

X-ENS PC 2024 - Chimie A

Corrigé

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



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

A Le dioxyde de carbone en solution

Q.1. Donner les principes de construction utilisés pour construire un diagramme d'orbitales moléculaires tel que celui de la figure 1.

Solution :

- *Règle* : Pour que deux orbitales atomiques (OA) interagissent / se combinent, il faut que leurs énergies soient proches et leur recouvrement soit non nul.
- *Application à ce diagramme* : En posant (Oz) l'axe internucléaire, les deux orbitales $2p_x$ interagissent, de même pour $2p_y$. Par le critère énergétique, il n'y a pas d'interaction entre les orbitales $2s$ et $2p_z$. Finalement chaque orbitale atomique de chaque atome interagit avec sa semblable sur l'autre atome, donnant naissance à deux orbitales moléculaires à chaque fois.

Q.2. Représenter les quatre orbitales moléculaires notées π_u et π_g .

Solution :

- Les orbitales π_u sont plus basses en énergie que les orbitales π_g , donc les orbitales π_u sont liantes, alors que les orbitales π_g sont antiliantes.
- *Représentation des orbitales π_u* :



- *Représentation des orbitales π_g* :

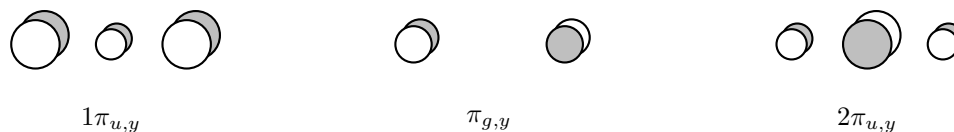


Remarque

La notation u et g , bien que désuète du programme de CPGE, est réellement utilisée. La lettre u signifie que l'orbitale est antisymétrique (*ungerade* en allemand) par rapport à une symétrie centrale, et g qu'elle est symétrique (*gerade* en allemand).

Q.3. Représenter les orbitales du système π non-représentées dans le tableau 1 et donner un argument permettant de séparer le système π global en deux sous-systèmes π indépendants.

Solution : Les OM π non représentées sont les OM résultant des recouvrements latéraux des systèmes p_y .



Les deux systèmes π sont perpendiculaires donc ne se recouvrent pas entre eux, donc ils sont indépendants.

Q.4. Justifier que le remplissage du diagramme de la figure 2 requiert huit électrons et effectuer ce remplissage.

Solution :

- Remplissons d'abord le diagramme du dioxygène : L'oxygène possède 6 électrons de valence, donc la configuration électronique de O_2 dans les orbitales π est $(\pi_u)^4(\pi_g)^2$, c'est-à-dire 6 électrons.
- Le dioxygène apporte 6 électrons, le carbone en apporte 2, soit un total de 8 électrons dans le diagramme de CO_2 .
- La configuration électronique du système π de CO_2 est donc $(1\pi_u)^4(\pi_g)^4$.

Q.5. Montrer que le modèle des orbitales moléculaires rend compte du résultat obtenu lors du passage de la molécule neutre à l'anion.

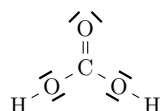
Solution : Dans le cas de CO_2^- , on ajoute un électron dans une orbitale moléculaire $2\pi_u$ antiliante, ce qui contribue à allonger la liaison CO (cf formule de l'indice de liaison). C'est bien ce qui est observé expérimentalement.

Q.6. Commenter le cas du passage de la molécule neutre au cation, en particulier par comparaison avec le cas de l'anion.

Solution : Dans le cas de CO_2^+ , on retire un électron dans une orbitale moléculaire π_g très faiblement antiliante (voire non liante), ce qui n'augmente que très légèrement la longueur de la liaison, bien moins que dans le cas de l'anion.

Q.7. Proposer une structure de Lewis pour l'espèce H_2CO_3 .

Solution :



Rapport du jury

Comme chaque année, l'écriture de structures de Lewis pose, de façon surprenante, des problèmes à de nombreux candidats.

Q.8. Justifier l'équivalence entre les trois différentes notations pour H_2CO_3 .

Solution : On peut faire le mécanisme d'addition de l'eau sur CO_2 .

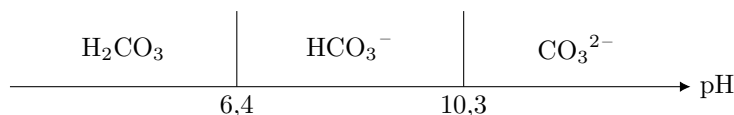
Ainsi, $CO_{2(aq)}$ correspond bien à $H_2CO_{3(aq)}$. De plus, on peut bien écrire $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$ noté CO_2, H_2O .

Remarque

La forme $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ est appelé un hydrate et est parfois notée avec un point à la place de la virgule. Par exemple, pour le sulfate de cuivre pentahydraté, on peut retrouver l'écriture $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Q.9. Donner le diagramme de prédominance des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution.

Solution :



Q.10. Représenter l'allure du diagramme de distribution (pourcentage de chaque espèce en fonction du pH) des espèces formées par le dioxyde de carbone en solution en insistant sur les valeurs numériques les plus caractéristiques.

Solution :

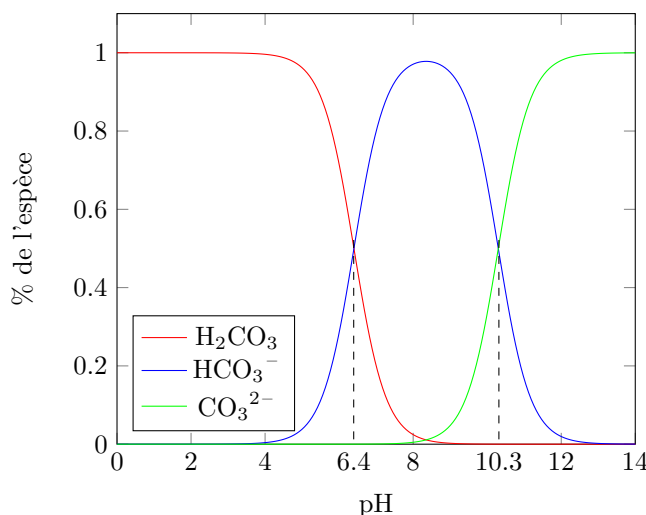


Diagramme de distribution du dioxyde de carbone

Au croisement entre deux courbes de distribution successives, on peut lire le pK_a du couple acide-base (application directe de la relation de Henderson).

Rapport du jury

Si tout le monde a réussi à répondre à la question précédente, il manque beaucoup de rigueur dans le tracé du diagramme de cette question. C'est un point à revoir.

Q.11. Établir l'expression de la concentration en ions carbonate $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone $p(\text{CO}_2)$, de la concentration $[\text{H}^+]$ et des constantes thermodynamiques K , K_{a1} et K_{a2} , ainsi que de la concentration standard c° et de la pression standard p° .

Solution :

— Utilisation des constantes d'acidité :

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})](c^\circ)^2}$$

— Expression de la constante d'équilibre de dissolution :

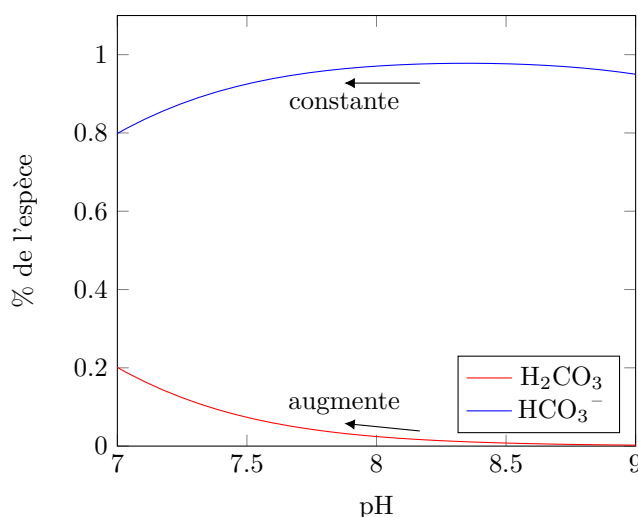
$$K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]p^\circ}{p(\text{CO}_2)c^\circ}$$

— Conclusion :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c^\circ \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ} \frac{KK_{a1}K_{a2}(c^\circ)^2}{[\text{H}^+]^2}$$

Q.12. Montrer que pour un pH voisin de 8 (comme c'est le cas dans un océan), il existe une relation de proportionnalité entre la concentration $[\text{H}^+]$ et la pression atmosphérique en dioxyde de carbone $p(\text{CO}_2)$.

Solution : Considérons une petite augmentation de $p(\text{CO}_2)$, alors la concentration en H_2CO_3 augmente. Vers pH 8, d'après la question **Q.10**, si la concentration en H_2CO_3 augmente légèrement, alors la concentration en HCO_3^- reste constante (espèce majoritaire à pH 8).



Zoom du diagramme de distribution vers pH 8

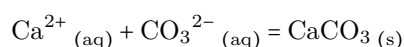
Finalement :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]c^\circ} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]p^\circ}{Kp(\text{CO}_2)c^\circ} \Rightarrow \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} = \frac{KK_{a1}p(\text{CO}_2)c^\circ}{[\text{HCO}_3^-]p^\circ}$$

La concentration en HCO_3^- étant constante, il y a bien une relation de proportionnalité entre $[\text{H}^+]$ et $p(\text{CO}_2)$.

Q.13. Écrire l'équation décrivant la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3) et déduire des questions 11 et 12, en supposant la concentration en ions Ca^{2+} constante et la quantité de solide suffisante pour ne pas disparaître, le sens d'évolution de cette transformation en fonction de la pression atmosphérique en dioxyde de carbone.

Solution : L'équation de précipitation de CaCO_3 est :



de quotient réactionnel :

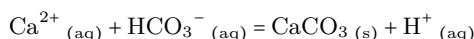
$$Q_r = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} \stackrel{Q_{11}}{=} \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{[\text{Ca}^{2+}]KK_{a1}K_{a2}p(\text{CO}_2)c^\circ} \stackrel{Q_{12}}{=} \frac{KK_{a1}p(\text{CO}_2)(c^\circ)^3}{K_{a2}[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 p^\circ}$$

En partant d'une situation d'équilibre où $Q_r = K^\circ$, on a alors, à concentration en Ca^{2+} et HCO_3^- constantes :

- si $p(\text{CO}_2)$ augmente, alors Q_r augmente, et K° est inchangée (car T constante). Ainsi, $Q_r > K^\circ$, donc $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ) > 0$, donc la réaction se fait dans le sens indirect, càd que l'on a pas de précipitation.
- si $p(\text{CO}_2)$ diminue, alors $Q_r < K^\circ$, donc $\Delta_r G < 0$, il y a alors précipitation.

Remarque

Au cas où il fallait écrire la réaction de précipitation à pH 8, la voici :



On a alors :

$$Q_r = \frac{[\text{H}^{+}]c^\circ}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^{-}]} = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ} \frac{(c^\circ)^3 K K_{a1}}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^{-}]^2}$$

Puis, on obtient les mêmes conclusions que précédemment.

Q.14. En se basant sur un raisonnement faisant intervenir l'équilibre thermodynamique, donner la valeur de Ω à partir de laquelle une précipitation serait attendue et commenter, par rapport à ce résultat, les valeurs relatives de Ω_1 et Ω_2 .

Solution : Pour l'équation de précipitation $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} = \text{CaCO}_3_{(\text{s})}$, on a :

$$Q_r = \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} \quad \& \quad K^\circ = \frac{1}{K_s}$$

Ainsi,

$$\Omega = \frac{K^\circ}{Q_r}$$

Pour que la précipitation s'effectue, il faut $\Delta_r G < 0$, soit $Q_r < K^\circ$, soit $\Omega > 1$.

On observe qu'il faut atteindre une certaine sursaturation afin de commencer et/ou de continuer à précipiter.

Remarque

L'argument thermodynamique ne suffit donc pas. Cette « sursaturation » est ce qui est abordé dans la théorie de La Mer ([lien](#), figure 1).

Q.15. Préciser, par analyse des documents, la nature des cations échangés et leurs sens de migration dans les canaux échangeurs d'ions reliant l'eau océanique au fluide calcifiant dans un récif corallien.

Solution : D'après le document 1, entre le milieu extérieur et le fluide calcifiant, on a augmentation du pH et augmentation de Ω .

Ainsi, les cations échangés sont :

- H^{+} dans le sens fluide vers eau ;
- Ca^{2+} dans le sens eau vers fluide.

Rapport du jury

Presque tout le monde a tenté de répondre à cette question et une grande partie a bien réussi, même si des contresens ont pu être relevés sur la direction de circulation des ions.

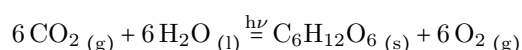
Q.16. À l'aide des documents, justifier l'intérêt des cellules calicoblastiques pour la croissance du corail.

Solution : Dans l'océan, $\Omega = 3.8 < 6$, donc on a pas de croissance cristalline, alors que dans le fluide calcifiant, on a cristallisation.

Ainsi, les cellules calicoblastiques permettent l'augmentation locale de Ω , et donc permettent la croissance du squelette de CaCO_3 .

Q.17. Établir une équation rendant compte de la formation de glucose (de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) par photosynthèse.

Solution : La réaction principale de la photosynthèse est l'inverse de la réaction de combustion du glucose.



Q.18. En déduire, en le justifiant, les conditions les plus favorables (jour ou nuit, été ou hiver) pour une croissance efficace des coraux.

Solution :

- La photosynthèse ne peut s'effectuer que le jour. Elle consomme CO_2 , donc $p(\text{CO}_2)$ diminue, ce qui fait précipiter CaCO_3 .
- En hiver, la température est faible, ce qui ralentit la cinétique de précipitation (par la loi d'Arrhenius).
- *Conclusion :* La croissance des cristaux est favorable le jour en été.

B Équilibres entre carbonates

Q.19. Décrire l'évolution de l'équilibre entre calcite et aragonite en fonction de la température.

Solution : Par la loi de Hess appliquée à l'équilibre calcite-aragonite :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{aragonite}) - \Delta_f H^\circ(\text{calcite}) = -0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par la relation de Van't Hoff, $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi, si T augmente, la réaction est défavorisée.

Finalement, au fur et à mesure de l'augmentation de la température, la calcite est de plus en plus majoritaire.

Q.20. Dans le cas de la calcite, déterminer le nombre de motifs dans la maille représentée figure 3.

Solution : Calculons la population en ions calcium dans la maille de calcite. On a :

- 8 atomes aux sommets comptant pour $1/8$;
- 4 atomes aux milieux des arêtes comptant pour $1/4$;
- 2 atomes à l'intérieur de la maille comptant pour 1.

Finalement, la population en ions calcium est de 6, donc il y a 6 motifs dans la maille.

Remarque

On peut aussi déterminer la population en ions carbonate, même si à mon avis elle n'est pas nécessaire. On a :

- 8 carbonates sur les arêtes comptant pour $1/4$;
- 4 carbonates à l'intérieur de la maille (comptant pour 1).

On retrouve bien une population de 6 (cohérent avec la neutralité du cristal).

Q.21. Déterminer le volume molaire d'une entité de carbonate de calcium dans la calcite.

Solution : Le volume molaire est presque l'inverse de la masse volumique. Sa formule est la suivante :

$$V_m = \frac{V_{\text{maille}} \mathcal{N}_A}{\mathcal{P}}$$

Le volume de la maille est $V_{\text{maille}} = S \times c = a \cdot b \cdot \sin(\pi/3) \times c = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2}$.

Finalement :

$$V_m = \frac{\sqrt{3} a^2 c \mathcal{N}_A}{2\mathcal{P}} = \frac{\sqrt{3} (499 \cdot 10^{-12})^2 \times 1706 \cdot 10^{-12} \times 6.02 \cdot 10^{23}}{2 \times 6} = 3.68 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Rapport du jury

Beaucoup trop d'erreurs sont notées dans les applications numériques. Peu de candidats prennent le soin de se poser la question de savoir si l'ordre de grandeur est le bon.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Il suffisait pourtant juste de regarder si la valeur était proche de celle de l'aragonite donnée dans le sujet.

Q.22. Décrire l'évolution de l'équilibre entre calcite et aragonite en fonction de la pression.

Solution : Lorsque la pression augmente, on favorise l'espèce avec le plus faible volume molaire (càd la plus compacte), donc l'aragonite.

Remarque

Vu qu'il est demandé de « décrire », la démonstration est, à mon avis, pas demandée, mais la voici.

— Écriture des potentiels chimiques :

$$\mu_c = \mu_c^\circ + V_{m,c}(P - P^\circ) \quad \& \quad \mu_a = \mu_a^\circ + V_{m,a}(P - P^\circ)$$

— Effet de l'augmentation de la pression :

Partons d'une situation d'équilibre telle que $\mu_c = \mu_a$. Si P augmente de ΔP , alors $V_{m,c}\Delta P > V_{m,a}\Delta P$, donc $\mu_c > \mu_a$. Or, $\Delta_r G = \mu_a - \mu_c < 0$, donc la réaction est déplacée dans le sens direct, càd vers la formation d'aragonite.

Q.23. Donner les configurations électroniques à l'état fondamental des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} en précisant la méthode et les règles utilisées.

Solution : Par le principe de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique à l'état fondamental

— de Mg ($Z = 12$) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, donc de Mg^{2+} est : $1s^2 2s^2 2p^6$;

— de Ca ($Z = 20$) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, donc de Ca^{2+} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Pour former les cations, on retire les électrons dans les orbitales atomiques de plus grand n .

Q.24. Déterminer l'évolution de la stabilité de la calcite en fonction de la fraction molaire en ions Mg^{2+} et proposer une explication qualitative de celle-ci.

Solution : La constante K_{sc} est associée à la réaction de solubilisation de la calcite. Ainsi, plus K_{sc} augmente, plus la calcite se solubilise, c'est-à-dire qu'elle est instable.

Finalement, plus la fraction molaire en ions Mg^{2+} est grande, plus la calcite est instable.

Qualitativement, plus la fraction molaire en ions magnésium est grande, plus la concentration en ions calcium est faible, donc plus cela déplace l'équilibre dans le sens de la solubilisation de la calcite.

Q.25. Déterminer la fraction molaire correspondant au seuil critique associé au changement d'espèce majoritaire.

Solution : Au seuil critique $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 4$, c'est-à-dire

$$x_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \frac{1}{1 + 1/4} = 0.8$$

Q.26. En déduire la valeur de K_{sa} et illustrer graphiquement ce résultat en ajoutant sur une reproduction de la figure 4 la courbe correspondant à l'aragonite.

Solution : Au seuil critique, aucune des deux formes (entre calcite et aragonite) n'est prédominante, c'est-à-dire que à $x_{\text{Mg}^{2+}} = 0.8$, on a $K_{sc} = K_{sa}$. Finalement, comme la variation de $\log(K_{sa})$ est négligeable devant celle de $\log(K_{sc})$, on en déduit le graphe ci-dessous.

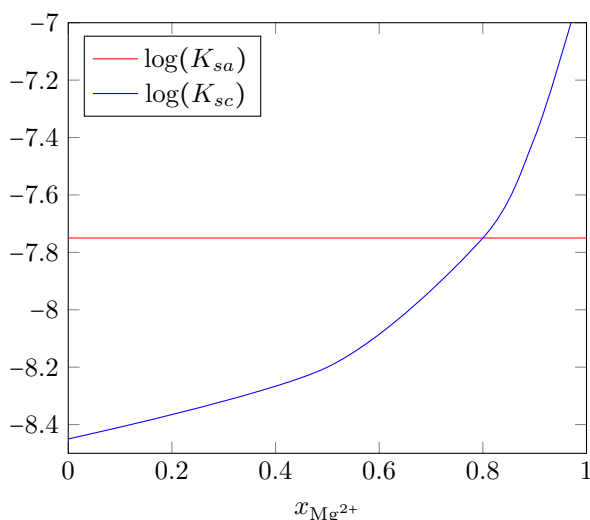


FIGURE 1 – Évolution pour la calcite et l'aragonite

Pour conclure :

- Si $x_{\text{Mg}^{2+}} < 0.8$, alors $K_{sc} < K_{sa}$, donc la calcite est plus stable.
- Si $x_{\text{Mg}^{2+}} > 0.8$, alors $K_{sc} > K_{sa}$, donc l'aragonite est plus stable.

Q.27. Déterminer, en le justifiant précisément, la forme du carbonate de calcium la plus présente dans les océans.

Solution : Dans l'océan, le rapport $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ est entre 4.4 et 6.4, soit $x_{\text{Mg}^{2+}}$ entre 0.81 et 0.86. Finalement, par la question précédente, la forme la plus stable dans les océans est l'aragonite.

C Études cinétiques

C.I Cinétique de précipitation

Q.28. Justifier l'expression du degré de cristallisation en commentant en particulier le comportement aux limites.

Solution :

- $c_0 - c(t)$ correspond à la perte de concentration en espèce cristallisante, et donc à la quantité de cristal formé.
- $c_0 - s$ est relié à la quantité maximale de cristal que l'on peut former. En effet, à la concentration s , on arrête de précipiter car la solution n'est plus sursaturée.
- Finalement, α peut bien se définir comme un rendement de la réaction de cristallisation, donc un degré de cristallisation.
Aux limites, $\alpha(0) = 0$, et à un temps infini, $c \rightarrow s$, donc $\alpha \rightarrow 1$.

Q.29. Montrer que, sous des hypothèses à détailler, le degré de cristallisation peut s'écrire sous la forme

$$\alpha(t) = \frac{r(t)^3}{r_{\text{fin}}^3} \quad (\text{équation 2})$$

où $r(t)$ est une dimension caractéristique du cristal à l'instant t et r_{fin} la valeur de ce paramètre à la fin de la croissance cristalline.

Solution : Pour faire le lien entre concentration et volume du cristal, on utilise le volume molaire (noté V_m). Posons V_0 le volume de la solution, supposé constant. Considérons l'équilibre de précipitation $A_{(\text{aq})} = A_{(\text{s})}$.

	$A_{(\text{aq})}$	$A_{(\text{s})}$
État initial	$c_0 V_0$	0
État intermédiaire	$c(t) V_0$	$c_0 V_0 - c(t) V_0$
État final	$s V_0$	$c_0 V_0 - s V_0$

A un instant t , la quantité de matière de A solide est :

$$n_{A,s}(t) = (c_0 - c(t))V_0 \quad \& \quad n_{A,s}(t) = \frac{V_{\text{cristal}}}{V_m} = \frac{\frac{4}{3}\pi r(t)^3}{V_m}$$

en supposant le cristal comme une sphère de rayon $r(t)$.

De même, à l'instant final

$$(c_0 - s)V_0 = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{fin}}^3}{V_m}$$

Finalement, en utilisant l'équation (1) :

$$\alpha = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - s} = \frac{r(t)^3}{r_{\text{fin}}^3}$$

Remarque

Une réponse beaucoup plus courte, mais pas dans l'esprit du sujet, est :

$$\alpha = \frac{\text{qté de cristal formée}}{\text{qté max de cristal}} = \frac{\text{volume de cristal formé}}{\text{volume max de cristal}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r(t)^3}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{fin}}^3} = \frac{r(t)^3}{r_{\text{fin}}^3}$$

en supposant que le cristal soit sphérique.

Q.30. Donner un troisième phénomène pouvant avoir une influence importante sur la cinétique de formation du cristal.

Solution : La vitesse de formation du cristal dépend aussi de la vitesse des réactions parasites, notamment de passivation.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : On demande un phénomène, pas un paramètre / un facteur. Ainsi, la température n'est pas une bonne réponse. Certes, elle influe sur les phénomènes (augmentation de la vitesse de réaction par Arrhenius, augmentation de la vitesse de diffusion car D augmente avec T).

Même chose pour le solvant, la présence d'impuretés et la sursaturation.

Q.31. Attribuer les deux profils de concentration à chacune des situations b) et c).

Solution :

- Si la diffusion n'est pas limitante (situation b), alors il y a bien une concentration c_0 partout autour du cristal.

Autrement dit, si la réaction est infiniment lente (prenons là comme nulle), c'est que la diffusion n'est pas limitante, alors à tout endroit la concentration est égale à celle de la solution.

- Lorsque la diffusion commence à devenir limitante, alors proche du cristal la concentration est plus faible que loin du cristal. Cela provient du fait que la réaction consomme du soluté au niveau de l'interface et que la diffusion peine à apporter le soluté au cristal.

Ainsi, la courbe en trait plein (horizontale) est le cas b, et la courbe en pointillés est le cas c.

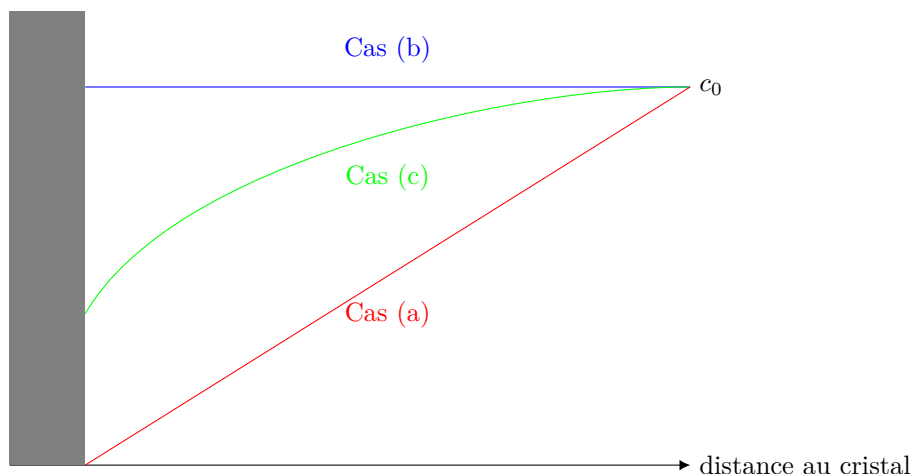
Q.32. Tracer schématiquement le profil de concentration concernant la situation a) en insistant en particulier sur les valeurs prises aux limites.

Solution :

- Si la diffusion est le phénomène limitant, alors c'est comme si on considérait la réaction infiniment rapide au niveau du cristal, donc la concentration est nulle au niveau du cristal.
- Par contre, au delà de la couche de diffusion (de taille δ), la concentration est bien égale à c_0 (convection).
- Entre les deux, l'équation de la diffusion donne :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \Rightarrow \Delta c = 0 \Rightarrow c(x) = a \times x + b$$

Si on est en régime stationnaire, alors on a un profil linéaire entre 0 et δ .



Q.33. Décrire l'évolution temporelle dans la situation représentée par la courbe pleine en représentant son allure à un instant $t > 0$ et à la limite t infini.

Solution : Comme abordé précédemment, la concentration initiale en solution est c_0 , et la concentration à un temps infini est s .

La courbe en trait plein (cas b, où la réaction est limitante) reste horizontale (= concentration constante) et diminue de c_0 à s au cours du temps.

Q.34. Préciser dans quel autre domaine de la chimie des problématiques très similaires sont rencontrées.

Solution : Ces problématiques de réaction ou diffusion limitante est au coeur de l'électrochimie, en particulier des tracés de courbes intensité-potentiel.

Q.35. À partir des équations (1) à (3), établir l'équation différentielle régissant le comportement de α en fonction du temps (en plus de α et t , cette équation fait intervenir les constantes c_0 , D , r_{fin} , s et v).

Solution : Par l'équation (1) :

$$(c_0 - s)\alpha = c_0 - c(t) \Rightarrow c(t) = c_0(1 - \alpha) + \alpha s \Rightarrow c - s = (1 - \alpha)(c_0 - s)$$

Puis, on remplace dans l'équation (3) à l'aide de l'équation (2) :

$$\begin{aligned} \frac{d(r_{\text{fin}}\alpha^{1/3})}{dt} &= \frac{vD(1 - \alpha)(c_0 - s)}{r_{\text{fin}}\alpha^{1/3}} \\ \Rightarrow r_{\text{fin}} \frac{1}{3} \alpha^{-2/3} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{vD(1 - \alpha)(c_0 - s)}{r_{\text{fin}}\alpha^{1/3}} \\ \Rightarrow \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{3vD(c_0 - s)}{r_{\text{fin}}^2} (1 - \alpha)\alpha^{1/3} \end{aligned}$$

Q.36. Montrer que l'on peut alors exprimer t sous la forme :

$$t = K_D I_D(\alpha) \quad (\text{équation 5})$$

avec K_D une constante homogène à un temps, regroupant les constantes physiques, dont on donnera explicitement l'expression.

Solution : On utilise la méthode de séparation des variables.

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{3vD(c_0 - s)}{r_{\text{fin}}^2} (1 - \alpha)\alpha^{1/3} \\ \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)\alpha^{1/3}} &= \frac{1}{K_D} dt && \text{séparation des variables} \\ I_D(\alpha) &= \frac{t}{K_D} && \text{en intégrant} \end{aligned}$$

Finalement, on a bien $t = K_D I_D(\alpha)$ avec $K_D = \frac{r_{\text{fin}}^2}{3vD(c_0 - s)}$.

Remarque

Pour que K_D soit bien homogène à un temps, il faut que v soit un volume molaire.

Q.37. Attribuer la concentration de travail à chacune de ces expériences.

Solution : On a $I_D = t/K_D$, donc I_D est proportionnel à c_0 . I_D augmente plus vite dans la figure 6.1.b que dans la figure 6.2.b, donc l'expérience 6.1 correspond à la concentration de $3.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L, tandis que l'expérience 6.2 correspond à la concentration de $1.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Q.38. Déterminer le domaine temporel pour lequel la loi établie précédemment est valable.

Solution : Selon la loi établie, on a linéarité entre I_D et t , ce qui n'est le cas dans l'expérience 6.1 qu'entre 0 et 15 minutes.

Q.39. En déduire le domaine de degré de cristallisation pour lequel il est possible de considérer que la cristallisation est contrôlée par la diffusion.

Solution : A 15 minutes, le degré de cristallisation α vaut environ 0.9. Ainsi, tant que α est inférieur à 0.9, on peut considérer que la cristallisation est contrôlée par la diffusion.

Q.40. Déterminer, à l'aide d'une lecture graphique, K_D (la valeur sera donnée à 10 % près) et montrer comment l'expression établie à la question 36 permet de déterminer le coefficient de diffusion (on se limitera à une expression littérale).

Solution :

- En traçant la droite de régression linéaire sur le domaine $[0; 15]$, la pente de cette droite est $\frac{1}{K_D} = \frac{5-0}{23-0} \Rightarrow K_D = \frac{23}{5} = 4.6$ min.
- Pour rappel, on a $K_D = \frac{r_{\text{fin}}^2}{3vD(c_0 - s)}$, donc pour obtenir D , il faut déterminer r_{fin} , v et s .
 - On accède à r_{fin} en mesurant la taille des cristaux à un temps très long (quand α est très proche de 1).
 - On peut aussi accéder à s en faisant un dosage de la solution à un temps infini.
 - v est plus compliqué à déterminer : soit on pourrait considérer que c'est l'ordonnée à l'origine de la droite précédemment tracée. Soit on arrête l'expérience après un temps très court et on détermine au microscope la taille des plus petits cristaux.

C.II Cinétique de dégradation du DTPA

Q.41. Attribuer, sur la base d'une comparaison avec l'EDTA, les pK_a successifs du DTPA soit aux couples acide carboxylique / carboxylate, soit aux couples ammonium / amine, commenter les valeurs mesurées et donner un élément de justification.

Solution : Le couple acide carboxylique / carboxylate possède un pK_a inférieur au couple ammonium / amine, car la charge est délocalisée dans le carboxylate (*faire les formes mésomères*).

Ainsi, on en déduit l'attribution suivante :

Fonction	Acide carboxylique	Amine
pK_a du DTPA	-0.1 ; 0.7 ; 1.6 ; 1.6 ; 2.0 ; 2.6	4.3 ; 8.6
pK_a de l'EDTA	0.0 ; 1.5 ; 2.0 ; 2.7	6.2 ; 10.2

Q.42. En examinant la structure du ligand DTPA (figure 7), déterminer le nombre maximal de liaisons que ce ligand peut former avec un cation métallique et commenter l'évolution probable de cette valeur en fonction du pH.

Solution : Les azotes et les oxygènes des acides carboxyliques peuvent se lier au métal, donc on a au maximum $3 + 5 = 8$ liaisons métal-ligand.

Cependant, les amines ne peuvent pas faire de liaison métal-ligand lorsqu'elles sont protonées, alors que pour l'acide carboxylique, peu importe la forme acido-basique, une liaison métal-ligand est possible.

Finalement, en fonction du pH, on varie entre 5 et 8 liaisons maximales possibles avec le métal.

Q.43. Montrer que, lors d'une réaction de dégradation, l'évolution de la concentration en sonde peut être décrite par l'équation :

$$\ln \left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0} \right) \simeq -k_{\text{HO},1} \int_0^t [\text{HO}^\bullet] dt \quad (\text{équation 6})$$

Solution : Lorsque la sonde est en présence de $\text{HO}^\bullet$ et de O_3 , vu que $k_{\text{HO},1} \gg k_{\text{O}_3,1}$, on peut considérer que la sonde réagit uniquement avec $\text{HO}^\bullet$.

Ainsi,

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[\text{sonde}]}{dt} = k_{\text{HO},1} [\text{HO}^\bullet] [\text{sonde}] && \text{acte élémentaire} \\ \Rightarrow \frac{d[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]} &= -k_{\text{HO},1} [\text{HO}^\bullet] dt && \text{séparation des variables} \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0} \right) &= -k_{\text{HO},1} \int_0^t [\text{HO}^\bullet] dt && \text{intégration entre 0 et } t \end{aligned}$$

Remarque

Autrement dit,

$$v = -\frac{d[\text{sonde}]}{dt} = k_{\text{HO},1} [\text{HO}^\bullet] [\text{sonde}] + k_{\text{O}_3,1} [\text{O}_3] [\text{sonde}] \simeq k_{\text{HO},1} [\text{HO}^\bullet] [\text{sonde}]$$

d'où le $\simeq$.

Q.44. Expliquer comment l'exposition totale à l'ozone peut être déterminée par un traitement approprié des données expérimentales.

Solution : La concentration en ozone est suivie par spectroscopie UV-visible.

Ainsi, en faisant l'acquisition de l'absorbance A au cours du temps, par la loi de Beer-Lambert, on en déduit la concentration en ozone au cours du temps : $[\text{O}_3](t) = A/\varepsilon l$.

Finalement, on a plus qu'à intégrer afin d'obtenir l'exposition totale à l'ozone.

Q.45. Dédire de ces courbes que, sur un grand domaine temporel, la concentration $[\text{HO}^\bullet]$ est proportionnelle à celle en ozone.

Solution : D'après l'équation (6) et la définition de R , la figure 9 s'explique par l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0} \right) = -k_{\text{HO},1} R(t) \int_0^t [\text{O}_3] dt$$

Or, dans ces deux figures, la pente de $\ln[\text{sonde}]/[\text{sonde}]_0$ en fonction de l'exposition totale en ozone est constante, donc R est indépendant du temps.

Ainsi, on a bien proportionnalité entre les deux expositions totales, soit proportionnalité entre les concentrations en ozone et en radical hydroxyle.

Remarque

Démonstration mathématique de la dernière phrase :

$$\int_0^t [\text{HO}^\bullet] dt = R \int_0^t [\text{O}_3] dt \Rightarrow \int_0^t ([\text{HO}^\bullet] - R[\text{O}_3]) dt = 0 \Rightarrow [\text{HO}^\bullet] - R[\text{O}_3] = 0$$

Il y a bien proportionnalité entre les concentrations.

Q.46. Montrer, en exprimant la vitesse de dégradation d'un composé d'intérêt en présence d'une sonde, que le fait d'étudier simultanément ces deux dégradations permet de se ramener à l'étude d'une cinétique d'ordre 2. ⁽¹⁾

Solution :

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Question mal posée.

Remarque

Voici quelques explications sur la technique pour déterminer $k_{\text{O}_3,2}$.

Mode opératoire :

- Prendre l'eau naturelle (qui contient DTPA-Fe).
- Ajouter la sonde
- Exposer la solution à l'ozone, et mesurer à la fois la concentration en sonde, mais aussi la concentration en ozone dans la solution (avec la mesure d'absorbance).

La courbe obtenue permet de déterminer R . Par une expérience similaire, mais en exposant la solution à $\text{HO}^\bullet$, on détermine $k_{\text{HO},2}$.

Dans l'expérience avec l'ozone, on a à la fois O_3 et $\text{HO}^\bullet$ qui réagissent, d'où la nécessité d'avoir une expérience avec uniquement $\text{HO}^\bullet$.

C'est un peu mieux expliqué dans la publication d'origine. [lien](#)

$$v = -\frac{d[\text{DTPA-Fe}]}{dt} = k_{\text{HO},2}[\text{HO}^\bullet][\text{DTPA-Fe}] + k_{\text{O}_3,2}[\text{O}_3][\text{DTPA-Fe}] = (Rk_{\text{HO},2} + k_{\text{O}_3,2})[\text{O}_3][\text{DTPA-Fe}]$$

Cette loi de vitesse est bien une cinétique d'ordre 2.

Q.47. Montrer que cette méthode permet alors de déterminer la constante de vitesse $k_{\text{O}_3,2}$ (dont la valeur est donnée ci-dessous).

Solution : Par intégration de la relation à la question précédente, on obtient :

$$\ln\left(\frac{[\text{DTPA-Fe}]}{[\text{DTPA-Fe}]_0}\right) = -(Rk_{\text{HO},2} + k_{\text{O}_3,2}) \int_0^t [\text{O}_3] dt$$

Ainsi, en traçant $\ln[\text{DTPA-Fe}]/[\text{DTPA-Fe}]_0$ en fonction de l'exposition totale à l'ozone permet d'obtenir le coefficient directeur.

De là, on connaît déjà $k_{\text{HO},2}$, et on mesure R à l'aide du coefficient directeur des droites figure 9 (en connaissant $k_{\text{HO},1}$).

(1). Question mal posée. Comprendre : Montrer qu'en considérant les deux mécanismes de dégradation de DTPA-Fe, on peut se ramener à une cinétique d'ordre 2 pour la vitesse de dégradation de DTPA-Fe.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : On demande de montrer et non de déterminer. Ainsi, c'est normal de ne pas pouvoir résoudre avec uniquement la figure 9.

Q.48. Estimer la proportion de dégradation due à l'ozone et celle due au radical hydroxyle.

Solution :

— Expression du rapport des vitesses de dégradation :

$$\frac{v_{\text{dégrad par HO}^\bullet}}{v_{\text{dégrad par O}_3}} = \frac{k_{\text{HO},2}[\text{HO}^\bullet][\text{DTPA-Fe}]}{k_{\text{O}_3,2}[\text{O}_3][\text{DTPA-Fe}]} = \frac{k_{\text{HO},2}}{k_{\text{O}_3,2}}R$$

— Détermination de R : Dans la figure 9, le coefficient directeur de la droite est $-k_{\text{HO},1}R$.

On lit le coefficient directeur comme $\frac{-1.5 - (-0.5)}{(7000 - 1000) \times 10^{-6}} = -167 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, donc $R = 3.3 \cdot 10^{-8}$.

— Calcul du rapport :

$$\frac{v_{\text{dégrad par HO}^\bullet}}{v_{\text{dégrad par O}_3}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-9}}{500} \times 3.3 \cdot 10^{-8} = 0.1$$

— Calcul de la proportion due à l'ozone :

$$\frac{v_{\text{dégrad par O}_3}}{v_{\text{dégrad par HO}^\bullet} + v_{\text{dégrad par O}_3}} = \frac{1}{1 + \frac{v_{\text{dégrad par HO}^\bullet}}{v_{\text{dégrad par O}_3}}} = \frac{1}{1 + 0.1} = 91 \%$$

— Conclusion : Finalement, 91 % de la matière est dégradée par l'ozone, et 9 % l'est par le radical hydroxyle.

Q.49. Donner une raison pour laquelle les constantes cinétiques déterminées pourraient varier selon l'origine des échantillons d'eau.

Solution : Ici, on a négligé la charge du complexe DTPA-Fe, mais celle-ci varie avec le pH. Ainsi, selon l'origine de l'eau, le pH n'est pas le même, donc pourrait impacter les constantes de vitesse.

D Synthèse des clavulolactones II et III

Q.50. Déterminer la relation stéréochimique reliant les clavulolactones II et III.

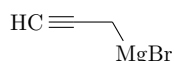
Solution : Ce sont des diastéréoisomères Z/E, car ne diffèrent que par la configuration d'une double liaison C=C.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Qu'entendez-ils par « déterminer » ? Fallait-il déterminer le stéréodescripteur Z et E ?

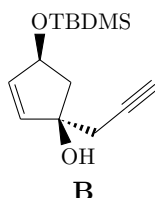
Q.51. Représenter la structure de l'espèce réactive formée *in situ* dans la solution ajoutée au composé A.

Solution : On forme l'organomagnésien correspondant :



Q.52. Représenter la structure du composé **B** en incluant la stéréochimie et en justifiant à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.

Solution : On obtient le composé **B** de configuration (1R, 4S), soit :



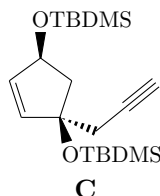
En effet, d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, $\text{OH} > \text{C}(\text{CCC}) > \text{C}_2(\text{C}_3\text{C}_3\text{H}) > \text{C}_5(\text{C}_4\text{HH})$, donc le stéréoisomère représenté est bien de stéréodescripteur 1R.

Q.53. Expliquer la formation d'un composé minoritaire lors de la transformation **A** $\longrightarrow$ **B** et justifier la stéréosélectivité de cette dernière.

Solution : Un composé minoritaire s'est formé car la cétone est localement plane. Cependant, la face du dessus est plus encombrée que la face du dessous, d'où l'attaque privilégiée de l'organomagnésien sur la face du dessous, ce qui justifie la stéréosélectivité.

Q.54. Représenter la structure du produit **C**.

Solution : On protège l'alcool en formant un éther silylé.



Q.55. En comparant les électronégativités des atomes impliqués, déterminer la polarité d'une liaison C–Li et en déduire le mécanisme de la transformation **C** $\longrightarrow$ **D**.

Solution : On a $\chi(\text{Li}) < \chi(\text{C})$, donc l'atome de carbone porte une charge δ^- , et l'atome de lithium une charge δ^+ .

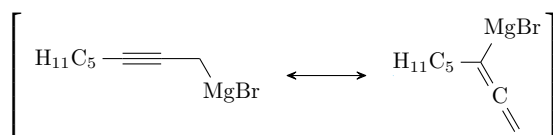
Le mécanisme comprend la déprotonation par BuLi du H de l'alcyne (réaction acide-base favorisée), puis C-alkylation via la réaction avec le dérivé halogéné (mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$).

Q.56. Justifier cette observation.

Solution : En partant du réactif **B**, 1 équivalent d'organomagnésien sert en effet à faire la C-alkylation, mais 1 autre équivalent sert juste à déprotonner l'alcool (réaction acide-base favorisée). Ceci explique la diminution de rendement.

Q.57. Proposer un mécanisme rendant compte de la synthèse du composé **B'**.

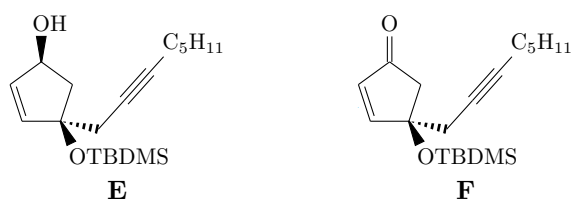
Solution : En écrivant ces formes mésomères, on comprend le changement d'atome nucléophile.



Puis on a le mécanisme d'un organomagnésien sur une cétone.

Q.58. Représenter les structures des composés **E** et **F** et attribuer, autant que possible, les vibrations mesurées en spectroscopie infrarouge pour le composé **F**.

Solution : **E** est obtenu par déprotection de l'alcool le plus accessible (secondaire par rapport à tertiaire), avant d'être oxydé.



Attribution des signaux en infrarouge :

- 2956 cm^{-1} : vibration d'élongation d'une liaison C-H
- 2859 cm^{-1} : vibration d'élongation d'une liaison C-H
- 2216 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$
- 1727 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$
- 1472 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ (conjuguée avec la $\text{C}=\text{O}$)
- 1254 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison C-O

Q.59. Représenter la structure de **G** en incluant la stéréochimie de la molécule et attribuer, autant que possible, les vibrations mesurées en spectroscopie infrarouge et les signaux S1 à S4 reportés dans le spectre de RMN de **G**.

Solution :

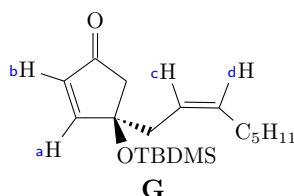
— *Analyse des bandes en infrarouge :*

- 2956 et 2858 cm^{-1} : vibration d'élongation d'une liaison C-H
- 1724 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$
- 1406 et 1360 ?
- 1252 cm^{-1} : vibration d'élongation de la liaison C-O

On en déduit que la fonction alcyne a disparu. Reste à savoir si on l'a réduit en alcane ou en alcène.

— *Analyse des données RMN :*

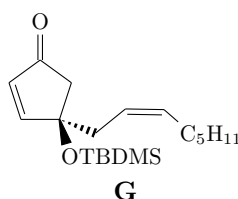
Les signaux S1 à S4 correspondent à des hydrogènes sur des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, signifiant ainsi qu'il y a deux alcènes, donc que l'alcyne a été hydrogéné en alcène.



Les deux constantes de couplage ^3J sont entre 5 et 12, ce qui indique qu'à chaque fois les H sont en cis, c'est-à-dire que les alcènes sont Z.

On a les attributions suivantes :

Numéro du signal	Attribution	Justification
S1	a	1H, doublet car couple avec b ($J = 5.7$), déplacement plus grand car il existe une forme mésomère carbocationique
S2	b	1H, doublet car couple avec a ($J = 5.7$), déplacement élevé car proche d'un oxygène (mais il n'y a pas de forme mésomère carbocationique)
S3	c ou d	1H, doublet de multiplet
S4	c ou d	1H, doublet de multiplet



Remarque

Bizarre de ne pas observer la vibration d'élongation associé au nouvel alcène.

Q.60. Proposer deux structures de composés secondaires probablement présents lors de la synthèse de **G** et en déduire un rôle possible de la quinoléine.

Solution : On peut réduire l'alcène formé en alcane, ou réduire l'alcène présent en alcane.

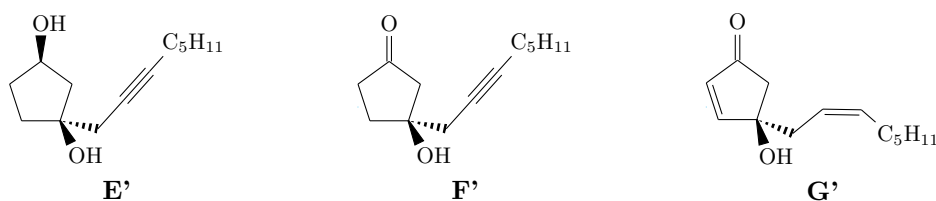
Habituellement, le dihydrogène en présence de palladium permet de réduire les alcynes en alcane, ainsi le rôle de la quinoléine est de diminuer la réactivité du palladium pour ne réduire les alcynes qu'en alcène (et ne pas faire la deuxième étape).

Remarque

Le palladium sur sulfate de baryum en présence de quinoléine s'appelle le palladium de Lindlar.

Q.61. Par analogie avec la voie de synthèse (b), représenter les structures de **E'**, **F'** et **G'** et justifier les conditions de formation respectives de **E** et de **E'**.

Solution :



Lorsque l'on introduit 1 équivalent de TBAF, alors on déprotège un seul alcool (le moins encombré), et lorsque l'on en introduit 2, alors on déprotège les deux.

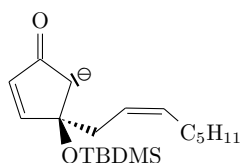
Q.62. Proposer une stratégie de synthèse en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles) du composé **I** à partir de l'alcool **H**. Préciser les précautions à prendre lors d'éventuelles étapes d'oxydation et/ou de réduction.

Solution :

- 1^{ère} étape : Oxydation contrôlée de l'alcool avec le réactif de Sarrett (par exemple).
- 2^{ème} étape : Faire réagir du LDA sur l'éthanal : formation de l'énolate associé
- 3^{ème} étape : Condensation aldolique (= aldolisation et crotonisation) de l'énolate de l'éthanal sur l'aldéhyde formé à la première étape.

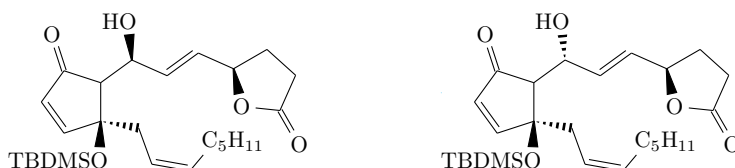
Q.63. Représenter la structure du produit intermédiaire formé après addition de LDA à **G**.

Solution : On déprotonne le H en alpha de **G**, ce qui donne l'énolate suivant :



Q.64. Représenter les structures des deux alcools intermédiaires obtenus à partir de **G**. Proposer un mécanisme rendant compte de leur formation et préciser pourquoi ils sont obtenus dans des proportions différentes.

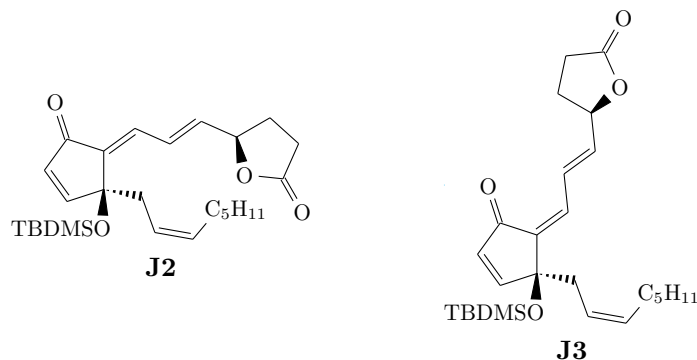
Solution : On effectue une réaction de Michael, donnant les alcools suivants :



Mécanisme du cours. Ils sont obtenus dans des proportions différentes car les deux faces n'ont pas la même gêne stérique, donc ne sont pas équiprobables.

Q.65. Représenter les structures des composés **J2** et **J3**.

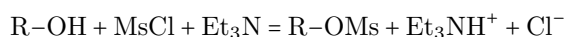
Solution :



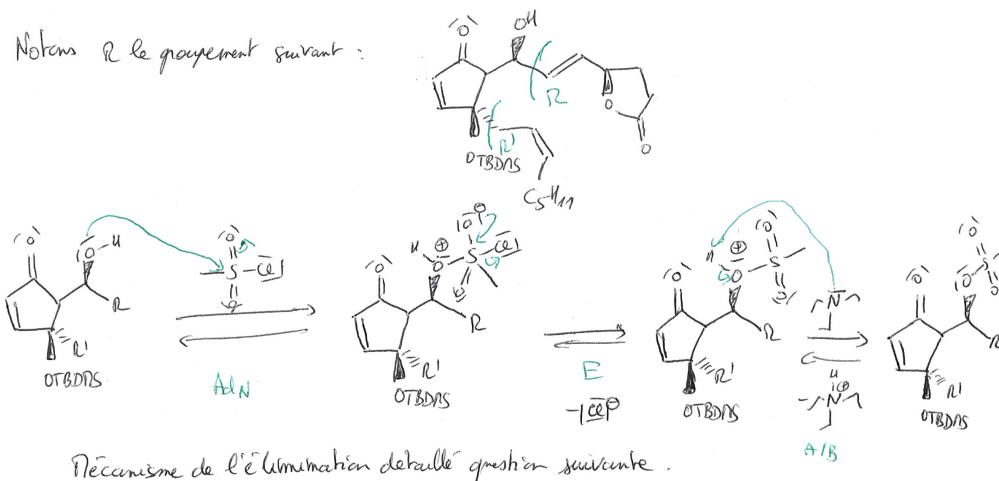
Q.66. Détailler le mécanisme de la formation des composés **J2** et **J3** et expliquer la stratégie de synthèse employée.

Solution :

— On a tout d'abord formé des esters sulfoniques à partir des alcools via l'équation-bilan suivante :



Cela a permis l'activation électrophile de l'alcool, le rendant bien meilleur groupe partant.



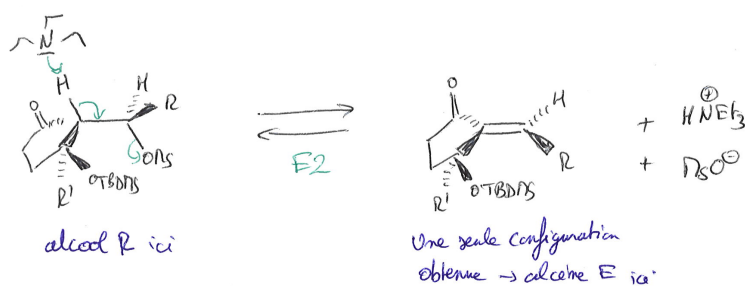
Mécanisme de la formation de l'ester sulfonique

— Puis, on a fait une élimination grâce à la base Et_3N .

Q.67. En représentant précisément les structures spatiales des deux alcools intermédiaires, montrer que le mécanisme de la deuxième étape apporte une explication à la différence de proportions entre le mélange d'alcools intermédiaires et celui des composés **J2** et **J3**.

Solution :

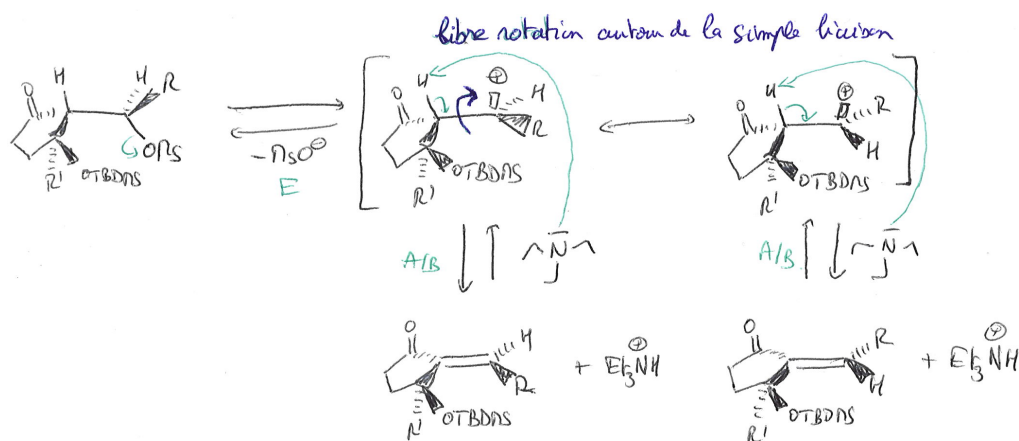
— Mécanisme de type E_2 : Parce que le carbone subissant l'élimination, la réaction est alors stéréospécifique.



Séréospécificité du mécanisme E_2

Si ce mécanisme était utilisé, comme il est stéréospécifique, les proportions relatives des alcènes Z et E seraient égales à celle des alcools, or ce n'est pas le cas.

— Mécanisme de type E_1 : Le mécanisme de type E_1 passe par un carbocation, ce qui permet la libre rotation autour de la liaison simple, et donc la réaction n'est plus stéréospécifique.



Non-stéréospécificité du mécanisme E_1

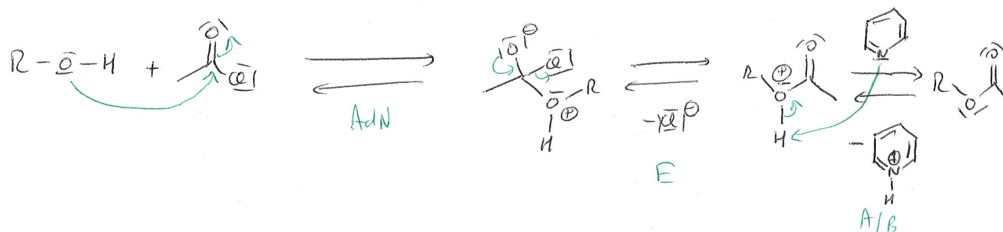
Finalement, en accord avec les résultats expérimentaux, le mécanisme de l'élimination est de type E_1 . Ceci s'explique aussi par la stabilité du carbocation à cause de la mésomérie.

Q.68. À partir de **J2** et **J3**, respectivement, proposer une fin de la synthèse des clavulolactones **II** et **III** en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles) et préciser les mécanismes des transformations utilisées (sauf, le cas échéant, pour les étapes de protection et de déprotection).

Solution :

1. Déprotection de l'alcool en utilisant TBAF (cf étape **D** $\rightarrow$ **E**).
2. Estérification de l'alcool en présence de $\text{CH}_3\text{-COCl}$ en présence de pyridine.

Notons R-OH l'alcool déprotégé de **J2/J3**.



Estérification de l'alcool déprotégé de **J2/J3**

Remarque

Une estérification de l'alcool avec Ac_2O (anhydride acétique) en présence d'une catalyse acide (APTS par exemple) a sûrement été accepté.

Cependant, à mon avis, la catalyse acide risque de modifier la stéréochimie des alcène (via un mécanisme de protonation et déprotonation).

Q.69. Préciser la (les) étape(s) sur laquelle (lesquelles) il est envisageable de jouer pour orienter la transformation dans le sens de la formation d'une clavulolactone ou de l'autre.

Solution : Dans l'idéal, il faudrait que l'étape **G** $\rightarrow$ alcool soit stéréospécifique, puis que l'étape alcool $\rightarrow$ **J** le soit aussi (càd que l'on a un mécanisme de type E_2).

- Pour jouer sur l'étape 1, je ne vois pas beaucoup de possibilités, on a déjà une certaine stéréosélectivité due au fait que les deux faces ne soient pas équiprobables. Pour augmenter la gêne stérique, on pourrait prendre un éther silylé encore plus gros.
- Pour jouer sur l'étape 2, c'ad pour favoriser le mécanisme de type E₂, on peut utiliser un moins bon nucléofuge et une base beaucoup plus forte.

On peut essayer : SOCl₂ qui transforme l'alcool en chlorure ; puis utiliser le LDA pour l'élimination.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Je pense qu'il fallait juste proposer des pistes. Je pense qu'elles ne fonctionnent pas vraiment, mais les idées sont là.