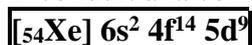


Concours blanc - 6 janvier 2022 / Correction

Première partie

Q1. L'application de la règle de Kleschkovski conduit à la configuration électronique :

Les orbitales de valence sont les orbitales **6s et 5d**Remarque : la configuration de plus basse énergie s'écrit réellement $[54\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

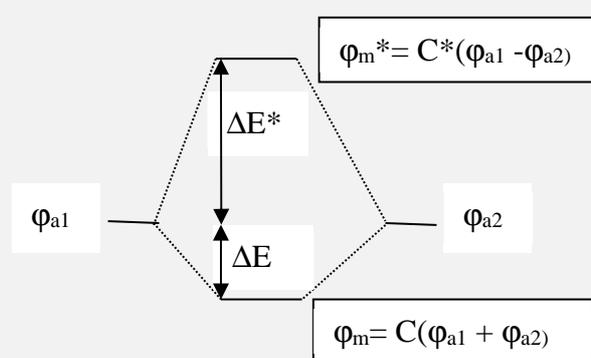
Q2a. Si les orbitales 6p et 4f ne participent pas à la construction des OM, c'est qu'elles ne vérifient pas les *conditions d'interaction*, à savoir un recouvrement non nul et un écart d'énergie faible avec les orbitales 6s et 5d.

La valeur d'énergie dépendant principalement de la valeur du nombre quantique n et aussi de la valeur du nombre quantique secondaire, les orbitales 6p (n=6, l=1) ont à priori une énergie supérieure à celles des orbitales de valence et on peut supposer qu'elle est trop élevée pour qu'il y ait interaction.

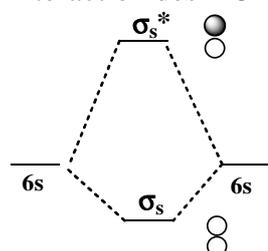
Cet argument énergétique n'est pas valable pour les orbitales 4f ($E(6s) < E(4f) < E(5d)$) et interaction possible entre 6s et 5d ..). Aussi, on peut supposer que le recouvrement entre orbitales 4f et orbitales 6s et 5d est négligeable.

Q2b. Il s'agit ici d'appliquer le diagramme d'interaction de deux orbitales atomiques identiques ... et de bien respecter la géométrie imposée pour les axes !

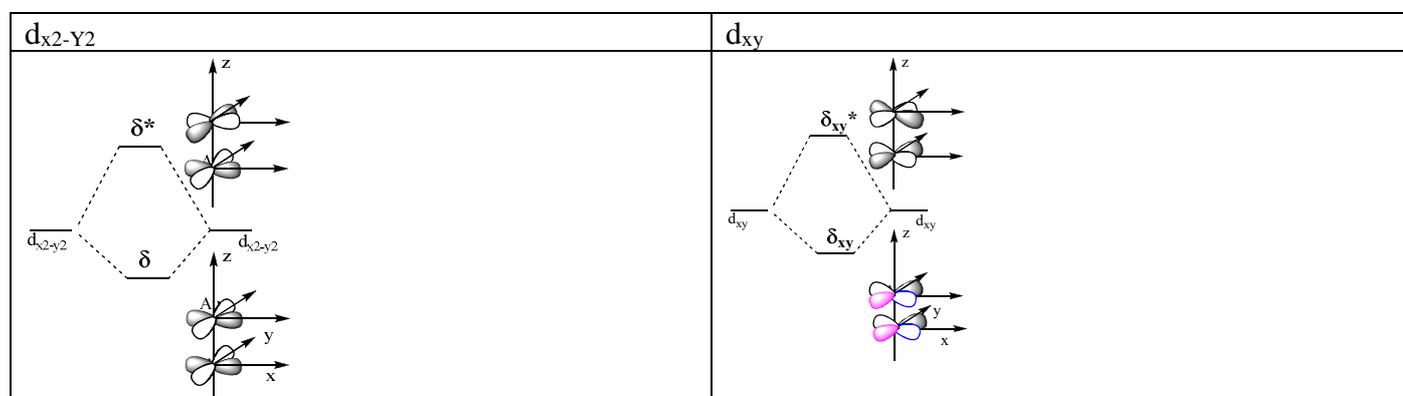
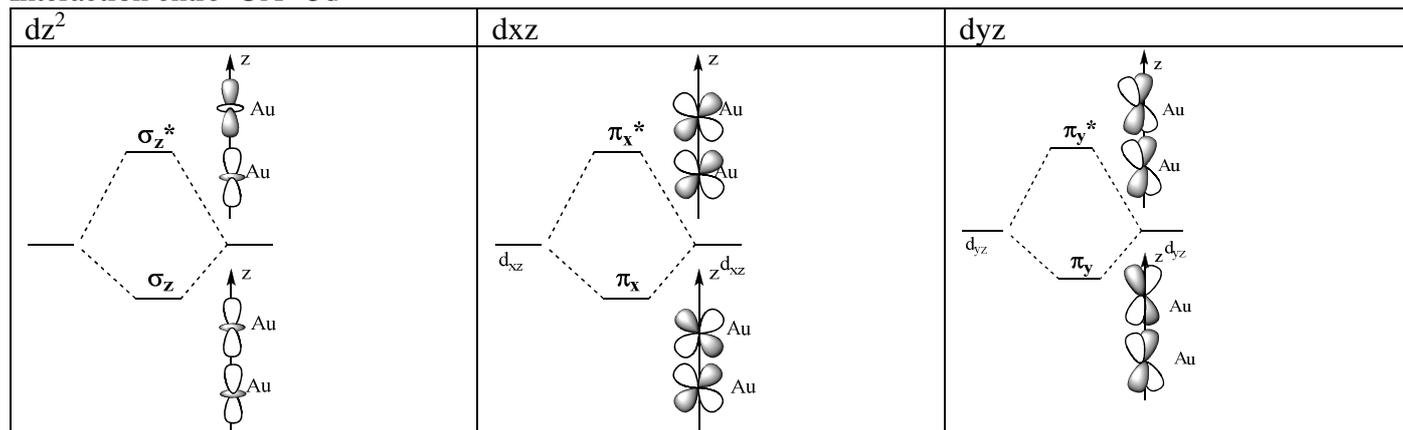
Rappel cours : le diagramme d'interaction :

	<p>-L'interaction de 2 OA conduit à 2 OM l'une liante et l'autre antiliante .</p> <p>-L'OM liante résulte du recouvrement en phase des 2 OA, elle est stabilisée par rapport aux OA .</p> <p>-L'OM antiliante résulte du recouvrement en opposition de phase des 2 OA, elle est déstabilisée par rapport aux OA.</p> <p>-La déstabilisation est plus importante que la stabilisation $\Delta E^* > \Delta E$</p> <p>-La déstabilisation et la stabilisation sont proportionnelles à S</p>
---	---

Interaction des 2 OA 6s



Interaction entre OA 5d



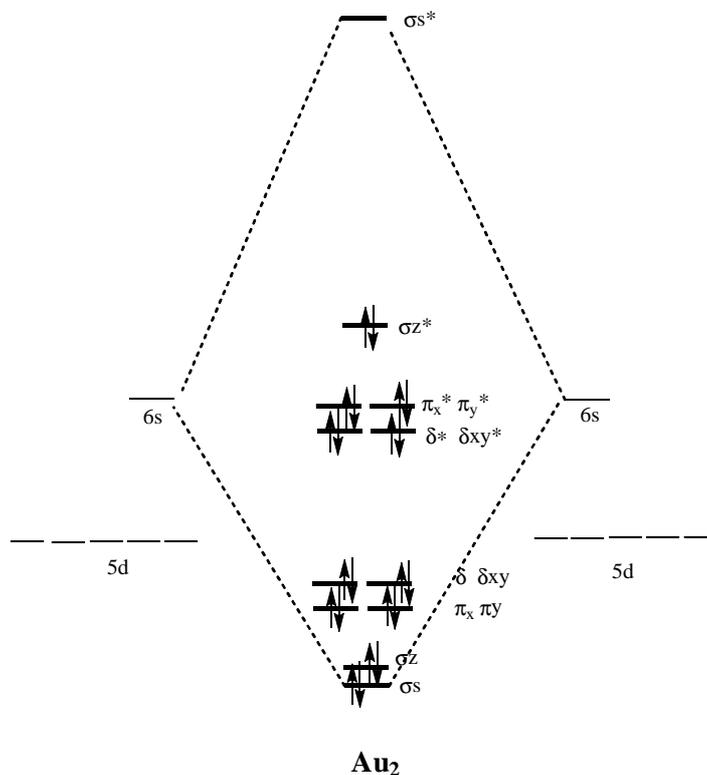
Q2c. Pour les orbitales de type σ , l'axe de liaison est un axe de symétrie de révolution, ce doit être aussi vérifié pour les OA qui interagissent : $6s$ et d_{z^2}

Les orbitales de type π sont antisymétriques par rapport au plan qui contient la liaison, ce doit être aussi vérifié pour les OA qui interagissent : d_{yz} et d_{xz}

Par élimination les orbitales de type δ sont celles issues des interactions entre $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} , OA se trouvant dans un plan perpendiculaire à la liaison. À noter que ces OA sont symétriques par rapport aux plans qui contiennent la liaison. On observe un recouvrement entre les 4 lobes (pour les orbitales p, seuls 2 lobes sont impliqués dans le recouvrement)

Voir représentations ci-dessus.

Q2d. La stabilisation et la déstabilisation étant proportionnelle au recouvrement, on obtient :



Pour déterminer l'indice de liaison selon $i = \frac{1}{2}(n - n^*)$, il est indispensable de répartir les électrons sur les OM.

Le nombre total d'électrons est égal à $2 \cdot n_{\text{valence}}$ soit 22.

Conformément au diagramme ci-dessus $i = \frac{1}{2}(12 - 10)$ **$i = 1$**

Q3. On distingue 2 types d'alliages : les alliages d'insertion et les alliages de substitution.

Pour un alliage d'insertion les éléments d'addition s'insèrent dans les sites interstitiels délimités par le métal hôte. Pour minimiser la déformation, les rayons doivent alors vérifier :

$$\frac{r_{\text{addition}}}{r_{\text{Au}}} \leq \sqrt{2} - 1 \text{ soit } \frac{r_{\text{addition}}}{r_{\text{Au}}} \leq 0,41 \text{ pour l'insertion dans un site octaédrique}$$

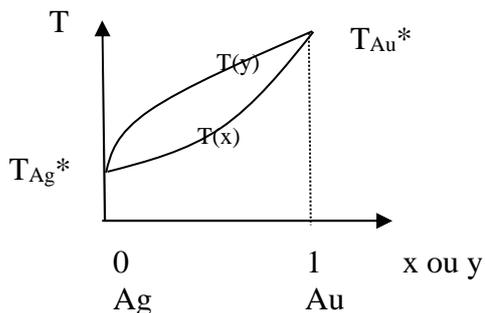
$$\frac{r_{\text{addition}}}{r_{\text{Au}}} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \text{ soit } \frac{r_{\text{addition}}}{r_{\text{Au}}} \leq 0,22 \text{ pour l'insertion dans un site tétraédrique}$$

Or $\frac{r_{\text{Ag}}}{r_{\text{Au}}} = 1$ et $\frac{r_{\text{Cu}}}{r_{\text{Au}}} = 0,88$

Il est difficile d'envisager des alliages d'insertion, il est plus vraisemblable qu'il s'agisse d'alliages de substitution, d'autant plus que les 3 métaux cristallisent selon le même type de structure cfc, ce qui est une condition pour les alliages de substitution.

Or-cuivre et Or-Argent : alliages de substitution

Q4a. D'après les indications fournies le diagramme est de type monofuseau.



Q4b . Pour un système constitué d'une phase liquide et d'une phase solide en équilibre (cas des systèmes dont le point représentatif est dans le domaine délimité par les deux courbes) , la condition d'équilibre s'écrit en fonction des potentiels chimiques :

$$\mu_{Au\ solide} = \mu_{Au\ liquide} \quad \text{et}$$

$\mu_{Ag\ solide} = \mu_{Ag\ liquide} \dots$ Ces deux relations constituent les deux équations demandées .

Les phases solide et liquide étant assimilées à des mélanges idéaux , l'expression du potentiel chimique est $\mu = \mu^{*0} + RT \ln(x)$ où x est la fraction molaire.

En adoptant les notations de l'énoncé , on obtient par exemple pour l'or

$$\mu_{Au\ s}^{*0}(T) + RT \ln x = \mu_{Au\ l}^{*0}(T) + RT \ln y$$

Par ailleurs $\mu_{Au\ s}^{*0}(T) - \mu_{Au\ l}^{*0}(T) = -\Delta_{fus}G^{\circ}(T)$: $RT \ln\left(\frac{y}{x}\right) = -\frac{\Delta_{fus}G^{\circ}(T)}{T}$

Et $\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_{fus}G^{\circ}(T)}{T}\right) = -\frac{\Delta_{fus}H^{\circ}(T)}{T^2}$, par intégration : $\frac{\Delta_{fus}G^{\circ}(T)}{T} - \frac{\Delta_{fus}G^{\circ}(T_{Au}^*)}{T_{Au}^*} = \Delta_{fus}H^{\circ}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Au}^*}\right)$ Or si on se

place à T_{Au}^* l'équilibre est réalisé pour le corps pur ($x=1=y$) : $\Delta_{fus}G(T_{Au}^*) = 0$ et

$$\Delta_{fus}G(T_{Au}^*) = \Delta_{fus}G^{\circ}(T_{Au}^*) + RT_{Au}^* \ln(1)$$

En conclusion :

$$RT \ln\left(\frac{y}{x}\right) = \Delta_{fus}H^{\circ}\left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{Au}^*}\right) \quad \text{1}^{\text{ère}} \text{ équation}$$

En adoptant la même démarche pour l'argent $RT \ln\left(\frac{1-y}{1-x}\right) = \Delta_{fus}H^{\circ}\left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{Ag}^*}\right)$ **2^{ème} équation**

A partir des deux relations précédentes , il est possible d'établir une relation entre T et x d'une part et entre T et y d'autre part , ce qui revient à établir l'équation du solidus ($T(x)$) et du liquidus ($T(y)$) .

Q5a. La miscibilité de l'or et du cuivre étant toujours supposée totale , le diagramme fait apparaître un point indifférent .

Soit $Au_{(1-x)}Ag_x$ sa formule.

La fraction molaire en or peut alors s'exprimer selon : $x_{Au} = \frac{1-x}{1}$ ou $x = 1 - x_{Au}$

Par ailleurs : $x_{Au} = \frac{n_{Au}}{n_{Au} + n_{Cu}} = \frac{\frac{m_{Au}}{M_{Au}}}{\frac{m_{Au}}{M_{Au}} + \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}}$

Soit en introduisant les fractions massiques $x_{Au} = \frac{w_{Au}}{w_{Au} + w_{Cu} \frac{M_{Au}}{M_{Cu}}}$: $x_{Au} = \frac{w_{Au}}{w_{Au} + (1-w_{Au}) \frac{M_{Au}}{M_{Cu}}}$

A.N. $w_{Au} = 0,801$, $x_{Au} = 0,565$ et $x = 0,435$

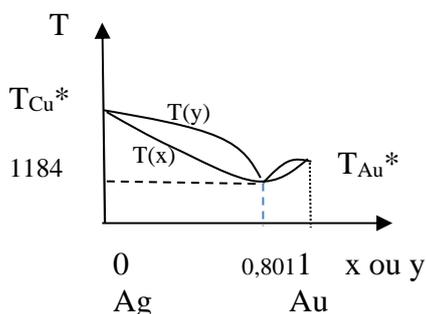
formule de l'alliage : $Au_{0,565}Ag_{0,435}$

Q5b. Lors de la fusion , un mélange ayant la composition du point indifférent se comporte comme un corps pur : le changement d'état se produit à température et composition constantes sous $P^{\circ} = 1\text{bar}$.

Les coordonnées du point indifférent évoluent avec la pression .

A une pression différente , le mélange de composition $w_m = 0,801$ ne correspond plus au point indifférent et alors le changement d'état se produira sur un intervalle de températures , ce qui le distingue du corps pur .

Q5c. $800^{\circ}\text{C} = 1073\text{ K}$, $T(\text{point indifférent}) = 1184\text{ K}$

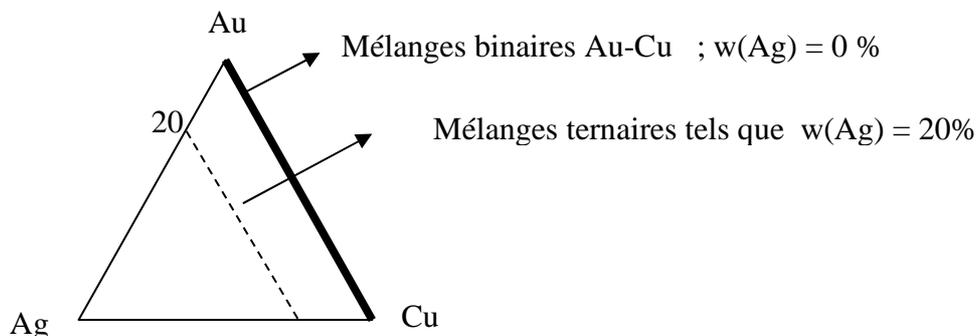


Q5d. A plus basse température la solubilité peut diminuer , on peut voir un changement de variété allotropique , apparaître un eutectique ...

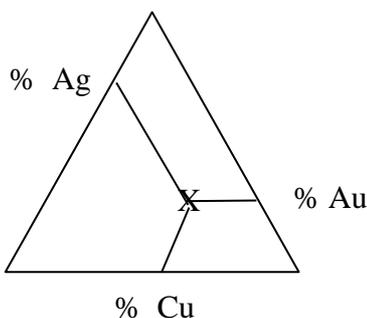
Q6. Les sommets du triangle correspondent à un métal pur .

Les points situés sur un côté du triangle sont représentatifs d'un mélange binaire constitué des 2 métaux situés aux extrémités.

Si on trace une parallèle à un coté , elle représente les systèmes pour lesquels la fraction massique du métal situé sur le sommet opposé est fixée .



On en déduit que pour déterminer la composition d'un système , on trace à partir du point représentatif les parallèles aux 3 cotés .



Pour l'alliage cité , on lit $w(\text{Au}) = 33\%$, $w(\text{Cu}) = 40\%$ et $w(\text{Ag}) = 27\%$

Activité catalytique

Q7 . Pour particule sphérique de rayon r la surface S s'exprime selon $4\pi r^2$ et la masse selon $\mu_{\text{Au}} \frac{4}{3}\pi r^3$, d'où l'expression de la surface spécifique

$$S = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \mu_{\text{Au}}} = \frac{3}{r \mu_{\text{Au}}}$$

A.N. $r = 1.10^{-9} \text{ m}$ $m = 1,84.10^4 \text{ kgm}^{-3}$ $S = 1,6.10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$

Il s'agit d'une valeur élevée d'où l'intérêt de l'or en catalyse .

Q8. En respectant la conservation des éléments il vient : $2\text{CO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 2 \text{CO}_{2(\text{g})}$.

Q9. La constante d'équilibre est définie par la relation $\Delta rG^\circ = - RT \text{Ln}K^\circ$
et par ailleurs $\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T \Delta rS^\circ$

Enfin ,à partir des grandeurs fournies $\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H_i^\circ$ et $\Delta_r S^\circ = \sum S_i^\circ$

$$A.N : \Delta_r H^\circ = -565,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -172,6 \text{ JK}^{-1}$$

$$K^\circ (298\text{K}) = 1,5 \cdot 10^{90}$$

Q10. D'après la loi d'action des masses , la constante d'équilibre K° s'exprime aussi selon

$$K^\circ = \frac{P_{CO_2}^2 P^\circ}{P_{CO}^2 P_{O_2}} = \frac{n_{CO_2}^2 n_{tot} n_{O_2}}{n_{CO}^2 n_{O_2} n_{eq}} \frac{P^\circ}{P}$$

Par ailleurs , à partir des grandeurs définies dans l'énoncé et en n la quantité initiale de CO , on peut dresser le bilan de matière suivant à l'équilibre

	$2\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	=	$2\text{CO}_{2(g)}$	n_{tot}
ini	n		σn			$(1+\sigma)n$
eq	$n - 2\xi$		$\sigma n - \xi$		2ξ	$(1+\sigma)n - \xi$
	$n(1-\alpha)$		$\sigma n - 0,5\alpha n$		αn	$(1+\sigma)n - 0,5\alpha n$

Enfin en introduisant le taux de conversion $\alpha = 2\xi / n$, on obtient

$$K^\circ = \frac{(\alpha n)^2 ((1+\sigma)n - 0,5\alpha n) P^\circ}{((1-\alpha)n)^2 (\sigma n - 0,5\alpha n) P}$$

$$K^\circ = \frac{(\alpha)^2 ((1+\sigma) - 0,5\alpha) P^\circ}{(1-\alpha)^2 (\sigma - 0,5\alpha) P}$$

Q11. Les conditions optimales de température se déduisent de la relation de Van't Hoff et du signe de $\Delta_r H^\circ$.

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est d'autant plus favorisée thermodynamiquement que la température est basse.

Or , à basse température , la cinétique est lente d'où la nécessité d'utiliser un catalyseur

Les conditions optimales de pression se déduisent de l'affinité :

$$A = RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) \text{ avec } Q_r = \frac{n_{CO_2}^2 n_{tot} n_{O_2}}{n_{CO}^2 n_{O_2} n_{eq}} \frac{P^\circ}{P}$$

Une augmentation de pression entraine une diminution du quotient réactionnel et donc une augmentation de l'affinité chimique , ce qui favorise thermodynamiquement la réaction .

La réaction sera d'autant plus favorisée (déplacée vers la droite) que la pression sera élevée .

Q12. La solubilisation du CO_2 peut être modélisée par la réaction d'équation bilan $\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(aq)}$. Sa

constante d'équilibre s'exprime alors selon $K^\circ = \frac{s}{\frac{c}{P^\circ}}$ ou pour $P = P^\circ$ $s = C^\circ K$

(s : solubilité molaire)

Les valeurs du tableau 1 montrent que la solubilité diminue lorsque la température augmente , autrement dit K° est une fonction décroissante de T .

Or d'après la loi de Van't Hoff , $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ on en déduit $\Delta_r H^\circ < 0$.

La solubilisation de CO_2 est exothermique

Q13. Pour $V = 0$, le mélange initial est un mélange de HCO_3^- et de CO_3^{2-} -espèces conjuguées- de même concentration $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$.

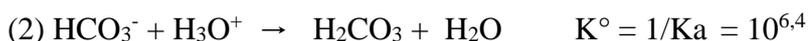
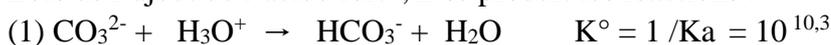
Pour ce mélange, la RP admet pour équation bilan $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$

Cette réaction ne modifie pas les concentrations des 2 espèces, d'où

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) = \text{pKa} + \log \left(\frac{C}{C} \right)$$

$$\boxed{V = 0 \text{ mL}, \text{pK} = \text{pKa} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3}$$

Lors de l'ajout de l'acide fort, il se produit les réactions :

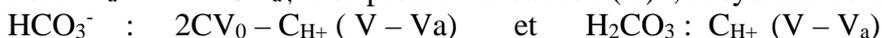


Compte tenu des valeurs des constantes d'équilibre, on peut considérer que ces deux réactions se produisent successivement, ce qui est en accord avec l'observation de 2 équivalences sur la courbe.

Pour $V = V_a$, le système est constitué de HCO_3^- avec une concentration $C' = [\text{HCO}_3^-]_{\text{initial}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{formé}}$ par (1), soit $C' = 2C$

Et la relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{H}^+)_{0 \rightarrow V_a} = n(\text{CO}_3^{2-})_0$ soit $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_a = C' V_0$

Pour $V_a < V < 3V_a$, il se produit la réaction (2), le système est alors constitué de



En d'autres termes, **pour $V = 2 V_a$, on est en présence d'un mélange équimolaire d'espèces conjuguées HCO_3^- et H_2CO_3 .**

Par conséquent, en adoptant la même démarche que ci-dessus

$$\boxed{\text{Pour } V = 2 V_a \quad \text{pH} = \text{pKa} (\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-) = 6,4}$$

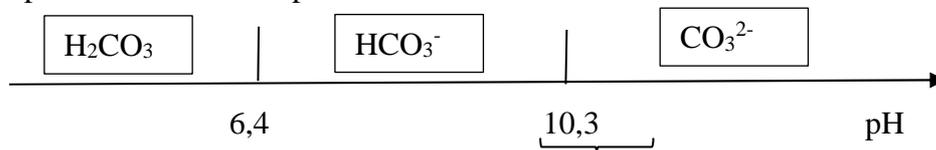
Q14. L'indicateur coloré doit être choisi de telle façon que le pH à l'équivalence soit compris dans sa zone de virage.

Détection de la première équivalence : **mauve de crésol**

Détection de la deuxième équivalence : **hélianthine**

Q15. Cf Q12 : en se plaçant à 0°C , on s'assure que la totalité de CO_2 est dissous.

Q16. Le diagramme de prédominance des espèces carbonatées est le suivant :



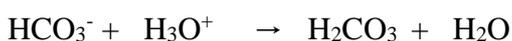
L'ajout de base jusqu'à $\text{pH} = 10 - 11$ permet de transformer quantitativement le CO_2 dissous en HCO_3^- et CO_3^{2-} .

A l'issue de l'étape e, le vin ne contient plus que HCO_3^- et CO_3^{2-} .

La suite du mode opératoire montre que la quantité de HO^- introduite n'a aucun lien avec le volume versé entre $\text{pH} = 8,4$ et $\text{pH} = 4,2$: il n'est pas nécessaire de connaître le volume avec précision.

Q17. En se référant au diagramme de prédominance, lorsqu'on atteint $\text{pH} = 8,4$, l'échantillon dosé ne contient que des ions HCO_3^- .

Conformément à ce qui a été vu à la question Q13, le volume V versé permet de doser ces ions HCO_3^- selon la réaction



On a alors la relation $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{V}} = n(\text{HCO}_3^-)$

L'acide fort étant assimilé à un **diacide fort**, on obtient

$$2 \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{V} = n(\text{HCO}_3^-)$$

Q18. Dans le vin, des ions HCO_3^- peuvent être initialement présents. Le dosage décrit précédemment concerne alors la totalité des ions HCO_3^- : ceux initialement présents et ceux issus du CO_2 dissous.

Le dosage du vin décarboniqué permet de déterminer la quantité de HCO_3^- initialement présents.

$$\text{Ainsi } 2 \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{V} = n(\text{HCO}_3^-)_{\text{ini}} + n(\text{HCO}_3^-)_{\text{CO}_2} = n(\text{HCO}_3^-)_{\text{ini}} + n(\text{CO}_2)$$

$$2 \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{V}' = n(\text{HCO}_3^-)_{\text{ini}}$$

$$\text{Q19. On a } Q = M_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} n(\text{CO}_2) / V_{\text{vin}}$$

$$Q = M_{\text{CO}_2} * 2 \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{V} - \text{V}') / V_{\text{vin}}$$

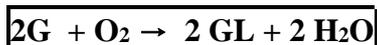
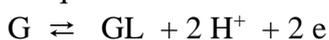
$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ gmol}^{-1}$, $V_{\text{vin}} = 10 \text{ mL}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ molL}^{-1}$, pour V et V' exprimés en mL :

$$\boxed{Q = 0,44 (\text{V} - \text{V}')}$$

2^{ème} application

Q20. La transformation de G en GL s'identifie à l'oxydation d'un alcool en cétone, conformément aux indications de l'énoncé, on utilise O_2 comme oxydant.

L'équation bilan se déduit facilement de celle des 2 demi réactions électroniques ...



D'autre part, GL présente une fonction lactone (ester cyclique) qui disparaît au profit d'une fonction alcool et d'une fonction **acide carboxylique** : le passage de GL à AG est simplement une **hydrolyse de la fonction lactone**.



Q21. Au cours d'un acte élémentaire, on passe directement des réactifs aux produits, aucun intermédiaire n'est décelé. Il s'en suit que la description microscopique de cet acte est identique à sa description macroscopique. En d'autres termes, le mécanisme est décrit par l'équation bilan.

Q22. Les modifications structurales entre réactifs et produits des réactions (1) et (2) sont trop importantes pour qu'elles soient élémentaires.

Q23. Avant toute chose, il faut bien comprendre que la réaction entre G et O_2 se produit à la surface du catalyseur et implique donc les espèces G_{Au} et $\text{O}_{2 \text{Au}}$.

Ainsi, l'équation bilan de la réaction (1) s'écrit $2 \text{G}_{\text{Au}} + \text{O}_{2 \text{Au}} \rightarrow \text{GL}$

Pour l'espèce G adsorbée à la surface du catalyseur :

$$\frac{d\Gamma_G}{dt} = v_{ad} - v_d - 2v_1$$

$$\boxed{\frac{d\Gamma_G}{dt} = k_G^a c_G \theta_{\text{Au}} - k_G^d \theta_G \Gamma_{\text{Au}} - 2v_1 = k_G^a c_G \theta_{\text{Au}} - k_G^d \theta_G \Gamma_{\text{Au}} - 2k_1 \theta_G \theta_{\text{O}_2} \Gamma_{\text{Au}}^2 \frac{S_{\text{Au}}}{V}}$$

De même

$$\frac{d\Gamma_{O_2}}{dt} = v_{ad} - v_d - v_1$$

$$\frac{d\Gamma_{O_2}}{dt} = k_{O_2}^a \theta \Gamma_{Au} c_{O_2} - k_{O_2}^d \theta_{O_2} \Gamma_{Au} - v_1 = k_{O_2}^a \theta \Gamma_{Au} c_{O_2} - k_{O_2}^d \theta_{O_2} \Gamma_{Au} - k_1 \theta_G \theta_{O_2} \Gamma_{Au}^2 \frac{S_{Au}}{V}$$

Et enfin $\frac{dC_{GL}}{dt} = v_1 - v_2$; $\frac{dC_{GL}}{dt} = k_1 \theta_G \theta_{O_2} \Gamma_{Au}^2 \frac{S_{Au}}{V} - k_2 C_{GL}$

Q24. On ne considère que les phénomènes d'adsorption et de désorption pour une espèce, ce qui par exemple pour G revient à ne considérer que la transformation



Si l'équilibre d'adsorption est atteint, on peut écrire $v_G^a = v_G^d$ soit $k_G^a c_G \theta \Gamma_{Au} = k_G^d \theta_G \Gamma_{Au}$

On en déduit $K_G = \frac{k_G^a}{k_G^d}$ Plus généralement : $K_X = \frac{k_X^a}{k_X^d}$

Q25a. Considérer que les réactions (1) et (2) sont les étapes limitantes revient à considérer que les étapes d'adsorption et de désorption sont plus nettement plus rapides, ce qui peut aussi se traduire par des équilibres d'adsorption rapidement atteints ...

25b .Dans le cadre de l'hypothèse des équilibres d'adsorption rapidement atteints $v_G^a = v_G^d$

et donc $\frac{d\Gamma_G}{dt} = -2v_1$ et $\frac{d\Gamma_{O_2}}{dt} = -v_1$

25c . On introduit les constantes d'adsorption : $K_X = \frac{\theta_X}{\theta c_X}$

$$v_1 = k_1 \theta_G \theta_{O_2} \Gamma_{Au}^2 \frac{S_{Au}}{V} = k_1 K_G \theta c_G K_{O_2} \theta c_{O_2} \Gamma_{Au}^2 \frac{S_{Au}}{V}$$

$$v_1 = k_1 K_G c_G K_{O_2} \theta^2 c_{O_2} \Gamma_{Au}^2 \frac{S_{Au}}{V}$$

Q26a. On observe sur le graphe que pour $t = 200$ min, $C_{AG} \approx C_G$ initial : G a été totalement transformé en AG, le rendement est donc de 100% .

Q26b. L'équation bilan de la réaction s'écrit $2G + O_2 \rightarrow GL$, alors O_2 n'est pas limitant si **la quantité de O_2 introduite reste supérieure à celle qui est consommée** :

* la quantité de O_2 introduite se déduit du débit volumique, en assimilant O_2 à un gaz parfait

$$n(O_2) = \frac{PV(O_2)}{RT} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dn(O_2)}{dt}\right)_{introduite} = \frac{PD(O_2)}{RT}$$

A.N. $P = 1 \text{ bar}$, $T = 60 + 273 = 333 \text{ K}$, $\left(\frac{dn(O_2)}{dt}\right)_{introduite} = 9,03 \cdot 10^{-5} \text{ molmin}^{-1}$

* la quantité de O_2 consommée vérifie $\left(\frac{dn(O_2)}{dt}\right)_{consommée} = \frac{1}{2} \left(\frac{dn(G)}{dt}\right)_{consommée}$

En utilisant le graphe, on détermine une valeur moyenne de la vitesse de consommation de G : on considère que la totalité de G a été consommée au bout de 150 minutes .

Initialement le réacteur contient $CV = 100 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

soit $\left(\frac{dn(G)}{dt}\right)_{consommée} \approx \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{150} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ molmin}^{-1}$ soit

$\left(\frac{dn(O_2)}{dt}\right)_{consommée} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ molmin}^{-1}$

La condition cherchée est bien vérifiée

Dixième partie (Centrale PC , 2021)

II-Liaison hydrogène et organocatalyse en synthèse organique

II.A. Préparation des catalyseurs Taddol

Q28. Le composé 2 est un ester que l'on peut préparer selon la méthode de Fischer , ce qui suppose -2 eq. de méthanol CH₃OH

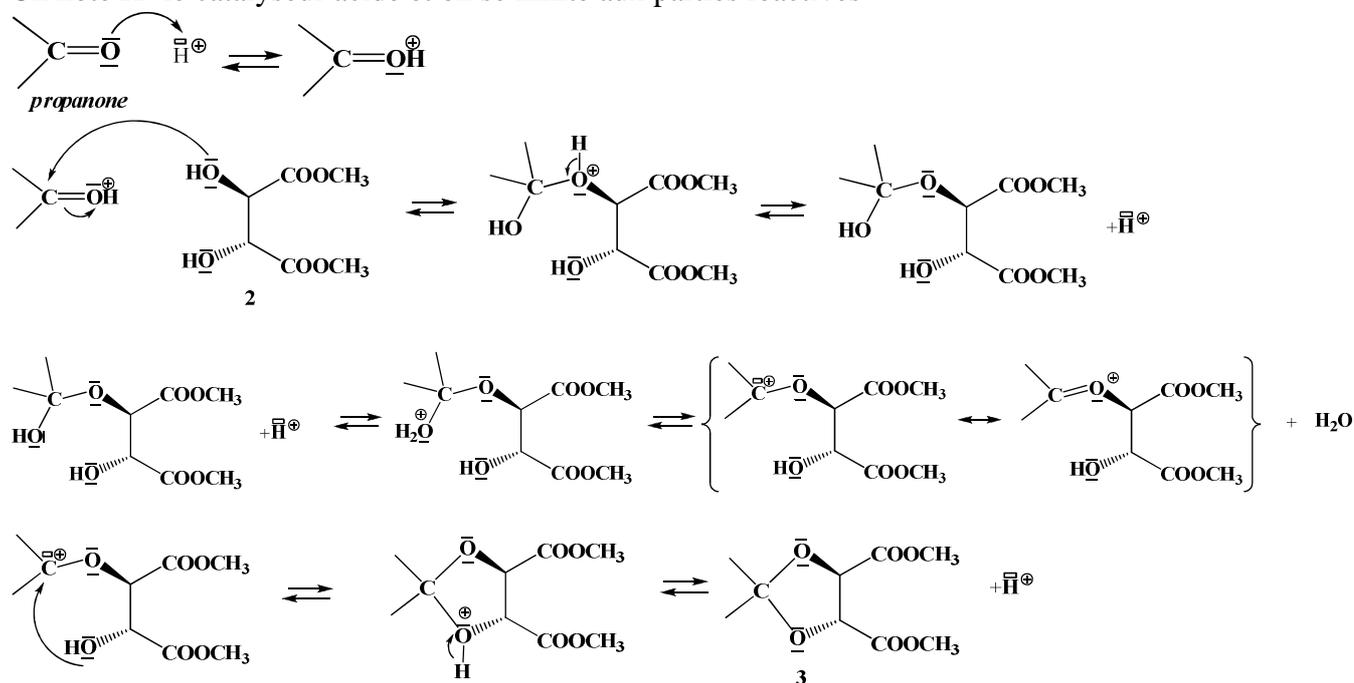
- une catalyse acide par exemple à l'aide de l'acide organique APTS pour pouvoir utiliser la distillation hétéroazeotropique dans un appareil de Dean Stark (optimisation du rendement)

Q29.La transformation du composé 2 en composé 3 consiste en une acétalisation : un catalyseur classique est l'**APTS**.

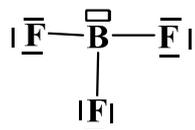
Cette acétalisation permet une protection du diol .

Mécanisme :

On note H⁺ le catalyseur acide et on se limite aux parties réactives



Q30. Pour BF₃ , on dénombre 3+ 3*7 = 24 électrons de valence , soit 12 doublets à répartir . On obtient ainsi la structure de Lewis :



La présence d'une lacune sur le bore justifie le caractère d'acide de Lewis .

Q31.Au cours de la réaction , la stéréosélectivité du diol est conservée : on ne peut obtenir que l'acétal 3 représenté .

Cependant la réaction ne peut pas conduire a priori à plusieurs stéréoisomères aussi on ne peut pas vraiment parler de stéréosélectivité pour caractériser l'obtention de 3 seulement ... !

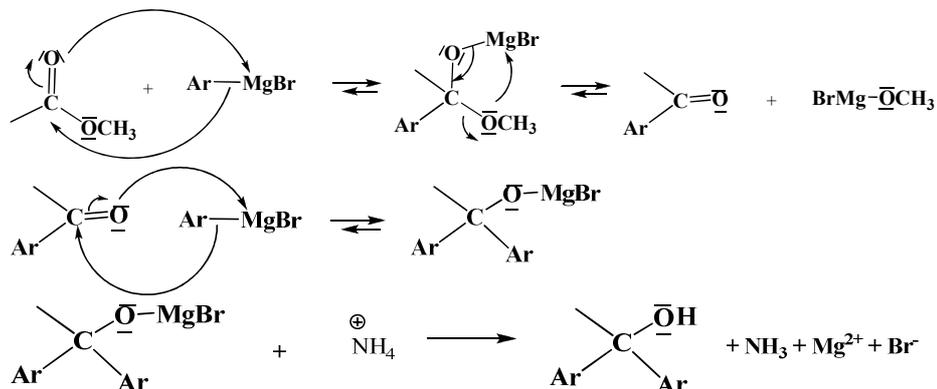
Réponse : **la réaction n'est pas stéréosélective**

Rappel – définition d'une réaction stéréosélective :

Une réaction est stéréosélective **si pouvant conduire a priori à plusieurs stéréoisomères** elle conduit majoritairement à l'un d'entre eux ...

Q32. Le taddol résulte de l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur un ester suivie d'une hydrolyse acide . On observe le mécanisme classique A_N/E observé pour les dérivés d'acide .

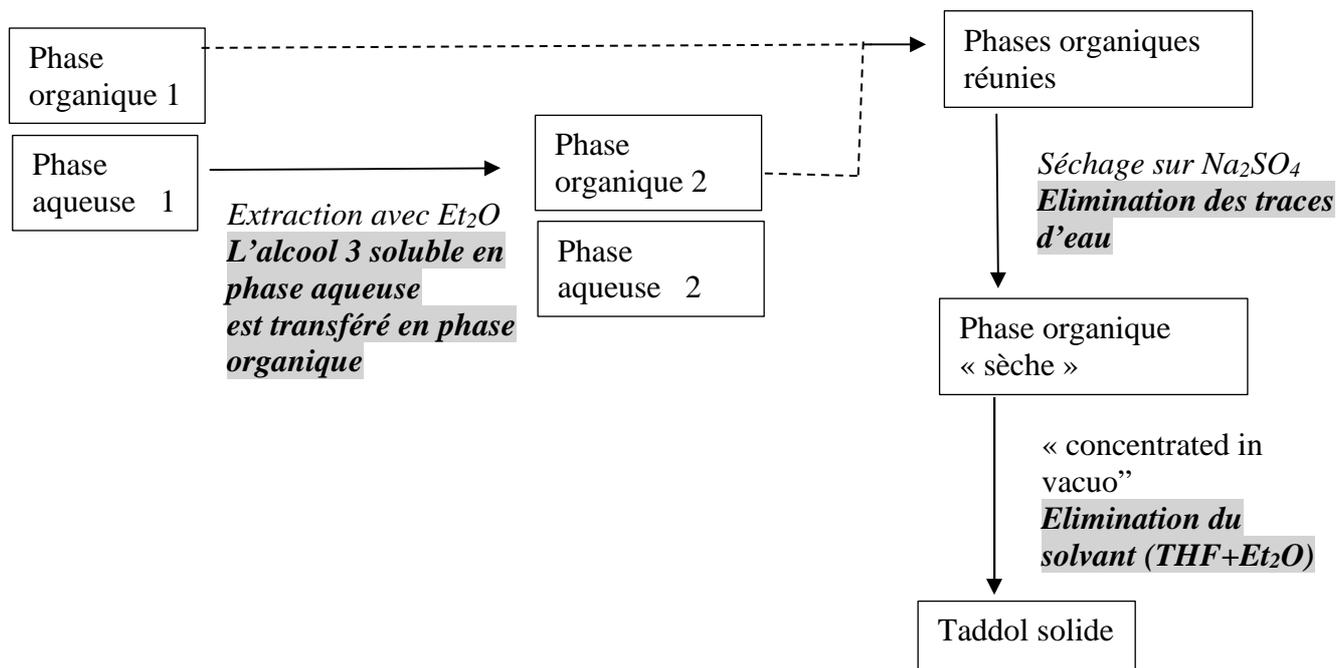
Mécanisme : en se limitant aux parties utiles :



Q33. L'utilisation de NH_4^+ **acide faible** pour réaliser l'étape finale d'hydrolyse acide permet d'éviter la déshydratation de l'alcool tertiaire formé et l'hydrolyse de l'acétal .

Q34. Après l'étape d'hydrolyse acide le milieu réactionnel est composé de deux phases que l'on peut séparer à l'aide d'une ampoule à décanter .

La suite des traitements est indiquée dans le schéma suivant :

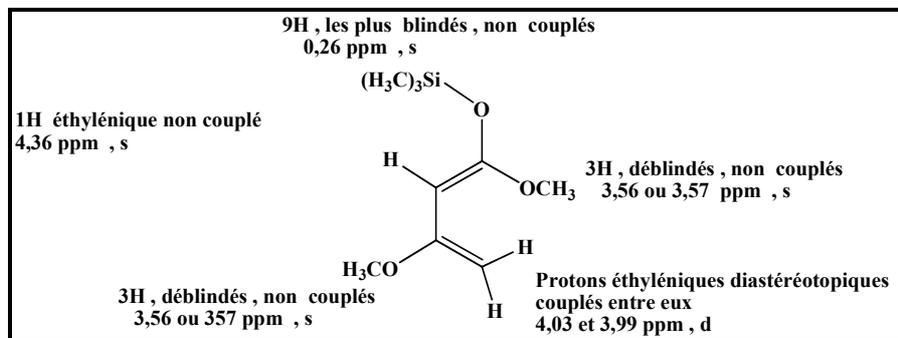


II.B. Réaction d'hétéro Diels -Alder et organocatalyse par liaison hydrogène

II.B.1) Préparation du diène de Brassard 5

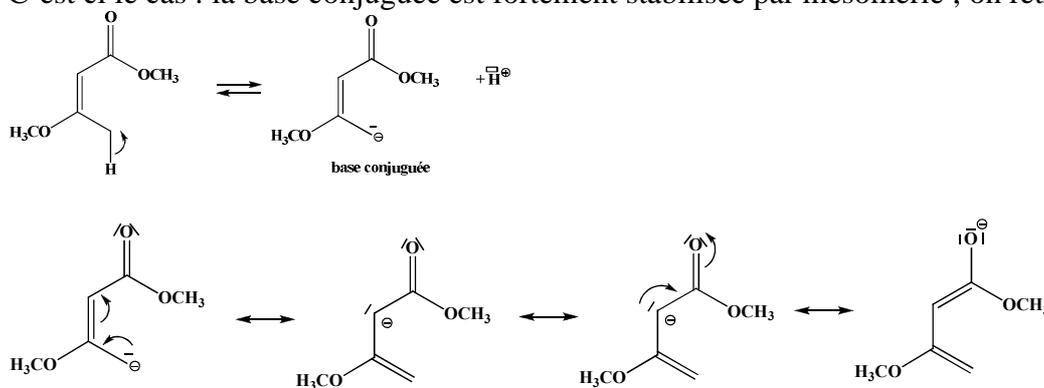
L'attribution des signaux RMN¹H repose sur leur 3 caractéristiques essentielles : intégration , déplacement chimique δ (phénomène de blindage) et multiplicité (phénomène de couplage) .

► Attention à proposer une réponse lisible , claire : privilégier l'attribution des signaux directement sur la formule semi développée faisant apparaître les groupes de protons magnétiquement équivalents .



Les protons éthyléniques du groupe CH₂ **ne sont pas magnétiquement équivalents** , d'où la possibilité de couplage entre eux et l'observation de deux doublets .

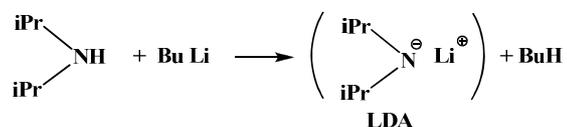
Q36. Dire qu' un proton a un caractère acide revient à dire que le composé cède cet hydrogène sous la forme H⁺ , ceci sera d'autant plus facile que la base conjuguée qui est parallèlement formée est stable . C'est ci le cas : la base conjuguée est fortement stabilisée par mésomérie ; on retrouve l'effet - M de C=O .



Q37. Le LDA est une base forte qui va permettre de déprotoner le composé 8 : l'intermédiaire anionique est la base conjuguée dont les formes mésomères sont représentées ci-dessus .

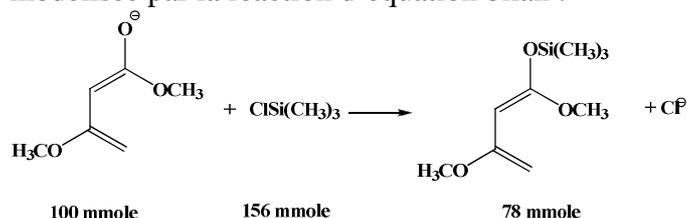
Le LDA est une base forte qui présente l'avantage d'être **très peu nucléophile** : on évite ainsi les réactions compétitives d'addition nucléophile sur la fonction ester .

Remarque : le LDA est préparé in situ selon la réaction acide base :



Q38. Rappel : pour déterminer le rendement , il est nécessaire de connaître le **réactif limitant** ...

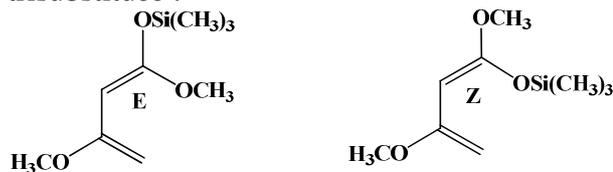
La réaction acide base conduisant à l'intermédiaire anionique est totale , l'obtention du diène est alors modélisée par la réaction d'équation bilan :



Ainsi le réactif limitant est le diène 8 et le rendement s'exprime selon 78 / 100 :

Rendement = 78 %

Q39. Les diastéréoisomères E/Z obtenus se différencient par la configuration de la double liaison trisubstituée :



Le groupe $OSi(CH_3)_3$ est prioritaire devant le groupe OCH_3

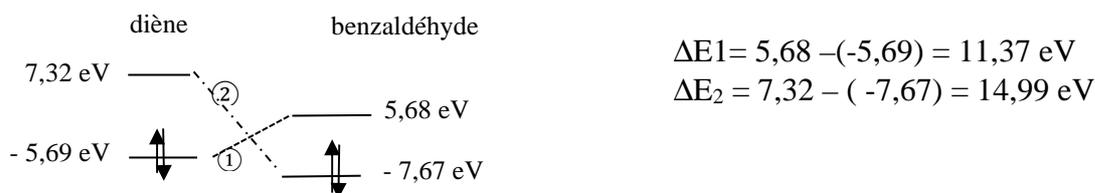
L'obtention préférentielle du stéréoisomère E peut s'interpréter par **l'encombrement stérique** du groupe O $Si(CH_3)_3$.

II.B.2) Réaction hétéro Diels Alder avec le diène de Brassard.

Q40. Il s'agit ici d'interpréter la réactivité entre le diène et le benzaldéhyde ; par analogie à une réaction de Diels Alder, le modèle à considérer est le modèle de **contrôle orbitalaire**.

On présente ensuite la démarche classique :

1) Recherche de l'interaction HO-BV privilégiée (approximation de Fukui) : elle concerne les orbitales frontalières les plus proches en énergie



$\Delta E_1 < \Delta E_2$: l'interaction privilégiée est HO (diène) – BV (benzaldéhyde)

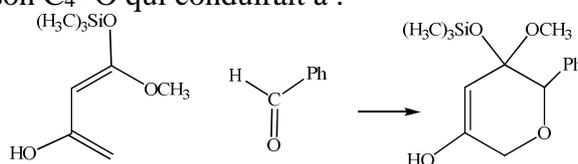
2) Recherche du recouvrement maximal

Une liaison se formera préférentiellement entre le site ayant la plus gros coefficient sur la HO du diène et le site ayant le plus gros coefficient sur la BV du benzaldéhyde.

A ce niveau on peut regretter que les représentations ne soient pas plus précises, il aurait préférable que les valeurs de coefficients soient fournies.

Pour le diène, on peut considérer que le plus gros coefficient est celui relatif à C_4 .

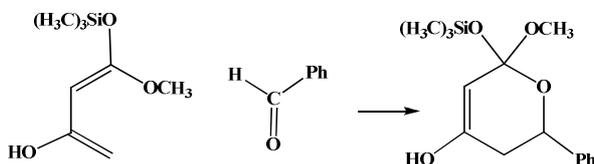
Pour le benzaldéhyde, il semblerait que le plus gros coefficient soit sur l'oxygène, aussi on devrait observer la formation de la liaison C_4-O qui conduirait à :



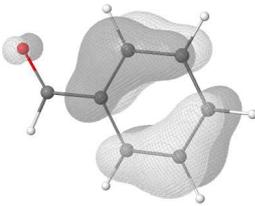
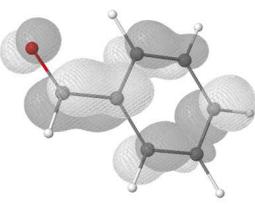
On ne retrouve pas le produit majoritaire.

Cependant conformément à ce qui a été vu en cours, pour les aldéhydes et cétones la BV est une orbitale principalement développée sur le carbone et alors, on devrait observer plutôt le produit majoritaire attendu

...



Résultats ORBIMOL : le coefficient sur le carbone est plus grand ..

HO	BV
<p>C₆H₅-CHO MO 20 (38) - HOMO E=-10.003183 eV type O.</p>  <p>OrbiMol v4.1 cutoff = 0.05</p>	<p>C₆H₅-CHO MO 21 (39) - LUMO E=-0.434838 eV type V.</p>  <p>OrbiMol v4.1 cutoff = 0.05</p>

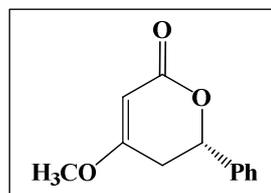
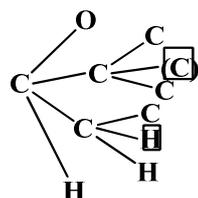
Ces prévisions sont à prendre avec précaution compte tenu de la modélisation utilisée pour le diène : il n'est pas en conformation s-cis .

Q41. Conformément à l'exemple développé en cours , la complexation de l'acide de Lewis sur l'oxygène du benzaldéhyde a pour effet de diminuer l'énergie des orbitales moléculaires et en particulier celle de la BV , ce qui favorise l'interaction orbitalaire .

B.3) Etude d'une voie énantiosélective de la réaction hétéro Diels Alder

Q42. Le composé 7 majoritaire est l'énantiomère pour lequel la configuration absolue est S .

La justification de cette répartition passe par la donnée du classement CIP justifié des 4 substituants .



Q43. L'énantiosélective se caractérise par l'obtention préférentielle d'un énantiomère .

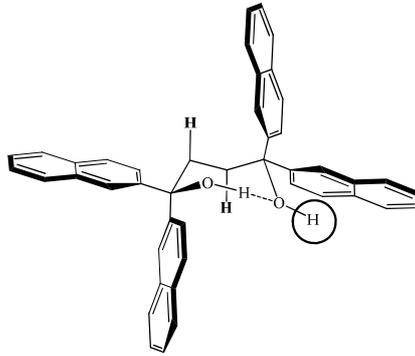
A la lecture du tableau, il apparaît que

- pour les mêmes conditions de T et durée , la proportion d'énantiomère S est plus élevée avec le catalyseur 4b qu'avec le catalyseur 4a moins encombré (lignes 1 et 2)
- pour une même quantité de catalyseur (0,2 eq) la proportion d'énantiomère S est d'autant plus importante que la température est basse (lignes 2 à 3)
- que la quantité de catalyseur n'a pas d'influence sur l'énantiosélectivité (lignes 3 et 4) , par contre elle affecte le rendement .
- que le catalyseur 4c est à éviter :il ne conduit à aucune énantiosélectivité !

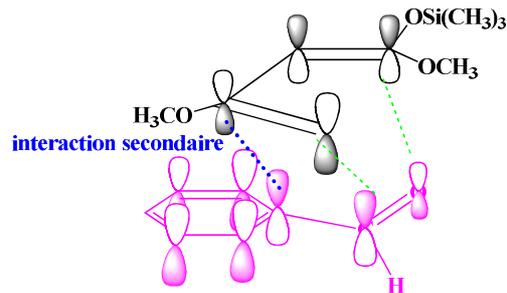
En conclusion , l'énantiosélectivité est optimisée sous contrôle cinétique avec le catalyseur 4b et il est préférable d'en introduire une quantité élevée

Interprétation : les deux énantiomères ne se forment pas à la même vitesse et on peut supposer que la vitesse dépend de la quantité de catalyseur .

Q44. Pour qu'un atome d'hydrogène soit impliqué dans une liaison hydrogène , il doit être lié à un élément fortement électro-négatif . Pour le catalyseur considéré , il ne peut s'agir que des H liés aux atomes d'oxygène . L'un étant déjà engagé dans une liaison H , il ne reste que celui entouré .



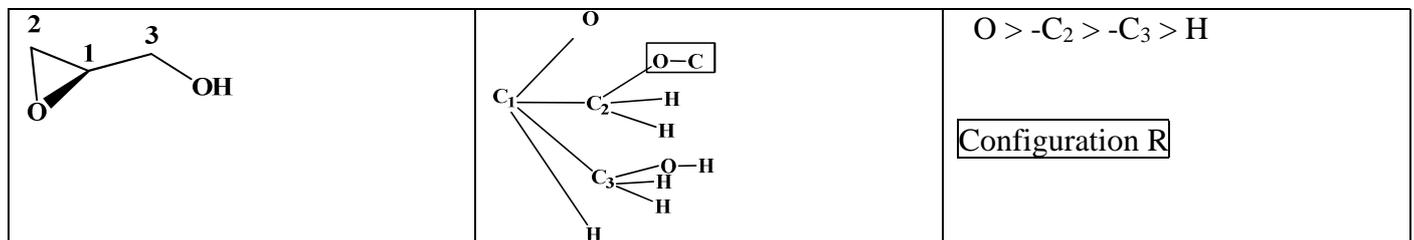
Q45. Approche ENDO :



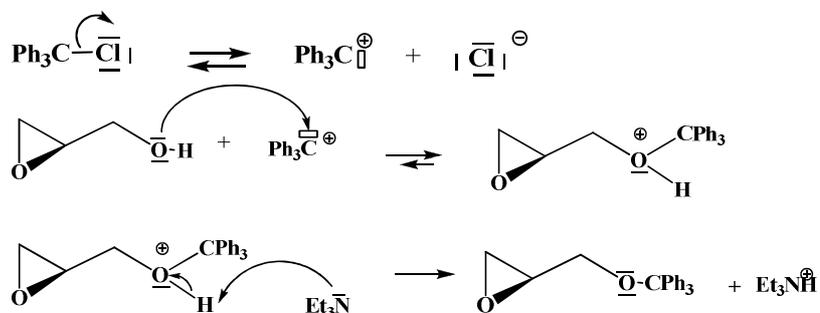
C.- Synthèse de la(-) pestalotine et d'un de ses analogues non naturels .

C1) Synthèse d el'aldéhyde 9 intervenant dans la réaction hétéro Diels Alder

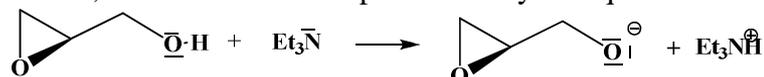
Q46 . Pour une meilleure lisibilité , on introduit une numérotation



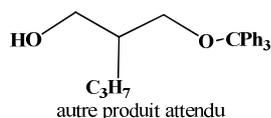
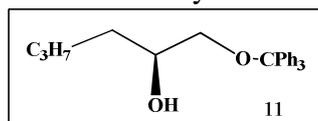
Q47. Le composé 1a est un éther résultant d'une réaction de substitution sur le chlorure de triphénylméthane . Le carbocation éventuel Ph_3C^+ est largement stabilisé par hyperconjugaison et l'alcool n'est pas un très bon nucléophile : le mécanisme le plus vraisemblable est $\text{S}_{\text{N}}1$:



Remarque : envisager la réaction acide base suivante pour activer la nucléophilie du glycidol serait une erreur , cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée : $K = 10^{-16} / 10^{-10} = 10^{-6} \dots$



Q48. L'alcool 11 résulte de l'addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'époxyde . Usuellement cette réaction est régiosélective, l'alcool majoritaire est celui pour lequel le groupe propyl C_3H_7 se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué du cycle :

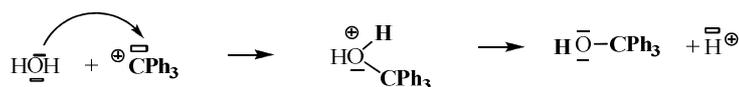
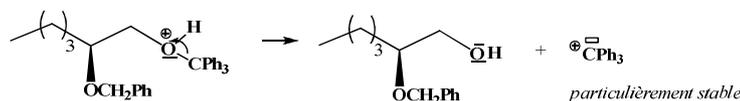
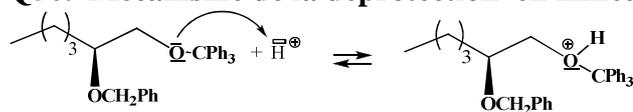


Le **contrôle stérique** est à l'origine de l'obtention majoritaire de 11 .

Q49. Pour protéger l'alcool 11 sous forme d'éther benzylique 12 , les conditions classiques sont $PhCH_2Cl$ (réactif) en présence de base (Et_3N) par analogie à la formation de 11

On peut aussi proposer la méthode classique de Williamson , c'est-à-dire l'activation nucléophile de l'alcool avant la SN . dans ce cas , il faut indiquer une base forte (exemple NaH) pour réaliser $ROH \rightarrow RO^-$.

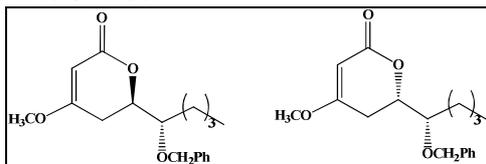
Q50. Mécanisme de la déprotection en milieu acide (APTS)



A noter la régiosélectivité de la déprotection , l'éther benzylique n'est pas déprotégé .

Q51. Il s'agit d'une étape de protection , en son absence on aurait observé une réaction acide base compétitive avec l'organomagnésien.

Q52. On réalise une réaction hétéro Diels Alder :



Ces produits ont 2 atomes de carbone stéréogène et ne diffèrent que par un seul descripteur stéréochimique : ce sont des stéréoisomères qui ne peuvent pas être énantiomères : ce sont des **diastéréoisomères** .

Q53. Il s'agit ici de déprotéger les éthers benzyliques , la méthode la plus efficace est l'hydrogénolyse en catalyse hétérogène : H_2 , Ni .

(Il ne faut pas utiliser H_2 sous forte pression pour éviter la réduction de $C=O$)