

ENS Lyon PC 2021 - Chimie

Corrigé

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



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

A Huiles et graisses

A.I Industrie agroalimentaire

Q.1. Définir ce qu'on entend chimiquement par le terme « acide gras ». Sur les étiquettes d'informations nutritionnelles (tableau ??), ces acides gras sont qualifiés de « saturés » (AGS), « monoinsaturés » (AGMI), « polyinsaturés » (AGPI) et « trans » (AG trans). Expliquer en 15 lignes maximum ce qu'on entend par ces qualificatifs, en vous appuyant notamment sur le tableau ??.

Solution : D'après le tableau ??, n acide gras est une molécule possédant une longue chaîne carbonée avec un groupe carboxyle terminal.

- Acide gras saturé : acide gras ne présentant **aucune** double liaison $C=C$.
- Acide gras monoinsaturé : acide gras présentant **une** double liaison $C=C$.
- Acide gras polyinsaturé : acide gras présentant **plusieurs** doubles liaisons $C=C$.
- Acide gras trans : acide gras présentant des doubles liaisons $C=C$ de configuration E.

Remarque

Cela a à voir avec le nombre d'insaturations qui est le nombre de cycles et de liaisons multiples que possède la molécule.

Q.2. Identifier et donner une explication physico-chimique des paramètres qui influencent la température de fusion des acides gras.

Solution : On peut isoler trois influences :

- la longueur de la chaîne :
Observation : La température de fusion augmente avec la longueur de la chaîne.
Explication : Plus la chaîne est longue, plus elle est polarisable, donc elle va créer des liaisons de Van der Waals (London plus précisément) plus fortes, d'où l'augmentation de la température de fusion.
- la présence d'une double liaison :
Observation : La température de fusion diminue fortement lorsque l'on a une double liaison (cf acide palmitique / acide palmitoléique)
Explication : La double liaison diminue le nombre de conformations accessibles à la molécule. Ainsi, la molécule a moins de degré de liberté pour vibrer à cause de la température, d'où la diminution de la température de fusion.

Remarque

On pourrait aussi parler du fait que moins de liaisons $C-H$ (on en perd deux par double liaison), moins il y a d'interaction de London entre les molécules.

— Plusieurs doubles liaisons :

Observation : Plus une molécule a de doubles liaisons, plus elle fond facilement. (cf 3 dernières molécules)

Explication : même principe que précédemment : la molécule a alors moins de degrés de liberté pour vibrer, ainsi, elle va fondre plus facilement.

Rapport du jury

Trop souvent, les candidats parlent d'interactions, parfois d'interactions intermoléculaires, mais sans en préciser la nature.

Q.3. En appliquant le premier principe de la thermodynamique, trouver la relation qui lie l'énergie interne de combustion de l'huile $\Delta_{\text{comb}}U$, celle de l'étalon acide benzoïque $\Delta_{\text{comb}}U_{\text{et}}$, et les variations de température mesurée pour ces deux combustibles notées $\Delta\theta$ et $(\Delta\theta)_{\text{et}}$, respectivement.

Solution : On applique le premier principe au « système calorimètre » :

$$\Delta U_c = W_c + Q_{\text{ext}} + Q_{\text{bombe}}$$

Or, il n'y a pas de travail ($W_c = 0$), et le calorimètre est calorifugé de l'extérieur, donc $Q_{\text{ext}} = 0$. De plus, le système calorimètre change de température, donc $\Delta U_c = C_c \Delta\theta$, avec C_c la capacité thermique de ce système (comprend l'eau et le calorimètre principalement).

On applique maintenant le premier principe au « système bombe » : ⁽¹⁾

$$\Delta U_b = W_b + Q_{\text{eau}}$$

Or, il n'y a pas de travail ($W_b = 0$). Le système bombe change d'énergie interne via la combustion. On a :

$$\Delta U_b = \frac{m}{M} \Delta_{\text{comb}}U$$

avec : m la masse de comburant, M sa masse molaire, et $\Delta_{\text{comb}}U$ l'énergie interne de combustion (énergie molaire, pour rappel).

Or, le transfert thermique apporté par la bombe à l'eau, et le transfert thermique apporté par l'eau sont opposés :

$$Q_{\text{bombe}} = -Q_{\text{eau}} \Leftrightarrow \frac{m}{M} \Delta_{\text{comb}}U = -C_c \Delta\theta \Leftrightarrow \Delta_{\text{comb}}U = -\frac{MC_c}{m} \Delta\theta$$

Finalement, on a :

$$\Delta_{\text{comb}}U = -\frac{M_{\text{huile}}C_c}{m_{\text{huile}}} \Delta\theta \quad (1)$$

et :

$$\Delta_{\text{comb}}U_{\text{et}} = -\frac{M_{\text{et}}C_c}{m_{\text{et}}} (\Delta\theta)_{\text{et}} \quad (2)$$

Rapport du jury

La thermodynamique a été sans doute la partie la plus malmenée du sujet, la plupart des démonstrations ressemblent plus à des bidouillages visant à obtenir une formule cohérente.

Tout d'abord, une étude thermodynamique doit commencer par la définition du système d'étude, sans quoi la phrase « on applique le premier principe » n'a aucun sens.

La grande majorité des candidats ne semble pas savoir que les grandeurs de réactions sont molaires, et se rapportent à une mole d'avancement.

(1). avec les approximations de l'énoncé, et en négligeant l'échauffement du gaz contenu dans la bombe.

Q.4. Justifier l'intérêt d'avoir ajouté dans la bombe un peu d'eau liquide.

Solution : D'après la source du document, la petite quantité d'eau ajoutée sert à saturer l'atmosphère dans la bombe, afin de s'assurer que l'eau produite par la réaction est liquide, ce qui permet de négliger l'enthalpie de vaporisation dans les calculs.

Rapport du jury

RAPPORT DU PROFESSEUR : Question inutile car personne ne sait répondre.

Q.5. En modélisant l'huile de palme par de l'acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) pur, démontrer qu'on peut ici confondre enthalpie et énergie interne de combustion. Évaluer l'erreur relative correspondante. Comparer cette enthalpie de combustion à la valeur généralement utilisée dans l'industrie agroalimentaire pour toute huile ou graisse ($\sim 37 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$).

Solution : Calcul de l'énergie interne de combustion :

Les énergies internes **massiques** de combustion se calculent avec :

$$\Delta_{\text{comb}} U_m = \frac{\Delta_{\text{comb}} U}{M}$$

En divisant les deux relations obtenues dans la question précédente, on obtient :

$$\Delta_{\text{comb}} U_m = \Delta_{\text{comb}} U_{\text{et, m}} \times \frac{m_{\text{et}}}{m_{\text{huile}}} \times \frac{\Delta \theta}{(\Delta \theta)_{\text{et}}} = 26.5 \frac{1.01}{0.82} \times \frac{24.56 - 22.46}{24.17 - 22.17} = 34.3 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

où on a supposé que l'enthalpie de combustion massique de l'acide benzoïque est égale à son énergie interne massique de combustion.

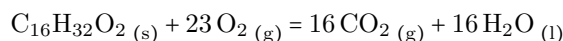
Preuve de l'égalité entre enthalpie et énergie de combustion : Cf démonstration hors-programme du cours : lien entre $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$.

On a, pour une réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i RT \quad (3)$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique du gaz i .

Or, la réaction de combustion de l'acide palmitique est :



Ainsi, $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i RT = (-7) \times 8.314 \times 298 = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Or, en massique, en divisant par la masse molaire de l'acide palmitique ($M = 16 \times 12 + 32 \times 1 + 2 \times 16 = 256 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), alors :

$$\Delta_{\text{comb}} H_m = \Delta_{\text{comb}} U_m + \frac{-7RT}{M} = 34.2 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

Ainsi, dans le cadre d'une combustion, comme pour celle de l'acide palmitique, on peut considérer que l'enthalpie de combustion est égale à l'énergie interne de combustion.

Erreur relative :

$$e = \frac{|34.20 - 34.27|}{34.27} = 0.2 \%$$

La valeur obtenue est assez proche de celle utilisée par l'industrie agroalimentaire. L'erreur relative est notamment de :

$$e' = \frac{|34.3 - 37|}{37} = 7.3 \%$$

Un écart est tout de même notable.

Rapport du jury

RAPPORT DU PROFESSEUR : Question beaucoup trop longue, et très compliquée.

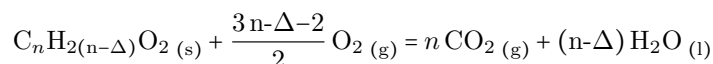
Q.6. Exprimer l'enthalpie massique de combustion d'un acide gras $n : \Delta$, c'est-à-dire possédant n carbones et Δ insaturations sur la chaîne carbonée (*i.e.*, hors fonction acide carboxylique). Justifier l'approximation utilisée par l'industrie agroalimentaire.

Solution : Déterminons tout d'abord la formule brute de ce composé.

- Il possède n carbones et Δ insaturations. Or, une insaturation signifie une double liaison $C=C$, c'est-à-dire, deux hydrogènes en moins par rapport à l'alcane de formule C_nH_{2n+2} .
- N'oublions pas, qu'un acide gras possède un acide carboxylique $COOH$ terminal à la place d'un méthyle CH_3 , c'est à dire deux oxygènes en plus mais deux hydrogène en moins.

Ainsi, ce composé a pour formule brute : $C_nH_{2(n-\Delta)}O_2$

Réaction de combustion :

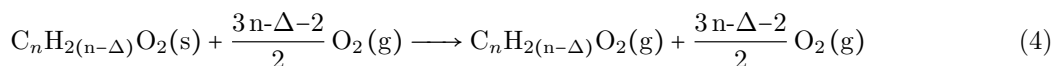


Cycle thermodynamique :

On décompose cette réaction de combustion afin de se ramener aux enthalpies de dissociation. Cependant, il faut passer en gazeux.

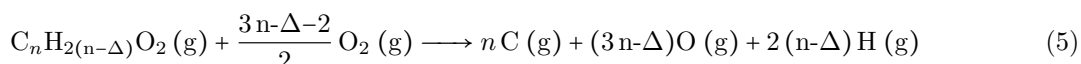
Faisons le raisonnement pour une mole d'acide gras. ⁽²⁾

- Sublimation de l'acide gras :



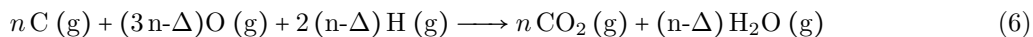
La variation d'enthalpie associée est : $\Delta H_1 = \Delta_{\text{subli}} H_{\text{acide gras}}$

- Dissociation des liaisons des réactifs :



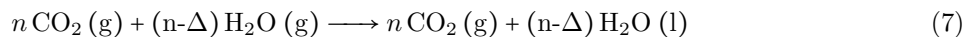
La variation d'enthalpie associée est : $\Delta H_2 = D(C=O) + D(C-O) + D(O-H) + (n-\Delta) \times D(C-C) + \Delta \times D(C=C) + (2(n-\Delta)-1) \times D(C-H) + \frac{3n-\Delta-2}{2} \times D(O=O)$.

- Formation des liaisons dans les produits :



La variation d'enthalpie associée est : $\Delta H_3 = -2n \times D(C=O) - 2(n-\Delta) \times D(O-H)$

- Liquéfaction de l'eau :



La variation d'enthalpie associée est : $\Delta H_4 = (n-\Delta) \times \Delta_{\text{liqué}} H_{H_2O}$

Comme nous n'avons pas les valeurs des enthalpies de sublimation ou de liquéfaction, nous allons négliger ces termes.

(2). On pourra alors dire que les variations d'enthalpie sont les variations d'enthalpie molaire (de réaction ou de dissociation).

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{comb}}H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \\
&= n \times (D(\text{C}-\text{C}) + 2 \times D(\text{C}-\text{H}) + 3/2 \times D(\text{O}=\text{O}) - 2 \times D(\text{C}=\text{O}) - 2 \times D(\text{O}-\text{H})) \\
&\quad + \Delta \times (-D(\text{C}-\text{C}) + D(\text{C}=\text{C}) - 2 \times D(\text{C}-\text{H}) - 1/2 \times D(\text{O}=\text{O}) + 2 \times D(\text{O}-\text{H})) \\
&\quad + D(\text{C}=\text{O}) + D(\text{C}-\text{O}) + D(\text{O}-\text{H}) - D(\text{C}-\text{H}) - D(\text{O}=\text{O})
\end{aligned}$$

que l'on notera $\Delta_{\text{comb}}H = A \times n + B \times \Delta + C$

A.N. : $A = -601 \text{ kJ/mol}$; $B = 117 \text{ kJ/mol}$; $C = 707 \text{ kJ/mol}$

Calcul de la masse molaire :

Pour en venir à l'enthalpie de combustion massique, il faut diviser par la masse molaire :

$$M = n \times M_C + 2(n - \Delta) \times M_H + 2 \times M_O = 14 \times n - 2\Delta + 32$$

Calcul de l'enthalpie massique de combustion d'un acide gras :

On a :

$$\Delta_{\text{comb}}H_m = \frac{A \times n + B \times \Delta + C}{14 \times n - 2 \times \Delta + 32} \simeq \frac{A \times n}{14 \times n} = \frac{A}{14} \simeq 43 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

Dans la majorité des huiles, on a n grand (de l'ordre de 10 à 20), alors que Δ est faible (entre 0 et 2), d'où l'approximation effectuée.

On obtient au final une valeur assez proche de ce que trouve l'industrie agroalimentaire, en ayant simplifié les enthalpies de sublimation et de liquéfaction, et en ayant approximé avec n grand.

Rapport du jury

RAPPORT DU PROFESSEUR : Je ne sais pas ce qui était testé dans cette partie. Peut-être la résilience d'un candidat, ou sa capacité à mener de longs calculs pour obtenir une valeur moyennement proche ?

A.II Contrôle de qualité des huiles

Q.7. Établir la configuration électronique des halogènes dans leur état fondamental. Citer les règles utilisées pour ce faire.

Solution : Par le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique des halogènes est :

$$1s^2 2s^2 \dots np^5, \text{ avec } n \in \{2, 3, 4, 5\}$$

Rapport du jury

Les candidats citent, voire énoncent par automatisme, les trois règles de l'Aufbau. La règle de Hund n'est pas nécessaire à l'établissement d'une configuration électronique, et ne saurait être utile à un niveau CPGE que pour discuter d'éventuelles exceptions à la règle de Klechkovski. Le jury invite les candidats à lire plus attentivement les questions : le sujet demandait de citer et non d'énoncer les règles.

Q.8. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de valence du monochlorure d'iode ICl, en y incluant un classement énergétique relatif, le remplissage électronique, la forme des OM et pour chaque OM une étiquette qui rende compte de sa symétrie (σ ou π) et de son caractère liant, antiliant ou non liant. On précise que seules les orbitales atomiques de même type interagissent ($s-s$, $p-p$).

Solution : Vu que le chlore est situé plus haut que l'iode (et dans la même colonne) dans le tableau périodique, alors le chlore est plus électronégatif que l'iode donc ses orbitales atomiques sont plus basses en énergie que celles de l'iode.

Diagramme non corrélé du type O_2 mais avec des orbitales décalées.

Rapport du jury

D'une manière générale, les candidats sont incités à prendre leurs aises sur la page : de toutes petites représentations sont difficiles à évaluer et peuvent prêter à confusion, ce qui joue forcément en défaveur du candidat.

Q.9. Établir le schéma de Lewis le plus représentatif pour le monochlorure d'iode ICl. Commenter quant à l'adéquation, ou l'absence d'adéquation, entre ces deux modèles.

Solution : Schéma de Lewis : Chaque atome a trois doublets non liants et il y a une liaison simple entre les deux.

Diagramme d'orbitales moléculaires : On a un indice de liaison : $i = \frac{8-6}{2} = 1$, ce qui est conforme à la formule de Lewis.

Q.10. Proposer un mécanisme réactionnel entre ces deux espèces à l'aide des considérations orbitales précédentes, sachant que le produit est une espèce électriquement neutre. La réponse devra être justifiée avec soin.

Solution : L'interaction prédominante est entre la HO de l'éthylène et la BV du monochlorure d'iode. ($8.7 < 12.6$ eV)

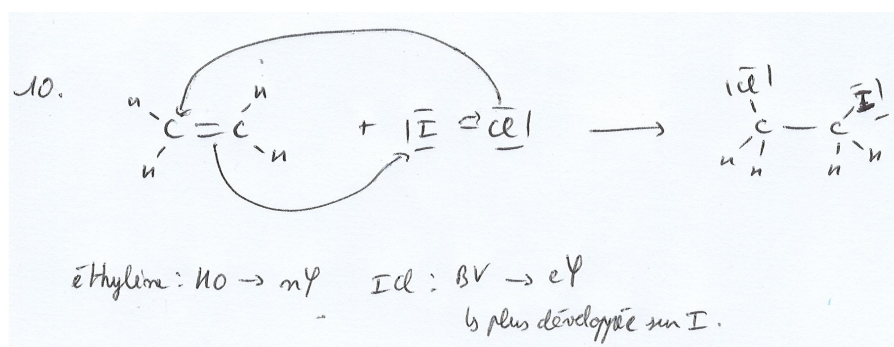
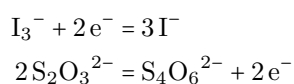


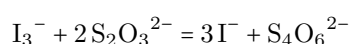
FIGURE 1 – Mécanisme d'addition de ICl sur l'éthylène

Q.11. Écrire l'équation-bilan de cette étape de dosage. Identifier le type de dosage dont il est question.

Solution : C'est un dosage mettant en jeu des couples d'oxydo-réduction :



donc la réaction du dosage est :



C'est un dosage indirect (par différence) car on dose l'excès de monochlorure d'iode. C'est un dosage par titrage avec suivi colorimétrique.

Rapport du jury

Un dosage a plusieurs caractéristiques : le type de réaction permettant d'arriver au volume de fin de titrage (e.g., oxydoréduction, acidobasique), le moyen de détection de l'équivalence (e.g., colorimétrique, potentiométrique), et les espèces effectivement mises à réagir avec le titrant (e.g., en retour).

Q.12. Exprimer littéralement la quantité de monochlorure d'iode ayant réagi avec l'échantillon d'huile de palme. Cette quantité étant égale à celle de diiode I_2 qui aurait réagi avec l'échantillon si l'on avait utilisé I_2 au lieu de ICl , on l'appellera n_{I_2} .

Solution : On a :

$$n_{I_2} = n_{ini} - n_{excès} = \frac{n_{thio, ini}}{2} - \frac{n_{thio, dosé}}{2} = \frac{c_{thio}(V_B - V_A)}{2}$$

Q.13. En déduire numériquement l'indice d'iode de cette huile de palme.

Solution : On a $n_{I_2} = 5 \times 10^{-4}$ mol, donc $m_{I_2} = n_{I_2} \times M_{I_2} = 127$ mg.

Or, on a $m_{huile} = 254$ mg, et l'indice d'iode est défini par la masse de I_2 pour 100 g d'huile. On a donc un indice d'huile de 50 g.

Q.14. Identifier le faisceau de courbes courant-potential qu'on obtiendrait lors du dosage par le thiosulfate de sodium parmi les quatre propositions de la figure 2 (tracés ①, ②, ③ ou ④). Pour ce faisceau, faire correspondre chacune de ses courbes constitutives (a, b, c et d) à un des quatre stades suivants du dosage, où V est le volume de titrant versé et V_{ft} le volume de fin de titrage :

$$V = 0 \quad ; \quad V = \frac{V_{ft}}{2} \quad ; \quad V = V_{ft} \quad ; \quad V > V_{ft}$$

Les réponses devront être argumentées.

Solution :

- à $V = 0$, on a que du I_3^- , qui peut se réduire selon l'équation $I_3^- + 2e^- = 3I^-$, on a donc un saut en réduction. (De plus, on a un peu de KI qui reste donc on peut avoir un petit saut en oxydation)
- à $V = V_{ft}/2$, on a consommé la moitié des ions triiodures donc on a un saut en réduction deux fois moins grand. On observe encore un saut en oxydation, et il est encore plus grand car on a créé des ions iodures.
- à $V = V_{ft}$, on a plus d'ions triiodures donc on a plus de saut en réduction (à part bien sûr le mur du solvant).
- à $V > V_{ft}$, on ajoute des ions thiosulfates, mais ils ne participent à aucune réaction électrochimique, la concentration en iodure et en triiodure reste constante, donc on a la même courbe que $V = V_{ft}$.

Seul sur le tracé ③, on a deux courbes superposées, donc c'est le tracé ③ qui représente notre dosage.

De plus, par cette analyse, on convient que la courbe *a* est celle où $V = 0$, *b* celle où on est à la demi-équivalence, *c* et *d* sont les cas de l'équivalence et au-delà.

Q.15. Trouver, pour chacune des expériences de dosages décrites ci-dessous (a, b et c), la courbe de dosage correspondante (figure 3, courbes ① à ⑥). La réponse devra être argumentée.

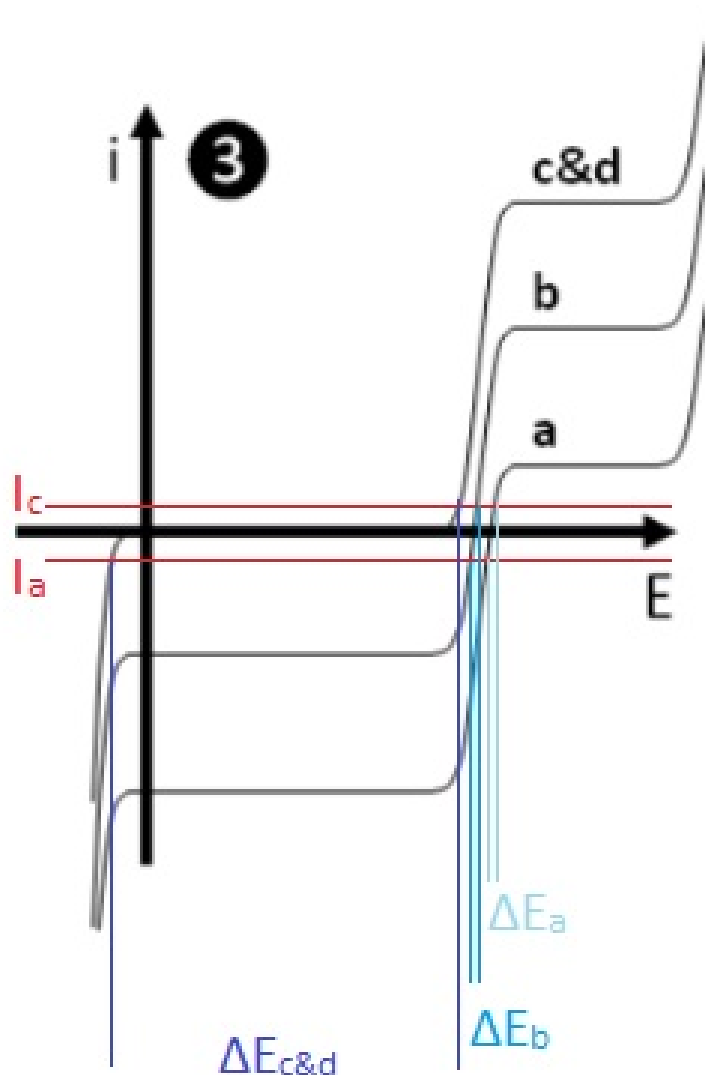
- (a) Le potentiel de l'électrode de travail est imposé dans un montage à 3 électrodes de telle manière à ce qu'il se trouve sur le palier de diffusion des ions iodures. On reporte le courant traversant l'électrode de travail en fonction du volume de titrant versé.

Solution : Le palier de diffusion des ions iodures est le saut 'à droite' et on observe qu'il monte (linéairement, car la hauteur d'un palier de diffusion dépend linéairement de la concentration), et stagne à un palier (courbe c et d) : c'est donc le ①.

- (b) L'intensité est faible, constante et imposée par un générateur de courant relié à 2 électrodes de platine. On reporte la différence de potentiel entre ces deux électrodes en fonction du volume de titrant versé.

Solution : L'intensité est faible, et on a $I_{red} = -I_{ox} < 0$. Deux parties : avant V_{ft} , on a ΔE petit car on se trouve au niveau du potentiel de Nernst de l'iode.

Cependant, après l'équivalence, la borne de réduction se trouve au niveau du mur du solvant en réduction, et au niveau de l'iode, donc ΔE est grand.



C'est donc le schéma ② qui correspond.

- (c) La différence de potentiel est faible, constante et imposée par un générateur de tension relié à 2 électrodes de platine. On reporte l'intensité anodique en fonction du volume de titrant versé.

Solution : Le fait d'appliquer une différence de potentiel permet de faire une électrolyse. Cette différence de potentiel est petite, on peut s'inspirer de ΔE_a de la question précédente.

Cette électrolyse fait l'oxydation des ions iodures, et la réduction des ions triiodures.

— Entre 0 et $\simeq V_{ft}/2$:

Initialement, l'électrolyse est limitée par l'oxydation. On observe ainsi une faible intensité anodique. Quand le titrage débute, l'intensité anodique augmente tout d'abord (associée à l'augmentation de la branche anodique d'oxydation des ions iodures).

— Entre $\simeq V_{ft}/2$ et V_{ft} :

Au-delà d'un certain volume, c'est la réduction qui limite l'électrolyse. Ainsi, l'intensité anodique (égale à l'opposé de l'intensité cathodique) finit par diminuer lorsque le titrage progresse.

— Au-delà de V_{ft} :

A partir de l'équivalence l'intensité anodique est nulle.

Autrement dit, on a pas assez de différence de potentiel pour effectuer une quelconque électrolyse, donc on ne fait rien.

L'évolution correspond au graphe ⑥.

Remarque

Comme on doit avoir $I_{ox} = -I_{red}$, alors cela revient à prendre le minimum entre I_a et I_c , les intensités des plateaux de diffusion en oxydation et en réduction.

FIGURE 2 – Faisceaux de courbes courant-potentiel à identifier et attribuer pour la question Q.14.

FIGURE 3 – Courbes de dosage à identifier et attribuer pour la question Q.15.

Q.16. Discuter des différences en termes de précision de la mesure du volume de fin de titrage entre la méthode colorimétrique et les 3 méthodes électrochimiques décrites à la question précédente.

Solution : La méthode colorimétrique est la plus précise, car on est précis à la goutte près, ce que sont pas les autres.

Remarque

La méthode a) aura la même exploitation qu'un dosage conductimétrique : tracé des régressions linéaires sur les portions de droite et lecture à l'intersection.

La méthode b) aura la même exploitation qu'un dosage pH-métrique : calcul de la dérivée et lecture du maximum de la dérivée.

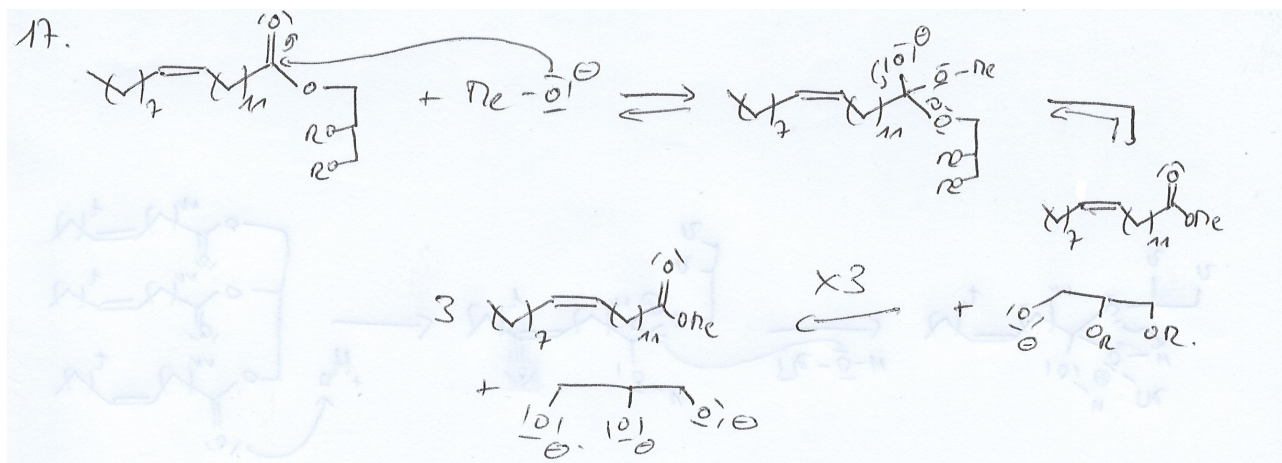
A.III Source de carbones durable

Le composé **1** dans la figure 4 est un ω -9 que l'on trouve en grandes quantités dans l'huile de colza et l'huile de moutarde.

FIGURE 4 – Synthèse de la (+)-julifloridine. Abréviations : PCC pyridinium chlorochromate, MsCl chlorure de méthanesulfonyle, THF tétrahydrofurane, t.a. température ambiante, Δ reflux.

Q.17. Proposer des conditions et représenter le mécanisme réactionnel pour la transformation **1** $\longrightarrow$ **2**.

Solution : On a une transestérification, il faut donc du méthanol en milieu basique (ion méthanolate), à température ambiante (réaction athermique). On forme la forme basique du glycérol (propan-1,2,3-triol).



Remarque

On peut aussi faire cette réaction en milieu acide.

On donne en figure 5 le cycle catalytique de l'oxydation de Lemieux–Johnson, mis en oeuvre lors de la transformation $2 \rightarrow 3 + 4$.

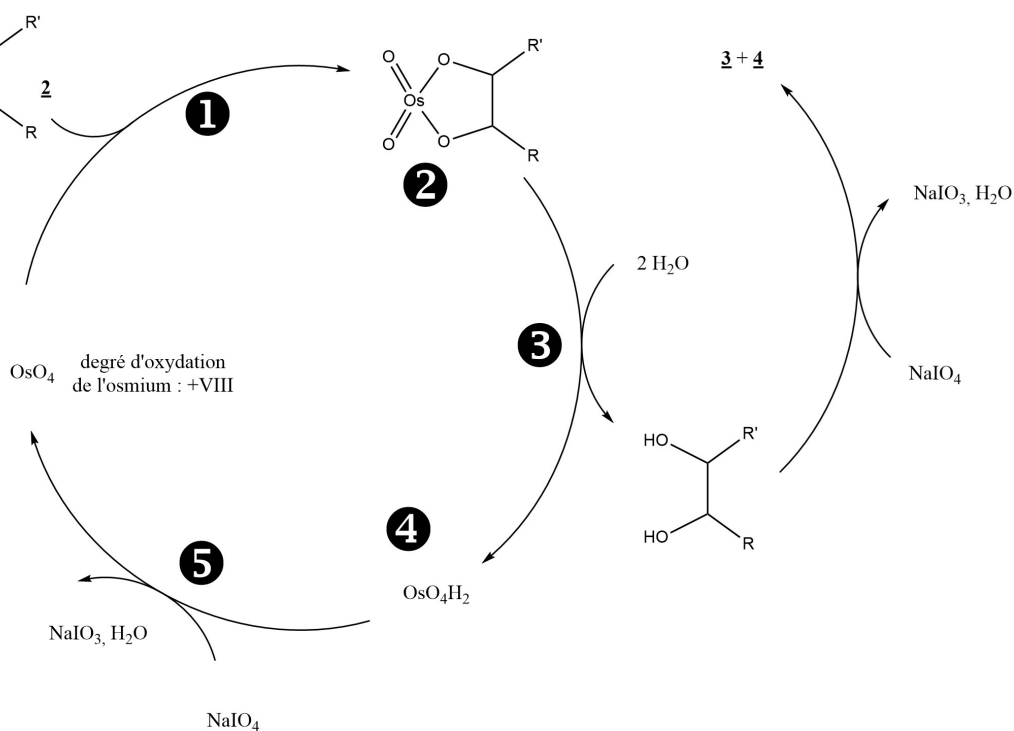


FIGURE 5 – Cycle catalytique de la réaction de Lemieux–Johnson.

Q.18. Identifier les produits de cette réaction (3 et 4). Déterminer les degrés d'oxydation du métal dans les différents complexes ((2) et (4)) et nommer les étapes élémentaires de ce cycle catalytique ((1), (3) et (5)). Justifier les réponses. *On précise que les chiffres entourés correspondent à ceux de la figure 4.*

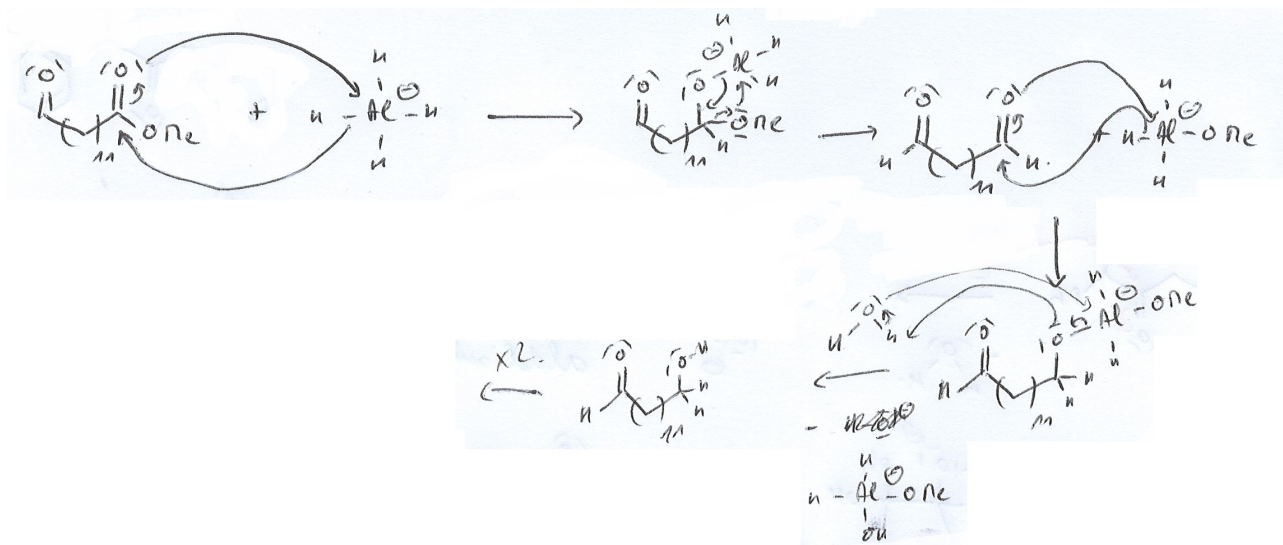
Solution : Les produits 3 et 4 sont : R-CHO et R'-CHO. On a eu une coupure oxydante.

Pour ② : l'osmium est lié 6 fois à un oxygène, donc son nombre d'oxydation est +VI. De même pour ④, car ce sont des OH qui sont présents.

- ① : addition réductrice : diminution du nombre d'oxydation de II et addition
- ③ : substitution de ligand et acide-base : pas de variation du nombre d'oxydation.
- ⑤ : Réaction d'oxydo-réduction : oxydation de l'osmium.

Q.19. Proposer un type de réactif qui permette de transformer **3** ou **4** en le diol **5**. Représenter le mécanisme correspondant.

Solution : LiAlH_4 permet de réduire à la fois l'ester et l'aldéhyde en alcool.



Remarque

A posteriori, j'ai oublié que l'activation des carbonyles par Li^+ est importante.

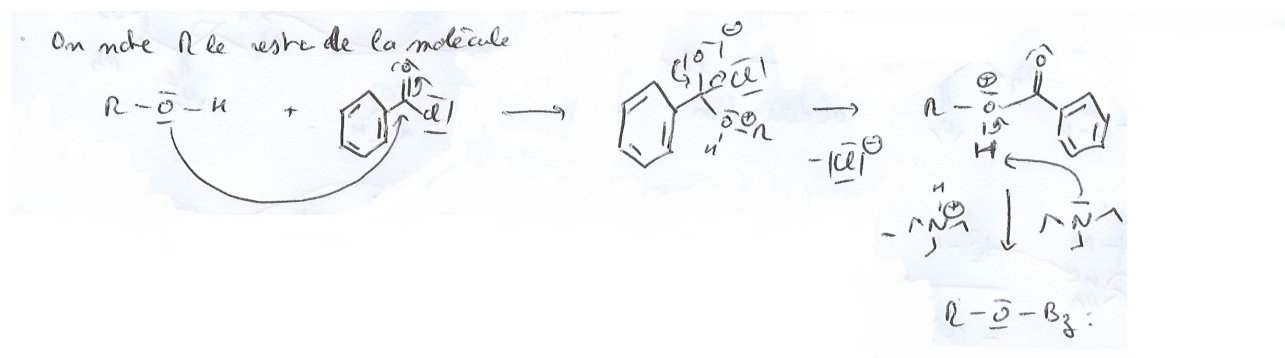
Rapport du jury

L'activation des carbonyles par Li^+ est une part importante de la réactivité de LiAlH_4 . L'addition d'un hydrure sur le carbonyle est irréversible.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Cela n'est pas au programme de CPGE.

Q.20. Représenter le mécanisme réactionnel de la transformation **5** $\longrightarrow$ **6**.

Solution :

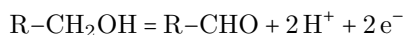


Rapport du jury

Attention aux connaissances de pK_a : la triéthylamine ne déprotone pas des alcools, mais des alkyloxonium.

Q.21. Démontrer formellement que la transformation **6** $\longrightarrow$ **7** est une réaction d'oxydoréduction. Identifier l'oxydant et le réducteur.

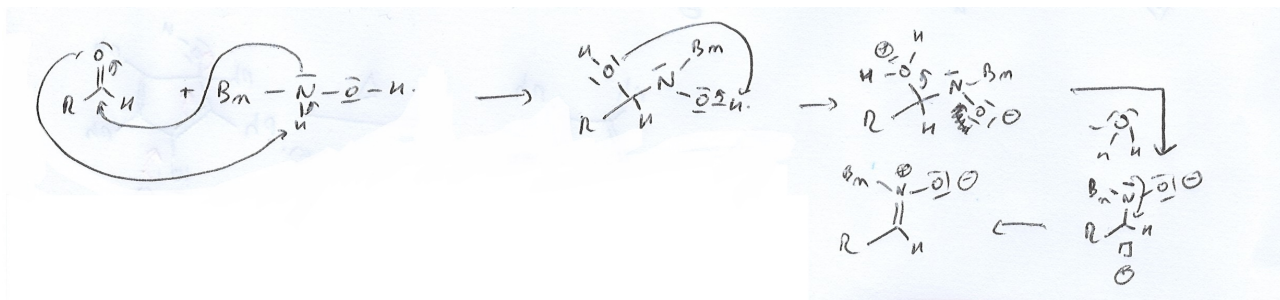
Solution : On note R le reste de la molécule :



L'oxydant est **7** et le réducteur est **6**.

Q.22. Par analogie avec la formation d'acétals, proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **7** $\longrightarrow$ **8**. Justifier le rôle du tamis moléculaire.

Solution :



Libération d'eau, qui passe à travers le tamis car fait environ 3Å (3 atomes). Ainsi, on déplace l'équilibre, ce qui favorise la réaction.

Remarque

Le départ du H au début par réaction acide-base paraît peu probable car on forme N^- . De plus, il y a une liaison H qui va aider à le rapprochement des deux molécules (voir assistance anchimérique sur internet).

Rapport du jury

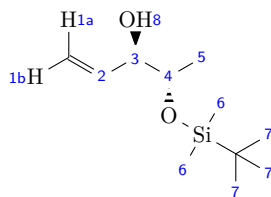
Dans le sujet, aucun acide n'est proposé dans les conditions expérimentales pour cette transformation, aussi ne doit-on pas en retrouver dans le mécanisme. Ici, l'établissement d'une liaison hydrogène entre le carbonyle à activer et le réactif hydroxylamine est sans doute le chemin le plus proche de la réalité, même si toute proposition cohérente (eu égard les limites du programmes) a été acceptée.

Q.23. Proposer des réactifs et conditions expérimentales pour procéder à la formation de la liaison C_2-C_3 du composé **9**.

Solution : Organomagnésien : $H_2C=CH-Mg-Br$
Conditions d'un organomagnésien ... cf cours

On donne dans le tableau ?? un dépouillement des signaux RMN du proton obtenus pour le composé **9**.

Q.24. Attribuer les signaux RMN donnés dans le tableau ?? . La réponse doit être suffisamment justifiée pour que l'attribution proposée soit univoque.

Solution :

Signal	Attribution	Justification
A	2	1H, ddd car couple avec B, C et D, déplacement d'un H sur un alcène
B	1a	1H, δ d'un alcène, couple avec 2 ($J = 17$ Hz, trans) et avec 1b ($^2J = 1.5$ Hz)
C	1b	1H, δ d'un alcène, couple avec 2 ($J = 10$ Hz, cis) et avec 1a
D	3	1H, δ de CH-OH, m car couple avec 2, 4 et 8
E	4	1H, δ de CH-O, qd car couple avec 5 et 3
F	8	1H, singulet large : signe d'un H sur un alcool
G	5	3H, d car couple avec 4
H	7	9H, s
I	6	6H, s

Rapport du jury

Il faut utiliser les notations de l'énoncé. En l'occurrence, les signaux étaient étiquetés par une lettre (A-I), et les atomes du composé 9 étaient numérotés sur la figure 6.

Q.25. Identifier la configuration absolue des deux carbones du cycle de **10a**. Justifier la réponse.

Solution : Par les règles de Cahn, Ingold et Prelog

- Carbone lié aux 12 carbones : $N > CH_2-CH-O > CH_2-CH_2 > H$, donc le carbone est de configuration R.
- L'autre carbone du cycle : $O > CHOH > CH_2 > H$, donc le carbone est de configuration S.

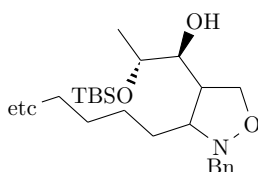
Rapport du jury

Pour ce type de question, il faut citer les règles de Cahn, Ingold et Prélog (ou écrire CIP), pour justifier du classement des substituants; l'énoncé de ces règles ne semble cependant pas pertinent.

Par ailleurs, un arbre de priorité complet qui permette au correcteur de s'assurer que la réponse n'est pas donnée au hasard est nécessaire pour justifier de la réponse donnée.

Q.26. Justifier l'absence de régioisomères.

Solution : Seul ce régioisomère peut se former car sinon on aurait une trop grande gêne stérique entre le $(CH_2)_{12}-OBz$ et le $CH(OH)-CH(OTBS)-CH_3$.



Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Le piège est de vouloir prendre en compte les orbitales.

Q.27. Justifier avec soin les proportions relatives des différents stéréoisomères obtenus en établissant des profils réactionnels pertinents.

Solution : Produit le plus rapide et stable : produit endo et avec les lobes liants

Puis : produit exo avec lobes liants

Puis : produit endo avec lobes antiliants

Puis : produit endo avec lobes antiliants

Q.28. Identifier, sans le représenter, le mécanisme réactionnel majoritaire lors de la réaction de **10a** avec MOMCl. Argumenter.

Solution : Il y a compétition entre le mécanisme S_N1 et S_N2 :

— Arguments pour la S_N1 :

Le carbocation issu du départ du chlore est stabilisé par effet mésomère donneur de l'oxygène. De plus, on a un milieu polaire.

— Arguments pour la S_N2 :

Départ du chlore pas très aisé, et carbocation pas très très stabilisé.

Le milieu n'est que faiblement polaire.

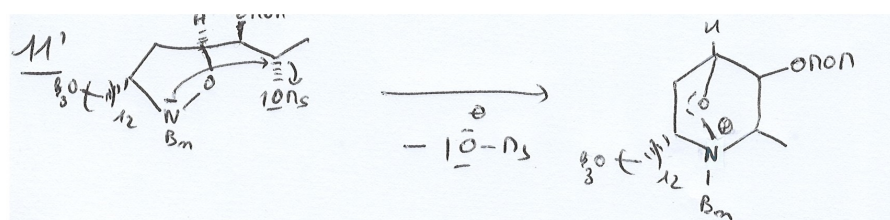
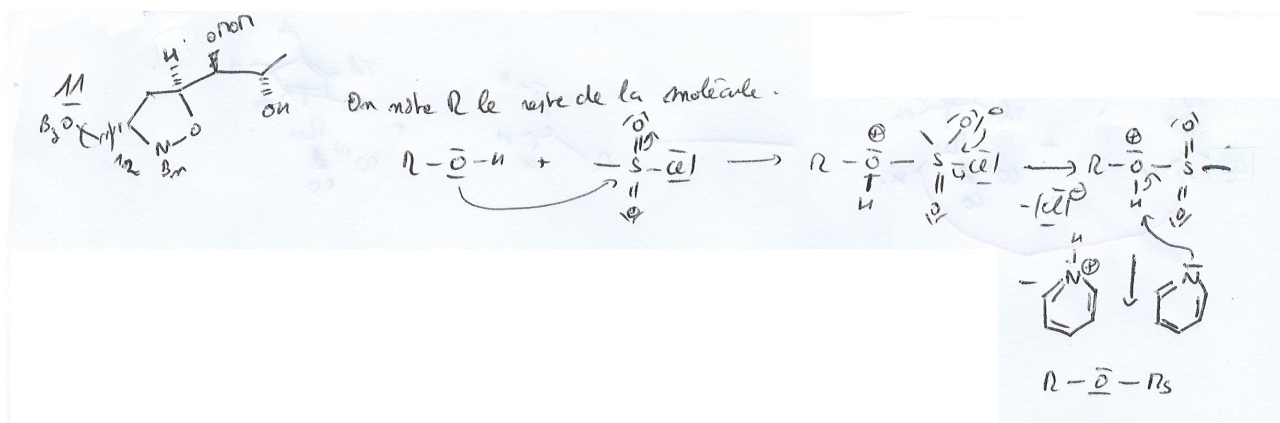
On part plutôt sur un mécanisme de type S_N1 .

Q.29. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **11** $\longrightarrow$ **12**. Justifier le choix des chimistes d'utiliser MsCl.

Solution :

Rapport du jury

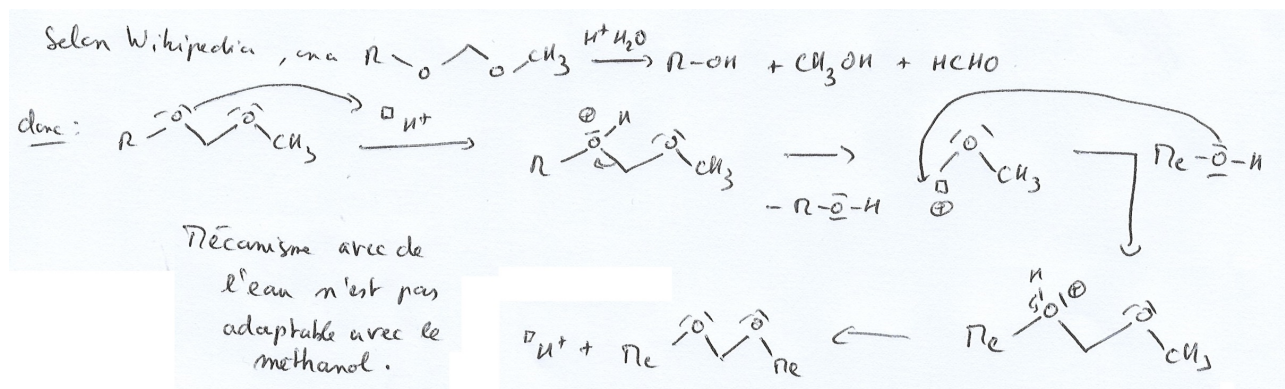
La réactivité du TBAF (nBu_4^+, F^-) n'est pas au programme, et cette erreur de l'énoncé a été prise en considération pour la notation.



MsCl va activer l'électrophilie l'alcool, car le groupe MsO^- est un très bon groupe partant car stable par mésomérie. (Faire le schéma)

Q.30. Représenter le mécanisme réactionnel pour la transformation **13** $\longrightarrow$ (+)-julifloridine.

Solution :



Remarque

Pas très sûr malgré de nombreuses recherches.

Rapport du jury

Trop peu de candidats ont vu dans $\text{R}-\text{OMOM}$ un acétal, donc le clivage passe par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ (carbocation stabilisé par mésomérie par le doublet non liant de l'oxygène voisin). Le groupement MOM est trop souvent non développé alors que sa structure est rappelée dans le sujet.

A.IV Cinétique de la peinture à l'huile

La peinture à l'huile est une forme d'art pictural pour laquelle les pigments colorés sont dispersés dans une huile siccative, c'est-à-dire une huile qui « sèche » au contact de l'air. Comme on verra par la suite, il ne s'agit pas d'un séchage au sens où le solvant s'évapore, mais un durcissement chimique de la substance huileuse par oxydation. Un mécanisme simplifié de cette siccation est représenté dans le schéma suivant :



Toutes les huiles ne sont pas siccatives. Une des huiles les plus utilisées est l'huile de lin, dont les deux composants principaux sont l'acide linoléique et l'acide linolénique. On rappelle que les structures de ces huiles sont données en figure ??.

Q.31. Dans le mécanisme réactionnel présenté dans les équations (R1) à (R4), les espèces marquées d'un point sont des entités radicalaires. Décrire la réactivité de telles entités. En déduire leur concentration relative dans le milieu réactionnel.

Solution : Ces entités sont très instables donc très réactives. Ainsi leur concentration sera quasiment nulle dans le milieu réactionnel.

Q.32. Justifier qu'on puisse considérer que les étapes (R2) et (R3) sont beaucoup plus rapides que les étapes (R1) et (R4). À l'aide d'une simplification qu'il convient d'explicitier, en déduire l'équation-bilan macroscopique de cette réaction d'oxydation.

Solution :

- L'étape (R1) lente devant (R2) et (R3) car c'est une réaction avec une grande énergie d'activation (car cela crée des espèces hautement instables).

Remarque

De plus, la réaction inverse est très rapide aussi, donc cela n'aide pas à « avancer » dans la réaction.

- L'étape (R4) est lente car nécessite la rencontre entre deux espèces dont la concentration est quasiment nulle.
- L'équation bilan est alors $\text{RH} + \text{O}_2 = \text{ROOH}$.

Q.33. Représenter qualitativement la structure de la substance huile initialement étalée sur la toile à trois temps : au moment de l'application, aux temps courts et aux temps longs.

Solution : Il faut faire un schéma car c'est demandé !

- Au moment de l'application, on a que des molécules RH (des chaînes carbonées), qui sont liées par des liaisons de Van der Waals, donc avec une grande distance moyenne entre deux molécules.
- Au bout d'un temps court, on a formé beaucoup d'acides carboxyliques ROOH, donc on a des liaisons hydrogènes qui se forment et rapprochent les molécules.
- Au bout d'un temps long, on a formé des peroxydes ROOR, donc les molécules d'huiles sont donc liées par des liaisons covalentes, ce qui a encore rapproché les molécules.

Q.34. La figure 6 représente les essais de traction d'échantillons de films d'huile de lin, vieillis pendant la durée indiquée. Identifier le type de solide dont il est question aux temps longs et qualifier ses propriétés mécaniques. Expliquer l'origine physico-chimique de ce comportement.

Solution : Avec le temps, on observe un durcissement de la peinture : le module d'Young, c'est-à-dire la pente à l'origine du graphe $\varepsilon = f(\sigma)$ augmente avec le temps.

Ce durcissement observé montre bien que des liaisons covalentes se créent.

Remarque

C'est un peu la même idée qu'avec la vulcanisation : le durcissement vient de la création de liaison covalentes entre les brins de polymères.

Q.35. Rappeler ce qu'on entend par « approximation des états quasi-stationnaires », et ses conditions d'utilisation. L'appliquer à l'espèce ou aux espèces pertinente(s).

Solution : On applique l'approximation des états quasi-stationnaires à une espèce qui est consommée par une étape rapide et produite par une étape lente. On a alors : $\frac{d[\text{IR}]}{dt} \simeq 0$

— Sur $\text{R}^\bullet$: $\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} \simeq 0 = v_1 - v_2 + v_3$

— Sur $\text{ROO}^\bullet$: $\frac{d[\text{ROO}^\bullet]}{dt} \simeq 0 = v_2 - v_3 - 2v_4$

Q.36. Exprimer la loi de vitesse de disparition de la chaîne grasse RH.

Solution :

$$v_{\text{disp}} = -\frac{d[\text{RH}]}{dt} = v_1 + v_3 \simeq v_3 = k_3[\text{ROO}^\bullet][\text{RH}]$$

car v_1 est négligeable devant v_3 d'après une question précédente.

D'après l'ARQS sur $\text{R}^\bullet$, on a $v_2 - v_3 = v_1$, donc d'après l'ARQS sur $\text{ROO}^\bullet$, on a

$$v_1 - 2v_4 = 0 \Leftrightarrow [\text{ROO}^\bullet] = \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}}$$

v_1 est une constante pour rappel.

Ainsi,

$$v_{\text{disp}} \simeq k_3[\text{RH}]\sqrt{\frac{v_1}{2k_4}}$$

Rapport du jury

Beaucoup de candidats oublient que v_1 est négligeable devant v_3 .

REMARQUE DU PROFESSEUR : Cela ne change pas grand chose à l'expression de la vitesse.

Q.37. Commenter quant à l'influence cinétique des différents facteurs expérimentaux, ainsi qu'aux limites du modèle cinétique choisi.

Solution : On remarque bien que la première est bien l'étape cinétiquement déterminante (car (R2) et (R3) se font plus facilement que (R1)). Plus v_1 est grande, plus v_{disp} est grande. Assez trivialement aussi, on a bien : plus on a d'huile, plus la réaction se fait.

Cependant, on peut être étonné que k_4 soit au dénominateur. Mais, cette valeur est petite, donc elle amplifie, la vitesse de disparition de l'huile.

Limites : On a pas pris tous les phénomènes qui peuvent exister, etc ...

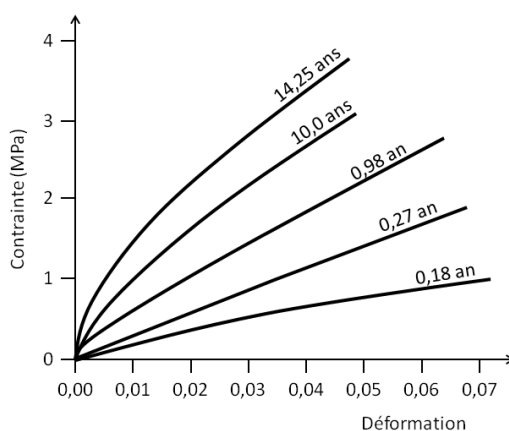


FIGURE 6 – Courbes de traction d'échantillons de films d'huile de lin, vieillissant pendant la durée indiquée. *Source : Smithsonian Center for Materials Research and Education.*