

ENS Lyon PC 2024 - Chimie

Corrigé

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



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

A Réacteurs électrochimiques

A.I Utilisation de réacteurs électrochimiques pour dépolluer des effluents industriels

Q.1. Rappeler la différence entre un réacteur ouvert et un réacteur fermé. Indiquer l'intérêt d'utiliser un réacteur ouvert plutôt qu'un réacteur fermé dans l'objectif de dépolluer des effluents industriels.

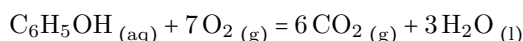
Solution : Un réacteur ouvert est un réacteur où de la matière rentre et sort à chaque instant, alors qu'un réacteur fermé ne possède pas de flux.

En dépolluant de manière continue les effluents industriels, on peut oublier les problèmes de stockage d'effluents pouvant être dangereux.

A.I.1 Demande chimique en oxygène

Q.2. Donner l'équation de réaction d'oxydation complète du phénol par le dioxygène. On rappelle qu'une oxydation complète conduit à la formation de dioxyde de carbone CO_2 et d'eau H_2O .

Solution :



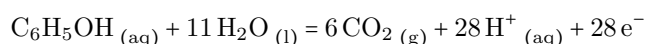
Q.3. En déduire la relation de proportionnalité entre la concentration molaire en phénol et la demande chimique en oxygène DCO.

Solution : On introduit le phénol et le dioxygène dans les proportions stoechiométriques donc :

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} &= \frac{n_{\text{O}_2}}{7} \\ \Leftrightarrow c &= \frac{c_{\text{O}_2}}{7} && \text{en divisant par le volume} \\ \Leftrightarrow c &= \frac{\text{DCO}}{7M_{\text{O}_2}} && \text{car DCO est une concentration massique} \end{aligned}$$

Q.4. Donner la demi-équation électronique d'oxydation du phénol en CO_2 à l'anode.

Solution :



Q.5. Montrer alors que le rendement faradique r_F de la réaction de dépollution est donné par la relation :

$$r_F = \frac{4(DCO_e - DCO_s)V\mathcal{F}}{I\Delta t M_{O_2}} \quad (1)$$

où DCO_e et DCO_s représentent respectivement la demande chimique en oxygène en entrée et en sortie du réacteur, V le volume de la solution traitée, $\mathcal{F}$ la constante de Faraday, I le courant imposé, Δt le temps durant lequel le volume V a été électrolysé et M_{O_2} la masse molaire du dioxygène.

Solution : Par définition du rendement faradique, on a : $r_F = \frac{\text{charge utile}}{\text{charge totale}}$. Or,

- La charge totale ayant traversé le circuit électrique est $Q_{\text{tot}} = I \times \Delta t$.
- La charge utile est le nombre de mol d'électrons qui ont effectué l'oxydation.

$$\begin{aligned} Q_{\text{utile}} &= n_{e^-, \text{ utile}} \times \mathcal{F} \\ &= 28 \times n_{\text{phénol oxydé}} \times \mathcal{F} && \text{proportions stoechiométriques de la demi-équation} \\ &= 28 \times (n_{\text{phénol en entrée}} - n_{\text{phénol en sortie}}) \mathcal{F} \\ &= 28 \times \left(\frac{DCO_e}{7M_{O_2}} \times V - \frac{DCO_s}{7M_{O_2}} \times V \right) \mathcal{F} \\ &= \frac{4(DCO_e - DCO_s)V\mathcal{F}}{M_{O_2}} \end{aligned}$$

Finalement :

$$r_F = \frac{Q_{\text{utile}}}{Q_{\text{totale}}} = \frac{4(DCO_e - DCO_s)V\mathcal{F}}{I\Delta t M_{O_2}}$$

A.I.2 Performance des réacteurs en mode galvanostatique

Q.6. Justifier le lien entre la vitesse de la réaction et le courant utilisé pour la réaction chimique I_F :

$$I_F = n\mathcal{F}v \quad (2)$$

où on rappellera la signification de n et où $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday.

Solution : On a : $I_F = \frac{dq}{dt} = \frac{dn_{e^-}}{dt} \times F$.

Or, pour une réaction $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$, on a : $v = -\frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}$.

Ainsi : $I_F = n\mathcal{F}v$, avec n le nombre d'électrons échangés dans la demi-équation d'oxydo-réduction.

Q.7. En utilisant la réponse à la question précédente, donner l'ordre de la réaction par rapport au phénol en mode galvanostatique. En déduire que, quel que soit le type de réacteur utilisé, ouvert ou fermé, la quantité de polluant éliminée par unité de temps est la même.

Solution : On a : $I_{\text{imp}} = n\mathcal{F}v \Leftrightarrow v = \frac{I_{\text{imp}}}{n\mathcal{F}}$.

La vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration en phénol : l'ordre de la réaction par rapport au phénol est zéro.

Vu que l'ordre par rapport au phénol est zéro, la quantité de polluant éliminée par unité de temps est indépendante du type de réacteur, donc est la même pour un réacteur fermé et un réacteur ouvert.

FIGURE 1 – Allure de la courbe courant-potentiel pour l'oxydation du phénol

Q.8. Donner l'expression de la concentration en phénol c en fonction du temps dans un réacteur fermé en fonction de la concentration initiale c_0 , du courant I_{imp} imposé et du volume V du réacteur.

Solution :

$$\begin{aligned}
 -\frac{dn_{\text{phénol}}}{dt} &= \frac{I_{\text{imp}}}{28\mathcal{F}} \\
 \Leftrightarrow -\frac{dc}{dt} &= \frac{I_{\text{imp}}}{28\mathcal{F}V} \\
 \Leftrightarrow c(t) &= -\frac{I_{\text{imp}}}{28\mathcal{F}V}t + K && \text{avec } K \text{ une constante} \\
 \Leftrightarrow c(t) &= -\frac{I_{\text{imp}}}{28\mathcal{F}V}t + c_0 && \text{par la condition initiale}
 \end{aligned}$$

L'allure de la courbe courant-potentiel pour l'oxydation du phénol est représentée sur la figure 1 :

Q.9. Indiquer à quoi correspond le palier observé pour l'oxydation du phénol.

Solution : Le palier, appelé palier de diffusion, correspond à la limitation de l'intensité par le transport de matière jusqu'à l'électrode. Le transport de matière est limité par la vitesse de diffusion.

Rapport du jury

Si les candidats connaissent le nom du palier de diffusion, les explications sur son existence sont souvent confuses. Le jury rappelle que tout ce qui n'est pas un solvant ne présente pas forcément un palier de diffusion. Il est nécessaire que le réducteur diffuse, par exemple, pour un palier d'oxydation.

Q.10. En reproduisant le schéma de la figure 1, tracer l'évolution de la courbe courant-potentiel au fur et à mesure de l'électrolyse.

Solution : Comme on consomme le phénol, l'intensité limite va diminuer.

Remarque

Est-ce que l'on met la réduction du CO_2 ?

Rapport du jury

Si le faisceau de courbes était souvent juste, de nombreux candidats n'ont pas pris la peine de justifier leur démarche. Certains n'indiquent pas de légende sur leurs axes et positionnent les courbes de manière très approximative par rapport au graphe donné.

Q.11. En déduire qu'à partir d'un instant t_m , le rendement faradique n'est plus égal à 1 mais qu'il se déroule également une équation d'oxydation parasite sur l'électrode dont on donnera la demi-équation.

Solution : Lorsque $I_{\text{lim}} < I_{\text{imp}}$, d'après les courbes intensité-potentiel tracées précédemment, l'oxydation de l'eau commence à s'effectuer, dont la demi-équation est la suivante :



Comme il y a une réaction parasite qui s'opère, on a un rendement faradique qui devient inférieur à 1.

Q.12. Exprimer l'évolution de la concentration en phénol c lorsque $t > t_m$ dans un réacteur fermé. Réécrire cette expression en faisant apparaître le temps caractéristique du transfert de masse :

$$\tau_m = \frac{V}{Ak_m} \quad (4)$$

Solution : D'après l'équation (2), on a pour $t > t_m$:

$$\begin{aligned} n\mathcal{F}v &= I_F = n\mathcal{F}Ak_m c \\ \Leftrightarrow -\frac{dn_{\text{phénol}}}{dt} &= Ak_m c \\ \Leftrightarrow \frac{dc}{dt} &= -\frac{Ak_m}{V}c = -\frac{c}{\tau_m} \\ \Leftrightarrow c(t) &= K \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \end{aligned}$$

Or, à $t = t_m$, on a $c(t_m) = c_m$, ainsi :

$$c(t) = c_m \exp\left(-\frac{t - t_m}{\tau_m}\right)$$

Rapport du jury

Le jury invite les candidats à rester attentifs aux conditions initiales lors de la résolution d'une équation différentielle. De trop nombreux candidats ont écrit $c = c_0 \exp(-t/\tau)$ alors que la condition initiale était fixée en $t = t_m$.

Q.13. Justifier que, par définition, le rendement faradique, lorsque $t > t_m$, s'exprime $r_F = I_{\text{lim}}/I_{\text{imp}}$. En déduire l'expression du rendement faradique en fonction du temps pour $t > t_m$.

Solution : Par définition, on a $r_F = \frac{\text{Intensité utile}}{\text{Intensité totale}} = \frac{I_F}{I_{\text{imp}}} = \frac{I_{\text{lim}}}{I_{\text{imp}}}$.

Ainsi, par la question précédente, on a :

$$r_F = \frac{28\mathcal{F}Ak_m c_m}{I_{\text{imp}}} \exp\left(-\frac{t - t_m}{\tau_m}\right)$$

Or, $I_{\text{imp}} = 28\mathcal{F}Ak_m c_m$ (expression pour $t = t_m$), donc :

$$r_F = \exp\left(-\frac{t - t_m}{\tau_m}\right) \quad (5)$$

Q.14. Commenter les deux courbes obtenues expérimentalement en comparant avec l'étude théorique précédente.

Solution :

- Pour $t < 1$ h : On est dans le régime où $t < t_m$, c'est-à-dire où $I_{\text{imp}} < I_{\text{lim}}$. On retrouve bien un rendement faradique de 1, et une concentration en phénol diminuant linéairement (ordre 0).
- Pour $t > 1$ h : On est à $t > t_m$. On retrouve que le DCO, donc la concentration en phénol diminue exponentiellement, de même que le rendement faradique.

A.I.3 Comparaison entre un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston

Q.15. Faire un bilan de matière dans le réacteur parfaitement agité en régime permanent (RPAC). On supposera que l'électrode est entièrement immergée dans la solution et que la concentration dans le réacteur est homogène. En déduire l'expression de la concentration en sortie c_s en fonction de la concentration en entrée c_e et du facteur de performance p du réacteur.

Solution : Bilan de quantité de matière sur le phénol pendant dt :

$$\begin{aligned} dn_{\text{entrant}} &= dn_{\text{sortant}} - dn_{\text{réaction}} \\ \Leftrightarrow Q \times dt \times c_e &= Q dt c_s + A k_m c_s dt \\ \Leftrightarrow c_e &= c_s + p c_s \\ \Leftrightarrow c_s &= \frac{c_e}{1 + p} \end{aligned}$$

Remarque

Le volume entrant pendant dt est Qdt , et $dn_{\text{réaction}} = -A k_m c_s dt$ par l'expression de la vitesse donnée par l'énoncé. On a $c = c_s$ pour la vitesse, car dans le modèle du RPAC, la concentration dans le réacteur est uniforme et égale à celle de sortie.

Rapport du jury

Si de nombreux candidats ont trouvé la bonne réponse, par analogie avec le résultat vu en cours, les démonstrations sont confuses, voire inexactes.

La plupart des candidats ont écrit $v = A k_m c_s$, sans justifier que la concentration dans le réacteur est égale à la concentration de sortie c_s .

REMARQUE DU PROFESSEUR : Cette dernière phrase est un peu exagérée.

Q.16. En déduire l'expression du taux de conversion $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$ pour le réacteur parfaitement agité en fonction du facteur de performance p du réacteur.

Solution : D'après la question précédente, $c_s = \frac{c_e}{1 + p}$, donc :

$$X = \frac{c_e - c_s}{c_e} = \frac{c_e - \frac{c_e}{1 + p}}{c_e} = \frac{p}{1 + p}$$

Q.17. Faire un bilan de matière au sein d'une couche élémentaire d'épaisseur dx . En déduire l'expression de la concentration en sortie c_s en fonction de la concentration en entrée c_e et du facteur de performance p du réacteur.

Solution : Bilan de matière de phénol sur une tranche d'épaisseur dx à une abscisse x :

- Quantité entrante : $dn_{\text{entrant}} = Q dt \times c(x)$
- Quantité sortante : $dn_{\text{sortant}} = Q dt \times c(x + dx)$
- Quantité qui a réagi :



L'aire de l'électrode à prendre en compte est celle dans le système, c'est-à-dire d'aire $A(x) = 2Ldx$, le 2 venant du fait qu'il y ait deux faces :

$$dn_{\text{réaction}} = -A(x) k_m c(x) dt = -2Ldx \times k_m c(x) dt$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 dn_{\text{entrant}} &= dn_{\text{sortant}} - dn_{\text{réaction}} \\
 \Leftrightarrow Qdt c(x) &= Qdt c(x+dx) + Ak_m c(x)dt \\
 \Leftrightarrow Qdt (c(x+dx) - c(x)) &= -2Lk_m c(x)dxdt \\
 \Leftrightarrow \frac{dc}{dx} \times dx &= -\frac{2Lk_m}{Q} c(x)dx \\
 \Leftrightarrow \frac{dc}{dx} &= -\frac{2Lk_m}{Q} c(x) \\
 \Leftrightarrow c(x) &= c_e \times \exp\left(-\frac{2Lk_m}{Q}x\right) \\
 \Leftrightarrow c_s = c(l) &= c_e \exp\left(-\frac{2Ll k_m}{Q}\right) \\
 &= c_e \exp(-p) \quad \text{car } A = 2Ll
 \end{aligned}$$

Rapport du jury

Les bilans sont souvent bâclés, se limitant à une expression mathématique non justifiée.

L'expression de l'aire élémentaire de l'électrode dans la portion dx et le fait que l'électrode ait deux faces semble poser des difficultés aux candidats.

Q.18. En déduire l'expression du taux de conversion $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$ pour le réacteur piston en fonction du facteur de performance p du réacteur.

Solution :

$$X = \frac{c_e - c_s}{c_e} = \frac{c_e - c_e \exp(-p)}{c_e} = 1 - \exp(-p)$$

FIGURE 2 – Évolution du taux de conversion X dans un réacteur parfaitement agité (RPAC) et un réacteur piston (RP) en fonction du facteur de performance p

Q.19. Comparer les performances des deux réacteurs sur la base du graphique de la figure 2 et indiquer le réacteur *a priori* le plus adéquat pour dépolluer des effluents industriels.

Solution : Pour toutes les tailles de réacteurs, c'est-à-dire pour tout p , le réacteur piston permet d'obtenir un taux de conversion supérieur à celui du RPAC, ainsi c'est ce réacteur qui est *a priori* le plus adéquat.

Rapport du jury

Si la plupart des candidats concluent que le réacteur piston est le meilleur réacteur, quasiment aucun ne développe son raisonnement pour expliquer en quoi celui-ci est plus performant. Dire que la courbe du RP est au-dessus de celle du RPAC ne suffit pas. Il faut relier l'abscisse et l'ordonnée de la courbe à l'objectif visé.

Q.20. Exprimer c_{i+1} en fonction de c_i et en déduire que la concentration de sortie pour n réacteurs parfaitement agités en série est donnée par :

$$c_s = c_e \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-n} \quad (6)$$

Solution : Par la question **Q.15**, on a :

$$c_{i+1} = \frac{c_i}{1 + \frac{p}{n}}$$

Ici, on a $\frac{A'k_m}{Q} = \frac{Ak_m}{nQ} = \frac{p}{n}$.

Ainsi, au bout de n réacteurs :

$$c_s = c_n = c_{n+1} \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-1} = c_0 \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-n} = c_e \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-n}$$

Rapport du jury

L'expression est souvent juste, mais les candidats se contentent souvent d'écrire par récurrence immédiate ou des égalités séparées par des points de suspensions (...). Le jury rappelle que pour utiliser une relation de récurrence, il est nécessaire de donner le premier terme, ainsi que le nombre de terme. Le jury est satisfait de constater que certains candidats ont fait le lien avec leur cours de mathématiques et ont remarqué qu'il s'agissait d'une suite géométrique.

Q.21. En déduire lorsque n est très grand que le comportement de n réacteur parfaitement agité est équivalent à celui d'un réacteur piston.

Solution : On a :

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-n} &= \exp\left(-n \ln\left(1 + \frac{p}{n}\right)\right) \\ &\underset{n \rightarrow +\infty}{\sim} \exp\left(-n \frac{p}{n}\right) && \text{DL de } \ln(1+x) \\ &= \exp(-p) \end{aligned}$$

Ainsi, on obtient bien la même expression que pour un réacteur piston : $c_s \underset{n \rightarrow +\infty}{\sim} c_e \exp(-p)$.

Q.22. Calculer le temps de passage théorique pour le réacteur puis montrer que les résultats obtenus lors de la manipulation sans électrolyse permettent de montrer que les réacteurs se comportent bien comme des réacteurs parfaitement agités.

Solution : Par définition du temps de passage : $\tau = \frac{V}{Q} = \frac{8.4}{40} = 0.21 \text{ h} \simeq 12.6 \text{ min}$.

En moyenne, le temps de séjour est égal au temps de passage, donc le modèle semble bon. Cependant, les valeurs sont très dispersées (l'écart-type est grand), ce qui peut être une limite du modèle.

Q.23. Comparer les résultats obtenus avec et sans électrolyse pour vérifier si le dégagement gazeux produit lors de la réaction d'oxydation ne perturbe pas le fonctionnement du réacteur. Proposer une explication à la différence observée entre les deux temps moyens de sortie.

Solution : Le temps de passage est diminué avec l'électrolyse, mais assez faiblement donc la présence de bulles perturbe peu le fonctionnement du réacteur.

La présence de bulles diminue le volume accessible au liquide, ce qui diminue le temps de passage.

Rapport du jury

Si quasiment tous les candidats ont vu que le temps de passage était diminué, peu d'entre eux ont relié cette diminution à celle du volume de la solution dans le réacteur, une partie du volume étant occupé par le gaz.

Q.24. Commenter l'évolution obtenue pour la concentration en phénol dans les différentes cellules et de la performance de ce type de réacteur composé de cellules en série en vue de son objectif de dépollution d'effluents industriels.

Solution : La concentration en phénol, qui est proportionnelle à DCO , diminue avec le nombre de cellules car l'on se rapproche du modèle du réacteur piston qui présente un taux de conversion plus grand, d'après la question **Q.19**.

Remarque

D'un point de vue plus mathématique, on peut dire que la fonction $n \mapsto (1 + p/n)^{-n}$ est une fonction décroissante. D'où la diminution de c_s (donc de la DCO) avec l'augmentation de n .

Au bout de 10 cellules, la concentration en phénol est encore loin d'être nulle, en effet, on se rapproche d'un réacteur piston uniquement lorsque le nombre de réacteurs n est très grand. Ce n'est pas encore suffisant pour dépolluer parfaitement l'eau.

FIGURE 3 – Évolution de la demande chimique en oxygène en sortie du réacteur et du rendement faradique en fonction du temps de passage pour une concentration initiale en phénol de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour un RPAC seul ($\square$) et pour le réacteur constitué de RPAC en série ($\blacksquare$).

FIGURE 4 – Évolution de la demande chimique en oxygène en sortie et du rendement faradique en fonction de la demande chimique en oxygène en entrée pour un temps de passage de 100 min.

Q.25. Commenter l'évolution de la concentration en phénol en fonction du temps de passage dans le réacteur. Justifier le choix d'utiliser un temps de passage de 100 min lors de l'étude de l'influence de la concentration de départ en phénol.

Solution : La concentration en phénol en sortie du réacteur diminue lorsque le temps de passage augmente. En effet, plus les réactifs passent de temps dans le réacteur, plus ils réagissent. On retrouve de plus que le multi-cellule est plus efficace que le mono-cellule (cf question précédente).

Choix du temps de 100 min :

- Pour faire l'étude $DCO_s = f(n)$ il faut une grande différence entre $n = 1$ (mono-cellule) et $n = 10$ (multi-cellule), d'où le choix d'un temps élevé.
- Cependant, un temps trop élevé rend la DCO_s difficilement mesurable, d'où le choix de ne pas s'être placé à $\tau = 170$ min.
- Ainsi, le choix de 100 minutes est un bon compromis entre précision de la mesure et dispersité des valeurs selon n .

Q.26. Justifier que les résultats expérimentaux obtenus lors de la variation de la concentration en phénol de la solution à dépolluer présentés sur la figure 4 sont bien cohérents avec l'étude théorique précédente menée précédemment dans les questions **Q.15** à **Q.21**. *Aucune application numérique n'est attendue dans cette question.*

Solution :

- Pour le mono-cellule, on a $c_s = \frac{1}{1+p}c_e$, donc $DCO_s = \frac{1}{1+p}DCO_e$ (en multipliant par $7M_{O_2}$ de chaque côté). Ainsi, on a bien une variation linéaire. De même pour le rendement faradique, car :

$$r_F = \frac{4V\mathcal{F}}{I\Delta t M_{O_2}} (DCO_e - DCO_s) = \frac{4V\mathcal{F}}{I\Delta t M_{O_2}} \frac{p}{1+p} DCO_e$$

donc la variation est aussi linéaire.

- Pour le multi-cellule, on a $c_s = c_e(1 + p/n)^{-n}$, donc $DCO_s = DCO_e(1 + p/n)^{-n}$, qui est aussi une relation linéaire. De même pour le rendement faradique.

Rapport du jury

Peu de candidats relient les courbes aux questions précédentes. L'évolution linéaire est attendue au vu des résultats aux questions 15 et 16.

Q.27. Indiquer finalement, à partir des résultats des deux études expérimentales présentées sur les figures 3 et 4, quel type de réacteur est le plus efficace afin de dépolluer des effluents industriels contenant du phénol.

Solution : L'industriel va se concentrer sur deux points : l'efficacité du processus (surtout le temps) et le coût énergétique.

Le réacteur multi-cellules est le réacteur le plus efficace car :

- Peu importe le temps de passage ou la DCO en entrée, la DCO en sortie est forcément plus faible qu'avec un réacteur mono-cellule.
Le traitement est donc plus efficace à coût énergétique fixe.
- Peu importe le temps de passage ou la DCO en entrée, le rendement faradique est meilleur qu'avec un réacteur mono-cellule.
Le traitement demande alors moins d'énergie pour une efficacité constante.

A.II Utilisation de réacteurs électrochimiques en synthèse organique

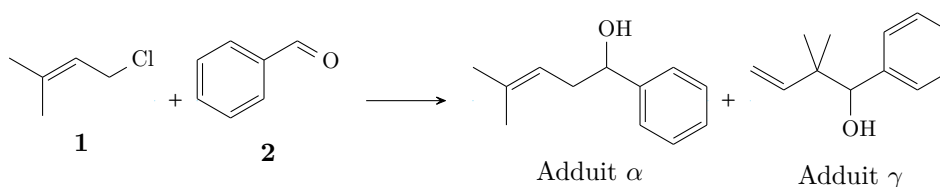


FIGURE 5 – Équation bilan de la réaction d'allylation du benzaldéhyde

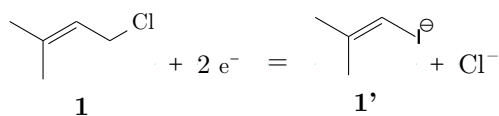
Q.28. Donner les noms en nomenclature officielle du substrat **1** de départ ainsi que des deux adduits α et γ .

Solution :

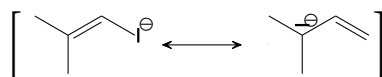
- Substrat **1** : 1-chloro-3-méthylbut-2-ène
- Adduit α : 3-méthyl-1-phénylpent-3-èn-1-ol
- Adduit γ : 2,2-diméthyl-1-phénylbut-3-èn-1-ol

Q.29. La réduction de **1** par électrolyse conduit à un carbanion que l'on notera **1'** et au départ de l'ion chlorure Cl^- . Donner la demi-équation électronique de la réduction et représenter les différentes formes mésomères pour le carbanion **1'**.

Solution :



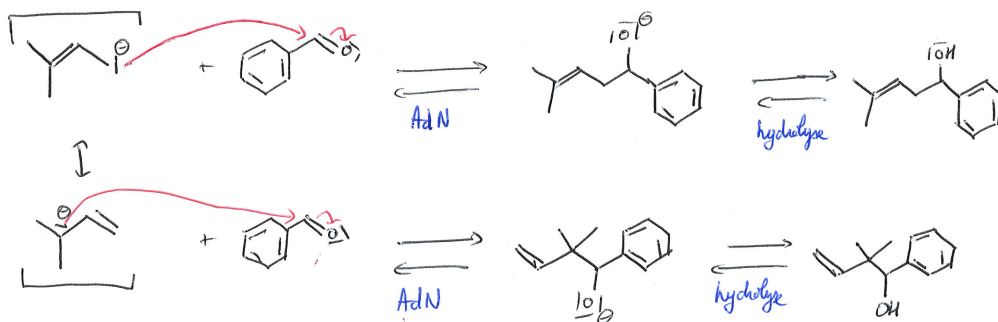
où $\mathbf{1'}$ est stable par mésomérie :



Q.30. Montrer que la réaction entre $\mathbf{1'}$ et **2** peut conduire aux deux adduits α et γ . Indiquer le nom de la réaction mise en jeu ainsi que son mécanisme pour chacun des deux adduits.

Solution : Par la mésomérie, deux sites sont nucléophiles dans $\mathbf{1'}$, donc on a deux additions nucléophiles possibles.

Mécanisme :



Q.31. Indiquer le site du carbanion $\mathbf{1'}$ qui aura la plus grande interaction avec l'électrolyte perchlorate de tétrabutylammonium ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$). En déduire quel carbone présente le caractère nucléophile le plus important du carbanion $\mathbf{1'}$ en solution, en présence de perchlorate de tétrabutylammonium.

Solution : Le tétrabutylammonium est un composé chargé mais très encombré. Ainsi, il ne pourra interagir qu'avec le carbone le plus accessible, c'est-à-dire le carbanion primaire.

Le plus nucléophile est donc le plus chargé négativement mais qui n'interagit pas avec le tétrabutylammonium, c'est-à-dire le carbone tertiaire.

Rapport du jury

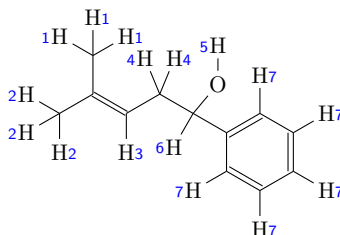
Si la plupart des candidats identifient le carbone le plus chargé, peu en concluent que le carbone le plus nucléophile est celui qui ne voit pas sa nucléophilie diminuée par l'ammonium.

Q.32. Indiquer, en justifiant, l'adduit qui est formé majoritairement lors de la réaction entre le carbanion $\mathbf{1'}$ et **2** en présence de perchlorate de tétrabutylammonium.

Solution : Par la question précédente, vu que le carbone le plus nucléophile est le carbone tertiaire, alors c'est l'adduit γ qui est majoritairement formé.

Q.33. En utilisant le spectre RMN ^1H , identifier l'adduit formé majoritairement lorsque l'aldéhyde est réduit. Attribuer les différents signaux observés en justifiant soigneusement.

Solution : On forme préférentiellement l'adduit α .



δ (ppm)	Multiplicité	I	Attribution	Justification
7.40 – 7.23	m	5H	7	Protons aromatiques
5.15	m	1H	3	H d'un alcène
4.68	m	1H	6	H en alpha d'un alcool
2.43	m	2H	4	Intègre pour 2H
1.83	singulet large	1H	5	Large donc alcool
1.72	s	3H	1	Côté Z de l'alcène : plus proche du cycle et du OH
1.61	s	3H	2	Côté E

TABLEAU 1 – Attribution de la RMN

Ce ne peut pas être l'adduit γ car sinon on aurait 3H avec un déplacement de l'ordre de $\delta(\text{CH}=\text{C}) = 4.5 - 6.0$ ppm.

Remarque

Les données RMN semblent un peu truquées car en simulant le spectre, on observe un pic à 6H, et non 2 pics à 3H.

Q.34. Au vu des résultats précédents, et des potentiels de réduction des deux espèces, proposer une explication à la sélectivité observée.

Solution : Vu que l'on observe plus d'adduit α que d'adduit γ , on en déduit, d'après l'énoncé, que c'est l'aldéhyde qui est réduit.

C'est assez logique car c'est le benzaldéhyde qui possède le potentiel de réduction le plus haut, donc c'est la réduction qui se fait le plus facilement lors d'une électrolyse.

Q.35. En utilisant les résultats des questions précédentes, justifier les résultats obtenus expérimentalement.

Solution : Pour se réduire, le composé doit être à la cathode, donc c'est la solution A qui va former l'espèce réduite réactive :

- Lorsque la solution A est le dérivé chloré, alors à la cathode on forme le carbanion, ce qui crée majoritairement l'adduit γ . C'est bien ce qui est observé.
- Lorsque la solution B est le benzaldéhyde, alors on forme à la cathode le radical, qui crée alors majoritairement l'adduit α . C'est bien ce qui est observé.

Rapport du jury

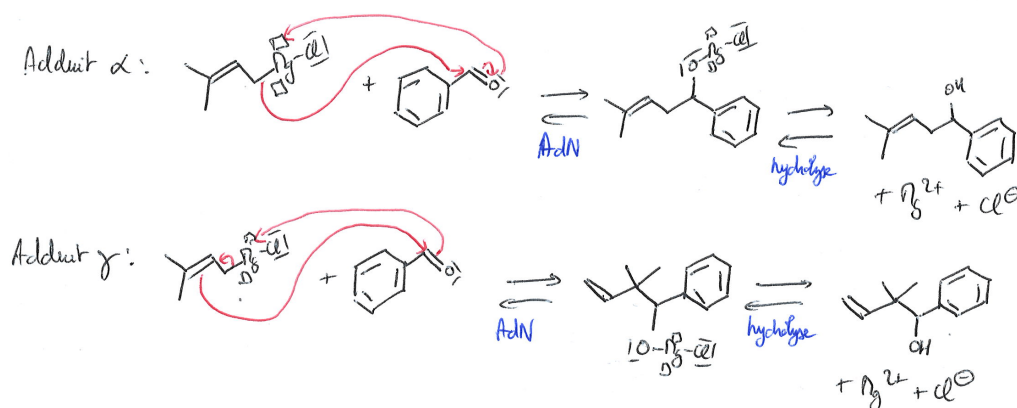
Peu de candidats pensent à expliquer que l'aldéhyde et le dérivé halogéné sont tous les deux à la cathode.

Remarque

Remarque d'après le rapport : On peut aussi préciser que le carbanion formé migre alors vers l'anode (pôle positif de l'électrolyse).

Q.36. Proposer un mécanisme pour la formation de chacun des adduits à partir de l'organomagnésien dérivé du composé **1**.

Solution : *Mécanisme :* Pour l'adduit γ , soit on a une étape, soit deux (transposition, puis addition nucléophile).



Q.37. Indiquer les avantages de l'utilisation de l'électrolyse en réacteur piston plutôt que la séquence réactionnelle proposée à la question précédente.

Solution : *Avantages :*

- Organomagnésien dangereux et très réactif. Demande de plus des conditions très particulières pour se faire.
- On peut choisir quel adduit former majoritairement.

Inconvénients : L'électrolyse consomme de l'énergie électrique.