

Problème 1 : Le zirconium et la zirconite

I.1 Atomistique

Q1. Les règles permettant d'établir la configuration électronique dans l'état fondamental d'un atome sont :

- **Le principe d'exclusion de Pauli** : Deux électrons d'espèce ne peuvent pas être caractérisés par les 4 mêmes nombres quantiques .

- **la règle de Kleschkowski** : la configuration de plus basse énergie est obtenue en remplissant les sous couches selon les valeurs de $(n+1)$ croissantes et en cas d'égalité selon les valeurs de n croissant .

La répartition des électrons sur les orbitales d'une même sous couche obéit à **la règle de Hund** :

La configuration de plus basse énergie est celle pour laquelle il y a un maximum d'électrons à spins parallèles .

Q2. Pour le zirconium on obtient **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$ ou $[_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^2$**

Le zirconium se trouve dans le bloc d , c'est un métal ; par conséquent on ne peut envisager que des do positifs et la valeur maximale s'identifie au nombre d'électrons de valence :

$$0 < \text{no} (\text{Zr}) < +\text{IV}$$

Q3. La structure de la couche de valence de Hf s'écrit $6s^2 5d^2$, on en déduit sa structure électronique :

$$[_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2 \quad \text{et alors} \quad \boxed{\text{Z} = 72}$$

On peut aussi déterminer le numéro atomique selon $Z (\text{Hf}) = Z (\text{Zr}) + 18 + 14 = 40 + 32 = 72$

I.2. Hydrure de zirconium

Q4. La transformation de Zr métallique ($\text{do} = 0$) en hydrure ZrH_x ($\text{do} (\text{Zr}) > 0$) s'accompagne d'une augmentation du do du zirconium : il s'agit **d'une réaction redox** , oxydation du zirconium ou réduction du dihydrogène .

Q5. Le contact entre deux atomes de Zr dans la structure cfc s'écrit $4r (\text{Zr}) = a\sqrt{2}$

Le rayon maximal r_o d'un atome pouvant s'insérer dans un site octaédrique vérifie $r (\text{Zr}) + r_o = \frac{a}{2}$

$$\text{D'où : } \frac{r_o}{r (\text{Zr})} = \sqrt{2} - 1$$

De même le rayon maximal d'un atome pouvant s'insérer dans un site tétraédrique vérifie

$$r (\text{Zr}) + r_o = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\text{D'où : } \frac{r_o}{r (\text{Zr})} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$$

Q7. Dans une maille de structure cfc , on dénombre

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes de zirconium}$$

4 sites octaédriques

8 sites tétraédriques

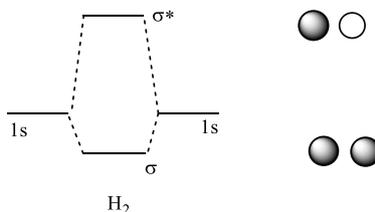
Ainsi pour l'hydrure de zirconium , on dénombre 4 atomes de zirconium et 8 atomes d'hydrogène , soit une formule Zr_4H_8 ou ZrH_2

Q8. Pour le zirconium métallique pur , le volume d'une maille s'exprime selon $V = a^3 = \left(\frac{4r(\text{Zr})}{\sqrt{2}}\right)^3$ et la masse d'hydrogène contenue dans une maille s'exprime selon $m = \frac{8M}{N_A}$.

On en déduit $C_{va}(\text{Zr}) = \frac{8M}{N_A \left(\frac{4r(\text{Zr})}{\sqrt{2}}\right)^3}$ soit $C_{va}(\text{Zr}) = \frac{\sqrt{2}M}{4N_A(r(\text{Zr}))^3}$ A.N. $C_{va} = 143 \text{ kg m}^{-3}$

I.3. Etude de la liaison zirconium-hydrogène

Q9. Encore une fois



Orbitale σ : elle présente l'axe de liaison comme axe de symétrie de révolution

Liante car recouvrement en phase des OA 1s ; les électrons décrits par cette orbitale ont une probabilité de présence dans la région internucléaire supérieure à celle qu'ils auraient s'ils étaient décrits par les OA .

Orbitale σ^* : elle présente l'axe de liaison comme axe de symétrie de révolution

antiliante car recouvrement en opposition de phase des OA 1s : la probabilité de présence des électrons décrits par cette OM est plus grande à l'extérieur des atomes que dans la région internucléaire .

Q10 . Deux orbitales ne peuvent interagir que si leur recouvrement n'est pas nul et que si elles sont proches en énergie

Compte tenu de la position relative du zirconium et de H₂ dans l'espace , et en ne considérant que la recherche de recouvrement non nul , on obtient :

- L'orbitale σ interagit avec l'orbitale dz^2
- L'orbitale σ^* interagit avec l'orbitale dyz

Q11. Les deux interactions citées ci-dessus conduisent aux diagrammes d'interaction suivants :

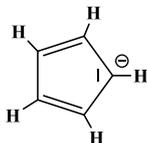
Interaction $\sigma - dz^2$	Interaction $\sigma^* - dyz$
Transfert électronique de H ₂ vers Zr Phénomène de donation	Transfert électronique du Zr vers H ₂ Phénomène de rétrodonation

La donation contribue à dépeupler partiellement l'orbitale σ liante et la rétrodonation contribue à peupler partiellement l'orbitale σ^* anti-liante : les deux phénomènes contribuent donc à affaiblir la liaison H-H et

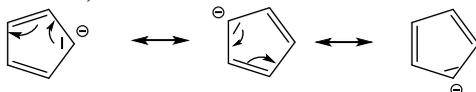
ainsi lors de l'association de H_2 dans le complexe , **on peut envisager la rupture de la liaison H- H , ce qui sera modélisé par une addition oxydante de H_2**

1.4-Complexe du zirconium

Q12. Pour l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$, on compte $5*4 + 5*1 + 1 = 26$ électrons de valence , soit 13 doublets à répartir de façon à respecter les règles de stabilité :



On observe un système conjugué sur l'ensemble du cycle , d'où l'existence de formes mésomères (délocalisation de 6 électrons)

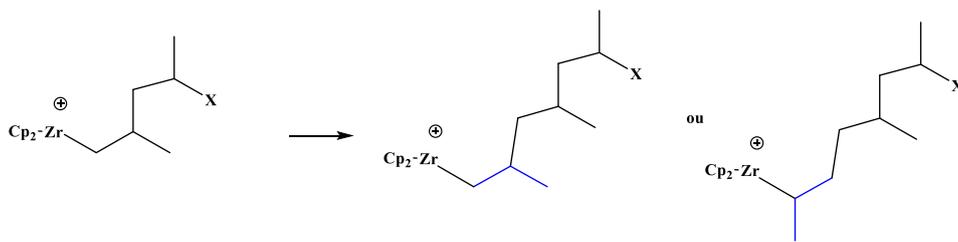


Ce sont des formes mésomères analogues , elles auront la même contribution .

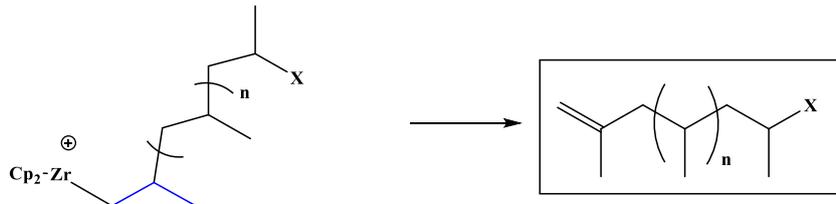
Q13. L'étape iii est une **insertion 1,2** ; le double liaison du propène étant dissymétrique , on peut envisager les deux cas suivants :



Pour le mécanisme fourni , c'est le premier cas qui est privilégié
En appliquant à l'étape iii(3) , on obtient :



Q14. L' étape de β -élimination conduira à



La β -élimination est la réaction inverse d'une insertion 1,2

Partie II- le dioxyde de zirconium , co-catalyseur dans la synthèse du méthanol

II.1 Etude thermodynamique de la synthèse du méthanol

Q15. Pour le système chimique siège de la réaction de synthèse du méthanol , on a

Paramètres intensifs : T , P , 4 fractions molaires , soit N = 6

Relations entre paramètres intensifs à l'équilibre : $K^\circ(T) = Q_{r,eq}$ $\sum x_i = 1$ soit R = 2

$$\text{Variance} = 6 - 2 = 4$$

L'introduction des réactifs dans les proportions stoechiométriques conduit à une nouvelle relation : $x(\text{H}_2) = 3 x(\text{CO}_2)$

Et si les réactifs sont seuls à être introduits on a aussi $x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{CH}_3\text{OH})$

Ainsi , on dispose de deux relations supplémentaires et alors :

$$\text{Nombre de degrés de liberté} = 6 - 4 = 2$$

Q16. Par application de la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ$ $\Delta_r H^\circ = -40 \text{ kJmol}^{-1}$

L'entropie standard de réaction vérifie par définition $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ$ $\Delta_r H^\circ = -180 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique

$\Delta_r S^\circ < 0$: en accord avec la diminution du nombre d'entités gazeuses (et donc du désordre)

Q17. Par définition , l'enthalpie libre standard de réaction vérifie : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$ soit

$$\Delta_r G^\circ_{(1)} = 14 \text{ kJmol}^{-1}$$

On a par ailleurs $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -RT \ln K^\circ_{(1)}$: $\Delta_r G^\circ_{(1)} > 0$ implique alors $K^\circ_{(1)} < 1$: la réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée .

Q18. Par définition , le rendement en méthanol s'exprime selon

$$R = \frac{\text{quantité de méthanol formé}}{\text{quantité de méthanol formé si la réaction était totale}}$$

D'autre part , on peut dresser le bilan de matière en fonction de l'avancement de réaction ξ à l'équilibre :

	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$3 \text{H}_{2(g)}$	=	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	
initial.	n_0		$3n_0$					$2n_0$
équilibre	$n_0 - \xi$		$3n_0 - 3\xi$		ξ		ξ	$4n_0 - 2\xi$
	$n_0(1-R)$		$3n_0(1-R)$		n_0R		n_0R	$n_0(4-2R)$

Ainsi : $R = \frac{\xi}{n_0}$ d'où le bilan de matière ci-dessus exprimée en fonction du rendement

Par définition , la constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ_{(1)} = Q_{r,eq} = \prod a_i^{\bar{\nu}_i}$ et pour une espèce

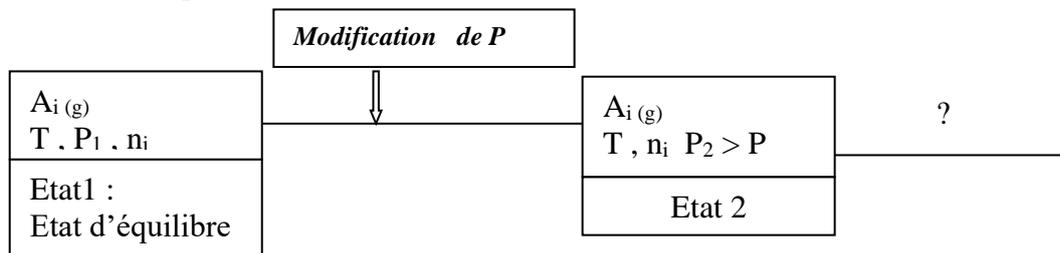
gazeuse $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i}{n_{tot}} \frac{P}{P^\circ}$

On obtient alors $K^\circ_{(1)} = \frac{(n_0R)^2 [n_0(4-2R)]^2}{n_0(1-R) [3n_0(1-R)]^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$ ou $K^\circ_{(1)} = \frac{4R^2(2-R)^2}{27(1-R)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$

Q19 . Influence de la pression

① Observation , analyse du graphe : pour une température fixée (lecture verticale) , on observe que le rendement augmente lorsqu'on passe de 30 à 90 bars , c'est à dire lorsque la pression augmente .

②Justification : on reprend le raisonnement du cours :



Condition d'évolution : $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

Or pour un état quelconque $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et $Q_r = \frac{n(CH_3OH) n(H_2O) n_{tot}^2 \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2}{n(CO_2) [n(H_2)]^3}$

D'autre part , $K^\circ = Q_{r1}$

D'où $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = 2 RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

Ainsi pour $P_2 > P_1$: $\Delta_r G_2 < 0$ et le système évolue dans le sens $d\xi > 0$.

En d'autres termes , on retrouve que la réaction est favorisée par une augmentation de pression .

Q20 . Influence de la température

① Observation , analyse du graphe : pour une pression fixée, on observe que le rendement diminue lorsque la température augmente .

②Justification :

La relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: K° est une fonction décroissante de la température , par conséquent une augmentation de température conduit à une diminution du rendement .

Q21. Pour $493 \text{ K} < T < 553 \text{ K}$, on retrouve la conclusion thermodynamique précédente : le rendement diminue lorsque T augmente .

Par contre pour $T < 493 \text{ K}$, l'évolution du rendement en fonction de T est contraire à la conclusion thermodynamique . On peut interpréter ceci par des considérations cinétiques : l'augmentation de la vitesse avec la température est à l'origine de l'augmentation du rendement .

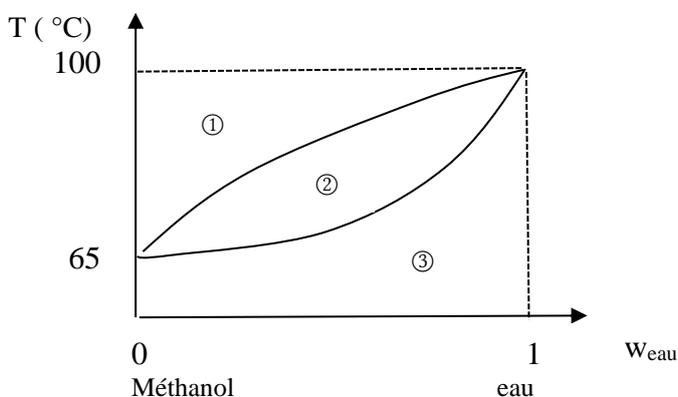
Q22. Le taux de conversion en CO_2 s'exprime selon $X_{CO_2} = \frac{\text{quantité de } CO_2 \text{ transformée}}{\text{quantité de } CO_2 \text{ initiale}} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{n_0}$

Pour $T < 450 \text{ K}$, la sélectivité en CO est nulle , ce qui peut s'interpréter par l'absence de la réaction (2) dans le milieu . Alors l'évolution du taux de conversion est liée à la réaction (1) uniquement et on retrouve les conclusions précédentes : une augmentation de température conduit à une diminution du taux de conversion de CO_2 .

Pour $T > 450 \text{ K}$, il faut prendre en compte la réaction (2) et pour $T > 623 \text{ K}$, elle est même la seule réaction à se produire : on observe que le taux de conversion de CO_2 augmente avec T , ce qui permet de conclure que la réaction (2) est endothermique .

II-Etude du procédé industriel de rectification continue .

Q23. Des informations fournies , on déduit que le diagramme est un diagramme monofuseau ; on indique les températures d'ébullition du méthanol et de l'eau

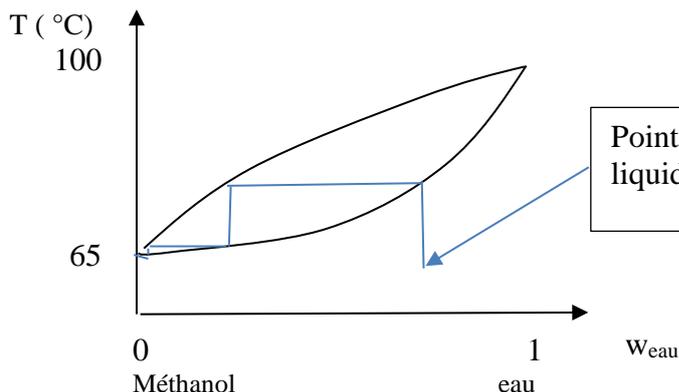


Domaine

- ① 1 phase vapeur
- ② 1 phase vapeur
Et 1 phase liquide
- ③ 1 phase liquide

Dans toutes les phases on trouve de l'eau et du méthanol

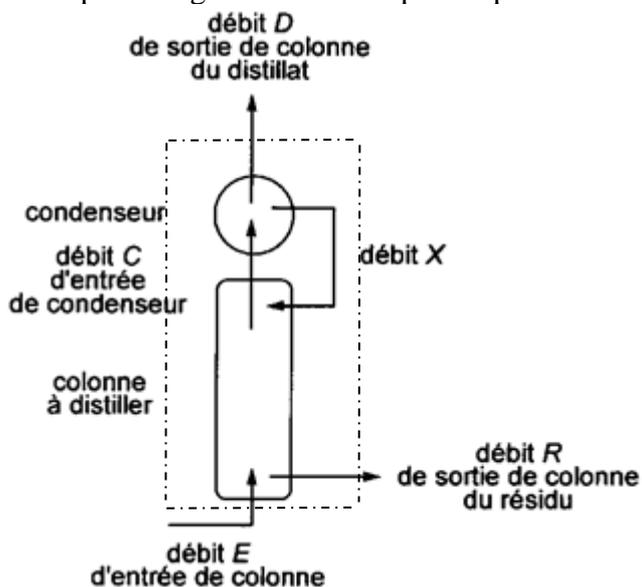
Q24. On trace sur le diagramme précédent les plateaux .
Si la distillation est menée à son terme ,
le distillat est constitué de l'espèce la plus volatile pure c'est-à-dire de méthanol
le résidu est constitué d'eau .



Point représentatif du mélange liquide que l'on distille

Q25 . On procède à des bilans de matière : global et pour le méthanol

Pour le procédé global délimité par les pointillés



$$E = R + D$$

$$w_E E = w_R R + w_D D$$

Avec $w_D = 0,96$
 $w_R = 0,02$

A l'entrée :

$$w_E = \frac{m(\text{méthanol})}{m(\text{méthanol})+m(\text{eau})} = \frac{32}{32+18} = 0,60$$

On obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} E = R + D \\ 0,60E = 0,02 R + 0,96 D \end{cases}$$

La résolution conduit à $\mathbf{R = 1915 \text{ kgh}^{-1}}$, $\mathbf{D = 3085 \text{ kgh}^{-1}}$

Pour le condenseur seul ,

Bilan de matière global : $\mathbf{C = D + X}$ $\mathbf{X = 3915 \text{ kgh}^{-1}}$

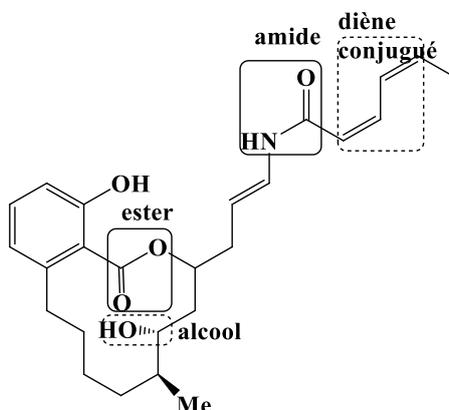
On en déduit le taux de reflux : $\mathbf{\tau_{\text{reflux}} = 1,27}$

Problème 2

Synthèse des salicylihalamides A et B

1. Structure du (-)-salicylihalamide A

Q26. Groupes fonctionnels :



Q27. La justification des stéréodescripteurs suppose d'établir le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog

C_{13}	C_{15}
$OH > C_{12} > C_{14} > H$	$O > C_{14} > C_{16} > H$
R	S

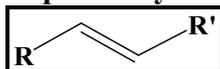
2. Réaction de couplage de Stille

Q28. Etape a : augmentation de l'indice de coordination de 2 unités , augmentation du do du palladium de 2 donc **addition oxydante**

Etape d : Diminution de l'indice de coordination de 2 unités , diminution du do du palladium de 2 donc **élimination réductrice**

Q29. Catalyseur : il doit être régénéré : **$Pd(PPh_3)_2$**
 $Pd(OAc)_2$: **précurseur du catalyseur**

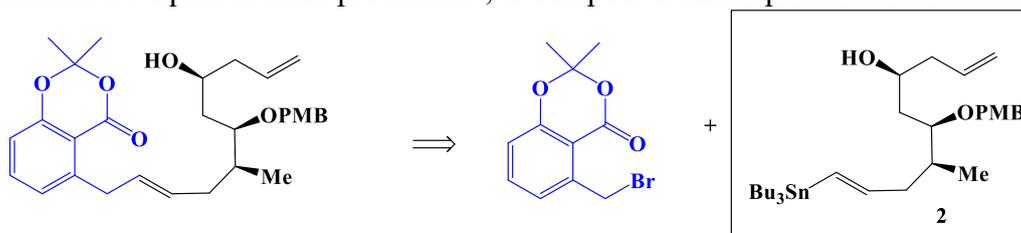
Q30. L'élimination réductrice conduit au composé éthylénique



Q31. Le bilan des espèces entrantes et sortantes permet d'écrire l'équation bilan :



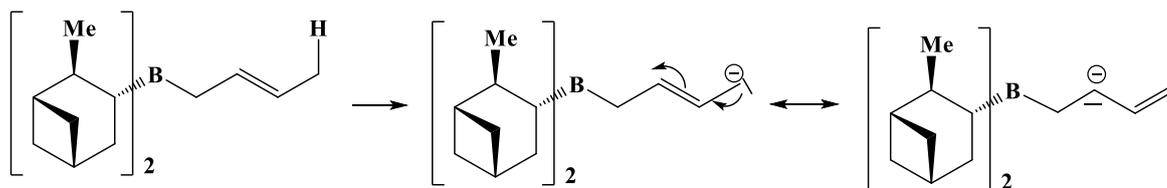
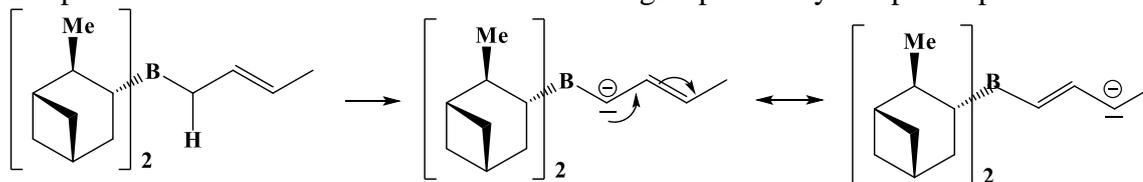
Q32. Conformément à l'équation bilan précédente, le composé 2 admet pour structure :



3. Préparation du composé 11, précurseur du vinylstannane

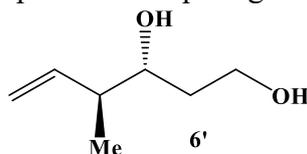
Q33. Pour identifier le proton à caractère acide, on s'interroge sur la stabilité de la base conjuguée. L'existence de formes mésomères reste le facteur principal de stabilisation.

Les protons à caractère acide sont alors ceux des groupes méthylène portés par la double liaison C=C.



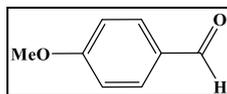
Q34. Le composé 6 a des stéréoisomères de configuration ; étant obtenu majoritairement la réaction est stéréosélective.

Q35. Le fluorure de tétrabutylammonium permet de déprotéger l'alcool :



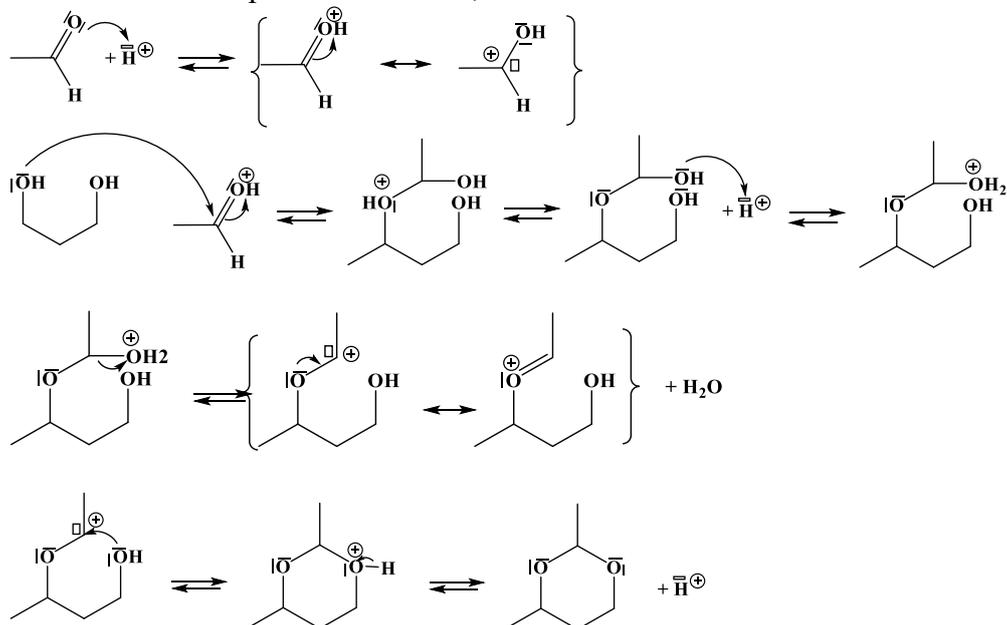
Plus précisément le composé 6' est un diol à partir duquel l'acétal 7 va être formé.

Pour cela, il faut introduire l'aldéhyde représenté ci-dessous. Pour optimiser le rendement en acétal, la réaction peut être réalisée dans un **montage de Dean Stark**, en utilisant un solvant tel que le **cyclohexane** (non miscible à l'eau et moins dense que l'eau) et en introduisant un catalyseur acide tel que l'acide paratoluène sulfonique.



Q36. Mécanisme de d'acétalisation en catalyse acide .

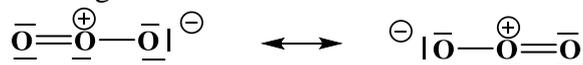
En se limitant aux parties réactives , ce mécanisme s'écrit



Q37. Il est nécessaire de connaître la structure de Lewis et la géométrie d l'ozone pour répondre à cette question .

Structure de Lewis : on compte $3 \times 6 = 18$ électrons de valence soit 9 doublets à répartir en respectant la règle de l'octet pour les trois atomes d'oxygène .

Il existe deux formes mésomères analogues :

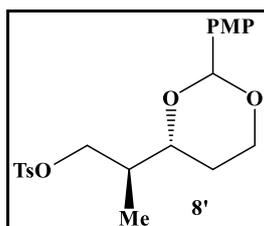


Pour l'atome d'oxygène central on a une structure VSEPR AX_2E : on prévoit une géométrie coudée autour de cet atome .

Par conséquent , en tenant compte des deux formes mésomères , on a deux liaisons polarisées et compte tenu de la géométrie coudée , le moment dipolaire global (somme des moments dipolaires des deux liaisons) ne sera pas nul :

L'ozone est polaire .

Q38. L'ester sulfonique crée permet l' **activation électrophile de l'alcool** .

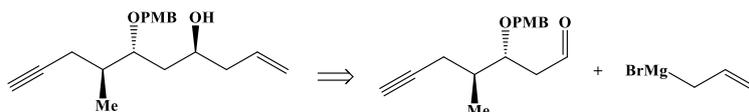


Q39. L'organomagnésien acétylénique peut être préparé par réaction acide base entre l'éthyne (acétylène) et un organomagnésien tel que CH_3MgBr .

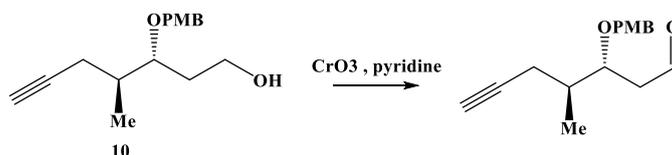
$\text{pKa} (\text{CH}_3\text{MgBr} , \text{base}) > \text{pKa} (\text{HC}\equiv\text{CH} , \text{acide})$

Q40. L'analyse des modifications structurales entre les composés 10 et 11 montre qu'il est nécessaire de créer une liaison C-C.

Le produit final étant un alcool, on peut envisager une synthèse magnésienne, d'où le schéma rétrosynthétique :



Et l'aldéhyde peut être obtenu par oxydation de l'alcool 10, à condition d'employer un oxydant en milieu non aqueux.



Inconvénient majeur de cette séquence : beaucoup de sous produits, elle n'est pas économe en atomes.

4. Préparation du dérivé bromé 3

Q41. Une bande IR doit être associée à une liaison.

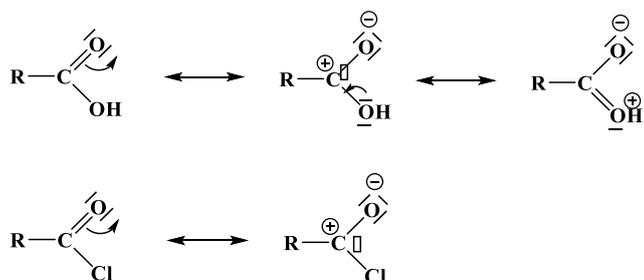
1748 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C = O

1608 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des liaisons C = C

Q42. Attribution des signaux RMN¹H : on utilise les trois informations dans l'ordre : intégration, multiplicité (couplage), déplacement chimique (blindage ou déblindage)

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution	Justification
1,69	singulet	6H	H1' et H3'	6H non couplés
2,67	singulet	2H	H8	2H non couplés et déblindés (effet - I de Br)
6,79	Doublet	1H	H4 ou H6	1H couplé à H5
6,91	Doublet	1H	H4 ou H6	1H couplé à H5
7,37	Triplet	1H	H5	1H couplé à H4 et à H6 avec la même constante de couplage

Q43. Les deux composés présentent les formes mésomères principales suivantes :



Les deuxième forme mésomère (due à l'effet - M de C=O) confirment le caractère électrophile du carbone fonctionnel supposé compte tenu de la polarisation de la liaison C=O (effet - I de O)

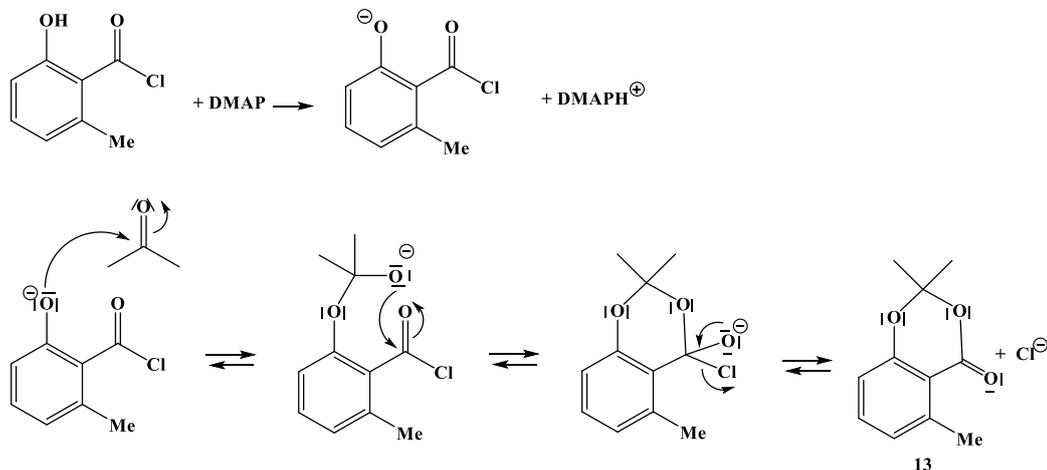
L'effet - I fort du chlore accentue ce caractère électrophile alors que l'effet + M du groupe hydroxyle tend à le diminuer.

Le chlorure d'acyle est plus électrophile que l'acide carboxylique

Mécanisme de formation du composé 13

Une addition nucléophile du phénol sur la propanone est nécessaire : pour la faciliter on utilise usuellement une activation électrophile de la propanone mais ici aucun acide n'est mentionné..

Pour favoriser cette addition, on va donc activer plutôt la nucléophilie du phénol en le traitant par une base, la DMAP. On envisagera ensuite le mécanisme classique AN / E sur le chlorure d'acide.



Q44. La rupture homolytique de la liaison Br-Br suppose d'apporter une énergie au moins égale à celle de cette liaison à l'échelle moléculaire.

Le rayonnement apportant cette énergie doit avoir une fréquence vérifiant

$$h\nu = E / N_A \quad \text{soit} \quad \frac{hc}{\lambda} = \frac{E}{N_A} \quad \text{ou} \quad \boxed{\lambda = \frac{hcN_A}{E}} \quad \boxed{\lambda = 617 \text{ nm}}$$

Q45. La réaction de bromation a pour équation bilan : $RH + Br_2 = RBr + HBr$

Soit v la vitesse volumique de cette réaction, elle peut s'exprimer selon : $v = \frac{d[RBr]}{dt}$

D'après le mécanisme proposé $\frac{d[RBr]}{dt} = v_3 = k_3[R^\circ][Br_2]$

Pour exprimer $[R^\circ]$, on utilise l'AEQS :

$$\frac{d[R^\circ]}{dt} \approx 0 \quad \text{soit} \quad v_2 - v_3 \approx 0$$

$$\frac{d[Br^\circ]}{dt} \approx 0 \quad \text{soit} \quad 2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_3 \approx 0 \quad \text{soit} \quad v_1 = v_{-1} \quad k_1[Br_2] = k_{-1}[Br^\circ]^2$$

Finalement $v = v_3 = v_2 = k_2[Br^\circ][RH]$

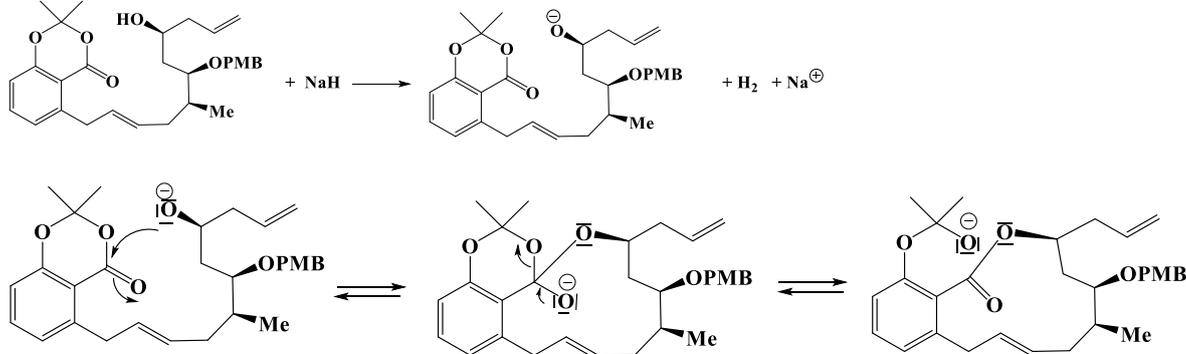
$$\boxed{v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [Br_2]^{1/2} [RH]}$$

Q46. La très grande toxicité du brome explique que son usage soit très limité.

Le NBS est aussi toxique mais il présente l'avantage d'être solide alors que le dibrome est liquide et peut se vaporiser.

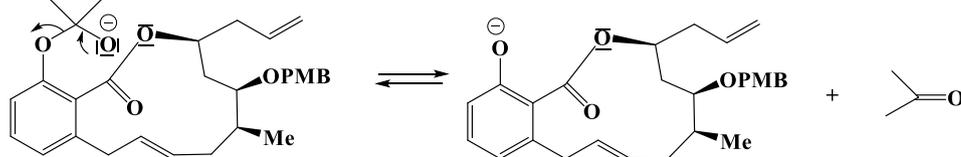
5. Macrolaconisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé **1**

Q47. NaH intervient en tant que base et permet d'activer la nucléophilie du groupe hydroxyle ; l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle est ainsi facilitée .
La forte dilution favorise la réaction intramoléculaire .

Q48. Mécanisme :

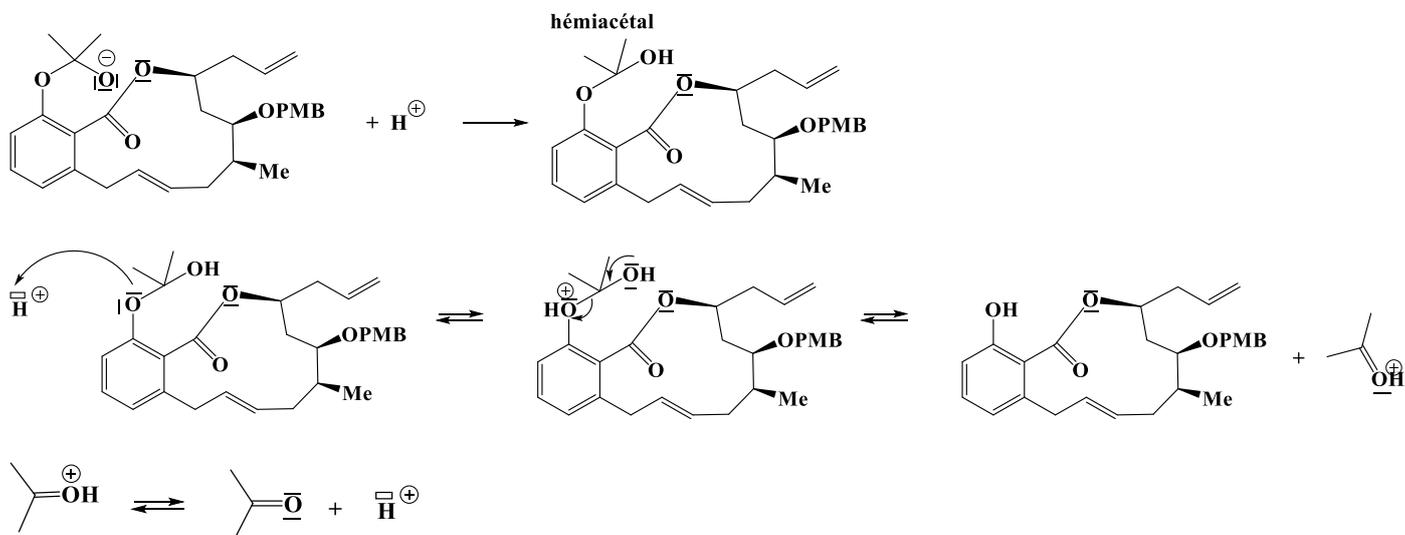
*Réactivité analogue
A celle d'un dérivé d'acide*

Un étape d'élimination de la propanone permet d'obtenir le phénolate :



L'hydrolyse acide permet alors d'obtenir le phénol .

Remarque : On pourrait aussi envisager de ne pas réaliser l'élimination de la propanone et exploiter l'hydrolyse acide comme suit :
en protonant l'alcoolate on a dans un premier temps un hémiacétal qui ensuite évolue pour redonner la propanone et le phénol (déprotection)



Q49. Il s'agit ci de protéger la fonction alcool . On utilise le triflate pour rendre le silicium plus électrophile et faciliter la réaction avec le phénol peu nucléophile .

Q50. L'alcool terminal souhaité peut être obtenu par la séquence hydroboration -hydrolyse basique oxydante

Les réactifs à mettre en jeu sont alors

- 1) 9BBN (ou disiamylborane , borane encombré pour augmenter la régiosélectivité) dans le THF
- 2) H_2O_2 , HO^-