

X-ENS PC 2018 - Chimie A

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.

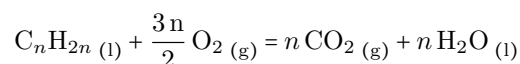
A Les oxydes d'azote

A.I Formation anthropique des oxydes d'azotes NO_x

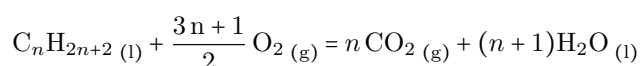
TABLEAU 1 – Enthalpies standard de combustion et de vaporisation d'alcane et l'alc-1-ène correspondants pour des nombres croissants d'atomes de carbone. Les enthalpies sont tabulées à 298 K et exprimées en kJ·mol⁻¹. Tous les hydrocarbures sont à l'état liquide.

A.I.1. Donner l'équation de réaction de combustion complète de l'alcane C_nH_{2n+2} et celle de l'alc-1-ène C_nH_{2n}. On écrira cette équation pour un équivalent d'hydrocarbure. On rappelle que la combustion complète est la réaction entre un hydrocarbure et le dioxygène gazeux pour former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux.

Solution : Pour un alcène :



Pour un alcane :



Rapport du jury

Bien qu'explicitement demandé dans l'énoncé, de trop nombreux candidats n'ont pas su donner l'état physique de l'hydrocarbure, ce qui a été sanctionné.

A.I.2. Calculer la différence $\Delta_c(n)$ pour les différentes valeurs de n du tableau 1. Commenter ces valeurs.

Solution : On calcule les valeurs suivantes :

n	5	6	7	8
$\Delta_c(n)$	159	157	160	157

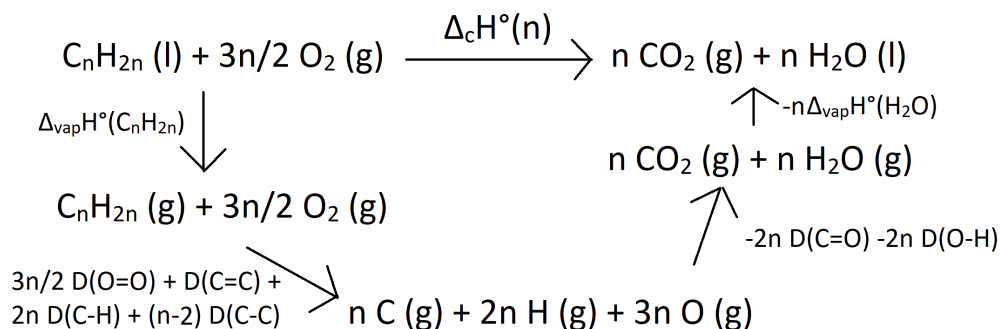
On a presque toujours le même écart. L'origine de cet écart provient du nombre de H₂O formé, et du fait qu'on casse une liaison C=C au lieu de C-C et un nombre différent de C-H.

A.I.3. Exprimer la différence $\Delta_c(n)$ en fonction des enthalpies standard de dissociation de liaison $D(\text{C-H})$, $D(\text{C=C})$, $D(\text{C-C})$ et $D(\text{H-H})$, des enthalpies standard de vaporisation de l'alc-1-ène $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ et de l'alcane $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$ et de l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$.

Solution :*Erreur d'énoncé*

Il y avait un erreur dans l'énoncé ! Correction de l'énoncé : "enthalpies standard de vaporisation de l'alc-1-ène $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n})$ et de l'alcane $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n+2})$ "

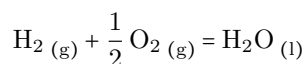
On va utiliser un cycle thermodynamique :



On a alors :

$$\begin{aligned}
 \Delta_c H^\circ(C_nH_{2n}) &= (n-2)D(C-C) + D(C=C) + 2nD(C-H) + \frac{3n}{2}D(O=O) \\
 &\quad - 2nD(C=O) - 2nD(O-H) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n}) - n\Delta_{\text{vap}}H^\circ(H_2O)
 \end{aligned} \quad (1)$$

Pour ramener dans l'expression littérale l'enthalpie de formation de l'eau et la dissociation de liaison H-H, on va lier les deux :



avec cette expression de l'enthalpie de formation :

$$\Delta_f H^\circ(H_2O) = D(H-H) + \frac{1}{2}D(O=O) - 2D(O-H) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(H_2O) \quad (2)$$

Ainsi, en remplaçant (2) dans (1) :

$$\begin{aligned}
 \Delta_c H^\circ(C_nH_{2n}) &= (n-2)D(C-C) + D(C=C) + 2nD(C-H) + nD(O=O) \\
 &\quad - 2nD(C=O) - nD(H-H) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n}) + n\Delta_f H^\circ(H_2O)
 \end{aligned} \quad (3)$$

De même pour l'alcane correspondant :

$$\begin{aligned}
 \Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2}) &= (n-1)D(C-C) + (2n+2)D(C-H) + nD(O=O) \\
 &\quad - 2nD(C=O) - (n+1)D(H-H) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n+2}) + (n+1)\Delta_f H^\circ(H_2O)
 \end{aligned} \quad (4)$$

Finalement, par différence des deux expressions obtenues :

$$\Delta_c(n) = D(C=C) + D(H-H) - D(C-C) - 2D(C-H) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n+2}) - \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

Rapport du jury

Le raisonnement qui menait à la réponse est très souvent négligé, mal expliqué, voire simplement omis, quand bien même le bon résultat est obtenu. Parfois, seule l'expression finale figure sur la copie, sans la moindre explication, ce qui a été fortement sanctionné.

A.I.4. Indiquer les interactions existant au niveau moléculaire entre les molécules d'alcane, ou entre les molécules d'alcène. Comparer les valeurs des enthalpies standard de vaporisation pour un même nombre d'atomes de carbone n et lorsque la longueur de la chaîne n augmente. Justifier les différences observées.

Solution : Interactions de van der Waals (London principalement). On observe $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n+2}) > \Delta_{\text{vap}}H^\circ(C_nH_{2n})$, mais les valeurs sont proches.

Interactions intermoléculaires plus grandes dans l'alcane. Ceci est dû à la polarisabilité légèrement plus grande pour l'alcane, plus volumineux et comportant plus de liaisons.

A.I.5. Simplifier alors l'expression de la différence $\Delta_c(n)$ obtenue à la question **A.I.3** et justifier que $\Delta_c(n)$ est indépendante de n .

Solution : On a par simplification :

$$\Delta_c \simeq D(C=C) + D(H-H) - D(C-C) - 2D(C-H) - \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

qui est bien indépendant de n .

A.I.6. Calculer la valeur numérique de la différence Δ_c à partir des données fournies en Annexe. Comparer au résultat de la question **A.I.2**.

Solution : On a $\Delta_c = 154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'accord est bon avec les résultats expérimentaux alors qu'il y a beaucoup d'approximations :

- Valeur des énergies de liaisons (valeurs moyennes)
- L'enthalpie de vaporisation de l'alcane et de l'alcène sont à peu près égales.

A.I.7. Justifier que le signe de Δ_c n'est pas cohérent *a priori* avec le fait que la température de flamme d'un alcène est plus grande que celle de son homologue saturé.

Solution : $\Delta_c > 0 \Leftrightarrow |\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n})| < |\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2})|$ on s'attend à une température de flamme plus grande pour l'alcane. Mais on produit plus d'eau qu'il faut réchauffer et vaporiser ...

A.I.8. En effectuant un bilan calorimétrique, exprimer la température de flamme de l'alcane C_nH_{2n+2} dans l'air en fonction de l'enthalpie standard de la réaction de combustion $\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2})$ à 298 K, des capacités thermiques molaires des différents constituants $C_{m,i}$, supposées indépendantes de la température, et de l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(H_2O)$ à sa température de vaporisation $T_{\text{vap}}(H_2O)$ sous 1 bar. On rappelle que l'air est approximativement constitué de dioxygène et de diazote dans un rapport 1 : 4.

Solution : État initial, température T_i :

- alcane, qte n_0
- dioxygène, qte $\frac{3n+1}{2}n_0$
- diazote, qte $2(3n+1)n_0$

État final, température T_f :

- dioxyde de carbone, qté $n \times n_0$
- eau (sous forme de vapeur), qté $(n + 1) \times n_0$
- diazote, qté $2(3n + 1)n_0$

On a $\Delta H = Q_p = 0$, car la réaction est isobare et adiabatique.

On a $\Delta H_{\text{réaction}} = n_0 \Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$.

Attention, comme on prend en compte la vaporisation de l'eau, on a 3 termes pour l'eau dans l'échauffement.

$$\Delta H_{\text{échauffement}} = n \times n_0 \times C_m(\text{CO}_2(\text{g})) \times (T_f - T_i) + 2(3n + 1) \times n_0 \times C_m(\text{N}_2(\text{g})) \times (T_f - T_i) \\ + (n + 1)n_0 (C_m(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \times (T_{\text{vap}} - T_i) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_m(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \times (T_f - T_{\text{vap}}))$$

Par le premier principe de la thermodynamique : $\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}} = 0$, d'où :

$$T_f = \frac{(-\Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) + T_i(nC_m(\text{CO}_2(\text{g})) + (6n + 2)C_m(\text{N}_2(\text{g}))) + (n + 1)(-\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - C_m(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \times (T_{\text{vap}} - T_i) + C_m(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \times T_{\text{vap}}))}{nC_m(\text{CO}_2(\text{g})) + (6n + 2)C_m(\text{N}_2(\text{g})) + (n + 1)C_m(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))}$$

Rapport du jury

Question qui semble avoir découragé la plupart des candidats, même si on note quelques rares raisonnements brillants. Le concept de la température de flamme est bien connu, par contre la vaporisation de l'eau est trop souvent omise, et pour la plupart des candidats, le calcul est abandonné à mi-parcours ou effectué trop rapidement, ce qui conduisait à un grand nombre de mauvaises réponses.

A.1.9. Exprimer de même la température de flamme adiabatique pour l'alc-1-ène C_nH_{2n} .

Solution : Pour l'alcène, il ne faut mettre que $6nn_0$ en diazote, et ne mettre que nn_0 en eau, on obtient alors :

$$T_f = \frac{(-\Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n}) + T_i(nC_m(\text{CO}_2(\text{g})) + 6nC_m(\text{N}_2(\text{g}))) + n(-\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - C_m(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \times (T_{\text{vap}} - T_i) + C_m(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) \times T_{\text{vap}}))}{nC_m(\text{CO}_2(\text{g})) + 6nC_m(\text{N}_2(\text{g})) + nC_m(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))}$$

A.1.10. Comparer ces deux expressions et conclure quant à l'origine physico-chimique de la différence entre les températures de flamme.

Solution : On va comparer les numérateurs et les dénominateurs de chaque température de flamme.

Exemple, pour $n = 5$:

- dénominateur (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :
 - alcane 1133
 - alcène 1041
 - Écart relatif de 9%
- numérateur (en kJ/mol) :
 - alcane 3639
 - alcène 3496
 - Écart relatif de 4%

L'augmentation du dénominateur joue plus que l'augmentation du numérateur quand on passe de l'alcène à l'alcane, ce qui permet d'obtenir $T_{f,\text{alcène}} > T_{f,\text{alcane}}$.

Exemple, pour $n = 5$, pour l'alcane on a $T_f = 2760 \text{ K}$, et pour l'alcène, on a $T_f = 2850 \text{ K}$.

Remarque

C'est le fait qu'il faille réchauffer plus d'eau et de diazote qui contribue à avoir une température plus basse pour l'alcane.

A.I.11. Indiquer, en justifiant, le type de réaction subie par le monoxyde d'azote NO.

Solution : Ici, on ne peut pas facilement écrire d'équation redox, donc on va comparer les nombres d'oxydation. Dans NO, l'azote a un degré d'oxydation de +II, et dans N₂ il est de 0, dans NH₃, il est de -III. Ainsi, NO est réduit en N₂ par NH₃.

A.I.12. En estimant la grandeur de réaction adéquate, justifier que la réaction est thermodynamiquement favorable à 298 K.

Solution : Par la loi de Hess, on a $\Delta_r H^\circ = -1628.4 \text{ kJ/mol}$, et $\Delta_r S^\circ = 79.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
On a alors $\log(K^\circ) \approx 290$.
La réaction est grandement favorisée à 298 K.

A.I.13. En étudiant l'évolution de la constante d'équilibre K° et/ou du quotient réactionnel Q_r en fonction de la pression totale P à température constante, préciser si cette réaction est favorisée à forte ou faible pression.

Solution : On a $Q_r = \frac{x_{\text{N}_2}^4 x_{\text{H}_2\text{O}}^6 P}{x_{\text{NO}}^4 x_{\text{NH}_3}^4 x_{\text{O}_2} P^\circ}$.

Partons d'un système à l'équilibre, où $Q_r = K^\circ(T)$. Si on augmente P à température constante, alors $K^\circ(T)$ est cte et Q_r augmente, donc $Q_r > K^\circ$. Alors $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right) > 0$, donc la réaction se fait dans le sens indirect. Ainsi, il faut une faible pression pour favoriser la réaction.

A.II Étude de la réaction entre le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂

A.II.1. En utilisant les données sur le trioxyde de diazote N₂O₃ et le tétraoxyde de diazote N₂O₄ disponibles en Annexe, justifier que ces deux protocoles permettent de limiter la production de tétraoxyde de diazote N₂O₄ et d'obtenir le trioxyde de diazote N₂O₃ pur.

Solution :

— Pour le procédé par condensation froide :

D'après les données, à -78°C on a bien N₂O₃ liquide et N₂O₄ solide. Si N₂O₄ reste bien collé à la paroi, il ne tombe pas dans le liquide. On a bien N₂O₃ liquide pur au fond du tube, et N₂O₄ solide sur la paroi.

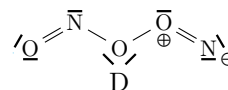
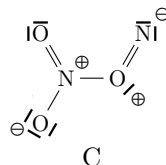
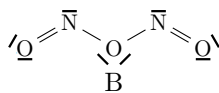
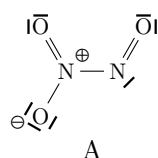
— Procédé par absorption dynamique :

On va jouer ici sur la différence de polarité entre les deux composés : N₂O₃ est polaire, tandis que N₂O₄ est apolaire. Or l'acétonitrile est polaire, donc N₂O₃ y est soluble, contrairement à N₂O₄.

Le fait que O₂ soit en défaut permet de ne pas former trop de NO₂ et donc de privilégier la réaction avec NO plutôt que la dimérisation.

A.II.2. Proposer un schéma de Lewis pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la figure !!.

Solution : Voici les schéma de Lewis :



Rapport du jury

Pour écrire de telles formules de Lewis qui n'ont jamais été rencontrées, il est surprenant de constater que peu de candidats calculent le nombre d'électrons de valence, qui permet de connaître le nombre de doublets à placer. Les candidats qui l'ont fait sont en général arrivés au bon résultat, et pour les autres, les erreurs sur les charges partielles, le respect de la règle de l'octet, et le nombre de doublets, sont nombreuses.

A.II.3. Préciser l'allure des orbitales du fragment O_2 et des orbitales du fragment N.

Solution : Pour N : ce sont les orbitales s et p classiques

Pour O_2 : c'est le diagramme non corrélé classique.

Cf cours

A.II.4. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.

Solution :

Orbitale	σ	σ^*	σ_X	σ_X^*	π_Y	π_Z	π_Y^*	π_Z^*	$2s$	$2p_X$	$2p_Y$	$2p_Z$
Plan (xOy)	S	S	S	S	S	A	S	A	S	S	S	A
Plan (yOz)	S	A	S	A	S	S	A	A	S	A	S	S

A.II.5. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

Solution : On combine les OM ayant les mêmes symétries :

- S/S : $\sigma_X, \pi_Y, \sigma, 2p_Y, 2s$: interaction à 5 orbitales
- S/A : $\sigma_X^*, \sigma^*, \pi_Y^*, 2p_X$: interaction à 4 orbitales
- A/S : $\pi_Z, 2p_Z$: interaction à 2 orbitales
- A/A : π_Z^* : une orbitale non liante.

A.II.6. En utilisant le diagramme de la figure !!, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote NO_2 et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée sur la figure !!.

Solution : Dans NO_2 , on a $5 + 2 \times 6 = 17$ électrons de valence

Les OM occupées vont de 1 à 9, mais l'OM 9 est celle qui ne possède qu'un seul électron. Elle a été obtenue par interaction entre les orbitales π_Y, σ_X et $2p_Y$.

On peut faire un schéma pour représenter l'interaction.

On a par ordre de contribution : $\sigma_X < \pi_Y < 2p_Y$. (on voit ceci grâce à l'écart d'énergie entre l'OM9 et ses génitrices.)

On a alors un caractère liant entre N et O mais avec une forte localisation sur l'azote.

A.II.7. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. On précisera l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p . On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

Solution : Vu que l'oxygène est plus électronégatif, ses orbitales $2s$ et $2p$ seront plus basses que celles de l'azote. On a alors un diagramme non corrélé assez simple :

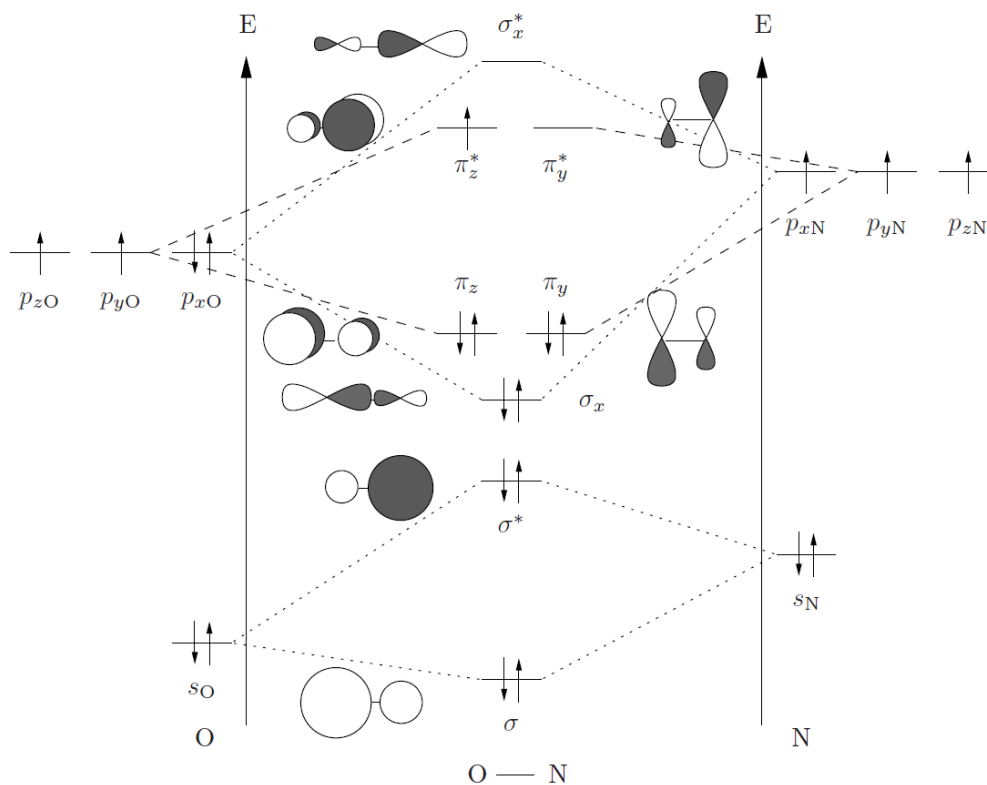


Diagramme d'orbitales moléculaires de NO

A.II.8. Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires OM du monoxyde d'azote. Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées SO de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

Solution : Les orbitales semi-occupées sont π_y^* et π_z^* , qui ont une plus forte contribution de l'azote (vu leur proximité en énergie). Ainsi, on a une plus grande probabilité de présence de l'électron sur l'azote.

A.II.9. Parmi les isomères du trioxyde de diazote N_2O_3 présentés sur la figure!!, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO_2 .

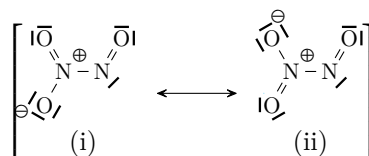
Solution : La probabilité de présence de l'électron non apparié dans NO_2 est la plus élevée sur l'azote (question A.II.6). D'après la question précédente, c'est aussi l'atome d'azote dans NO. Ainsi, on crée une liaison N-N, donc par la théorie des orbitales moléculaires c'est l'isomère A qui est prévu.

A.II.10. Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'élongation N-N à 253 cm^{-1} pour la molécule de N_2O_3 . En déduire l'isomère majoritaire observé expérimentalement parmi ceux de la figure!! et le comparer à celui prédit à la question A.II.9 par la théorie.

Solution : La vibration d'élongation de la liaison N–N permet de conclure qu'il s'agit de l'isomère A, ce qui confirme l'étude orbitale.

A.II.11. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaison N–O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N–N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N–O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs soient légèrement différentes.

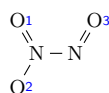
Solution :



La longueur la plus courte est celle de la double liaison N=O, celle qui provient de NO, et qui est non conjuguée. Les deux autres étant conjuguées, il y a alternance entre simple et double liaison, ce qui a pour effet d'allonger la liaison par rapport à la double. Les deux liaisons à 120 et 122 pm sont celles qui proviennent du fragment NO₂.

On a une légère différence entre ces deux liaisons, car l'une est cis et l'autre trans de l'autre liaison N=O, donc on a des effets stériques et électroniques qui rentrent en jeu.

Remarque



Nomenclature : Les oxygènes 1 et 3 sont dits en cis car ils sont du même côté de la liaison N–N, alors que les oxygènes 2 et 3 sont en trans.

La forme (i) est plus stable que la forme (ii) car il y a moins de répulsion électronique entre les doublets des oxygènes 1 et 3. (Moins de doublets = moins de répulsion).

Ainsi, la liaison à 120 pm est la liaison N–O₁ et celle à 122 pm est la liaison N–O₂.

Rapport du jury

La liaison N–O la plus faible est en général bien identifiée, mais souvent mal justifiée. Le fait que les liaisons restantes diffèrent légèrement n'a presque jamais été correctement expliqué.

A.II.12. Donner l'expression ayant permis de calculer la masse volumique indiquée en Annexe à partir des paramètres de maille.

Solution : On a $\rho = \frac{4M_{\text{N}_2\text{O}_3}}{\mathcal{N}_A \times abc} = 1781 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

A.II.13. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus en diffraction des rayons X et sur les autres propriétés données en Annexe, donner le type de solide cristallin auquel appartient ce cristal ainsi que la nature des interactions à l'origine de la cohésion à l'état solide.

Solution : On a les mêmes longueurs de liaison que dans la molécule gazeuse, donc on a le même type de liaison. On a alors un solide moléculaire dont la cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals.

A.III Les oxydes d'azotes : des polluants troposphériques

A.III.1. A l'état photostationnaire, la concentration de dioxyde d'azote NO_2 ne varie plus. On définit le rapport $r_{\text{NOx}} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$.
Exprimer r_{NOx} en fonction des différentes constantes de vitesse et de la concentration en ozone $[\text{O}_3]$.

Solution : On a une concentration en NO_2 stationnaire, donc $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 0 = -k_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}][\text{O}_3]$
Or $r_{\text{NOx}} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k_3[\text{O}_3]}{k_1}$

A.III.2. Exprimer ce temps de vie en fonction de k_4 , des concentrations en radical hydroxyde HO et en M ainsi que du rapport r_{NOx} .

Solution : On a $v_4 = k_4[\text{NO}_2][\text{HO}][\text{M}]$
Après calcul, on obtient : $\tau = \frac{1}{k_4[\text{HO}][\text{M}]} \left(1 + \frac{1}{r_{\text{NOx}}} \right)$

A.III.3. Sachant que la température diminue avec l'altitude, indiquer si l'évolution de k_3 avec l'altitude était attendue. Expliquer également l'évolution avec l'altitude de la constante k_1 de la réaction (1) qui est activée par le rayonnement UV.

Solution : Par la loi d'Arrhenius : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, si l'altitude augmente, donc que T diminue, alors k_3 diminue.
Plus l'altitude augmente, plus il y a de rayonnements intenses, plus k_1 augmente.

A.III.4. Donner un ordre de grandeur du rapport r_{NOx} ainsi que le temps de vie au niveau du sol et dans la haute troposphère.

Solution : Application numérique :

	sol	haute altitude
r_{NOx}	3.3	0.5
τ	$1.3 \times 10^4 \text{ s} = 3.6 \text{ h}$	$3.0 \times 10^5 \text{ s} = 3.5 \text{ j}$

On a alors r_{NOx} qui diminue et le temps de vie qui augmente lorsque l'on monte en altitude.

A.III.5. Préciser alors les causes de la pollution de la haute troposphère notamment dans les couloirs aériens très fréquentés par les avions de ligne.

Solution : τ est grand à haute altitude, les NOx y restent plus longtemps.

A.III.6. Identifier les intermédiaires réactionnels et justifier que les oxydes d'azote NOx et les radicaux hydrogénés HOx jouent le rôle de catalyseurs dans cette réaction.

Solution : Intermédiaires réactionnels : CH_3 , CH_3O_2 et CH_3O
Intermédiaires du cycle catalytique : O, HO et HO_2 .
 NO , NO_2 , HO et HO_2 sont recyclés, ils permettent les réactions : ils jouent le rôle de catalyseur.

A.III.7. Donner l'équation de la réaction de formation d'ozone à partir de CH_4 d'après ce mécanisme.

Solution : $\text{CH}_4 + 4 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

A.III.8. La réaction de dissociation photochimique du dioxyde d'azote NO_2 en monoxyde d'azote NO et oxygène O est plus rapide que les réactions de production du dioxyde d'azote NO_2 . Justifier alors que la vitesse de production de l'ozone O_3 , notée $v_f(\text{O}_3)$, par ce mécanisme simplifiée est donnée par la relation 5.

$$v_f(\text{O}_3) = (k_7[\text{CH}_3\text{O}_2] + k_9[\text{HO}_2])[\text{NO}] \quad (5)$$

Solution : $\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = k_2[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}]$.

Il faut relier v_2 à v_7 et v_9 . Pour cela, passons par v_1 (un peu guidé par l'énoncé).

Vu que O est très réactif, on a $0 = \frac{d[\text{O}]}{dt} = v_1 - v_2$.

Finalement, vu que v_1 est beaucoup plus grande que v_7 et v_9 , on a une concentration en NO_2 stationnaire.

Donc $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 0 = v_7 + v_9 - v_1$.

Finalement, $v_f(\text{O}_3) = v_2 = v_1 = v_7 + v_9 = (k_7[\text{CH}_3\text{O}_2] + k_9[\text{HO}_2])[\text{NO}]$

A.III.9. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires au radical hydroxyle HO et aux intermédiaires réactionnels, donner les relations entre les vitesses des étapes 5 à 9.

Solution : En faisant ce qui est écrit dans l'énoncé, on obtient : $v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9$.

A.III.10. En déduire une expression de $v_f(\text{O}_3)$ faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroxyle HO et en méthane CH_4 , ainsi qu'une autre expression faisant intervenir uniquement les concentrations en radical hydroperoxyde HO_2 et en monoxyde d'azote NO .

Solution : On peut finalement écrire $v_f = v_7 + v_9 = 2v_9 = 2k_9[\text{HO}_2][\text{NO}]$, ou $v_f = 2v_5 = 2k_5[\text{HO}][\text{CH}_4]$.

A.III.11. Exprimer $v_f(\text{O}_2)$ en fonction de $P(\text{HOx})$, des constantes de vitesse et de la concentration en monoxyde d'azote $[\text{NO}]$ lorsque c'est le terme A de l'expression !! qui prédomine. Justifier le nom de « NOx limitant » pour ce régime.

Solution : Si le terme A est prépondérant : $P(\text{HOx}) = 2k_{10}[\text{HO}_2]^2$, d'où $v_f = \sqrt{\frac{2P(\text{HOx})}{k_{10}}} k_9[\text{NO}]$

La vitesse de production de l'ozone est proportionnelle à la concentration en NO , les NOx sont alors limitant.

A.III.12. Exprimer $v_f(\text{O}_3)$ en fonction de $P(\text{HOx})$, des constantes de vitesse et des concentrations en méthane $[\text{CH}_4]$, molécule quelconque $[\text{M}]$ et dioxyde d'azote $[\text{NO}_2]$ lorsque c'est le terme B de l'expression !! qui prédomine. Justifier le nom de « COV limitant » pour ce régime.

Solution : Si le terme B est prépondérant : $P(\text{HOx}) = 2k_4[\text{NO}_2][\text{HO}][\text{M}]$, d'où $v_f = \frac{2k_5P(\text{HOx})[\text{CH}_4]}{k_4[\text{NO}_2][\text{M}]}$

La vitesse de production de l'ozone est proportionnelle à la concentration en méthane, un COV : les COV sont alors limitant.

B Synthèse d'un depsipeptide

B.I Synthèse de l'acide isopalmitique

B.I.1. Indiquer la catégorie de composé à laquelle appartient la valine et si la valine est chirale. Représenter une molécule chirale et une molécule achirale de la même famille.

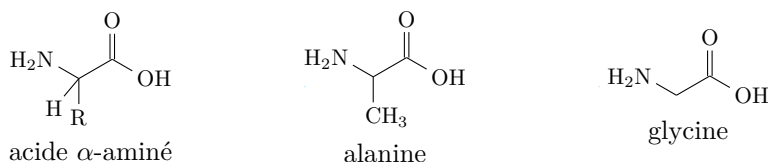
Solution : La valine est un acide α -aminé et est chirale par son carbone en α . En effet, les deux stéréoisomères de la valine image dans un miroir ne sont pas superposables.



Rapport du jury

Dire ici qu'une molécule est chirale, car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir, n'est pas une justification suffisante sans un schéma ou un autre argument qui le justifie.

La formule générale d'un acide α -aminé étant comme ci-dessous, en remplaçant R par CH_3 , on obtient une molécule chirale (un carbone asymétrique), et en remplaçant R par H, on obtient une molécule achirale (pas de carbone asymétrique).



Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Cette question est devenue pertinente car elle est dans le programme depuis 2022.

B.I.2. Donner le nom en nomenclature officielle de l'anion issu de la réaction de la valine catalysée par la transaminase.

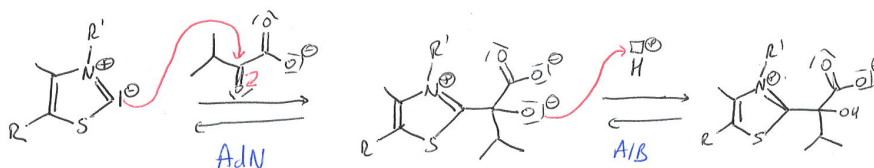
Solution : C'est l'ion 3-méthyl-2-oxobutanoate.

Remarque

On ajoute les préfixes dans l'ordre alphabétique et non dans l'ordre de numérotation dans la chaîne principale.

B.I.3. Compléter le mécanisme de l'étape (2) en ajoutant les flèches courbes, les doublets non liants et les lacunes électroniques.

Solution :



Mécanisme de l'étape (2)

B.I.4. Justifier la stabilité des carbanions formés lors des étapes (1), (3) et (5).

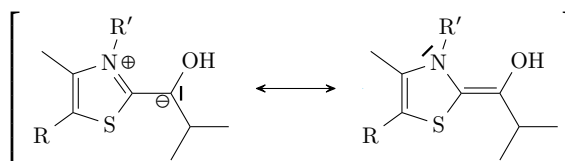
Solution : Pour les carbanions issus de :

- (1) et (5) : effet inductif attracteur de l'azote à côté du carbanion (le soufre n'a pas de vraie différence d'électronégativité avec le carbone). Aucune forme mésomère n'est possible.

Remarque

On pourrait aussi dire qu'une forme mésomère de ces carbanions est le carbène, mais cela est très hors-programme.

- (3) : effet mésomère attracteur de l'azote du cycle.



B.I.5. Indiquer le type de réaction mis en jeu dans l'étape (6) du Schéma 2.

Solution : Il s'agit d'un analogue de transestérification entre un thiol et un thioester, c'est-à-dire une trans-thioestérification.

B.I.6. Indiquer le nombre d'atomes de carbone dont la chaîne carbonée principale s'est allongée lors du mécanisme décrit dans le document 1. En déduire le nombre d'équivalents de malonyl-CoA nécessaires à la synthèse de l'acide isopalmitique à partir de l'isobutyryl-CoA.

Solution : On ajoute deux carbones entre R et le thioester pour un équivalent de malonyl-CoA. Il faut ajouter 12 carbones pour passer de l'isobutyryl-CoA à l'acide palmitique, c'est-à-dire 6 équivalents de malonyl-CoA.

B.I.7. Identifier le rôle de NADPH, intervenant dans les étapes (d) et (f), dans le mécanisme d'élongation.

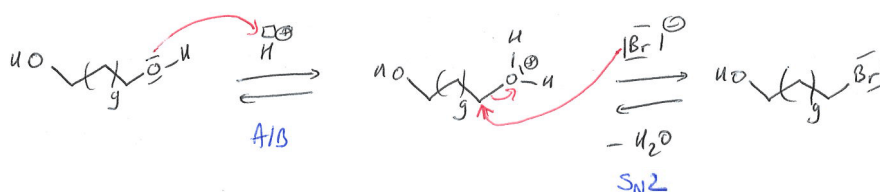
Solution : Le NADPH est un agent réducteur dans les milieux biologiques. Il permet la réduction du carbonyle en alcool lors de l'étape (d), et la réduction de la double liaison de l' α -énone lors de l'étape (f).

B.I.8. Donner le type de réaction auquel appartient l'étape (e) ainsi que des conditions catalytiques usuelles, autres qu'enzymatiques, pour ce type de réaction si elle devait être réalisée *in vitro*.

Solution : On observe l'équivalent d'une crotonisation sur le thioester. On peut conduire cette réaction par chauffage du composé en milieu acide (H_2SO_4 , mécanisme E_1) ou basique (NaOH , mécanisme $\text{E}_{1\text{cb}}$).

B.I.9. Donner la nature de la réaction de formation du composé **A** ainsi que son mécanisme en sachant qu'une seule des fonctions alcool a réagi.

Solution : Il s'agit d'une substitution nucléophile. Le mécanisme est de type $\text{S}_{\text{N}}2$ car le carbone est primaire.

Mécanisme de formation de **A****Rapport du jury**

Il ne suffit pas de dire qu'il s'agit d'une substitution, mais bien de préciser que c'est une substitution nucléophile, ce qui n'a pas été systématiquement trouvé. L'ordre de la réaction est rarement justifié, et parfois faux.

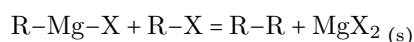
Remarque

L'eau produite, insoluble dans le toluène, sort de la phase organique réactive ce qui favorise la réaction.

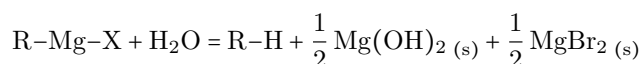
B.I.10. Donner les conditions opératoires permettant la formation du bromure d'isobutylmagnésium et les précautions expérimentales à prendre lors de son utilisation lors de l'étape **A** → **B**.

Solution : Conditions opératoires pour la formation de l'organomagnésien :

- Solvant aprotique et base de Lewis comme le THF.
- Ajout goutte-à-goutte du dérivé halogéné via l'ampoule de coulée pour éviter le couplage de Würtz.



- Éviter toute trace d'eau afin d'éviter l'hydrolyse de l'organomagnésien : verrerie sèche, solvant anhydre et garde à CaCl₂ afin de capter l'humidité de l'air.



Précautions pour le passage de **A** à **B** :

Ajouter le composé **A** goutte-à-goutte et toujours dans des conditions anhydres.

Remarque

Lors de la réaction de **A** avec l'organomagnésien, on aura d'abord une réaction acido-basique avec l'alcool de **A** pour donner du 2-méthylpropane, composé gazeux. D'où l'ajout goutte-à-goutte de **A**, lentement et à froid.

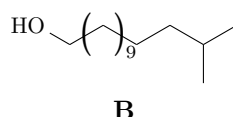
Rapport du jury

Comme d'habitude sur ce genre de questions, et malgré nos remarques années après années, on trouve encore trop de discussions anormalement longues, agrémentées de multiples schémas inutiles, et qui oublient de justement citer l'essentiel.

Il est à noter des confusions fréquentes sur le rôle de la garde à chlorure de calcium. De trop nombreuses copies invoquent, à tort, son utilisation pour travailler sous atmosphère totalement inerte.

B.I.11. Donner la formule semi-développée du composé **B**.

Solution : Il y a eu couplage de Wurtz :

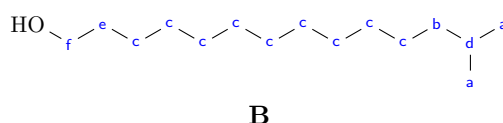


B.I.12. Attribuer, en justifiant, les bandes observées en IR et les déplacements chimiques et la multiplicité des signaux en RMN ^1H pour le composé **B**. Les bandes en IR inférieures à 1400 cm^{-1} ne sont pas indiquées dans les données spectroscopiques du composé **B**.

Solution : Données en IR :

- 3454 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison O–H
- 2927 et 2855 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison C–H
- 1466 cm^{-1} : vibration de déformation angulaire de la liaison C–H (groupe CH_2 et CH_3).

Données en RMN :



Signal	Attribution	Justification
0.86 ppm	a	6H, très déblindés, doublet avec d
1.15 ppm	b	2H, multiplet
1.26 - 1.35 ppm	c	18H, superposition de beaucoup de massifs complexes
1.50 ppm	d	1H, multiplet avec a et b
1.56 ppm	e	2H, un peu déblindé par l'oxygène
3.58 ppm	f	2H, déblindés par l'oxygène, triplet avec e

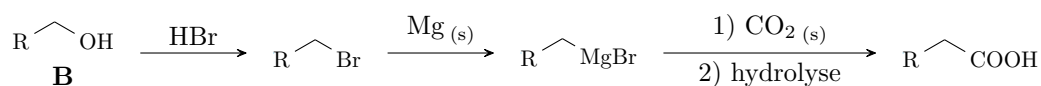
TABLEAU 2 – Attribution des signaux en RMN

Rapport du jury

Les candidats n'ont pas développé la molécule, ce qui a mené à l'inversion des signaux à 1.15 ppm et 1.56 ppm, alors que ce n'était pas cohérent avec les tables de déplacement fournies.

B.I.13. Proposer une séquence de moins de cinq réactions, dont une faisant intervenir le dioxyde de carbone comme réactif, permettant d'obtenir l'acide isopalmitique à partir du composé **B**.

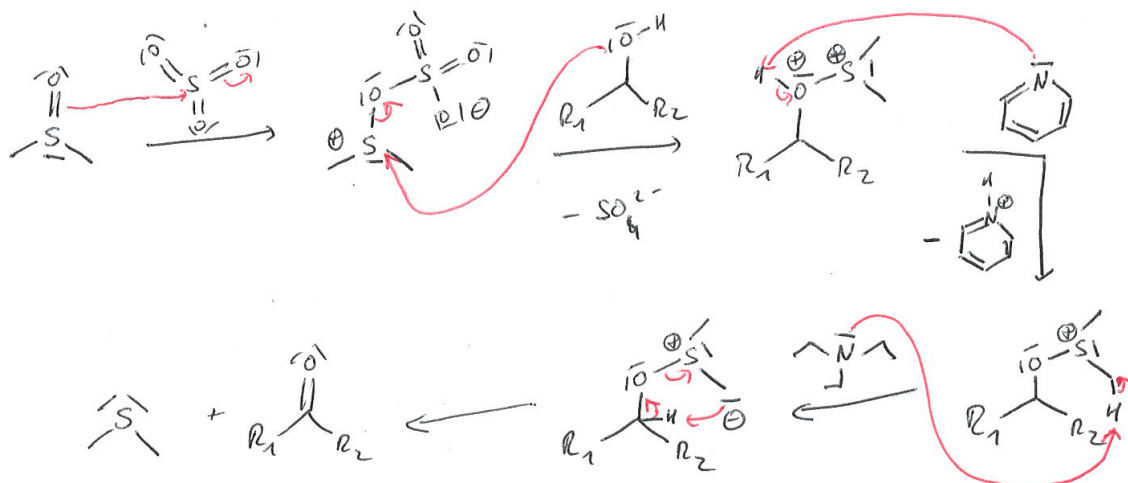
Solution : On souhaite créer une liaison C–C, donc il faut un carbone électrophile, et un carbone nucléophile. Vu que l'on doit n'ajouter qu'un seul carbone, on pense au CO_2 comme carbone électrophile. Mais il va falloir inverser la polarité du carbone terminal de **B**.



B.II Oxydation des alcools activée par SO_3

B.II.1. Reproduire ce mécanisme sur la copie et le compléter en ajoutant les doublets non liants et les flèches courbes.

Solution :



Mécanisme complété de la réaction de Parikh-Doering

B.II.2. Identifier le rôle de SO_3 dans ce mécanisme.

Solution : Le trioxyde de soufre SO_3 permet d'activer l'électrophilie de l'atome de soufre du DMSO ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

Remarque

On pourrait aussi dire que SO_3 a permis d'inverser la réactivité du DMSO : au départ nucléophile (par l'atome d'oxygène, cf première étape), il devient un composé électrophile (par l'atome de soufre) attaqué par l'alcool (cf deuxième étape).

B.II.3. Indiquer la propriété particulière que le soufre confère aux groupement alkyles en α du soufre d'après ce mécanisme.

Solution : Le soufre permet la stabilisation des carbanions en α . En effet, le pK_a a été fortement abaissé : passe d'environ 50 dans un alcane, à ici déprotonné par la triéthylamine de pK_a environ 10.

Remarque

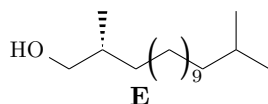
Ce phénomène s'explique par l'existence d'orbitales d pour le soufre. Ces orbitales vacantes peuvent accueillir un doublet électronique, stabilisant ainsi les charges négatives en α , et contribuant au caractère hypervalent du soufre.

B.II.4. Par analogie avec la réduction des esters et en exploitant les données spectroscopiques, donner la formule semi-développée du composé **E**.

Solution : Analyse des données en spectroscopie IR :

- 3332 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison O-H : présence d'un alcool.
- Confirmation de l'alcool par la présence de la vibration d'élongation de la liaison C-O (alcool primaire) à 1036 cm^{-1} .
- La réduction n'a pas donné d'aldéhyde car pas de bande vers $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$.

Ainsi, voici la formule de **E** :



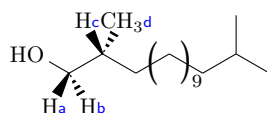
Remarque

Vu que le composé **F** est un aldéhyde venant de l'oxydation de Parikh-Doering, alors **E** était forcément un alcool.

Analyse du spectre RMN :

Rapport du jury

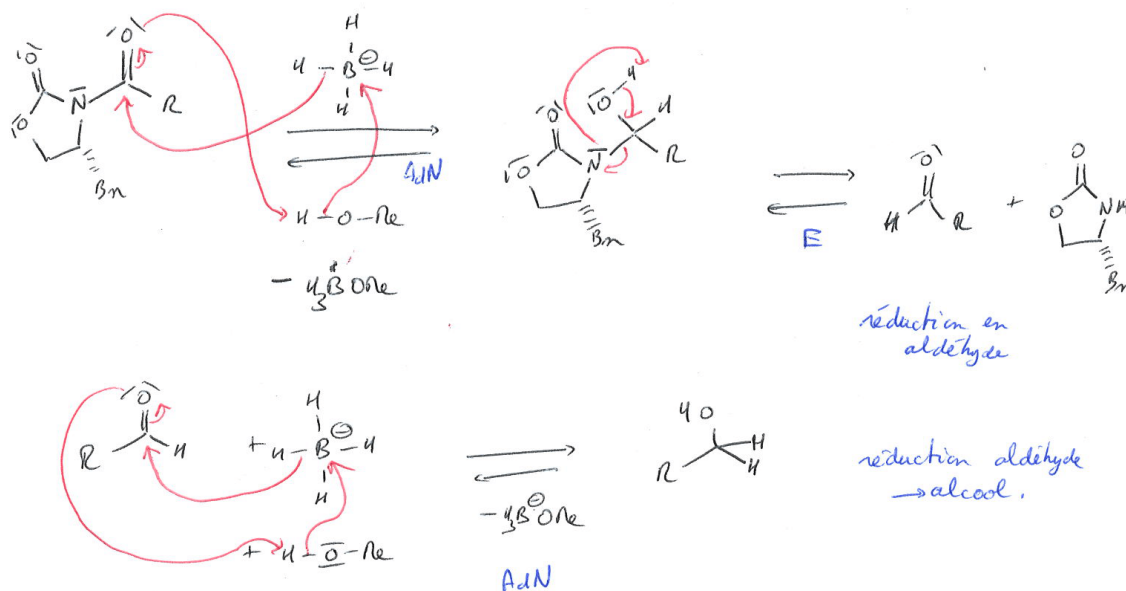
De rares copies ont bien interprété et expliqué le spectre RMN, mais la plupart ne le discutent même pas.



La subtilité réside dans le fait que H_a et H_b ne sont pas équivalents car ils n'ont pas le même environnement chimique. Ainsi, ces deux hydrogène n'ont pas le même déplacement chimique (3.41 et 3.50).

B.II.5. Proposer un mécanisme schématique pour le passage du composé **D** au composé **E**.

Solution : Le mécanisme est inspiré de la réduction des carbonyles par NaBH_4 .



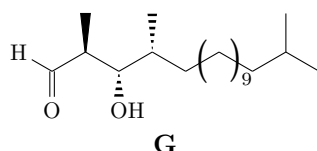
Mécanisme de réduction par LiBH_4

Remarque

L'ion lithium chélate les deux oxygènes formant un cycle à 6, ce qui accroît l'électrophilie du carbone de l'amide.

B.II.6. Donner la représentation topologique du produit majoritaire **G**, en précisant clairement la stéréochimie des carbones asymétriques en représentation de Cram.

Solution : En accord avec le nom donné pour **G** et en respectant les règles de Cahn, Ingold et Prelog, on donne la structure suivante pour **G** :



Justifications des carbones asymétriques : Faire les arbres.

B.II.7. Expliquer pourquoi le propanal doit être ajouté lentement goutte-à-goutte.

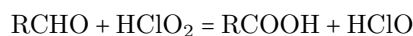
Solution : On a effectué ici une réaction d'aldolisation entre **F** et le propanal. Il faut ainsi ajouter lentement le propanal afin d'éviter l'aldolisation du propanal sur lui-même.

Remarque

La proline joue ici le rôle d'agent chiral. Par réaction sur le propanal, l'énamine chirale est formée.

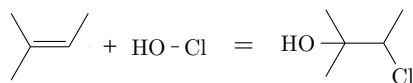
B.II.8. Donner l'équation de réaction du passage du composé **G** au composé **H**.

Solution : Il suffit d'équilibrer l'équation de l'énoncé :

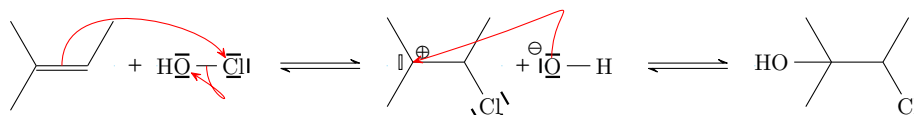


B.II.9. Donner l'équation de la réaction en représentant les formules topologiques et justifier la formation de ce produit. On pourra faire l'analogie avec la réaction entre un alcène et l'acide chlorhydrique.

Solution : Équation de la réaction :



Vu que $\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl})$, alors le chlore est électrophile et l'oxygène est nucléophile. De plus, d'après la règle de Markovnikov, on forme intermédiairement le carbocation le plus stable, c'est-à-dire ici le carbocation tertiaire. On a alors le mécanisme suivant :



Mécanisme de l'action de l'acide hypochloreux sur un alcène

B.III Utilisation de l'ammoniac et des amines dans la fin de la synthèse du composé S

B.III.1. Donner les produits parasites obtenus majoritairement lors de la synthèse de la triéthylamine. Indiquer un moyen d'isoler la triéthylamine.

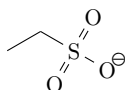
Solution : L'ammoniac réagit avec trois molécules d'éthanol pour former la triéthylamine. Cependant, si la réaction n'est pas complète, il est possible que seulement une ou deux molécules d'éthanol réagissent seulement, ce qui aboutit à la formation d'éthylamine et de diéthylamine parasites.

Toutefois, ces trois produits ont des températures de vaporisation très différentes. Il est alors possible d'isoler la triéthylamine par distillation fractionnée.

B.III.2. Indiquer le type de réaction auquel appartient la seconde étape de la synthèse de la DIPEA, le sous-produit obtenu, ainsi que le caractère mono- ou bimoléculaire de la réaction dans ce cas-ci.

Solution : Cette réaction est une substitution nucléophile. La formation d'un carbocation primaire semble hautement improbable, donc le mécanisme est de type S_N2 , donc bimoléculaire.

Le sous-produit est donc :



B.III.3. Identifier, à l'aide des documents, les conditions utilisées dans la synthèse pour déprotéger l'acide carboxylique protégé par le benzyle (Bn). Commenter alors l'intérêt d'utiliser le benzyle plutôt qu'un groupement alkyle comme le méthyle ou l'éthyle pour protéger l'acide carboxylique sous forme d'ester.

Solution : La déprotection de l'ester de benzyle s'effectue par hydrogénolyse, c'est-à-dire avec du dihydrogène H_2 (g) avec du palladium sur charbon (Pd/C), souvent dans l'éthanol. C'est ce qui est effectué lors de l'étape $L \longrightarrow M$.

On ne pouvait pas protéger **H** avec un ester de méthyle ou d'éthyle car lors de la déprotection, on aurait par saponification également coupé la liaison ester créée lors de l'étape $I \longrightarrow J$.

Remarque

Définition orthogonalité : Deux groupements protecteurs sont dits orthogonaux si la déprotection de l'un n'affecte pas l'autre.

Formulation de la réponse utilisant cette notion : « Ainsi, l'avantage de l'ester de benzyle est qu'il est retiré dans des conditions orthogonales aux autres fonctions ester ou amide introduites au fur et à mesure de la synthèse. »

B.III.4. Identifier les fonctions organiques, outre les étapes de protection/déprotection, formées lors du passage du composé **H** au composé **O**.

Solution : Cette stratégie de synthèse utilise un bon nombre de groupement protecteurs. Au final, seul les étapes suivantes ne sont pas des étapes de protection ou déprotection.

- $I \longrightarrow J$: création d'une fonction ester
- $K \longrightarrow L$: création d'une fonction amide
- $M \longrightarrow N$: création d'une fonction amide
- $N \longrightarrow O$: création d'une fonction aldéhyde par oxydation contrôlée d'un alcool primaire

B.III.5. Commenter alors, en s'appuyant sur la réponse à la question précédente, en quelques lignes la stratégie de protection adoptée lors du passage du composé **H** au composé **O**.

Solution :

- Lors de $H \longrightarrow I$, on protège la fonction acide carboxylique de **H** afin de créer la bonne fonction ester lors de $I \longrightarrow J$.
- Lors de $J \longrightarrow K$, on déprotège l'amine qui va réagir dans l'étape suivante.
- Lors de $L \longrightarrow M$, on déprotège l'acide carboxylique afin de le faire réagir dans l'étape suivante.

Remarque

On pourrait encore plus développer sur l'orthogonalité des groupements protecteurs, ou sur pourquoi il y a un

éther silylé (OTBS) dans l'étape **M** $\longrightarrow$ **N**.

Mais c'est assez répétitif et je ne pense pas que le jury voulait cela.

Rapport du jury

Très peu de candidats arrivent à prendre le recul nécessaire pour aborder cette série de questions qui demandait une analyse de la stratégie adoptée dans le document.

Les notions de sélectivité, de protection/déprotection, semblent être connues dans leur principe mais les candidats ne semblent pas comprendre une stratégie de synthèse présentée dans son ensemble.

B.III.6. Justifier le choix de la DIPEA plutôt que la triéthylamine dans certaines des réactions présentées sur le Document 3.

Solution : La DIPEA possède deux groupes isopropyle et un groupe éthyle, contrairement à la triéthylamine qui contient trois groupes éthyle. L'encombrement de ces groupes isopropyle rendent la DIPEA non nucléophile, alors que la triéthylamine l'est un petit peu.

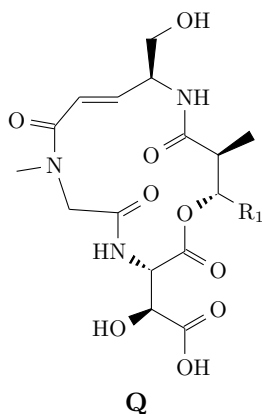
Ainsi, on évite des réactions d'amidification entre la triéthylamine et un acide carboxylique, comme il pourrait se passer dans l'étape **K** $\longrightarrow$ **L** ou **M** $\longrightarrow$ **N**.

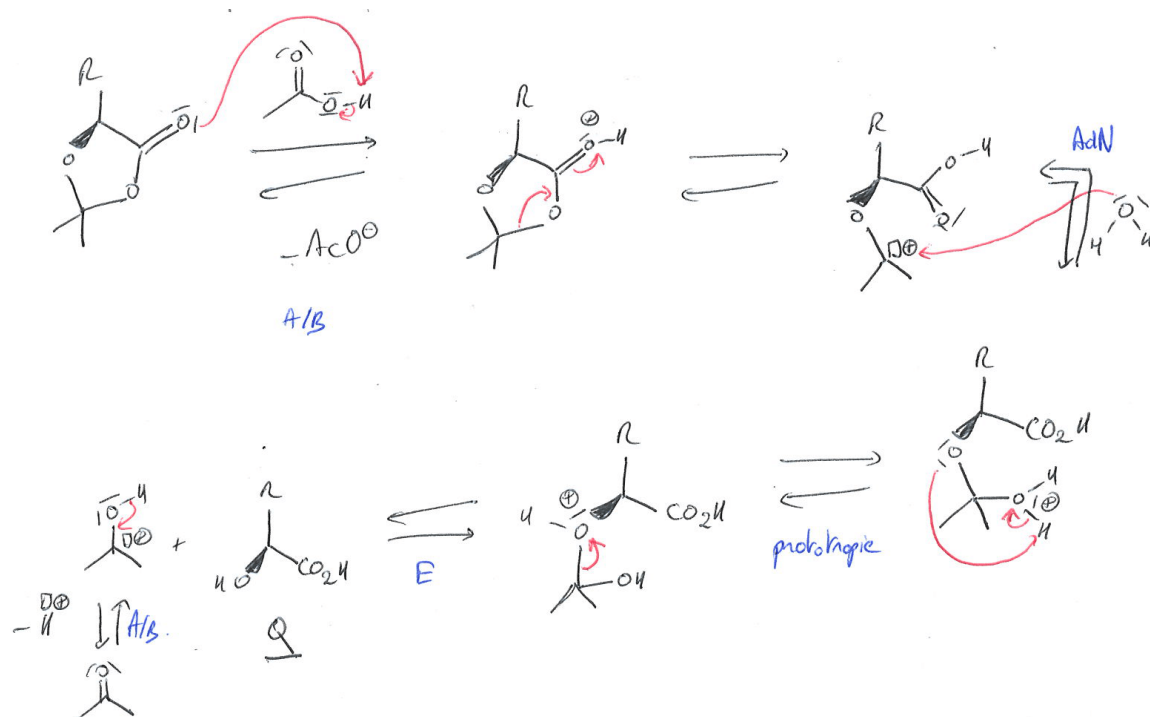
B.III.7. (HP) Nommer la réaction à laquelle est apparentée le passage du composé **O** au composé **P**. On précise que la déprotection de l'alcool sous forme d'éther silylé OTBS n'était pas attendue durant cette réaction et a eu lieu durant la purification du composé **P**.

Solution : C'est une réaction de Wittig : on a formé un alcène à partir d'un carbonyle et d'un composé phosphoré.

B.III.8. Donner la structure du composé **Q** ainsi que le mécanisme de sa formation par analogie avec une réaction de déprotection connue. Pour faciliter l'écriture, on ne représentera que la partie de la molécule dont le squelette est modifié lors de ce mécanisme.

Solution : En milieu acide aqueux, l'acétal est déprotégé pour donner **Q** :

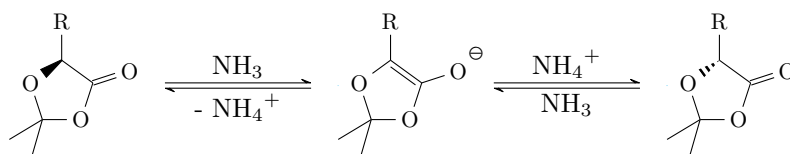




B.III.9. Proposer une explication à la formation de ce diastéréoisomère de l'amide **R** en utilisant directement l'ammoniac sur le composé **P**.

Solution : On observe une épimérisation, c'est-à-dire inversion d'un seul carbone asymétrique aboutissant à la formation de diastéréoisomères. Il faut trouver comment le carbone en α de l'ester de **P** peut s'inverser : pour cela étudions la réactivité de l'ammoniac :

- NH_3 est nucléophile, mais attaquer le carbone en α ne mènerait pas au bon produit.
- NH_3 est basique : en retirant le H en α , on forme un analogue d'énolate, qui est localement plan. Ce qui explique le changement de configuration.



B.III.10. Indiquer le type de réaction auquel correspond la dernière étape de la synthèse ainsi que le rôle du DSC.

Solution : La réaction est une déshydratation de l'alcool primaire. Le DSC est une espèce encombrée qui active l'alcool :

- par le fait que cela ressemble à un ester, on imagine bien l'activation.
- l'encombrement permet de ne déshydrater uniquement l'alcool primaire et non le secondaire.