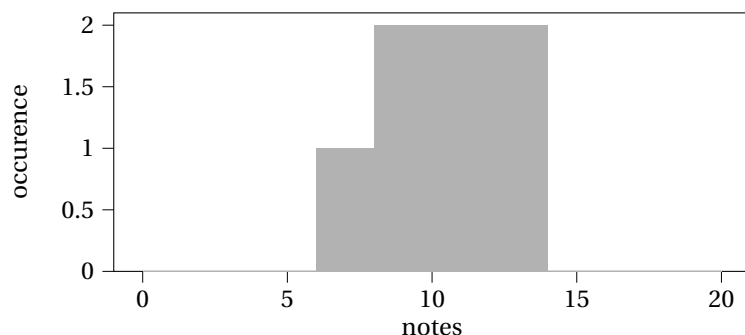


## CORRECTION

## ✍ Remarques générales :

- Ce sujet a été traité par 7 personnes. Dans l'ensemble, il faut noter les progrès de toutes et tous sur un sujet de type CCINP.
- Les restes de thermodynamiques sont relativement bons mais méritent tout de même d'être consolidés pour certaines personnes.
- La rédaction reste convenable. Le rythme de croisière concernant la rédaction est atteint par la quasi-totalité du groupe : celles ou ceux qui en faisaient trop ont réduit, celles ou ceux qui n'en faisaient pas assez ont augmenté. On maintient.
- La présentation est convenable pour tout le monde : aucune copie monochrome ! En revanche, n'oubliez pas de souligner les mots-clé.
- L'interprétation des spectres de RMN  $^1\text{H}$  est convenable mais il faut absolument **respecter la notation de l'énoncé**. Pourquoi s'embêter à trouver une nouvelle numérotation alors que l'énoncé précise qu'il en impose une... ? C'est un jeu dangereux : vous vous exposez à ce que la question ne soit pas corrigée.
- La chimie organique n'a pas eu un grand succès. Elle a été largement sous-traitée par rapport à la chimie générale alors qu'elle présentait bon nombre de « questions socle ».



## Problème I - Le zirconium et la zirconie

## Partie A - Le zirconium métallique

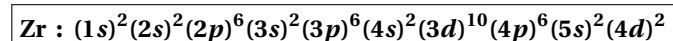
## I.A.1. Atomistique

**I.A.1.a.** Les règles de construction de la configuration électronique d'un atome :

- Principe d'exclusion de PAULI : deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.
- Règle de KLECHKOWSKI : les sous-couches sont remplies par valeur de  $(n + \ell)$  croissante. À même valeur de  $(n + \ell)$ , les sous-couches de  $n$  le plus petit sont complétées en premier.

✍ **Rapport** : la règle de KLECHKOWSKI n'est pas toujours bien énoncée avec l'oubli du cas d'égalité de  $n + \ell$  bien souvent.

**I.A.1.b.** La configuration électronique de l'atome de zirconium dans son état fondamental est :



Le zirconium peut donc **perdre au maximum 4 électrons** ( $(5s)^2(4d)^2$ ) donc **il peut être au maximum au nombre d'oxydation +IV**.

Il peut également au maximum **gagner 8 électrons  $d$**  (et 6 électrons  $p$ ) donc il peut formellement être au minimum au degré d'oxydation  $-VIII$  ( $-XIV$  est déraisonnable!!).

✍ **Rapport** : le nombre d'oxydation extrême n'est quasiment jamais déterminé et jamais justifié correctement.

**I.A.1.c.** L'hafnium est situé dans la même colonne et dans la ligne suivante, sa configuration électronique se termine en  $(5d)^2$ , elle s'écrit :

$$\text{Hf} : (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6(6s)^2(4f)^{14}(5d)^2$$

Son numéro atomique vaut 72.

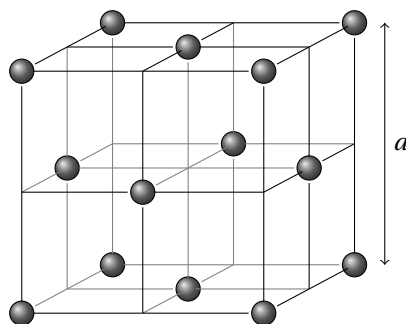
**Rapport :** Des erreurs dues à l'oubli du bloc  $f$ . La meilleure méthode est donc d'établir la configuration électronique à l'état fondamental jusqu'à  $(5d)^2$  pour s'assurer de ne pas oublier d'électrons à placer.

## I.A.2. Hydrure de zirconium $\text{ZrH}_x$

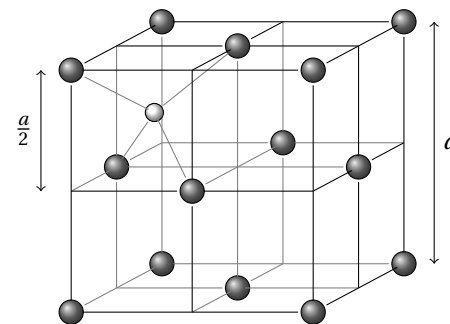
**I.A.2.a.** Lors de la réaction, il y a variation du nombre d'oxydation de l'hydrogène (0 dans le réactif  $\text{H}_2$ ,  $-1$  dans l'hydrure de zirconium  $\text{ZrH}_x$ ) et de Zr (no = 0 dans Zr métallique,  $+x$  dans  $\text{ZrH}_x$ ). Il s'agit donc d'une **réaction d'oxydo-réduction**.

**Rapport :** très mal traitée. Il ne fallait pas partir de  $x\text{H}^-$  mais bien de  $\text{H}_2$  qui donc, est réduit.

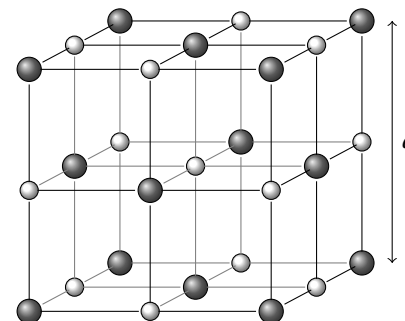
### I.A.2.b. Maille conventionnelle du zirconium métallique :



Les **sites tétraédriques** se situent aux centres des 8 petits cubes d'arête  $a/2$  (centre du tétraèdre formé par l'atome au sommet et les 3 atomes des faces adjacentes) :



Les **sites octaédriques** se situent aux milieux des arêtes et au centre du cube :



**Rapport :** globalement traitée correctement même si les schémas pourraient gagner en rigueur.

### I.A.2.c.

#### • Rayon du site octaédrique :

En notant  $r_O$  le rayon maximal d'un atome occupant le site octaédrique, il y a contact entre l'atome de zirconium et l'atome étranger sur l'arête de la maille :

$$2r_O + 2r(\text{Zr}) = a$$

Or, il y a contact entre les atomes de zirconium sur la diagonale de la face du cube, donc :

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

donc

$$r_O = (\sqrt{2} - 1) r(\text{Zr}) \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{r_O}{r(\text{Zr})} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,4}$$

• **Rayon du site tétraédrique :**

En notant  $r_T$  le rayon maximal d'un atome occupant le site tétraédrique, il y a contact entre l'atome de zirconium et l'atome étranger sur la demi-diagonale du cube d'arête  $a/2$  :

$$r_T + r(\text{Zr}) = \frac{1}{2} \left( \frac{a}{2} \sqrt{3} \right)$$

En remplaçant  $a$  par son expression  $a = 2\sqrt{2}r(\text{Zr})$ , on obtient :

$$r_T = \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r(\text{Zr}) \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{r_T}{r(\text{Zr})} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,2}$$

**Rapport :** faible taux de réponse pour une question vue et revue en classe.

**I.A.2.d.** On suppose que H occupe tous les sites tétraédriques. Il y a donc **8 atomes d'hydrogène** par maille.

Or il y a 4 atomes de zirconium par maille ( $8 \times 1/8$  (sommets) +  $6 \times 1/2$  (faces)). La formule de l'hydruure est donc **ZrH<sub>2</sub>**.

**Rapport :** faible taux de réponse pour un simple calcul de population que tout le monde sait traiter.

**I.A.2.e.** La capacité volumique d'absorption s'écrit :

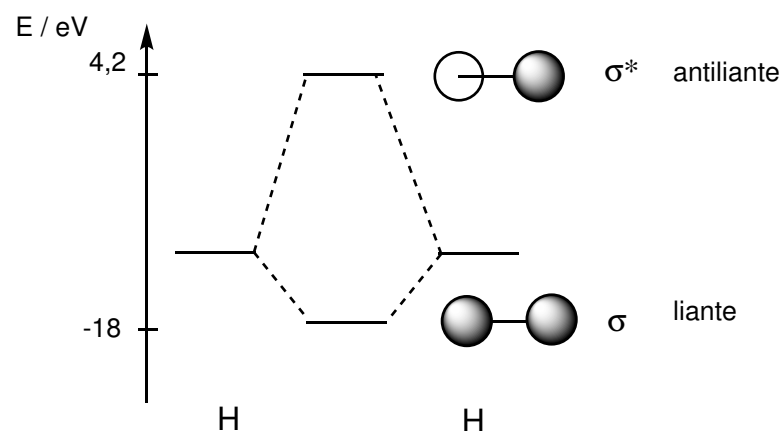
$$C_{\text{va}}(\text{Mét}) = \frac{m(\text{H})}{V} = \frac{8M(\text{H})}{N_A a^3}$$

$$\boxed{C_{\text{va}}(\text{Mét}) = \frac{M(\text{H})}{N_A 2\sqrt{2} (r(\text{Zr}))^3}}$$

**Rapport :** question inhabituelle qui sortait des sentiers battus. Quelques réponses n'apportant aucun point puisqu'elles mentionnaient une quantité de matière  $n$  qui n'était pas une donnée de l'énoncé...

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

**I.A.3.a.** Le diagramme énergétique de H<sub>2</sub> a l'allure suivante :



**Rapport :** Question de cours très bien réussie lorsqu'abordée.

**I.A.3.b.** Pour que deux orbitales puissent interagir, il faut :

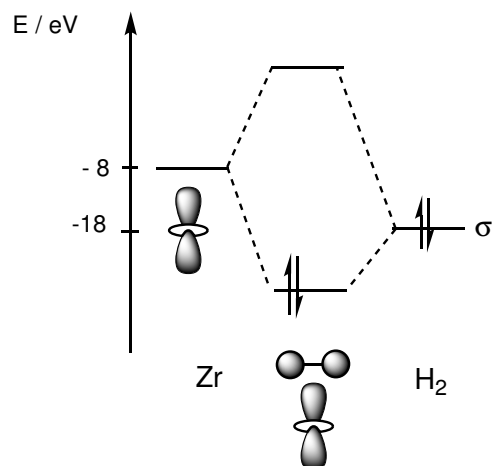
- que le recouvrement soit non nul (propriétés de symétrie identiques) ;
- que leur énergie soit proche ( $\Delta E < 10$  eV).

D'après les propriétés de symétrie, on peut considérer que la  $d_{z^2}$  peut interagir (avec la  $\sigma$  de H<sub>2</sub>) et que la  $d_{yz}$  peut interagir avec la  $\sigma^*$  (même si l'écart énergétique est supérieur à 10 eV).

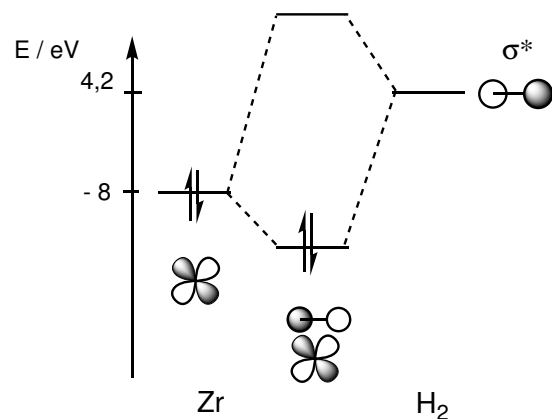
**Rapport :** Première partie de la question (question de cours) très bien réussie. Cependant, la deuxième partie de la question n'est jamais abordée.

**I.A.3.c.** Il y a phénomène de donation et de rétrodonation :

**Donation :**



**Rétrodonation :**

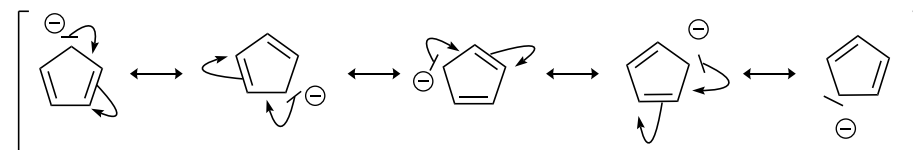


Lorsque  $H_2$  se lie au zirconium, il y a **affaiblissement de la liaison H-H** car l'**orbitale liante** est maintenant **délocalisée** sur 3 centres (les 2 H et Zr) et d'autre part, l'**orbitale antiliante  $\sigma^*$**  est **peuplée**.

**Rapport :** c'était une question de cours au programme de colle il y a encore quelques semaines. Quel dommage qu'elle n'ait pas rencontré de succès...

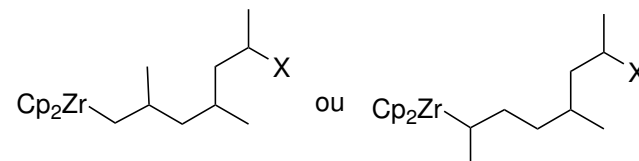
**I.A.4. Complexe de zirconium**

**I.A.4.a.** L'anion  $Cp^-$  est stabilisé du fait de l'existence de différentes formes mésomères :



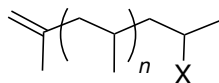
**Rapport :** pas toujours abordée alors qu'il s'agissait étonnamment d'écrire seulement les formes mésomères sans aucun commentaire.

**I.A.4.b.** Les deux complexes susceptibles d'être formés résultent de la régiosélectivité de l'insertion (1,2) :



**Rapport :** très faible taux de réponse. Barème ajustée sur cette question au vu de son faible succès.

I.A.4.c. La macromolécule de polypropylène aura pour formule :



✍ **Rapport** : très faible taux de réponse. Barème ajustée sur cette question au vu de son faible succès.

## Partie B - Le dioxyde de zirconium, co-catalyseur dans la synthèse du méthanol

### I.B.1. Étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

I.B.1.a. Calcul de la variance  $\nu$

• Dans le cas classique :

|           |   |                                                                                                   |
|-----------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\varphi$ | 1 | 1 phase gaz                                                                                       |
| PI        | 6 | $T, P, x_{\text{CO}_2}^g, x_{\text{H}_2}^g, x_{\text{CH}_3\text{OH}}^g, x_{\text{H}_2\text{O}}^g$ |
| R         | 2 | 1 LAM, $\sum_i x_i^g = 1$                                                                         |
| $\nu$     | 4 | 4 paramètres modifiables sans remise en cause de l'éq.                                            |

• Dans le cas où  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  sont introduits dans les proportions stœchiométriques :

|           |   |                                                                                                   |
|-----------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\varphi$ | 1 | 1 phase gaz                                                                                       |
| PI        | 6 | $T, P, x_{\text{CO}_2}^g, x_{\text{H}_2}^g, x_{\text{CH}_3\text{OH}}^g, x_{\text{H}_2\text{O}}^g$ |
| R         | 3 | 1 LAM, $\sum_i x_i^g = 1, x_{\text{CO}_2}^g = \frac{1}{3} x_{\text{H}_2}^g$                       |
| $\nu$     | 3 | 3 paramètres modifiables sans remise en cause de l'éq.                                            |

✍ (★) **Rapport** : résultats très décevants pour cette question. Il s'agissait d'une question très classique qu'il faut absolument savoir refaire.

I.B.1.b. Calcul des grandeurs standard de réaction

• **Enthalpie standard de réaction** : (d'après la loi de HESS)

$$\Delta_r H_{(1)}^\circ = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(g)}^\circ + \Delta_f H_{\text{CH}_3\text{OH}(g)}^\circ - 3\Delta_f H_{\text{H}_2(g)}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}_2(g)}^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r H_{(1)}^\circ = -240 + (-200) - 3 \times 0 - (-400) = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_{(1)}^\circ < 0$ , la réaction (1) est **exothermique**.

• **Entropie standard de réaction** :

$$\Delta_r S_{(1)}^\circ = S_{m,\text{H}_2\text{O}(g)}^\circ + S_{m,\text{CH}_3\text{OH}(g)}^\circ - 3S_{m,\text{H}_2(g)}^\circ - S_{m,\text{CO}_2(g)}^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r S_{(1)}^\circ = 190 + 240 - 3 \times 130 - 220 = -180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S_{(1)}^\circ < 0$ , le **désordre moléculaire diminue** car il y a diminution du nombre de moles total de gaz dans le sens direct, d'où un **nombre de microétats accessibles** au système **plus faible**.

✍ **Rapport** : globalement très bien réussie. Quelques erreurs d'application numérique ou de commentaires sont à déplorer.

I.B.1.c. Les grandeurs standard de réaction sont liées par la relation suivante :

$$\Delta_r G_{(1)}^\circ = \Delta_r H_{(1)}^\circ - T \Delta_r S_{(1)}^\circ$$

Application numérique :  $\Delta_r G_{(1)}^\circ = -40 - 300 \times (-180 \cdot 10^{-3}) = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{(1)}^\circ > 0$  donc la réaction n'est pas favorable thermodynamiquement.

✍ **Rapport** : la première partie de la question donne lieu à des réponses très satisfaisantes. En revanche, le commentaire attendu n'est soit pas précisé soit très douteux. À revoir absolument.

**I.B.1.d.** On écrit le tableau d'avancement de la réaction (les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques) :

| <b>mol</b>   | $\text{CO}_2(\text{g})$ | + | $3\text{H}_2(\text{g})$   | = | $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ | + | $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ |
|--------------|-------------------------|---|---------------------------|---|----------------------------------|---|--------------------------------|
| état initial | $n_0$                   |   | $3n_0$                    |   | 0                                |   | 0                              |
| état final   | $n_0 - \xi_{\text{éq}}$ |   | $3n_0 - 3\xi_{\text{éq}}$ |   | $\xi_{\text{éq}}$                |   | $\xi_{\text{éq}}$              |

Si la réaction est totale,  $\xi_{\text{éq}} = n_0$ . Le rendement en méthanol formé peut s'exprimer ainsi :

$$r = \frac{n_{\text{MeOH}}^{\text{formé}}}{n_{\text{MeOH}}^{\text{si totale}}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0}$$

Expression de la constante thermodynamique d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{éq}} a_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})}^{\text{éq}}}{\left(a_{\text{H}_2(\text{g})}^{\text{éq}}\right)^3 a_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{éq}}}$$

Or,  $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ , les espèces étant toutes en phase gazeuse et  $p_i = x_i p_{\text{tot}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}}$  avec  $n_{\text{tot}}^{\text{g}} = 4n_0 - 2\xi_{\text{éq}}$ . L'expression de la constante thermodynamique d'équilibre devient alors :

$$K^\circ = \frac{\xi_{\text{éq}}^2 (4n_0 - 2\xi_{\text{éq}})^2}{27 (n_0 - \xi_{\text{éq}})^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

En utilisant l'expression de  $r$ , il vient alors :

$$K^\circ = \frac{r^2 (4 - 2r)^2}{27 (1 - r)^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

✍ **Rapport** : question très mal réussie lorsqu'abordée. La définition du rendement d'une réaction est trop peu connue ou peu précise.

**I.B.1.e.** Sur la figure I.3, on observe que plus la **pression augmente** (à température fixée), **plus le rendement est élevé**. En effet, en partant d'un état d'équilibre à  $(T, P)$  et que l'on décide d'augmenter la pression à une valeur  $P'$ , on a alors :

$$Q_r = \frac{\xi_{\text{éq}}^2 (4n_0 - 2\xi_{\text{éq}})^2}{27 (n_0 - \xi_{\text{éq}})^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{P'}\right)^2 < K^\circ(T)$$

donc il y aura évolution spontanée dans le sens direct.

L'avancement (et donc le rendement) sera plus élevé si la pression augmente.

✍ **Rapport** : très faible taux de réponse pour une question **ultra-classique**. Cette question portait avant tout sur une justification théorique des observations expérimentales fournies dans le document.

**I.B.1.f.** À pression constante, on observe que le **rendement diminue lorsque la température augmente**. Cette observation est compatible avec la relation de VAN'T HOFF  $\left(\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}\right)$ . En effet,  $\Delta_r H^\circ < 0$  donc  $\frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0$ , ce qui signifie que  $K^\circ$  est une **fonction décroissante** de la température. Le rendement va donc **diminuer lorsque la température augmente**.

✍ **Rapport** : même remarque que la question précédente.

**I.B.1.g.** D'après la **Q20**, le rendement est une fonction décroissante de la température en ne considérant que l'aspect thermodynamique de la réaction.

Toutefois, d'après la relation d'ARRHÉNIUS, la vitesse est une fonction croissante de la température. On peut donc interpréter la courbe de la figure 4 de la manière suivante :

- à **température faible**, le **rendement est faible** car la réaction est trop **lente**. Le rendement augmente car la vitesse de la réaction augmente;
- lorsque la vitesse de la réaction est suffisante pour que l'état d'équilibre soit atteint au bout d'une heure, le rendement correspond à celui calculé par des considérations thermodynamiques. Le **rendement diminue** en respect de la loi de VAN'T HOFF car la réaction est **exothermique**.

**Rapport** : question abordée une seule fois sans succès.

**I.B.1.h.** Le taux de conversion correspond au rapport entre la quantité transformée de  $\text{CO}_2$  et la quantité initiale. En nommant  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , les avancements associés aux réactions 1 et 2, on a :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{transformé}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{initial}}} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{n_0}$$

(le nombre stœchiométrique associé à  $\text{CO}_2$  vaut 1 pour les deux transformations) Le taux de conversion de  $\text{CO}_2$  diminue ( $T_{\min} \approx 530 \text{ K}$ ) puis augmente.

On sait d'après les questions précédentes, que si seule la réaction de formation du méthanol était à prendre en compte, le taux de conversion devrait augmenter puis diminuer.

Cela donne des indications sur la réaction parasite (ce qui est confirmé par la sélectivité) : cette réaction est favorisée à haute température (réaction endothermique), ce qui explique que le taux de conversion augmente lorsque la température augmente.

Ainsi dans un premier temps, le taux de conversion diminue lorsque la température croît car c'est la réaction de formation du méthanol qui prédomine. Elle est exothermique donc le taux de conversion diminue lorsque la température augmente. Puis la réaction parasite n'est plus négligeable et devient même prépondérante au-delà de  $T_{\min}$ . Cette réaction étant endothermique, le taux de conversion augmente lorsque la température augmente.

**Rapport** : question abordée une seule fois sans succès.

## I.B.2. Étude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange eau-méthanol

**I.B.2.a.** Le diagramme présente un unique fuseau relativement fin : il s'agit donc d'un **mélange idéal**.

Identification des domaines :

| domaine | attribution                                                                                                                                                 |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A       | 1 phase liquide { $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{MeOH}_{(\ell)}$ }                                                                                    |
| B       | 1 phase liquide { $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{MeOH}_{(\ell)}$ } et 1 phase vapeur { $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{MeOH}_{(\text{g})}$ } |
| C       | 1 phase vapeur { $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{MeOH}_{(\text{g})}$ }                                                                             |

Nom des courbes :

| courbe | nom                 |
|--------|---------------------|
| D      | courbe d'ébullition |
| E      | courbe de rosée     |

**Rapport** :

- La première partie de la réponse est souvent oubliée.
- L'attribution des domaines est très satisfaisante. Attention à la précision : **annoncer que le domaine C est une « phase vapeur » n'apporte aucun point** par exemple...
- Le nom des courbes est toujours réussi.

**I.B.2.b.** L'eau et le méthanol sont **miscibles en toutes proportions à l'état liquide** et forment un **mélange idéal** (le diagramme ne présente qu'un seul fuseau). Ce résultat est attendu car ce sont deux molécules **polaires** et **protiques** : elles établissent entre elles des **liaisons hydrogène** qui permettent de renforcer la cohésion à l'état liquide.

**Rapport** : bien réussie. Il ne faut pas hésiter à mentionner les **liaisons hydrogène**.

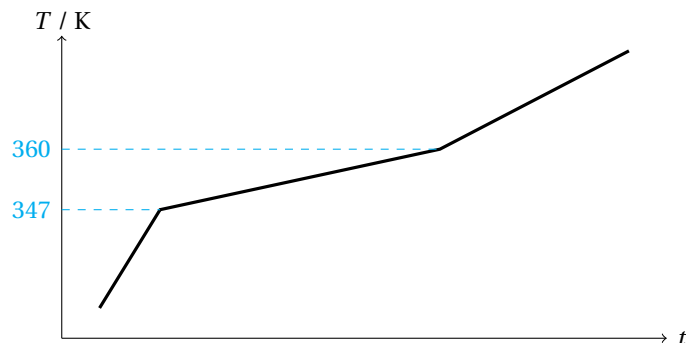
**I.B.2.c.** Par définition de la fraction molaire en méthanol :

$$x_{\text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{MeOH}}}$$

Application numérique :  $x_{\text{MeOH}} = \frac{5}{5+6} = 0,45$

**Rapport** : bien réussie dans l'ensemble.

**I.B.2.d.** Lors de l'échauffement du mélange M, la courbe d'analyse thermique a l'allure suivante :



Calcul du nombre de degrés de liberté sur la portion correspondant au changement d'état :

|           |   |                                                                                                                                                                 |
|-----------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\varphi$ | 2 | 1 phase liquide (MeOH + eau) et 1 phase vapeur (MeOH + eau)                                                                                                     |
| PI        | 6 | $p, T, x_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})}, x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{liq})}, x_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})}, x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})}$            |
| R         | 4 | 2 LAM, $x_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})} + x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})} = 1, x_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})} + x_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{liq})} = 1$ |
| C         | 1 | La pression est fixée à 1 bar.                                                                                                                                  |
| DL        | 1 | <b>CSQ : la température peut varier.</b>                                                                                                                        |

Le changement d'état du mélange binaire **ne s'effectue pas à température constante**.

**I.B.2.e.** La composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K se lie grâce au **théorème de l'horizontale** :

$$x_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})} \approx 0,14 \quad \text{et} \quad x_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})} \approx 0,5$$

Les quantités de matières se déduisent de l'application du **théorème des moments** :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{tot}}^{(\text{liq})} + n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 11 \text{ mol} \\ \frac{n_{\text{tot}}^{(\text{liq})}}{n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}} = \frac{x_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})} - x_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})}}{x_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})} - x_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})}} = \frac{0,45 - 0,5}{0,14 - 0,45} = 0,16 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{tot}}^{(\text{vap})} = 9,5 \text{ mol} \\ n_{\text{tot}}^{(\text{liq})} = 1,52 \text{ mol} \end{array} \right.$$

D'après ce qui précède, les quantités de matières en méthanol et en eau dans chacune des phases peuvent être déduites.

$$n_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})} = x_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})} n_{\text{tot}}^{(\text{liq})}$$

Application numérique :  $n_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})} = 0,14 \times 1,52 = 0,21 \text{ mol}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{liq})} = (1 - x_{\text{MeOH}}^{(\text{liq})}) n_{\text{tot}}^{(\text{liq})}$$

Application numérique :  $n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{liq})} = (1 - 0,14) \times 1,52 = 1,31 \text{ mol}$

$$n_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})} = x_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})} n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}$$

Application numérique :  $n_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})} = 0,5 \times 9,5 = 4,75 \text{ mol}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})} = (1 - x_{\text{MeOH}}^{(\text{vap})}) n_{\text{tot}}^{(\text{vap})}$$

Application numérique :  $n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{vap})} = (1 - 0,5) \times 9,5 = 4,75 \text{ mol}$

**Rapport** : dommage que cette question n'aie pas été beaucoup abordée. Lorsqu'elle l'est, elle montre un bon taux de réussite.

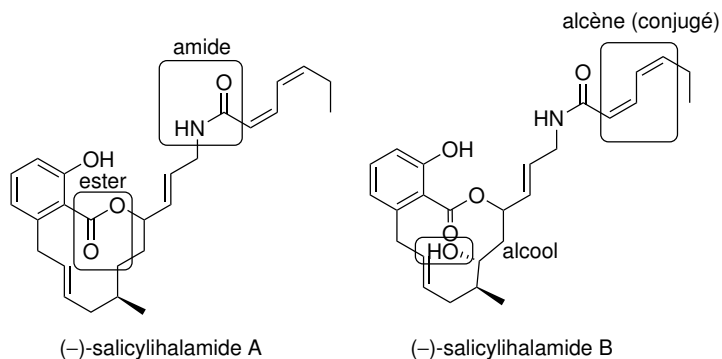
**I.B.2.f.** Les vapeurs émises lors de l'ébullition d'un mélange binaire sont plus riches en composé le plus volatil donc ici, en méthanol. Le distillat sera donc le méthanol et le résidu sera de l'eau. **Trois plateaux** théoriques sont nécessaires (construction diagramme) pour obtenir un mélange quasi-pur en méthanol en partant du mélange M.

**Rapport** : un nombre de **4 plateaux** a aussi été toléré au vu de l'imprécision sur le graphique.

## Problème II - Synthèse des salicylihalamides A et B

### II.1. Structure du (-)-salicylihamide A

II.1.a. Les noms des groupes fonctionnels sont les suivants :



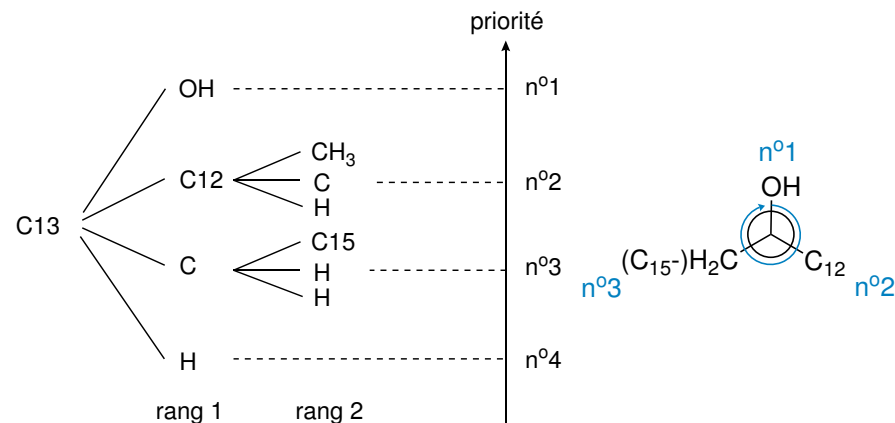
✍ **Rapport** : parfait (heureusement!).

II.1.b. Le signe « - » devant le nom de cette molécule signifie qu'elle est **lévogyre** : elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière rectilignement polarisée dans le sens trigonométrique pour un observateur qui reçoit la lumière.

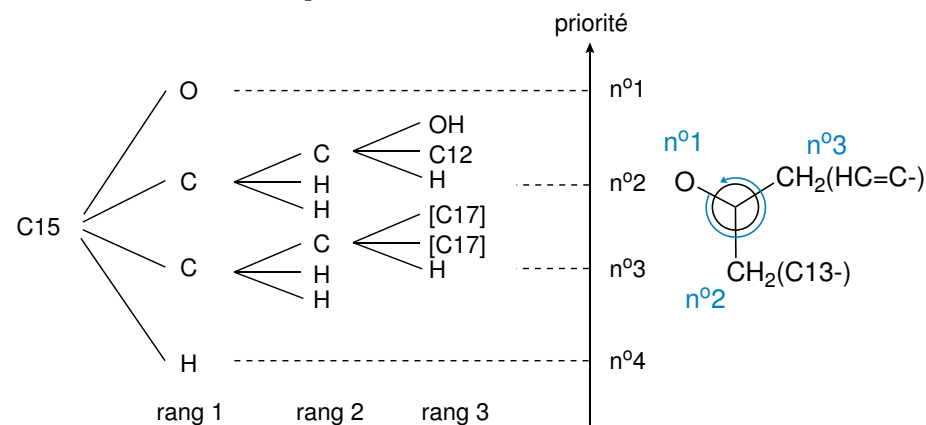
✍ (★) **Rapport** : des réponses trop peu précises. Il faut absolument restituer cette réponse avec tous les éléments sans exception... !

II.1.c. Les stéréodescripteurs des deux carbones stéréogènes sont déterminés par classements des substituants grâce aux règles de CAHN, INGOLD et PRELOG.

• **Carbone C13** : stéréodescripteur **R**.



• **Carbone C15** : stéréodescripteur **S**.



✍ **Rapport** : quelques erreurs sont malheureusement à déplorer dans cette question des plus classiques du programme de PCSI.

### II.2. Réaction de couplage de Stille

#### II.2.a.

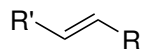
| étape | nature                 | justification                            |
|-------|------------------------|------------------------------------------|
| a     | addition oxydante      | le no du palladium augmente de 2 unités. |
| d     | élimination réductrice | le no du palladium diminue de 2 unités.  |

**Rapport** : excellent taux de réussite.

**II.2.b.** Le catalyseur de la réaction de couplage de STILLE est  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  (il est régénéré au cours de la réaction comme le montre le cycle). Le diacétate de palladium  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  n'est pas régénéré, il s'agit du **précurseur de catalyseur**.

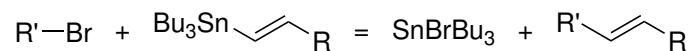
**Rapport** : excellent taux de réussite.

**II.2.c.** Le produit de couplage suivant est obtenu lors de l'étape *d* :



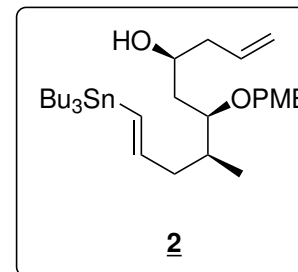
**Rapport** : bien réussie lorsqu'abordée.

**II.2.d.** L'équation de la réaction de couplage de STILLE est obtenue en sommant chaque étape du cycle :



**Rapport** : bien réussie lorsqu'abordée.

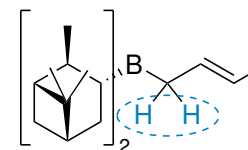
**II.2.e.** En utilisant les questions qui précèdent, la structure du vinylstannane **2** est déduite :



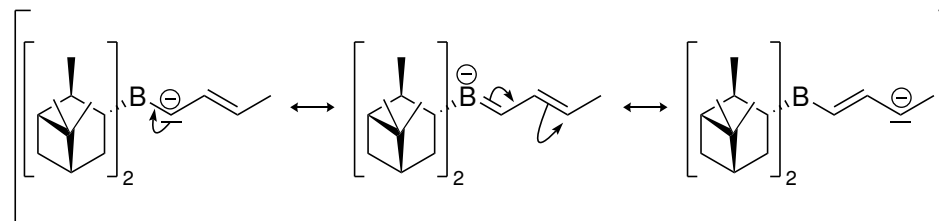
**Rapport** : quelques erreurs de stéréochimie.

### II.3. Préparation du composé **11**, précurseur du vinylstannane **2**

**II.3.a.** Les protons suivants sont les plus acides sur la molécule d'allyborane :



En effet, la base conjuguée issue de la déprotonation de l'un de ces protons est stabilisée par mésomérie.

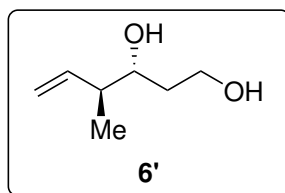


**Rapport** : bien que s'agissant d'une méthode habituelle et ultra-classique (stabilité de la base conjuguée), cette question n'a pas été souvent abordée.

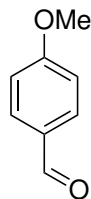
**II.3.b.** Lors de la formation de **6** à partir de **5**, une **stéréosélectivité** est observée puisqu'un seul des stéréoisomères possibles semble être formé.

**Rapport :** jamais réussie, une prétendue régiosélectivité est toujours évoquée lorsque cette question est abordée.

**II.3.c.** D'après les informations de l'énoncé, le composé **6** opposé à du Bu<sub>4</sub>NF donne **6'** :



Pour passer de **6'** à **7**, il s'agit d'une réaction d'acétalisation. Ainsi, le réactif à utiliser est l'aldéhyde suivant :

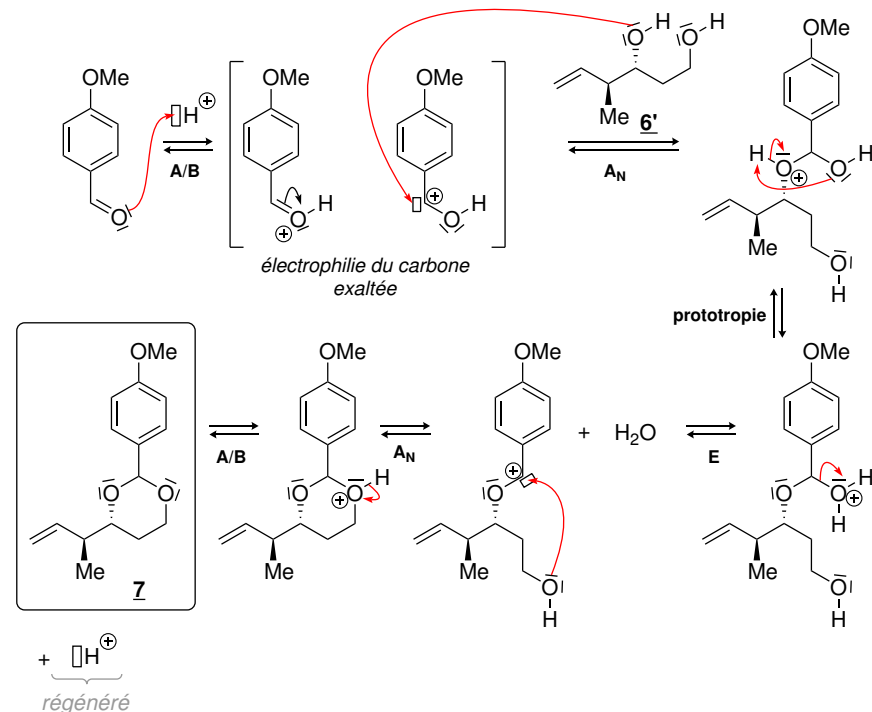


Le **montage utilisé** est un montage à reflux surmonté d'un appareil de DEAN-STARK. Ce dernier permet d'**ôter du milieu réactionnel l'eau** formée au cours de la réaction. Pour l'utilisation de cet appareil, il faut utiliser un **solvant non miscible à l'eau et moins dense** que l'eau. C'est par exemple le cas du toluène ou du cyclohexane classiquement utilisés pour ce type de réaction.

Par ailleurs, cette réaction est accélérée grâce à une **catalyse acide** permettant, comme le montre le mécanisme, une **activation électrophile** lors de la première étape.

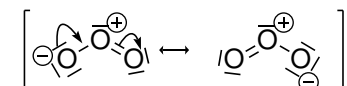
**Rapport :** question dont les réponses sont satisfaisantes dans l'ensemble mais incomplète. L'évacuation d'eau n'est jamais évoquée alors que c'est le point important de cette réaction.

**II.3.d.** Le mécanisme de cette réaction est le suivant :



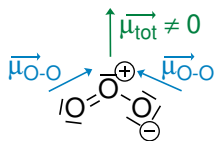
**Rapport :** bien réussie lorsqu'abordée.

**II.3.e.** Le schéma de LEWIS (deux formes mésomères de poids statistiques égaux) de la molécule d'ozone O<sub>3</sub> est le suivant :



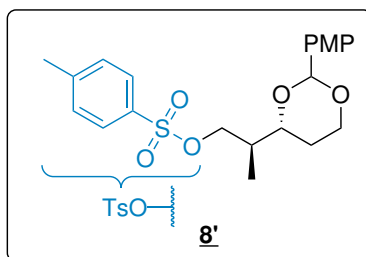
L'atome d'oxygène central est de type VSEPR AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub> ce qui correspond à une **géométrie coudée**.

Le schéma de LEWIS montre la présence de charges formelles au sein de la molécule d'ozone. Cela explique la polarisation des liaisons bien qu'elles soient établies entre deux atomes de même électronégativité. **Cette molécule est donc polaire.**



**Rapport :** et oui... l'ozone est polaire ! Tout le monde a raté cette question.

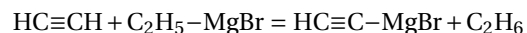
**II.3.f.** Le composé **8'** est un ester sulfonique :



L'intérêt de transformer **8** en un ester sulfonique est d'exalter l'électrophilie du carbone portant le groupement alcool, dans la mesure où un bon groupe nucléofuge est formé.

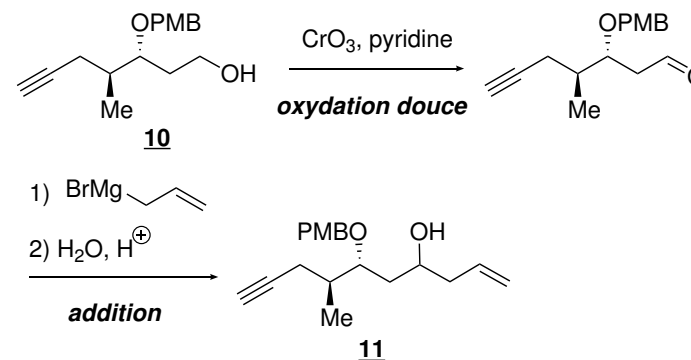
**Rapport :** question mal comprise. Les personnes qui ont répondu ont cru qu'il fallait expliquer le rôle de l'ajout de pyridine alors qu'il s'agissait d'expliquer l'intérêt de l'étape.

**II.3.g.** Le bromure d'acétylure de magnésium  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$  peut être formé à partir d'acétylène ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) et d'un organomagnésien quelconque (par exemple, le bromure d'éthylmagnésium  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{MgBr}$ ) selon la réaction acido-basique suivante :



**Rapport :** rarement abordée.

**II.3.h.** Pour passer de **10** à **11**, il est possible de commencer par procéder à une oxydation douce de la fonction alcool de **11** puis d'additionner sur l'aldéhyde ainsi obtenu un équivalent d'organomagnésien.

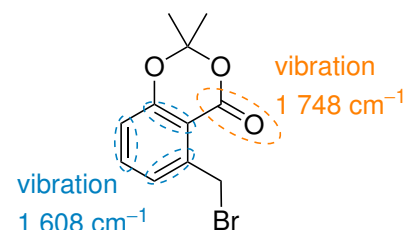


Un inconvénient possible pourrait être la déprotonation par l'organomagnésien de l'alcyne terminal, ce qui constituerait alors une réaction en compétition avec l'addition sur l'aldéhyde.

**Rapport :** quasiment jamais abordée.

## II.4. Préparation du dérivé bromé **3**

**II.4.a.** Attribution des bandes infrarouge



**Rapport** : bien traitée.

#### II.4.b. Attribution des signaux RMN $^1\text{H}$

| $\delta$ / ppm | multiplicité    | intégration | attribution              |
|----------------|-----------------|-------------|--------------------------|
| 1,69           | s               | 6H          | 1' et 3'                 |
| 2,67           | s               | 2H          | 8                        |
| 6,79           | d, $J = 8,0$ Hz | 1H          | 4 (plus déblindé que 6)  |
| 6,91           | d, $J = 8,0$ Hz | 1H          | 6 (moins déblindé que 4) |
| 7,37           | t, $J = 8,0$ Hz | 1H          | 5                        |

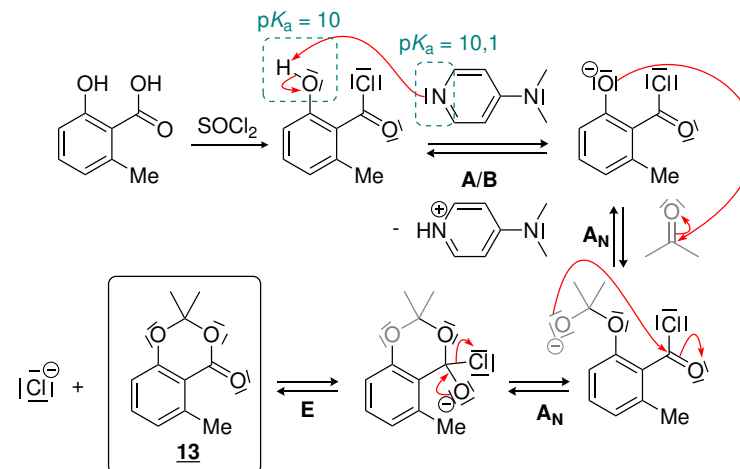
**Rapport** : attention à la numérotation. Si l'énoncé impose une notation et que vous ne la respectez pas, vous vous exposez à ce que votre question ne soit pas corrigée ! J'ai retiré un point mais le jury du concours sera sans doute moins généreux.

**II.4.c.** L'électrophilie du chlorure d'acyle est plus marquée que celle de l'acide carboxylique du fait de l'effet mésomère donneur de l'oxygène de l'acide carboxylique. Le carbone est d'autant moins électrophile que le groupement est donneur, du fait de la stabilisation de la charge partielle positive de ce carbone par des groupements donneurs.

Par ailleurs, dans le cadre du programme de PC, cette électrophilie relative est expliquée par la position des orbitales frontalières. En effet, l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) du chlorure d'acyle est plus basse en énergie que celle d'un acide carboxylique.

Le chlorure d'acyle est plus sujet aux additions nucléophiles suivies d'élimination que l'acide carboxylique :  $\text{Cl}^-$  est plus nucléofuge que  $\text{HO}^-$ .

Le mécanisme proposé pour la transformation **12**  $\rightarrow$  **13** est représenté ci-après.



**Rapport** : quasiment jamais abordée. Cette question a été retirée du barème final.

**II.4.d.** Lors de l'étape (1), une liaison Br-Br est brisée de façon homolytique. Pour ce faire, il faut apporter une énergie de  $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . D'après la relation de PLANCK-EINSTEIN :

$$\frac{\mathcal{E}_{\text{liaison}}}{N_A} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{soit} \quad \lambda = \frac{hcN_A}{\mathcal{E}_{\text{liaison}}}$$

$$\text{Application numérique : } \lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8 \times 6,0 \cdot 10^{23}}{190 \times 10^3} \approx 630 \text{ nm}$$

Une longueur d'onde d'environ 630 nm conviendrait donc pour réaliser l'étape (1).

**Rapport** : question retirée du barème, jamais abordée alors qu'elle est de niveau PCSI voire terminale.

**II.4.e.** L'AEQS appliquée aux deux intermédiaires réactionnels donne :

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} \approx 0 \Leftrightarrow \nu_2 - \nu_3 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} \approx 0 \Leftrightarrow 2\nu_1 - 2\nu_{-1} - \nu_2 + \nu_3 = 0$$

De ces deux AEQS sont tirées les deux équations suivantes :

$$v_2 = v_3 \quad (1) \quad \text{et} \quad v_1 = v_{-1} \quad (2)$$

En supposant que la vitesse de la réaction s'écrive comme la vitesse de formation du produit R-Br :

$$v_r = v_f(\text{R-Br}) = v_3$$

La loi de vitesse s'écrit alors en utilisant la loi de VAN'T HOFF pour un acte élémentaire (ordre partiel valant le nombre stœchiométrique de l'espèce au sein de l'acte élémentaire) :

$$v_r = k_3 \underbrace{[\text{R}^\bullet]}_{IR} [\text{Br}_2]$$

D'après la relation (1) :

$$k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{R-H}] = k_3 [\text{R}^\bullet] [\text{Br}_2]$$

D'après la relation (2) :

$$k_1 [\text{Br}_2] = k_{-1} [\text{Br}^\bullet]^2$$

Ainsi :

$$[\text{R}^\bullet] = \frac{k_2}{k_3} \frac{[\text{Br}^\bullet] [\text{R-H}]}{[\text{Br}_2]} = \frac{k_2}{k_3} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \frac{[\text{R-H}]}{\sqrt{[\text{Br}_2]}} \quad \text{donc} \quad v_r = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{R-H}] [\text{Br}_2]^{1/2}$$

✍ **Rapport** : jamais abordée, retirée du barème.

**II.4.f.** Au vu des données physico-chimiques, le dibrome Br<sub>2</sub> est une espèce chimique liquide sous pression atmosphérique et à température ambiante. Le NBS est en revanche solide ce qui facilite son utilisation en la rendant moins dangereuse.

Par ailleurs, le dibrome est une espèce **hautement corrosive** et **mortelle** par inhalation.

✍ **Rapport** : très rarement abordée.

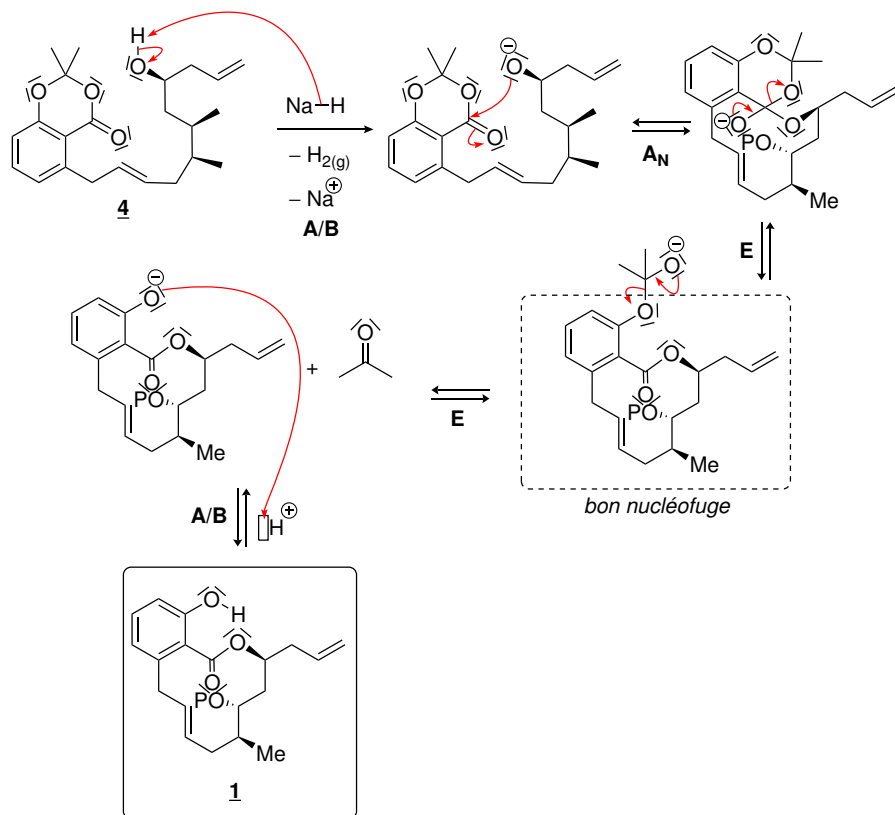
## II.5. Macrolactonisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé 1

✍ **Rapport** : partie jamais abordée et retirée du barème final.

**II.5.a.** L'hydruure de sodium NaH est une **base forte** qui permet de déprotoner la fonction alcool, **exaltant alors sa nucléophilie**.

Le fait de diluer fortement le milieu permet de **favoriser une réaction intramoléculaire** par opposition à une polymérisation. En effet, la vitesse d'une réaction de polymérisation est proportionnelle au carré de la concentration en composé 4 (cf. loi de vitesse) tandis que la réaction de macrolactonisation est proportionnelle à la concentration en 4. Il convient donc de travailler avec une concentration en 4 relativement faible.

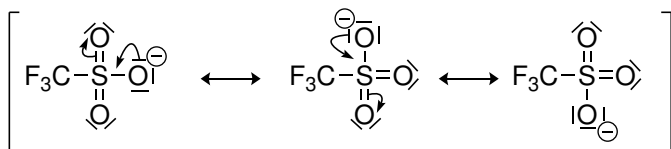
**II.5.b.** Le mécanisme réactionnel suivant traduit la formation de 1 à partir de 4 :



● **Remarque :** mécanisme qui peut être déstabilisant dans la mesure où il n'est pas explicitement au programme bien que faisant appel à des étapes vues en PCSI-PC.

**II.5.c.** La transformation **1**  $\rightarrow$  **14** permet la protection de la fonction phénol de **1**.

La réaction est une substitution nucléophile. Le groupement triisopropylsilyle est un excellent groupement partant (stabilisation par mésomérie).



Ainsi, cela permet d'augmenter le rendement de cette étape par rapport à l'analogue chloré (moins bon groupe partant) dans la mesure où le nucléophile (oxygène du phénol) est plutôt mauvais.

**II.5.d.** Pour former **15** à partir de **14**, il s'agit d'hydrater la fonction alcène sur le carbone le moins encombré, donc selon une régiosélectivité de type anti-MARKOVNIKOV. Pour ce faire, il faut procéder à une hydroboration en utilisant du borane BH<sub>3</sub> suivie d'une hydrolyse oxydante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>(aq)</sub><sup>-</sup>).

**Fin du corrigé**