

Présentation générale

Preliminaires

- 1) Prendre connaissance des rapports des épreuves orales (2022) , s'informer de la nature précise des épreuves pour chaque banque ou école (voir annexe ou directement les notices et rapports de chacune des banques)
- 2) Relire les programmes de 1^{ère} et de 2^{ème} année , connaître les capacités exigibles
- 3) Reprendre en particulier toutes les méthodes expérimentales à connaître

Rappels de l'architecture des programmes de 1^{ère} et de seconde année

Programme PC 1 ^{ère} année	Programme PC 2 ^{ème} année
Première semestre PCSI 1. Transformations de la matière 1.1. Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique 1.2. Evolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique 2. Relations entre structure des entités chimiques, propriétés physiques et réactivité 2.1. Structure des entités chimiques 2.2. Relations entre structure des entités chimiques et propriétés physiques macroscopiques 2.3. Réactivité des espèces organiques et premières applications en synthèse Deuxième semestre PCSI-PC 3. Transformations de la matière : évolution d'un système et mécanisme réactionnel 4. Structures microscopiques et propriétés physiques des solides 5. Transformations chimiques en solution aqueuse 5.1. Réactions acide-base et de précipitation 5.2. Réactions d'oxydo-réduction 6. Réactivités, transformations en chimie organique et stratégie de synthèse 6.1. Techniques spectroscopiques de caractérisation 6.2. Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique 6.3. Activation de groupes caractéristiques 6.4. Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse	1. Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique 1.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques 1.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques 1.3. Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques 1.4. Changements de phase de corps purs et de mélanges binaires 1.5. Thermodynamique et cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydoréduction 2. Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité 2.1. Orbitales atomiques 2.2. Orbitales moléculaires et réactivité 2.3. Constitution et réactivité des complexes 3. Transformations de la matière en chimie organique 3.1. Conversion de groupes caractéristiques 3.2. Création de liaisons carbone-carbone

Les compétences évaluées

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier	- Rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec la situation étudiée. - Identifier la complémentarité d'informations présentées sous des formes différentes (texte, représentation graphique, tableau, etc.). - Énoncer ou dégager une problématique scientifique. - Représenter la situation par un schéma modèle. - Identifier les grandeurs pertinentes, leur attribuer un symbole. - Relier le problème à une situation modèle connue. - Acquérir de nouvelles connaissances en autonomie
Analyser / Raisonner	- Formuler des hypothèses. - Décomposer un problème en plusieurs problèmes plus simples. - Proposer une stratégie pour répondre à une problématique. - Choisir, concevoir, justifier un protocole, un dispositif expérimental, un modèle ou des lois physiques. - Évaluer des ordres de grandeur. - Identifier les idées essentielles d'un document et leurs articulations. - Relier qualitativement ou quantitativement différents éléments d'un ou de plusieurs documents.
Réaliser	- Mettre en oeuvre les étapes d'une démarche, un protocole, un modèle. - Extraire une information d'un texte, d'un graphe, d'un tableau, d'un schéma, d'une photo. - Schématiser un dispositif, une expérience, une méthode de mesure. - Utiliser le matériel et les espèces chimiques de manière adaptée en respectant des règles de sécurité. - Effectuer des représentations graphiques à partir de données. - Mener des calculs analytiques ou à l'aide d'un langage de programmation, effectuer des applications numériques. - Conduire une analyse dimensionnelle.
Valider	- Exploiter des observations, des mesures en estimant les incertitudes. - Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux, à des données figurant dans un document, à ses connaissances. - Confirmer ou infirmer une hypothèse, une information. - Analyser les résultats de manière critique. - Repérer les points faibles d'une argumentation (contradiction, partialité, incomplétude, etc.). - Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle.
Communiquer	- À l'écrit comme à l'oral : ▪ présenter les étapes de sa démarche de manière synthétique, organisée et cohérente ; ▪ rédiger une synthèse, une analyse, une argumentation ; ▪ utiliser un vocabulaire scientifique précis et choisir des modes de représentation adaptés (schémas, représentations graphiques, cartes mentales, etc.). - Écouter, confronter son point de vue.

Questions ouvertes

CCINP :

▪ **10 minutes** seront consacrées à la question ouverte qui sera notée sur **8 points**.

▪ La question ouverte permet aux candidats de montrer comment ils ont pu s'approprier une problématique à partir d'informations qui leur sont fournies sous formes diverses : tableaux de données, schémas et montages expérimentaux, équation d'une réaction, courbes de dosage...

Analyser et synthétiser ces informations diverses, développer un raisonnement quantitatif conduisant à une valeur numérique d'intérêt est fortement apprécié. Dans l'ensemble, peu de candidats analysent suffisamment cette partie et parviennent à dégager l'essentiel des informations fournies en proposant une approche analytique et quantitative intéressante.

Les sujets sont conçus pour disposer de plusieurs angles d'attaque, de plusieurs points pouvant être traités de manière indépendante. Le candidat n'est pas obligé de traiter les documents dans l'ordre dans lequel ils sont présentés. Il est néanmoins invité à structurer son discours pour en faire ressortir les idées / démarches principales.

À noter que plusieurs candidats débutent la question ouverte en annonçant qu'ils ne l'ont « pas réussie ». On ne peut que rappeler l'inutilité et le manque de pertinence d'une telle remarque, effectuée en guise d'introduction

▪ Au début de la présentation de la question ouverte, l'examineur écoute attentivement les candidats **sans intervenir**. Une discussion peut s'établir par la suite afin d'interagir avec les candidats lors de l'exposé ou éventuellement pour les guider dans leur raisonnement et « débloquer » ainsi certaines situations. En dernier ressort, des questions en lien étroit avec la problématique abordée dans la question ouverte sont alors posées

Centrale

Les sujets conçus pour l'épreuve s'appuient sur les compétences de la démarche scientifique. Ils permettent aux candidats de montrer leur capacité d'appropriation et d'analyse du problème (reformulation d'une problématique, formulation d'hypothèses, analyse de données tabulées ou graphiques), leur capacité à proposer un axe de résolution et une résolution (réaliser une mise en équation, puis un calcul, en cinétique, en thermodynamique), leur capacité à réfléchir et à porter un regard critique sur les résultats obtenus ou fournis (ordre de grandeur des valeurs calculées, exploitation des conditions opératoires d'une transformation, évaluation de la pertinence d'une analyse rétro-synthétique).

L'autonomie, la prise d'initiative, la capacité d'interaction et d'échange, de communication orale dans un langage scientifique pertinent et adapté sont évaluées de manière transversale sur l'ensemble des questions du sujet.

L'épreuve orale de chimie évalue les candidats sur leur capacité à élaborer et à présenter un raisonnement chimique argumenté. Pour l'essentiel, la note obtenue ne dépend pas du nombre de questions traitées ou de la quantité de travail abattu, mais bel et bien de la **qualité de l'échange** qui a lieu avec le jury. Dans ce cadre, une **solide maîtrise du cours, l'utilisation d'un vocabulaire précis**, une lecture soigneuse et attentive du sujet, les qualités d'écoute sont autant de points qui préparent une prestation de qualité, par ailleurs fournie par une grande partie des candidats.

Lors du passage à l'oral, il est conseillé de structurer son tableau, en colonnes par exemple, de soigner la forme et la rigueur de la présentation, et de prendre le temps d'exposer, sans pour autant s'appesantir exagérément sur telle ou telle question. Ainsi, il n'est souvent pas utile de développer toutes les étapes des calculs ou raisonnements réalisés en préparation. L'exposé concis des hypothèses et principaux résultats peut suffire, le jury se réservant toujours la possibilité de revenir sur un point du raisonnement, ou de poser une question sur les éléments avancés. Le temps ainsi gagné peut être consacré à la résolution de questions non abordées en préparation, ou à des échanges autour de certains items de la planche traitée

Q01. Les cristaux de sulfate d'ammonium obtenus au cours d'une synthèse sont humides. Ils sont envoyés au laboratoire d'analyse afin de déterminer leur taux d'humidité τ défini par

$$\tau = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de produit sec}}.$$

Le technicien prélève 90,2 mg de cristaux humides qu'il dissout dans un grand volume d'eau. Il titre la solution ainsi obtenue par une solution de chlorure de baryum de concentration molaire égale à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le suivi de ce titrage dont la réaction support est une réaction de précipitation conduit à un volume à l'équivalence de 12,7 mL.

Déterminer la valeur du taux d'humidité des cristaux de sulfate d'ammonium obtenus selon le protocole décrit après avoir proposé une méthode de titrage .

Proposer une autre méthode pour déterminer le taux d'humidité de ces cristaux au laboratoire.

Données :

Eau et solutions aqueuses

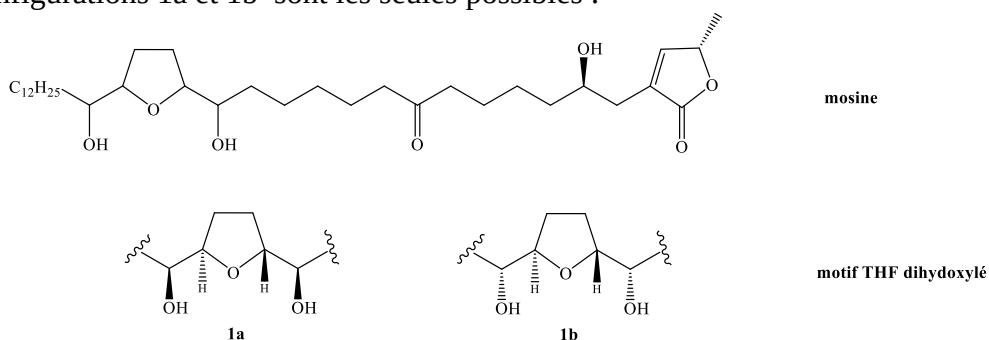
Solubilité du sulfate d'ammonium à 10 °C	73 g dans 100 g d'eau
Produit de solubilité du sulfate de baryum à 298 K	$pK_s(\text{BaSO}_4) = 10$
Solubilité du chlorure de baryum à 298 K	360 g.L^{-1}
Solubilité du dioxyde de carbone gazeux à 298 K	$0,04 \text{ mol.L}^{-1}$
Enthalpie standard de dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium à 298 K	$11,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Capacité massique thermique des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium à 298 K	$3,0 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C	$2,26 \times 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	7	8	16	17	56
Symbole	H	C	N	O	S	Cl	Ba
Masse molaire atomique (g.mol^{-1})	1,01	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	137

Q02 : La mosine extraite du pommier cannelle (*Annona squamosa*) est une espèce chimique de la famille des acétogénines. Elle montre une activité cytotoxique particulièrement sélective et efficace contre la lignée cellulaire tumorale pancréatique humaine .

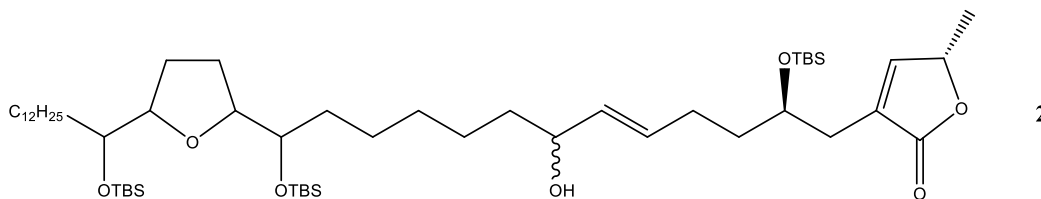
Si la stéréochimie de la sous partie γ -lactone est bien connue , la stéréochimie au niveau de la sous partie tétrahydrofurane (THF) a été l'objet de nombreux travaux ; elle n'a été déterminée que de manière relative : les configurations 1a et 1b sont les seules possibles .



1. Montrer qu'appliquée à l'octa-2,6-diène une séquence de deux transformations : époxydation suivie d'une hydrolyse basique permet de former un motif THF dihydroxylé de type 1a ou 1b . Proposer des conditions opératoires (réactifs , quantités)

Dénombrer les stéréoisomères de configuration pouvant être formés par cette séquence . Justifier

2. Proposer une séquence de transformations permettant de convertir l'espèce chimique **2** en mosine. Justifier l'ordre des transformations .



3. Le spectre RMN¹ H de la mosine fait apparaître les signaux dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous .

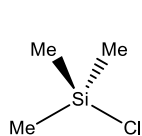
Les identifiants des signaux (a,b ...) seront reportés sur une représentation topologique de la mosine .

Identifiant	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	J (Hz)
a	7,19	1H	d	1,2
b	5,06	1H	qd	6,7 et 1,2
c	1,44	3H	d	6,7
d	0,88	3H	t	6,7

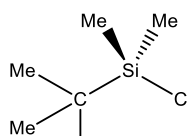
Indication

Les éthers silylés sont sans doute les groupes protecteurs des plus utilisés.

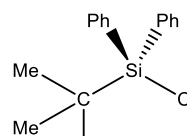
Les éthers silylés peuvent être obtenus facilement et avec de très bons rendements à partir de l'alcool par réaction de l'alcool avec un chlorosilane en présence d'une base faible, le plus souvent une amine (triéthylamine, imidazole, pyridine etc.).



TMSCl



TBSCl



TBDPSCI

Les éthers silylés présentent l'avantage d'être stables vis-à-vis d'un grand nombre de conditions réactionnelles (conditions basiques, oxydantes, réductrices, électrophiles) et peuvent être déprotégés de manière hautement chimiosélective en présence d'une source de fluorure (solution de HF, TBAF, etc.) du fait de la grande affinité du silicium pour le fluor ($E(\text{Si-F}) = 609,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

QO3. Equilibre de synthèse de l'ammoniac $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} = 2\text{NH}_{3(\text{g})}$

L'objectif de cette partie est de tracer la courbe représentant le taux de conversion de l'ammoniac en fonction de la température T pour différentes valeurs de la pression totale P . L'état initial correspond à un mélange stoechiométrique en N_2 et H_2 .

On obtient, pour différentes valeurs de la pression $P = 1,0 \text{ bar}$, $2,0 \text{ bar}$ et $5,0 \text{ bar}$ les courbes de la figure 1.

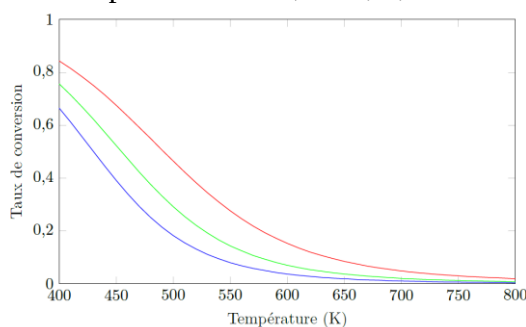


Figure 1 Synthèse de l'ammoniac

1. Analyse des courbes

- La transformation est-elle endo ou exothermique ?
- Attribuer la pression totale aux différentes courbes.
- Discuter du choix des paramètres température/pression pour l'optimisation de la synthèse industrielle de l'ammoniac.

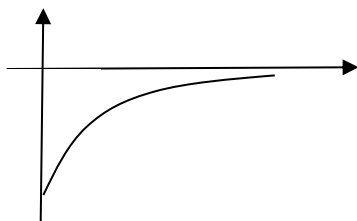
....

2. Le programme python joint contient la trame de résolution de l'exercice. Il s'agit, dans l'ordre que vous souhaitez :

- de présenter et d'expliquer la méthode de résolution numérique ;
 - de compléter le programme à l'aide des questions (et informations) suivantes.
- Préciser le signe de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction (notées $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ dans le programme).
 - Compléter la fonction $G(\xi, T, P)$ calculant l'enthalpie libre standard du système en fonction de l'avancement de la réaction, de la température et de la pression (cette fonction peut, bien sûr, faire appel aux variables globales définies en tête de programme).
 - Compléter la fonction $\xi_{eq}(\text{mini}, \text{maxi}, \text{precision}, T, P)$ calculant l'avancement à l'équilibre en fonction de la température et de la pression (entre la valeur mini et la valeur maxi avec une précision sur l'avancement : precision).
 - Compléter la fonction $\text{plot_taux}(P)$ permettant, pour une valeur de pression passée en paramètre, de calculer deux tableaux de valeurs : température et taux de conversion.
- Ces tableaux sont exploités ensuite pour le tracé des courbes. Celles-ci peuvent, éventuellement, apparaître sur une seconde fenêtre.

Q04.

Le pouvoir rotatoire du (-) 1-chloro 1-phényléthane en présence de pentachlorure d'antimoine (SbCl_5) évolue au cours du temps selon le graphe donné ci-dessous : .



Commenter l'allure de cette courbe , proposer une interprétation .
Proposer une modélisation de la transformation observée et indiquer comment à partir de ce graphe sa constante cinétique peut être déterminée .

E2. : Les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dérivent de l'acide oxalique, le plus simple des diacides carboxyliques ; les deux acidités sont caractérisées $\text{pK}_{a1} = 1,25$; $\text{pK}_{a2} = 4,30$.

Les oxalates forment avec les ions ferriques Fe^{3+} un complexe de formule $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, caractérisé par une constante globale de formation $\beta = 10^{20}$

1. A une solution contenant $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ d'ions Fe^{3+} on ajoute ,sans variation de volume ,de l'oxalate de potassium ,en quantité telle que la concentration totale en ions oxalate introduite est égale à $10^{-1} \text{ molL}^{-1}$. Déterminer la composition et le pH de la solution à l'équilibre.

2. Quel est l'effet de l'addition d'un acide fort à la solution précédente?

Pour quel pH la concentration en ions Fe^{3+} libres est-elle égale à $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$? Quelle conclusion en tirez-vous sur la stabilité des complexe vis à vis des acides?

3. Le produit anti-rouille commercialisé sous le nom de Rubigine/Anti rouille doit être utilisé comme détachant avant lavage ; c'est une solution aqueuse contenant de 3 à 5% d'acide oxalique et moins de 1% d'ammoniaque. Commenter et proposer une interprétation de son rôle de détachant .

On assimilera la rouille à l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$ caractérisé par un produit de solubilité $K_s = 6,3 \cdot 10^{-38}$



E3. La chalcoppyrite est un minéral mixte de cuivre et de fer qui constitue une des principales sources de la production industrielle de cuivre. La formule brute décrivant sa stœchiométrie est CuFe_xS_y (proportions molaires 1, x et y respectivement en Cu, Fe, S).

1. Une analyse massique *grossière* du minéral montre qu'il est composé pour un peu plus d'un tiers de soufre et pour un peu moins d'un tiers de fer (proportions en masse, $\approx 1/3$, $< 1/3$, $> 1/3$ respectivement en Cu, Fe, S). En déduire les valeurs approchées de x et y. Adoptant pour valeurs exactes de x et y les plus petits entiers voisins de ceux-ci, préciser les proportions en masse exacte de soufre, fer et cuivre dans la chalcoppyrite.

2. La structure cristalline de la chalcoppyrite peut être décrite à partir d'un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S^{2-} . Représenter la maille correspondante et faire figurer sur cette maille les sites tétraédriques disponibles pour l'insertion des cations du fer et du cuivre. Quel est le nombre de sites tétraédriques disponibles pour chaque ion sulfure ?

3. Dans la chalcoppyrite, les ions du fer et du cuivre occupent respectivement chacun une certaine fraction des sites tétraédriques de la structure cubique à faces centrées formée par les ions sulfure. Quelle est cette proportion ? Quelle est la coordinence des cations fer et cuivre dans cette structure ?

4. Avant l'étude détaillée de la structure du cristal de chalcoppyrite (par diffraction de faisceaux de neutrons), deux structures concurrentes ont été proposées:

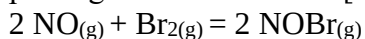
- dans la structure (A), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +III ;
- dans la structure (B), les ions du fer sont tous au nombre d'oxydation +II.

Quel est, dans chacun des deux cas, le nombre d'oxydation des ions du cuivre ?

On a en fait identifié la structure (A). Déterminer les structures électroniques de l'état fondamental des atomes de soufre et de cuivre. Pouvait-on prévoir simplement les nombres d'oxydation pris par ces éléments dans la chalcoppyrite (A) ?

	Numero atomique	Masse molaire (gmol^{-1})	Masse volumique (20°C) kg.m^{-3}
Soufre	16	32,06	
Fer	26	55,84	$7,87 \times 10^3$
Cuivre	29	63,55	$8,96 \times 10^3$

E4. On étudie en phase gazeuse la réaction [1] d'équation bilan



[1]

Les données nécessaires à la résolution sont indiquées en fin d'énoncé.

1. Enthalpie standard de formation à 25°C du dibrome gazeux : expliquer pourquoi elle n'est pas nulle. Et l'évaluer à partir des données.

2. Evaluer à partir des données fournies la constante d'équilibre de la réaction [1] à 25°C : K_1°

3. On introduit, jusqu'à la pression $P_1 = 6\,000\text{ Pa}$, dans un récipient de volume constant ($V = 2,000\text{ L}$) initialement vide de l'oxyde d'azote (NO) à la température $T_1 = 300\text{ K}$. On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300\text{ mg}$ de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333\text{ K}$. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8\,220\text{ Pa}$.

Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre. En déduire la valeur de constante d'équilibre à $T_2 = 333\text{ K}$.

4-Evaluer l'enthalpie standard de la réaction [1] moyennant une hypothèse que l'on précisera et en déduire l'enthalpie standard de formation de $\text{NOBr}_{(\text{gaz})}$ à 25°C

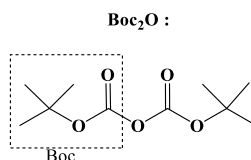
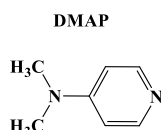
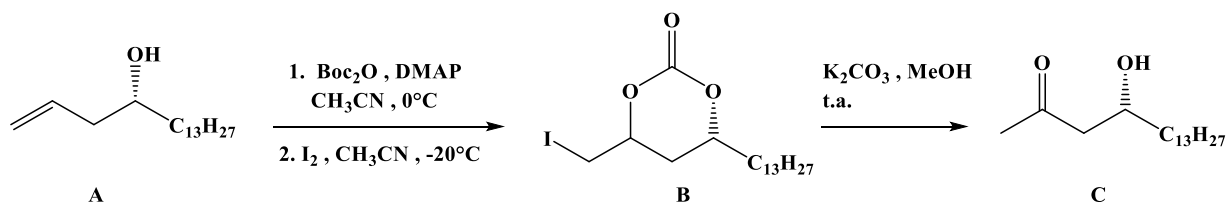
Données :

- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.
- $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$.
- Tous les constituants sont gazeux et seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Enthalpie standard de formation de NO_{gaz} à 25°C : $90374\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Température de fusion du dibrome (à la pression $P^\circ = 1\text{ bar}$) : 266 K .
- Température d'ébullition du dibrome (à la pression $P^\circ = 1\text{ bar}$) : $331,5\text{ K}$.
- Entropie standard du dibrome à 25°C :
 - dans l'état gaz parfait : $S^\circ_{\text{gaz}} = 245,35\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 - dans l'état liquide : $S^\circ_{\text{liquide}} = 152,30\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

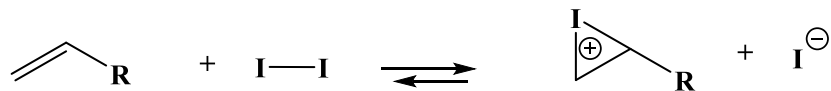
- Enthalpie libre standard de formation des composés dans l'état gaz parfait à 25°C :

Composé	NO	Br ₂	NOBr
$\Delta_f G^\circ(25^\circ\text{C}) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	86 570	3 134	82 425

E5. La formation du produit C énantiomériquement pur est envisagée à partir de l'alcool homoallylique **A** selon la séquence décrite ci-dessous :



1. Indiquer comment vérifier expérimentalement la pureté énantiomérique de l'alcool **A**.
2. Pour la première étape de la formation de **B**, identifier la réaction ayant eu lieu et indiquer le mécanisme pour cette réaction.
3. Pour la deuxième étape de formation de **B**, la molécule de diiode se polarise et un intermédiaire de type ion ponté iodonium au niveau de la double liaison a pu être décelé. Pour interpréter sa formation, on propose l'étape élémentaire suivante :



Compléter cette description à l'aide des flèches courbes indiquant les transferts électroniques.

Proposer un mécanisme pour la formation de **B**. On indique que lors de la formation du **B** on observe la formation d'un gaz de masse molaire 56 g mol⁻¹

4. Interpréter la formation du composé **C** à partir du composé **B**. L'écriture des mécanismes n'est pas attendue.

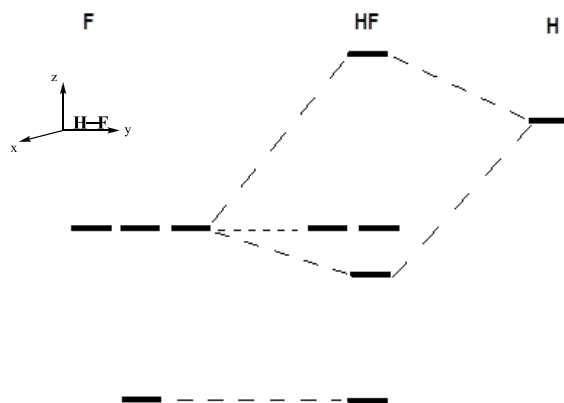
E6. Espèces fluorées

Données : Z (F) : 9

Masses molaires atomiques (g mol⁻¹) H : 1 F : 19 K : 39

Le diagramme des orbitales moléculaires du fluorure d'hydrogène –obtenues dans le cadre de la méthode CLOA – est donné ci contre.

1. Commentez ce diagramme ; indiquez les principales caractéristiques des OM.
2. Donner la structure de Lewis de HF ; est-elle compatible avec le diagramme précédent ?
3. On mesure pour le fluorure d'hydrogène un moment dipolaire égal à 1,9 D et la distance entre les deux atomes a été évaluée à d(H-F) = 92 pm. Quel est le pourcentage d'ionicité de la liaison que l'on peut en déduire ?



1 Debye : 3,33.10⁻³⁰ Cm e : 1,61.10⁻¹⁹ C

L'ion hydrogénodifluorure HF₂⁻ joue un rôle important dans les milieux fondus de type KF, 2HF et également dans les solutions aqueuses qui contiennent HF. Il faut noter que la situation de l'atome d'hydrogène dans l'ion hydrogénodifluorure n'est pas permise par les théories élémentaires de la liaison chimique. Seul le calcul de la stabilité de l'édifice HF₂⁻ par la mécanique quantique permet d'expliquer la position centrale de l'atome d'hydrogène au milieu du segment [FF].

4. Déterminer la géométrie de l'ion HF₂⁻.

5. Au cours de l'électrolyse de KF, 2HF, si le fluorure d'hydrogène HF est bien réduit, ce sont les ions hydrogénodifluorure HF₂⁻ qui subissent la réaction d'oxydation.

5a. Écrire les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Il faut noter que le fluorure de potassium KF n'a pas d'activité électrochimique dans cette électrolyse et que les ions H⁺ n'existent pas dans ce type de milieu fondu KF, 2HF. Vérifier que le bilan de cette électrolyse est bien la décomposition de HF en H₂ et F₂.

5b. Donner le schéma complet du dispositif permettant cette électrolyse. Vous indiquerez notamment le sens du courant et le sens de déplacement des électrons, ainsi que le sens de déplacement des ions hydrogénodifluorure dans la cuve d'électrolyse.

5c. Le rendement de cette électrolyse est de 70 %. Calculer le volume (en litre) de difluor gazeux produit à 100°C, sous la pression atmosphérique, à partir de 100 kg de mélange KF, 2HF. On assimilera le difluor à un gaz parfait dans les conditions expérimentales de l'électrolyse.

5d. Au cours de l'électrolyse de KF, 2HF il faut appliquer une différence de tension anode cathode comprise entre 8 et 10 V pour que l'électrolyse s'effectue dans de bonnes conditions, alors que la tension thermodynamique de décomposition de HF est de 2,9 V. Donner une explication.

E7. Un schéma général de l'unité de production est représenté sur la figure 8. Cette unité est conçue pour produire 300 tonnes d'éthylèneglycol par jour.

1. Nommer les transformations chimiques mises en oeuvre dans les réacteurs A, B et C.

La transformation chimique mise en oeuvre dans le réacteur C consiste à transformer l'oxyde d'éthylène en éthylèneglycol. Elle s'effectue dans un réacteur alimenté par une solution aqueuse d'acide sulfurique et par une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène.

Les notations « EO » et « EG » symbolisent respectivement l'oxyde d'éthylène et l'éthylèneglycol,

2. Décrire succinctement le rôle et le mode d'action de la solution d'acide sulfurique introduite dans le réacteur C.

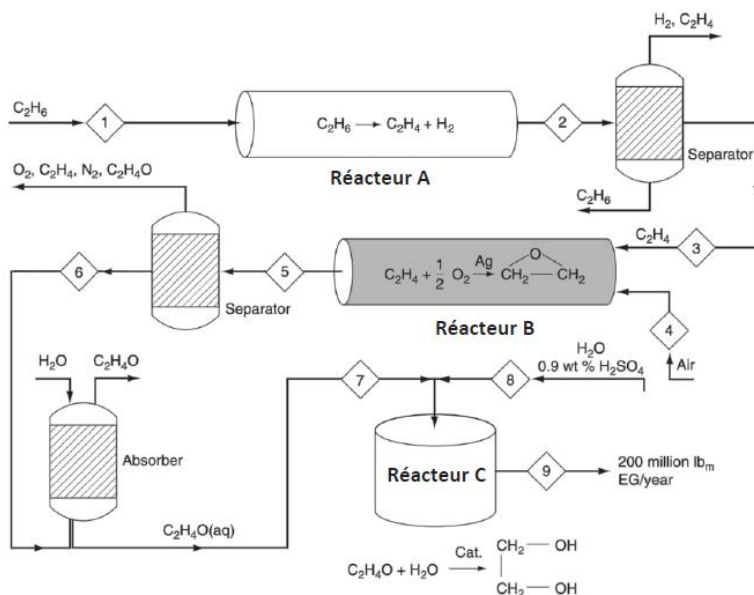


Schéma d'une unité de production industrielle d'éthylèneglycol

1^{ère} partie :

Pour déterminer la loi cinétique de la transformation mise en oeuvre dans le réacteur C, deux expériences sont réalisées en mélangeant à 55 °C, 100 mL d'une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène à 2 mol·L⁻¹ et 100 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,10 mol·L⁻¹ (l'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort). Les deux solutions sont préchauffées à la température de 55 °C avant d'être mélangées.

Dans ces conditions, la loi de vitesse postulée est de la forme $v = k_{app}[EO]$ avec $k_{app} = k[H^+]$.

Le but poursuivi à partir des 2 expériences est de valider l'hypothèse d'un ordre partiel égal à 1 pour l'oxyde d'éthylène et de déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} à 55 °C.

Pour la première expérience la transformation est réalisée dans un bécher thermostaté à la température de 55 °C. Pour la deuxième expérience la transformation est réalisée dans un récipient non thermostaté. Les résultats des mesures de la concentration en EG au cours du temps obtenus pour les deux expériences sont superposés dans la figure 10.

À cette température, la réaction modélisant cette transformation ($EO(aq) + H_2O(l) = EG(aq)$) est associée à une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et à une énergie d'activation $E_a = 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces deux valeurs seront considérées constantes lors de cette étude.

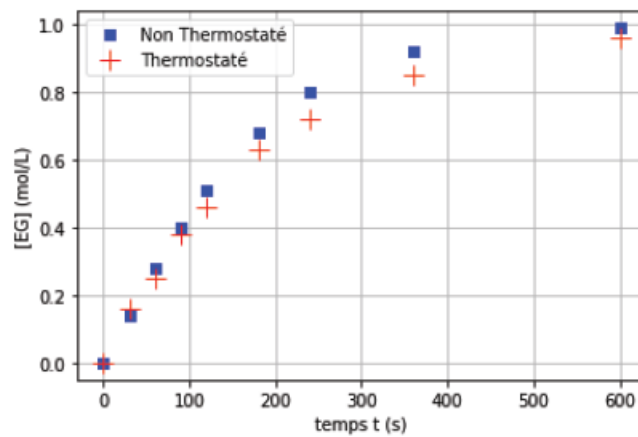


Figure 10 -Evolution de la concentration en éthylèneglycol au cours du temps

Les valeurs de la concentration [EG] au cours du temps pour l'expérience thermostatée sont consignées dans le tableau 2.

t (min)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	10
[EG] (mol.L ⁻¹)	0,00	0,16	0,25	0,38	0,46	0,63	0,72	0,85	0,96

Tableau 2 – Valeurs de la concentration en éthylèneglycol formé au cours du temps (bêcher thermostaté à 55 °C)

3. Montrer qu'une modélisation isotherme entraîne une évolution affine pour la fonction $\ln\left(\frac{[EO]}{[EO]_0}\right)$

Une régression linéaire conduite sur les résultats expérimentaux des deux expériences fournit les graphiques de la figure 11.

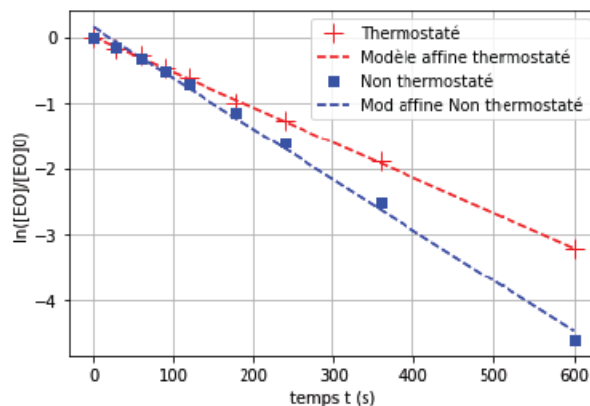


Figure 11 - Courbes $\ln\left(\frac{[EO]}{[EO]_0}\right) = f(t)$ et modélisation affine pour les deux expériences

4. En exploitant les données du tableau 2, déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} pour la réaction d'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène à 55 °C et l'exprimer avec les unités du système international. Critiquer l'utilisation d'un modèle affine pour exploiter les résultats des deux expériences.

Pour l'expérience non thermostatée, on envisage un modèle reposant sur une hypothèse d'adiabaticité afin de rendre compte des écarts entre les résultats expérimentaux et le modèle isotherme.

5. En condition adiabatique isobare, montrer que la température du système est liée à l'avancement volumique x par la relation approchée : $T(x) \approx T_{55} - \frac{\Delta_r H^\circ}{\rho C} x$

où ρ et C représentent respectivement la masse volumique et la capacité thermique massique du milieu réactionnel, toutes deux assimilées à celles de l'eau. Expliciter les hypothèses utilisées.

2^{ème} partie : Changement d'échelle : du laboratoire au réacteur industriel - Modèle du réacteur parfaitement agité continu (RPAC) isotherme

Le réacteur industriel C est ici modélisé par un réacteur parfaitement agité continu (RPAC). Ce réacteur modèle est considéré fonctionner en régime stationnaire et à température constante. Le mélange réactionnel est idéalement agité de sorte que la composition et la température du mélange réactionnel sont uniformes dans l'ensemble du réacteur.

Les notations suivantes sont adoptées :

- F_{ie} et F_{is} : flux molaire, respectivement entrant et sortant du réacteur, relatif à l'espèce chimique d'indice « i », exprimé en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$,
- X : taux de conversion de l'oxyde d'éthylène,
- v : vitesse volumique de la réaction,
- τ : temps de passage défini comme le rapport $\tau = V/D_v$ où D_v représente le débit volumique de fluide traversant le réacteur, supposé constant entre l'entrée et la sortie, et V le volume utile du réacteur.

Comme le montre le schéma de l'unité de production (figure 8), le réacteur C est alimenté par deux solutions aqueuses entrant chacune au débit volumique $D_v/2$ (repères « 7 » et « 8 »).

La solution aqueuse d'oxyde d'éthylène EO a pour concentration $C_0 = 16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors que celle de la solution aqueuse d'acide sulfurique est $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'eau est considérée en large excès.

Dans les conditions de réalisation de la transformation, la température dans le réacteur est maintenue constante (55°C).

La loi de vitesse s'écrit : $v = k_{app}\cdot[\text{EO}]$ avec $k_{app} = 5\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6. Établir la relation suivante entre le taux de conversion X d'oxyde d'éthylène et le temps de passage τ .

$$X = 1 - \frac{1}{1 + \tau k_{app}} = \frac{\tau k_{app}}{1 + \tau k_{app}}$$

7. Déterminer le débit volumique total D_v à régler pour produire 300 tonnes d'éthylèneglycol par jour avec un taux de conversion de 80 %. En déduire le volume V du réacteur à utiliser.

8. Réalisation dans un RPAC calorifugé Le réacteur est désormais considéré comme parfaitement calorifugé. Le volume du réacteur est $V = 6,7 \text{ m}^3$. Il est alimenté avec un débit volumique $D_v = 8,8 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un flux molaire d'oxyde d'éthylène en entrée $F_{EOe} = 70 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$. L'objectif de cette partie est de déterminer l'effet de la température du mélange à l'entrée du réacteur sur le taux de conversion en sortie. La capacité thermique du mélange réactionnel est assimilée à celle de l'eau contenue dans le réacteur. Elle est supposée suffisamment grande devant celle du réacteur pour négliger cette dernière.

8a. Adapter l'expression établie à la question 6. pour qu'elle fournisse la valeur du taux de conversion X en fonction de la température T dans le réacteur.

8b. Par analogie avec l'étude menée en réacteur fermé, montrer que la température dans le réacteur est reliée au taux de conversion par une expression de la forme $T = T_e + J\cdot X$ où T_e est la température du mélange à l'entrée du réacteur et J une constante à exprimer en fonction des données du problème. Déterminer la valeur de J . Préciser la signification physique de cette grandeur.

La recherche du point de fonctionnement du système, c'est-à-dire le couple taux de conversion – température du réacteur, nécessite une résolution numérique.

Le graphique de la figure 13 superpose deux lois d'évolution du taux de conversion X en fonction de la température : l'une a été obtenue par un bilan de matière, l'autre, par un bilan d'énergie. Deux températures d'entrée du mélange réactionnel sont envisagées ici : 10°C et 30°C .

8c. Déterminer le point de fonctionnement (T, X) pour chaque température d'entrée. Interpréter l'effet de la température sur le taux de conversion final de l'oxyde d'éthylène.

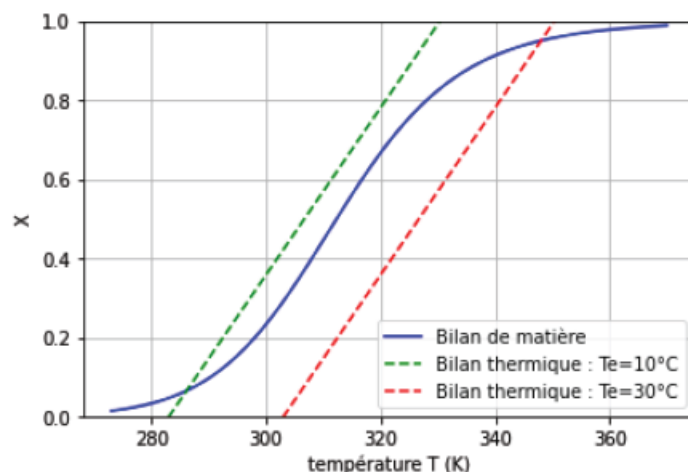


Figure 13. Évolution du taux de conversion avec la température en condition isobare et adiabatique.

E8. On se propose ici d'étudier la synthèse du cytospolide D **1** à partir des synthons **2** et **3** (Schéma 1). Le cytospolide D **1** fait partie d'une famille de composés isolés en 2011 à partir du champignon *Cytospora* sp. qui pousse sur les feuilles de l'arbuste *Ilex canariensis*. Une analyse rétrosynthétique conduit aux synthons **2** et **3** représentés dans le schéma 1.

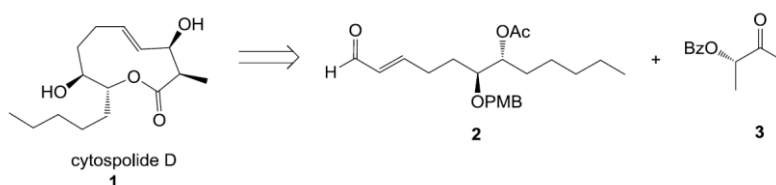


Schéma 1 – Rétrosynthèse du cytospolide D 1

On s'intéresse ici à la synthèse du synthon **2** à partir du (S) –pentane-1,2,5-triol **4** (schéma 2)

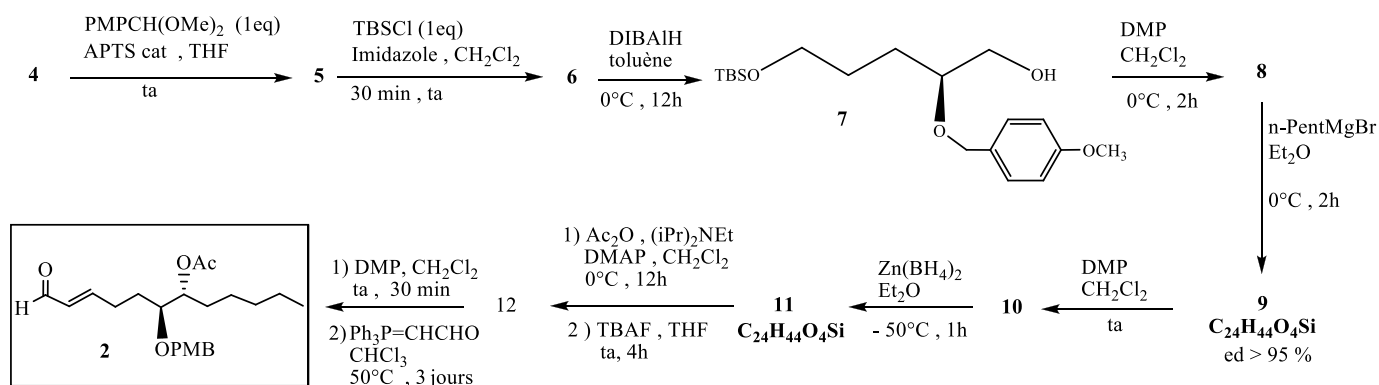


Schéma 2 – Synthèse du synthon 2

1. la première étape consiste en une transacétalisation. Donner la formule du composé **5**.

En réalité deux isomères **5a** et **5b** sont formés dans les proportions 2 : 1 ; indiquer la relation d'isomérisme entre **5a** et **5b**.

2. TBSCl est un réactif largement utilisé lors de la protection des alcools sous forme d'éther silylé ; la déprotection se fait sélectivement par une solution de fluorure.

2a-Citer un autre groupe protecteur pour les alcools ; indiquer dans le cas cité les conditions opératoires lors de l'étape de protection et lors de l'étape de déprotection.

Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'interpréter la formation du composé **6**, sans considérer la stéréochimie.

2b-La transformation du composé **5** en composé **6** est réalisée à partir du mélange des deux isomères **5a** et **5b**. Sous quelle forme le produit **6** est-il isolé ?

3.Dans quel type de réaction intervient généralement le DIBALH ?

Proposer un mécanisme interprétant la formation du composé **7** s'accompagnant de la transformation d'un groupe PMP en un groupe PMB.

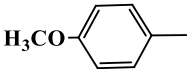
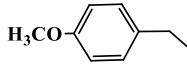
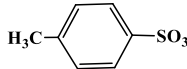
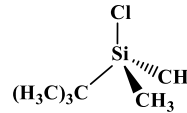
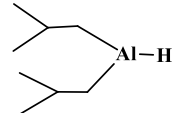
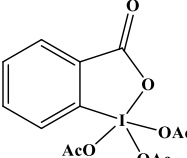
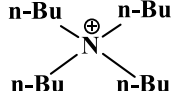
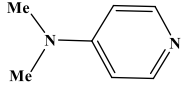
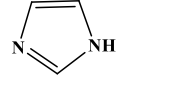
4. Lors de l'étape **8** → **9**, justifier l'utilisation de l'éthoxyéthane comme solvant.

5. Donner la structure, en représentation du Cram, des composés **8**, **9**, **10** et **11**.

Donner, en justifiant votre réponse, la relation d'isomérisation entre les composés **9** et **11**.

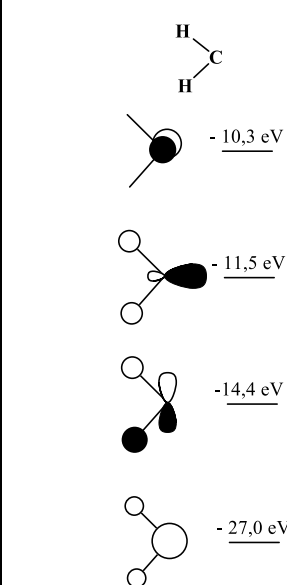
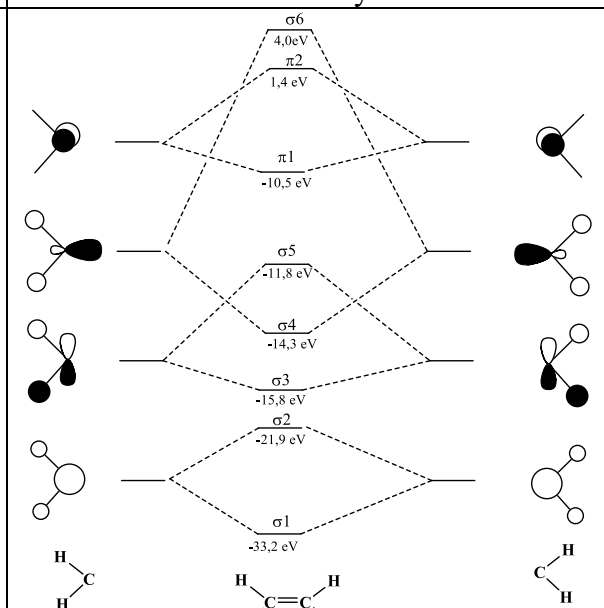
6. Lors de la transformation du composé **11** en composé **12**, la première étape consiste en une estérification. Sous d'autres conditions, cette estérification peut être réalisée en l'absence de DMAP; donner alors le mécanisme. La DMAP est qualifiée de « catalyseur nucléophile »; interpréter.

Abréviations :

PMP	PMB	APTS	TBSCl	DIBALH
Para- méthoxyPhényl	Para-méthoxyBenzyl	Acide para toluène sulfonique	Chlorure de tert-butyl diméthylsilyle	Disolbutyl aluminohydruure
				
DMP	TBAF	DMAP	Imidazole	
Periodinane de Dess – Martin	Fluorure de tétrabutylammonium	Diméthylaminopyridine		
				

E9. Afin d'interpréter la réactivité des alcènes dans le cadre du modèle frontalier, ils ont modélisés par l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dont orbitales moléculaires peuvent être déterminées à partir de celles du fragment CH_2 .

Les énergies des OM, la représentation conventionnelle des OM du fragment CH_2 les plus basses en énergie ainsi que le diagramme d'interaction associé à l'éthylène sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

OM du fragment CH_2	OM de l'éthylène
	

1. Quelles sont les orbitales qui par interaction avec les orbitales du fragment H_2 permettent de construire les orbitales moléculaires du fragment CH_2 représentées ci-dessus? Proposer une représentation pour les orbitales moléculaires du fragment CH_2 non représentées. Justifier.

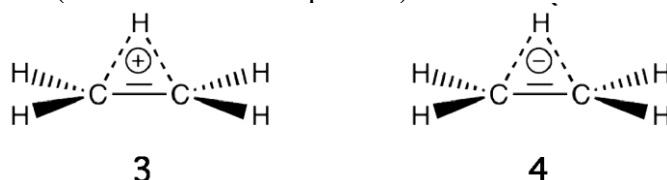
2. Donner la configuration électronique du méthylène (CH_2) dans son état singulet le plus bas en énergie et dans son état triplet le plus bas en énergie.

3. Dans les ouvrages, on peut lire que ce sont les orbitales σ^4 et π^1 qui sont responsables de la liaison carbone-carbone dans l'éthylène : justifier.

4. Préciser quelles sont les orbitales frontalières de l'éthylène.

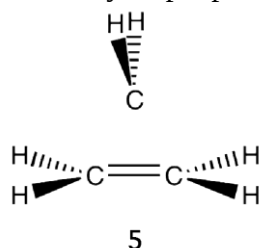
5. Attaques électrophile et nucléophile sur l'éthylène

On considère l'interaction d'un électrophile E^+ (modélisé par H^+) ou d'un nucléophile Nu^- (modélisé par H^-) avec une molécule d'éthylène, le réactif étant situé dans le plan médiateur de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ (structures d'ions pontés).



Construire le diagramme d'interaction entre l'orbitale du réactif, modélisé par H^+ ou H^- , et les orbitales frontalières de l'éthylène en faisant apparaître dans chaque cas l'éventuelle interaction stabilisante à 2 électrons. L'approche verticale peut-elle être favorable pour 3 ? Même question pour 4.

6. On considère la formation du cyclopropane par addition du méthylène CH_2 sur l'éthylène :



6a. Étudier les interactions frontalières (HO-BV) qui se développent dans la géométrie de l'approche proposée à la figure ci-dessus (utiliser un élément de symétrie bien choisi). Cette approche est-elle favorable ?

On considèrera le méthylène dans son état singulet le plus bas en énergie.

6b. Proposer une autre approche du méthylène qui serait plus favorable

E10. Exocytose vésiculaire d'adrénaline par les cellules chromaffines surrénales.

L'exocytose correspond à une éjection de neurotransmetteurs par suite d'une stimulation de la cellule. L'éjection de l'adrénaline H_2A , est aisément détectable par une technique électrochimique, après stimulation de la cellule par des ions Ni^{2+} .

La suite porte sur l'étude des solutions aqueuses d'adrénaline en présence de sels de nickel Ni^{2+} .

Données :

Formule de l'adrénaline notée H_2A	Constantes d'acidité à 298 K $\text{Ka1} (\text{H}_3\text{A}^+ / \text{H}_2\text{A}) = 10^{-8,7}$ $\text{Ka2} (\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-) = 10^{-10,2}$ $\text{Ka1} (\text{HA}^- / \text{A}^{2-}) = 10^{-14,2}$
---	--

1. Sachant que la constante d'acidité Ka2 est associée à une des fonctions phénol, indiquer les formules de toutes les espèces acido basiques mentionnées ci dessus.

Expliquer la différence d'acidité observée entre les deuxième et troisième acidité.

2. Titration d'une solution d'adrénaline par une solution de soude

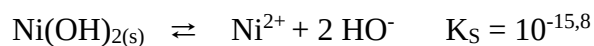
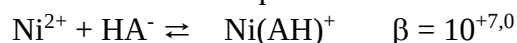
On considère une solution aqueuse d'adrénaline à la concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ introduite sous la forme du sel $\text{H}_3\text{A}^+, \text{Cl}^-$.

Peut-on titrer séparément par la soude les différentes acidités de l'adrénaline ?

Préciser les valeurs du ou des volumes équivalents attendus pour un échantillon de 10 mL de solution d'adrénaline et une solution titrante de soude de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

3 Titration d'une solution d'adrénaline en présence de sels de nickel (II)

Données : Constantes d'équilibre des réactions mettant en jeu l'ion nickel Ni^{2+}



On négligera toute autre réaction faisant intervenir l'ion Ni^{2+} en solution aqueuse

3a. Soit une solution S de $\text{H}_3\text{A}^+, \text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{Ni}^{2+}, 2\text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. En faisant l'hypothèse que le complexe NiHA^+ se forme quantitativement à partir de cette solution, quelle serait la valeur de pH de cette solution ?

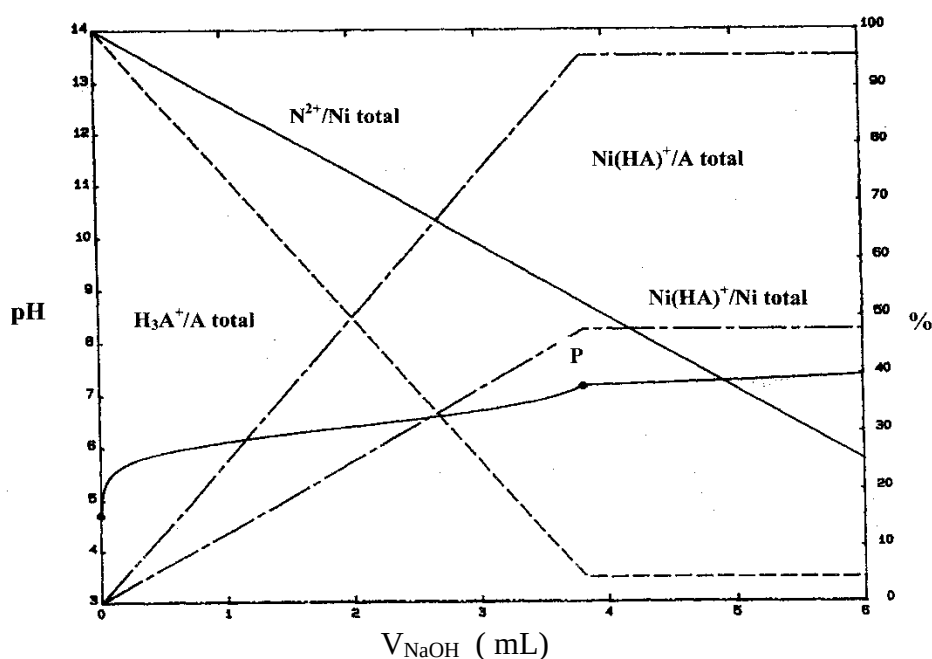
A l'aide d'un logiciel approprié la courbe de tirage de 10 mL de la solution S par la soude NaOH à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a été simulée ainsi que le diagramme de distribution des variations des pourcentages de toutes les espèces solubles en quantité non négligeable (pourcentages rapportés à A total ou Ni total). Le graphe obtenu est fourni

3b. En exploitant le graphe

- indiquer si l'hypothèse émise en **3a** est à retenir. Justifier votre réponse.
- écrire l'équation bilan de la réaction se produisant jusqu'au point P. Vérifier que cette réaction peut servir de support au titrage.
- écrire l'équation bilan de la réaction se produisant au-delà du point P.

3c. Conclure quant à l'intérêt de cette méthode de titrage.

**Dosage de $\text{H}_3\text{A}^+, \text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{Ni}^{2+}, 2\text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
par la soude à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$**



E11. On envisage la séquence réactionnelle décrite au schéma 5.

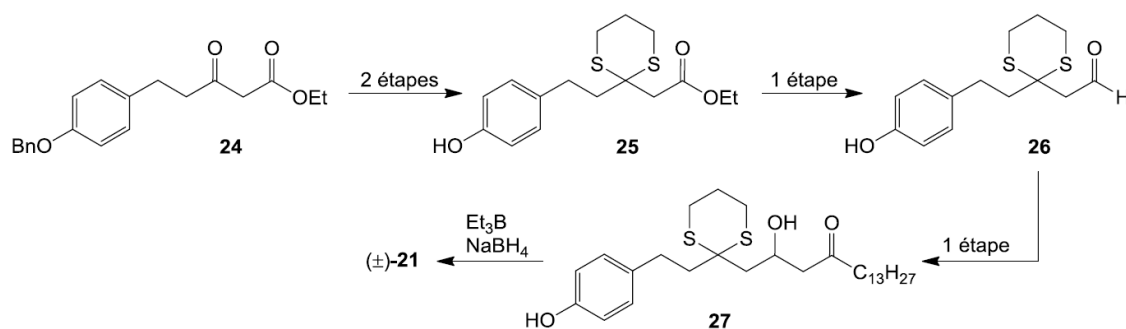


Schéma 5 – Synthèse du composé **21**.

1. Proposer les réactifs ainsi que les conditions opératoires permettant de préparer le composé **25**. On pourra raisonner par analogie à réaction d'acétalisation.

2. Indiquer la nature de la transformation du composé **25** en composé **26** et proposer des réactifs et conditions opératoires.

La réaction de formation du composé **26**, à partir de **25**, est suivie par infrarouge *in situ*. Au cours du temps, des bandes sont formées et d'autres disparaissent.

Quelle(s) bande(s) caractéristique(s) du composé **26** permet(tent) de suivre l'évolution de la réaction ?

3. Proposer un réactif ainsi que les conditions opératoires permettant de préparer le composé **27**. L'enregistrement du spectre RMN¹H du composé **27**, en présence d'eau lourde, fait apparaître 46 protons. Expliquer ce phénomène. Ecrire l'équation chimique correspondante.

4. Donner la formule topologique du composé **21**. Que signifie le symbole (±) ?

E12. On met en suspension dans un litre d'eau 10^{-2} mole de AgI solide.

On ajoute alors 10^{-1} mole de HCN. On ajoute petit à petit de la soude jusqu'à disparition du précipité AgI_(s).

- 1) Interpréter à l'aide d'une réaction chimique la dissolution du précipité à partir des espèces introduites.
- 2) Calculer la concentration en ions cyanure au moment de la disparition de AgI_(s).
- 3) Quel est alors le pH ?
- 4) Combien de mole de soude a-t-on ajouté ?

Données à 29_ K

pK_s (AgI) = 16 pK_a (HCN / CN⁻) = 9,3

Ag(CN)₂⁻ → Ag⁺ + 2 CN⁻ pK_d = 21