5000 \\ 0.95 \times D + 0.01 \times R = 3200 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} D = 3350 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ R = 1650 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \end{cases}$$

Par la conservation de la masse dans le condenseur, on obtient $C = D + X \Leftrightarrow X = C - D = 3650 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Donc $\tau_{\text{reflux}} = \frac{X}{D} = 1.09$.

Remarque

Ce n'est pas grave d'avoir un taux de reflux plus grand que 1 car cela veut juste dire qu'il y en a plus qui retourne dans le circuit que ce qui en sort.

Rapport du jury

Les quelques candidats qui se « risquent » à aborder cette question, expriment correctement les bilans des flux massiques mais ne vont que très rarement au-delà.

B Synthèse des salicylihalamides A et B

Introduction

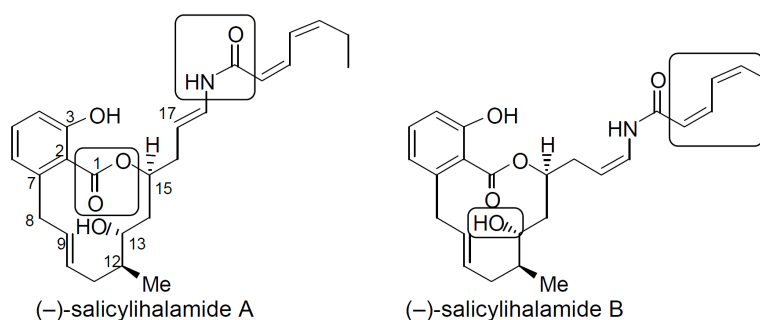


FIGURE 5 – Structure des (-)-salicylihalamides A et B

B.I Structure du (-)-salicylihalamide A

Q.26. Nommer les quatre groupes fonctionnels, encadrés figure 5 dans les représentations des (-)-salicylihalamides A et B.

Solution :

Encadré				
Fonction	Ester	Amide	Alcool	Diène

Rapport du jury

Le nom des groupes fonctionnels doit s'accompagner de la structure de la molécule ou de la représentation de la fonction. Une simple liste ne permet pas de savoir si le candidat connaît les noms des groupements fonctionnels.

Q.27. Déterminer, en justifiant la réponse, le stéréodescripteur des centres stéréogènes C13 et C15 du (-)-salicylihalamide A.

Solution : D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

- C13 : OH > C₁₂, C, H > C₁₄, H, H > H : Le stéréodescripteur du carbone C13 est R.
- C15 : O > C₁₄H₂ – C₁₃(O,C,H) > C₁₆H₂ – C₁₇(C,C,H) > H : Le stéréodescripteur est du carbone C15 est S.

B.II Réaction de couplage de Stille

La réaction de couplage de Stille utilise différents dérivés du palladium dont le diacétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, l'anion acétate étant noté AcO^- (ou éthanoate de formule CH_3COO^-). Le cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille, entre un vinylstannane, noté $\text{RCH}=\text{CHSnBu}_3$, avec Bu le groupe butyle, et un dérivé bromé, noté $\text{R}'-\text{Br}$, R et R' désignant des groupes alkyles, est présenté figure 6.

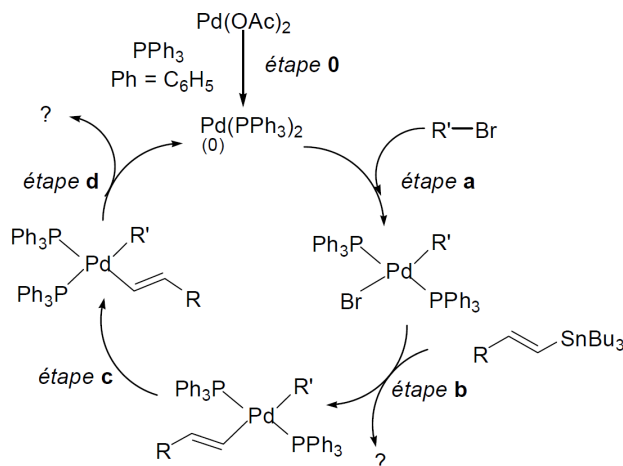


FIGURE 6 – Cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille

Q.28. Indiquer la nature des étapes **a** et **d** du cycle catalytique de la réaction de Stille. Justifier.

Solution :

— Étape **a** : Addition oxydante.

Le palladium passe d'un nombre d'oxydation de 0 à +II (car on peut écrire $\text{Pd}^{2+} + \text{Br}^- + \text{R}'^- + 2\text{PPh}_3$), et le nombre de ligands augmente de 2.

— Étape **d** : Élimination réductrice

Le palladium passe d'un nombre d'oxydation de +II (car on peut écrire $\text{Pd}^{2+} + \text{HC}^- = \text{CHR} + \text{R}'^- + 2\text{PPh}_3$) à 0, et le nombre de ligands diminue de 2.

Remarque

L'étape **b** est une transméallation, et l'étape **c** est une isomérisie cis-trans.

Q.29. Identifier le catalyseur de la réaction de couplage de Stille. Préciser le rôle du diacétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

Solution :

Le catalyseur de la réaction de couplage de Stille est $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, alors que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ est le précurseur du catalyseur.

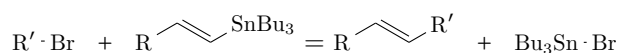
Q.30. Représenter, en utilisant les notations R et R' et sans tenir compte de la stéréochimie, le composé obtenu lors de l'étape **d**.

Solution :

Le composé obtenu est $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$.

Q.31. Écrire, à partir du cycle catalytique, l'équation-bilan modélisant la réaction de couplage de Stille.

Solution :



La réaction de couplage de Stille, entre le vinylstannane **2** et le dérivé bromé **3**, conduit au composé **4** selon le schéma présenté figure 7 :

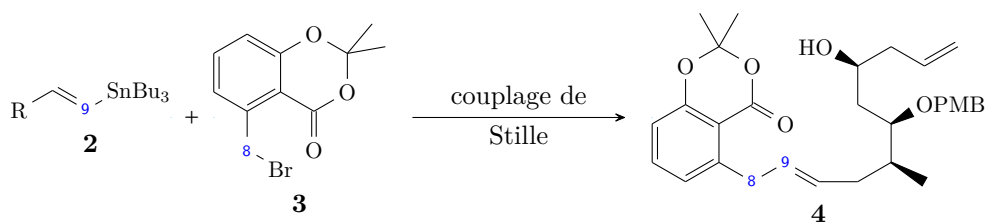
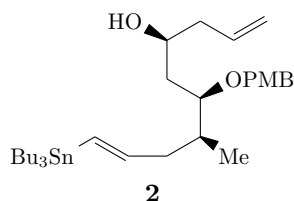


FIGURE 7 – Réaction du couplage de Stille

Q.32. Représenter la formule topologique du vinylstannane **2** permettant la formation du composé **4** à partir de **3**, en précisant notamment la structure du groupe R.

Solution : On a créé la liaison 8-9, donc la structure se déduit :



B.III Préparation du composé **11**, précurseur du vinylstannane **2**

Le composé **11**, précurseur du vinylstannane **2**, est préparé à partir de l'aldéhyde **5** selon la séquence réactionnelle présentée figure 8.

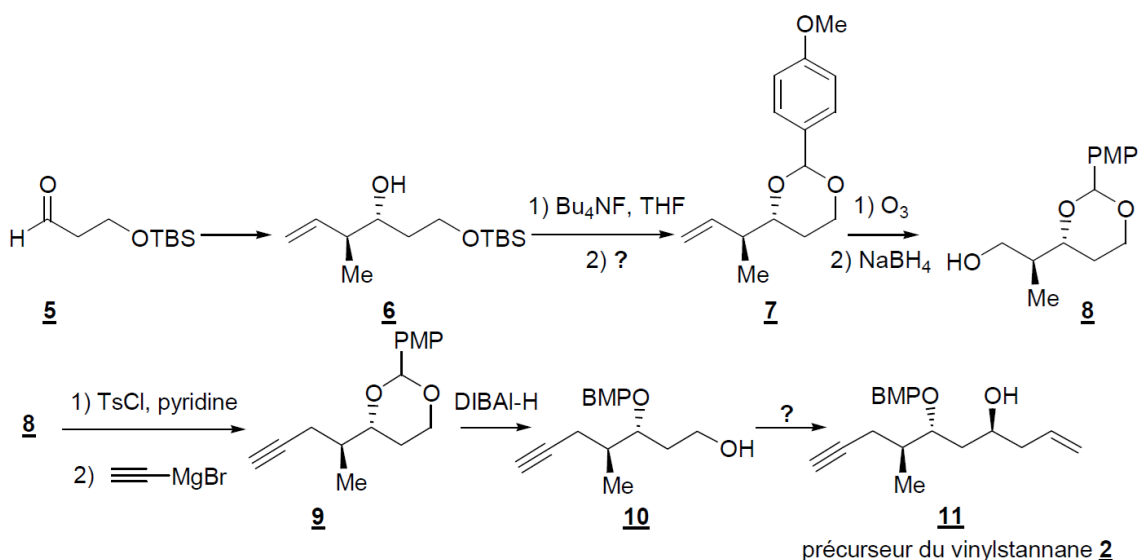


FIGURE 8 – Réaction du couplage de Stille

La transformation **5** $\longrightarrow$ **6** utilise, entre autres réactifs, l'allylborane de représentation topologique suivante :

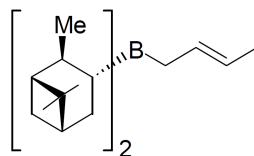
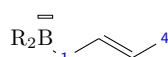


FIGURE 9 – Représentation de l'allylborane

L'allylborane est intermédiairement transformé en carbanion avant de réagir avec l'aldéhyde **5**.

Q.33. Identifier, en justifiant votre réponse, les protons à caractère acide de l'allylborane.

Solution : Notons l'allylborane comme suit :



Les protons situés sur les carbones 1 et 4 sont relativement acides car stabilisés par mésomérie avec l'alcène. Cependant, la base issue de la déprotonation du carbone 1 est aussi stabilisée par une forme mésomère impliquant la lacune du bore, d'où sa plus grande stabilité.

Finalement, les protons les plus acides sont ceux sur le carbone 1.

Q.34. Quelle est la nature de la sélectivité observée lors de la transformation **5** $\longrightarrow$ **6** ?

Solution : Le composé **6** est présente une certaine stéréochimie, donc la réaction est stéréosélective.

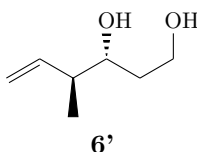
Remarque

Cela est dû à la chiralité de l'allylborane. Les deux états de transition sont diastéréoisomères, donc n'ont pas la même énergie, ce qui justifie que l'introduction de chiralité permet d'obtenir de la stéréosélectivité.

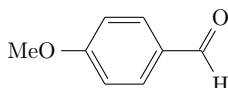
L'action de sels de fluorure, tels que le fluorure de potassium KF ou le fluorure de tétrabutylammonium Bu₄NF, permet de transformer un éther de silyle R-OTBS en alcool R-OH (étape 1 de la transformation **6** $\longrightarrow$ **7**).

Q.35. Représenter le composé **6'** obtenu par action de Bu₄NF sur le composé **6**. Proposer des conditions opératoires optimales (réactifs, montage et solvant) pour former le composé **7** à partir de **6'** (étape 2 de la transformation **6** $\longrightarrow$ **7**).

Solution : On a dans un premier temps déprotégé l'alcool, donc la composé **6'** est :



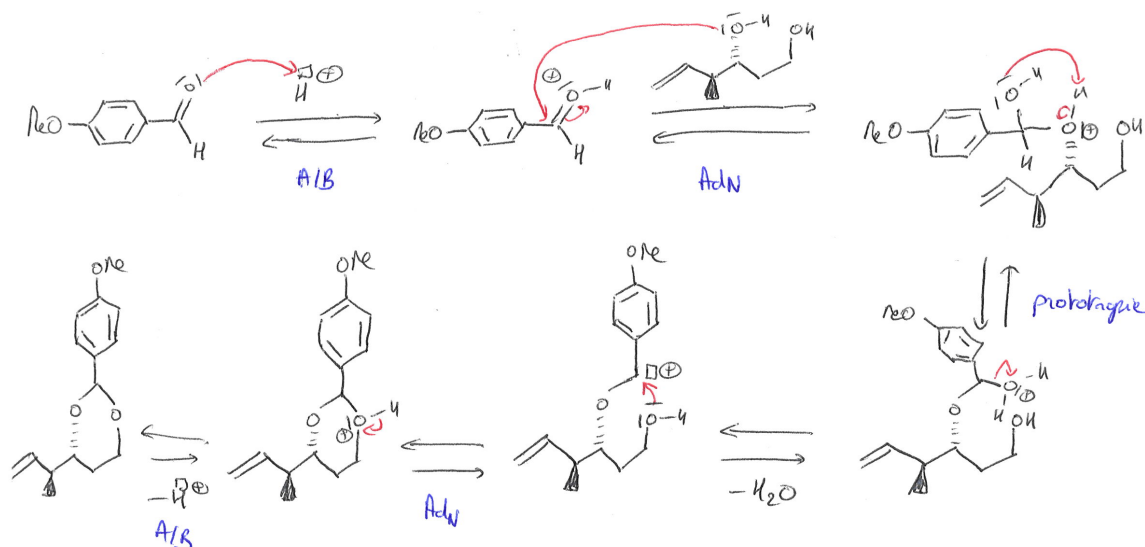
On effectue une acétalisation à l'aide du composé suivant :



Afin d'augmenter le rendement, on utilise un montage de Dean-Stark, où le solvant est le cyclohexane. De plus, on ajoute une catalyse acide à l'aide par exemple d'APTS (acide para-toluènesulfonique).

Q.36. Proposer, en fonction des conditions opératoires retenues, un mécanisme pour la transformation **6'** $\longrightarrow$ **7**.

Solution :

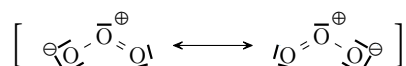


Mécanisme de l'acétalisation $6' \longrightarrow 7$

Sous l'action de l'ozone O_3 , suivie de $NaBH_4$, le composé **7** est transformé en alcool **8**.

Q.37. L'ozone est-il polaire ? Justifier.

Solution : Voici les deux formes mésomères de l'ozone :



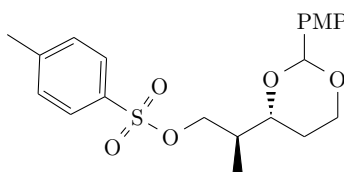
La géométrie est AX_2E_1 , c'est-à-dire coudée.

En moyenne, le barycentre des charges négatives (situé au milieu des deux oxygènes du bas) n'est pas confondu avec le barycentre des charges positives (au niveau de l'oxygène central), donc la molécule est polaire.

Le composé **8** est ensuite successivement traité par le chlorure de tosylate TsCl en présence de pyridine, puis par le bromure d'acétylure de magnésium $HC\equiv C-MgBr$ pour obtenir le composé **9**. Le traitement de ce dernier par le DIBAL-H conduit alors à l'alcyne terminal **10** (réaction non étudiée). Ce dernier est finalement transformé, selon une séquence réactionnelle à préciser, en précurseur **11** du vinylstannane **2**.

Q.38. Quel est l'intérêt de transformer le composé **8** avec le chlorure de tosylate TsCl en présence de pyridine ? Représenter le composé **8'** alors obtenu.

Solution : On effectue une activation électrophile de l'alcool du composé **8**. La pyridine servant de base faible non nucléophile évitant la formation de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$.



8'

Rapport du jury

De très nombreux candidats parlent d'activation sans préciser la nature de cette activation. Le rôle de la pyridine est généralement bien identifié.

Q.39. Proposer, en s'aidant des ordres de grandeur de constante d'acidité fournis dans les données, des réactifs à partir desquels le bromure d'acétylure de magnésium $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$ peut être formé.

Solution :

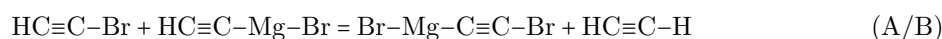
— Montrons que la synthèse classique est impossible, c-à-d à partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Br}$ et de magnésium solide.

Si on effectue cette synthèse, lors de l'ajout de dérivé halogéné au sein de la solution d'organomagnésien + magnésium solide, deux réactions peuvent se produire :

— La réaction de formation de l'organomagnésien (notée (F)) :



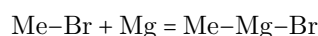
— La réaction acide-base entre l'organomagnésien et l'alcyne (notée (A/B)) :



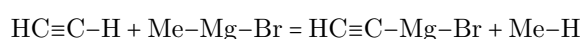
Le problème étant que c'est la réaction (A/B) qui est favorisée, car $K^\circ = 10^{\Delta pK_a} \simeq 10^{42-25} = 10^{17}$: c'est une réaction quantitative.

— Ainsi, il faut faire autrement, et exploiter cette acidité du proton de l'alcyne.

— La première étape consiste à synthétiser un organomagnésien (donc une base) très simple (bromométhane, bromoéthane, ...).



— La deuxième étape est de faire la réaction acide-base avec l'alcyne :



On a bien obtenu l'organomagnésium acétylénique voulu.

Q.40. Proposer une séquence réactionnelle permettant la transformation de **10** en précurseur **11** du vinylstannane **2**. Quels seraient les inconvénients d'une telle synthèse ?

Solution :

1. Oxydation de l'alcool terminal en aldéhyde avec le réactif de Sarrett.
2. Addition de l'organomagnésien suivant : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$
3. Hydrolyse acide avec NH_4^+ , Cl^- pour obtenir l'alcool.

Les deux inconvénients viennent de la deuxième étape :

- Il n'y a pas vraiment de stéréosélectivité à l'addition de l'organomagnésien. (cf question **Q.31**)
- Il y a encore réaction acide-base entre l'organomagnésien et le H de l'alcyne de **10**. (cf question **Q.36**)

Rapport du jury

Très peu de candidats soulignent ces deux inconvénients majeurs en lien avec la séquence proposée, alors que ceci était abordé dans les questions précédentes.

B.IV Préparation du dérivé bromé 3

Le dérivé bromé **3** a été préparé à partir de l'acide **12** selon la séquence réactionnelle suivante :

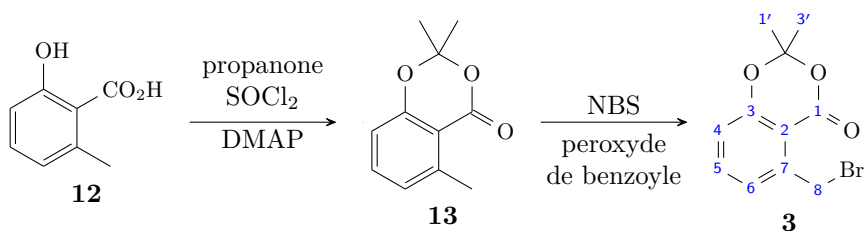


FIGURE 10 – Préparation du dérivé bromé **3**

Le spectre infrarouge du composé **3** présente, entre autres, deux bandes caractéristiques à 1748 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} .

Q.41. Attribuer les bandes observées en infrarouge.

Solution :

- 1748 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$;
- 1608 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$.

Le spectre RMN ^1H du composé **3**, enregistré à 500 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), présente les signaux répertoriés dans le tableau 1 suivant :

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Intégration relative
1.69	singulet	6H
2.67	singulet	2H
6.79	doublet, $J = 8.0\text{ Hz}$	1H
6.91	doublet, $J = 8.0\text{ Hz}$	1H
7.37	triplet, $J = 8.0\text{ Hz}$	1H

TABEAU 1 – Signaux du spectre RMN ^1H du composé **3**

Q.42. Attribuer aux protons correspondants les différents signaux du spectre RMN ^1H . Pour l'attribution des signaux du spectre RMN ^1H , prenez soin de présenter votre réponse sous forme de tableau en **conservant pour les atomes de carbone la numérotation** adoptée figure 10 pour le composé **3**.

Solution :

Signal	Attribution	Justification
1.69	1' et 3'	6H, singulet
2.67	8	2H, singulet
6.79	6	1H, doublet avec 5, pas d'effet attracteur à proximité
6.91	4	1H, doublet avec 5, un peu déblindé à cause de l'effet inductif attracteur de l'oxygène (lié au carbone 3)
7.37	5	1H, triplet avec 4 et 6, déblindé à cause de l'effet mésomère attracteur du $\text{C}=\text{O}$

On suppose que le chlorure de thionyle SOCl_2 permet de transformer uniquement l'acide carboxylique **12** en chlorure d'acyle correspondant. La DMAP agit alors en tant que base et la propanone en tant qu'électrophile.

Q.43. Comparer la réactivité électrophile de l'acide carboxylique **12** à celle du chlorure d'acyle correspondant. Proposer un mécanisme pour la formation du composé **13** à partir du chlorure d'acyle issu de **12**.

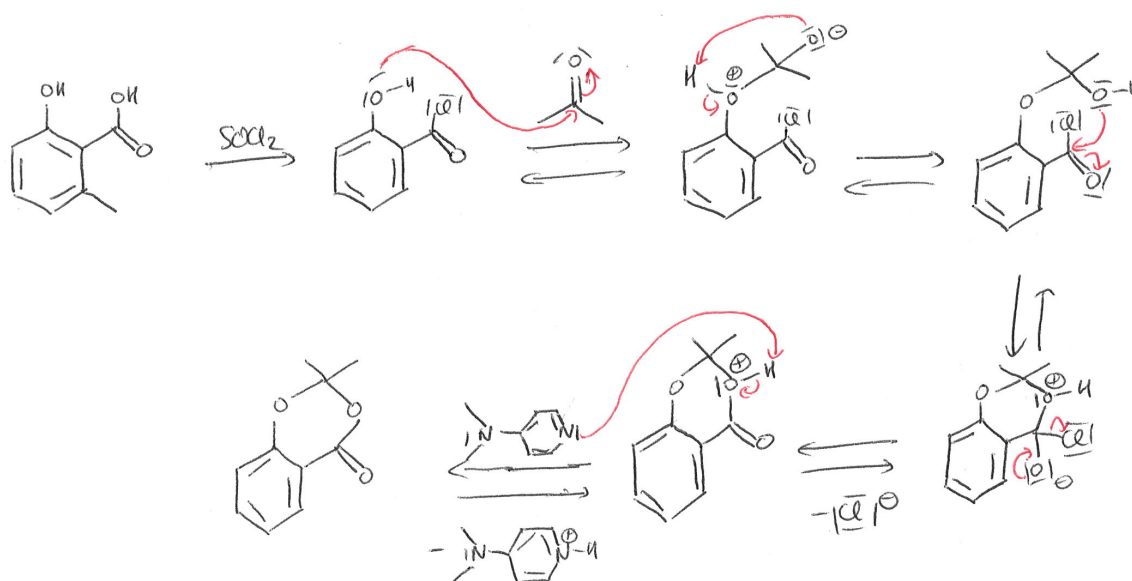
Solution : L'électrophilie du chlorure d'acyle est plus forte que celle de l'acide carboxylique car :

- Cl induit un effet inductif attracteur augmentant l'électrophilie. L'effet mésomère donneur est négligeable.
- OH induit un effet inductif attracteur négligeable devant son effet mésomère donneur qui diminue grandement l'électrophilie du carbone.

Remarque

Une autre possibilité est de raisonner sur l'aptitude nucléofuge entre Cl^- et HO^- .

C'était celle conseillée par le jury, mais ici c'est un argument thermodynamique et non cinétique comme l'électrophilie.



Mécanisme de la cyclisation **12** $\longrightarrow$ **13**

Il est possible d'utiliser directement du dibrome au lieu du NBS, donneur d'atomes de brome, pour réaliser la transformation **13** $\longrightarrow$ **3** dont le mécanisme réactionnel est proposé ci-dessous. On se place alors sous irradiation lumineuse, à une longueur d'onde bien particulière, pour favoriser la formation d'atomes de brome $\text{Br}^\bullet$ par rupture homolytique de la liaison $\text{Br}-\text{Br}$ lors de l'étape renversible (E1). Le " $\bullet$ " représente un électron de valence célibataire de l'atome de brome $\text{Br}^\bullet$ ou du radical $\text{R}^\bullet$:



Q.44. Déterminer, en exploitant les valeurs d'énergie de liaison données en fin de problème, un ordre de grandeur de la longueur d'onde à laquelle il conviendrait de se placer pour former, lors de l'étape (E1), des atomes de brome $\text{Br}^\bullet$.

Solution : On cherche à dissocier la liaison $\text{Br}-\text{Br}$, ce qui demande une énergie molaire de $D = 190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. D'après la relation de Planck-Einstein :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{D}{N_A} = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hcN_A}{D}$$

$$\text{A.N : } \lambda = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8 \times 6.0 \times 10^{23}}{190 \times 10^3} = 625 \text{ nm.}$$

Rapport du jury

Le nombre d'Avogadro n'apparaissant pas dans certaines formules, l'ordre de grandeur de la longueur d'onde est alors déraisonnable.

Q.45. Établir, à partir du mécanisme réactionnel proposé et en appliquant l'AEQS aux atomes de brome $\text{Br}^\bullet$ et aux radicaux $\text{R}^\bullet$, la loi de vitesse de cette réaction de bromation.

Solution :

- AEQS sur $\text{R}^\bullet$: $0 = \frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3$
- AEQS sur $\text{Br}^\bullet$: $0 = \frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_3 \Rightarrow v_1 = v_{-1}$ par l'AEQS précédent.
- Vitesse de réaction : $v = \frac{d[\text{RBr}]}{dt} = v_3 = v_2$ (par l'AEQS sur $\text{R}^\bullet$)
- Or, $v_2 = k_2[\text{Br}^\bullet][\text{RH}]$. On trouve la concentration en $\text{Br}^\bullet$ par l'AEQS sur celui-ci :

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[\text{Br}_2] = k_{-1}[\text{Br}^\bullet]^2 \Rightarrow [\text{Br}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

- Finalement :

$$v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{RH}]$$

Q.46. Expliquer pourquoi, au laboratoire, l'usage du dibrome est limité et pourquoi l'utilisation du NBS lui est préférée.

Solution :

- *Inconvénients du dibrome* :
D'après les données fournies, le dibrome est liquide à température ambiante, qui est de plus très volatil, car a une pression de vapeur saturante 10 fois supérieure à celle de l'eau.
Ainsi, il peut y en avoir beaucoup dans l'air, et il est marqué qu'il est très toxique par inhalation et par contact cutané, ce qui présente alors un réel problème de sécurité.
- *Avantage du NBS* :
Le NBS est quant à lui un solide. Il présente globalement les mêmes toxicités (logique il a la même réactivité), mais par le fait qu'il soit solide, avec les bonnes protections (gants et blouse), on peut facilement éviter un contact cutané.
De plus, le NBS sera dilué dans un solvant, ce qui diminuera grandement sa dangerosité.
- *Conclusion* : Ainsi, pour des raisons de sécurité (et de mort), il est préférable d'utiliser le NBS plutôt que le dibrome.

B.V Macrolactonisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé 1

Le composé **4**, issu de la réaction de couplage de Stille est ensuite transformé en composé **1**, selon une réaction de macrolactonisation réalisée sous l'action de NaH dans le THF (figure 11). La macrolactonisation est favorisée par une dilution élevée. Le composé **1** est alors obtenu après une hydrolyse acide.

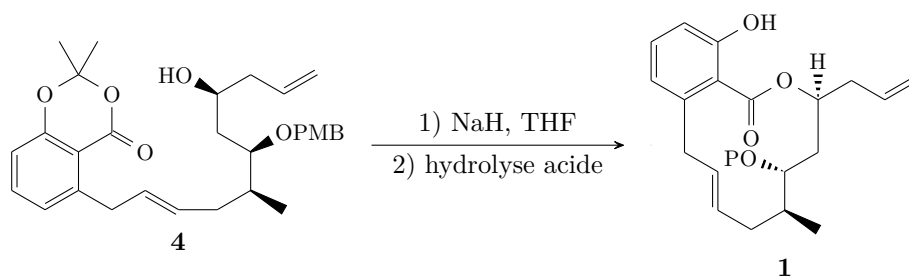


FIGURE 11 – Macrolactonisation ; P = BMP

Q.47. Expliquer le rôle de NaH dans la réaction de macrolactonisation réalisée sur le composé **4**. Justifier que cette réaction soit réalisée à forte dilution.

Solution : NaH est une base forte permettant la déprotonation de l'alcool du composé **4**, activant alors la nucléophilie de l'alcool.

Deux raisons à cette dilution :

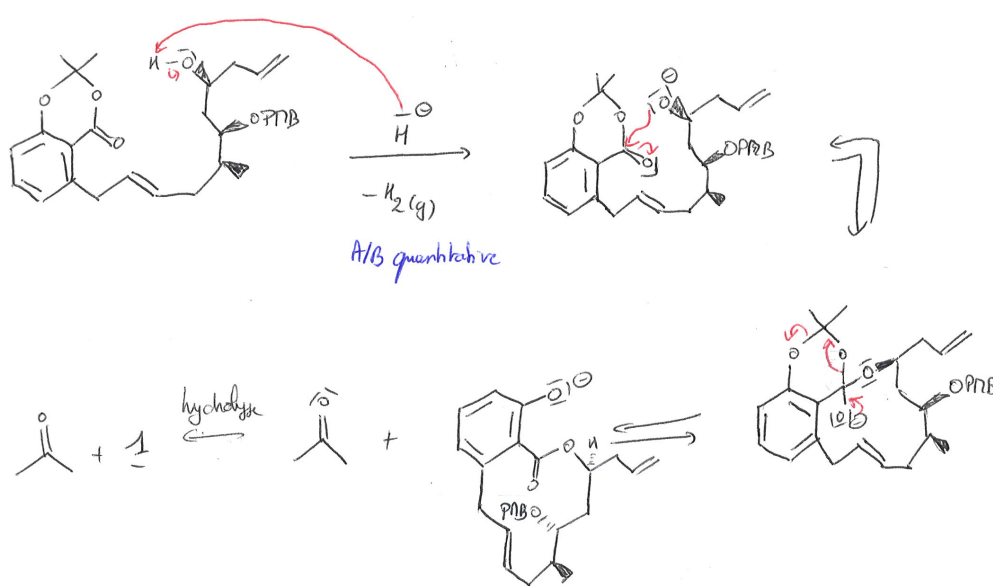
- On cherche à réaliser la réaction en intramoléculaire et non en intermoléculaire.
En privilégiant un milieu dilué, la distance moyenne entre une entité de **4** déprotonée et une entité de **4** non-déprotonée est plus élevée, ce qui réduit le risque de réaction intermoléculaire.
- Cette réaction acide-base produit du dihydrogène.
Ainsi, afin d'éviter tout risque d'incendie (par auto-inflammation), on dilue le milieu réactionnel afin de produire « lentement » le dihydrogène, et non pas tout d'un coup.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Le jury demandait la première explication, mais j'ai ajouté la deuxième qui me semble valable aussi.

Q.48. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **1** à partir de **4**.

Solution :



Le composé **1** est ensuite traité par le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf pour obtenir **14**. On précise que l'anion triflate TfO^- a pour formule CF_3SO_3^- . La chaîne latérale du composé **14** est fonctionnalisée, selon des conditions opératoires à préciser, afin de former l'alcool **15** représenté figure 12.

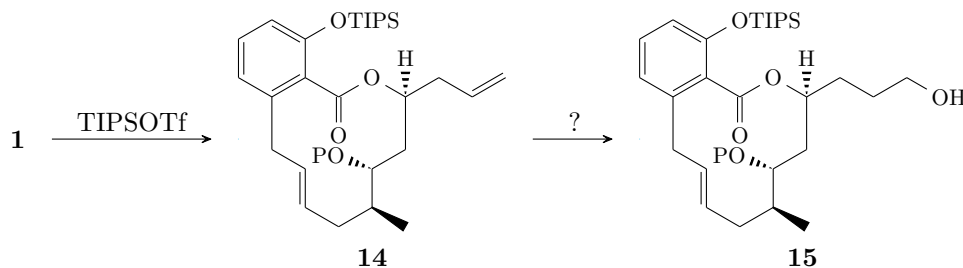


FIGURE 12 – Formation de l'alcool **15**

Q.49. Quel est l'intérêt de la transformation **1** $\longrightarrow$ **14**? pourquoi utiliser le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf au lieu du chlorure correspondant TIPSCI?

Solution : La transformation **1** $\longrightarrow$ **14** est une protection du phénol.

L'ion triflate est un meilleur nucléofuge que l'ion chlorure, ce qui facilite la transformation.

Remarque

Le phénol est un piètre nucléophile, pire qu'un alcool car les doublets non liants de l'oxygène sont impliqués dans la mésomérie du cycle, donc moins disponible pour être nucléophile.

Q.50. Proposer des conditions opératoires pour réaliser la transformation **14** $\longrightarrow$ **15**.

Solution : On effectue une hydratation d'alcène sur la carbone le moins encombré (anti-Markovnikov), donc la synthèse est la suivante :

1. Hydroboration de l'alcène avec BH_3
2. Hydrolyse oxydante avec $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$.

Rapport du jury

La régiosélectivité « anti-Markovnikov » de la transformation n'a pas été perçue par de nombreux candidats.

Ils proposent donc une hydratation d'un alcène acido-catalysée, menant au régioisomère du produit d'intérêt, alors qu'une hydroboration suivie d'une hydrolyse basique oxydante est attendue.