

Questions préliminaires

A- Extrait Mines Ponts P , 2025

A1. Cf cours

A2 . le calcul du rendement nécessite de connaître l'équation bilan de la réaction étudiée et de préciser quel est le réactif limitant (c'est sa quantité qui fixe la quantité maximale du produit que l'on peut obtenir) ...

Définition d'un rendement – rappels :

$$\text{rendement} = 100 \frac{\text{quantité de produit P obtenue}}{\text{quantité de produit P que l'on obtiendrait si la réaction ets totale}}$$

Ici il est précisé que l'éthanol est introduit en excès : le réactif limitant est l'acide .

Quantités de matières

Acide malique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ $M = 134 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 6,7 / 134 = 0,050 \text{ mol}$

Ester $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ $M = 190 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 8,6 / 190 \simeq 0,046 \text{ mol}$

$$\text{Soit } \text{rendement} = 100 \frac{n(\text{ester})}{n(\text{acide 6 ,initial})}$$

$$\boxed{\text{Rendement} = 90 \%}$$

L'activation par protonation permet d'augmenter le rendement .

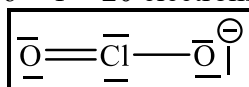
L'introduction de l'éthanol en excès est aussi un moyen d'augmenter le rendement .

Attention : augmenter la température ne permet pas d'augmenter le rendement , une réaction d'estérification est athermique et donc la température n'est pas un facteur thermodynamique .

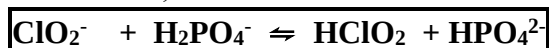
L'augmentation de température permet d'augmenter la vitesse de formation de l'ester.

B. Mines -Ponts PC 2025 et autre

B1. Pour l'ion chlorite , on dénombre $7 + 2 \times 6 + 1 = 20$ électrons de valence soit 10 doublets à répartir :



B2. Compte tenu des indications de l'énoncé , la réaction demandée est une réaction acide base



Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = 10^{\text{pKaCl} - \text{pKaP}} = 10^{2-7,2}$

$$\boxed{K^\circ = 10^{-5,2}}$$

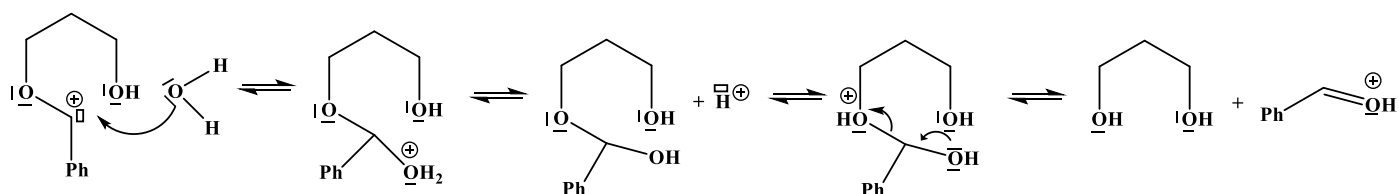
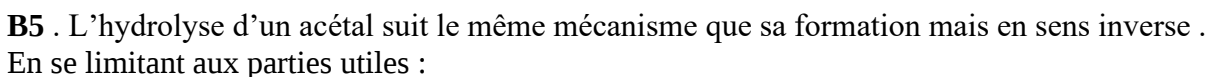
B3. L'eau permet de solubiliser les espèces ioniques et le tertibutanol permet de solubiliser les composés organiques .

B4. A ce niveau , il est important d'exploiter les indications fournies

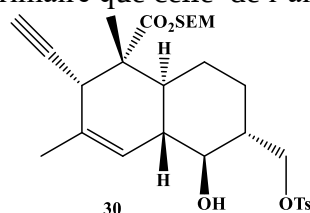
- activation électrophile : elle suppose la protonation de l'aldéhyde

- formation de HClO à partir de HClO_2 : l'oxygène nécessaire à la transformation de l'aldéhyde en acide est apporté par les espèces chlorées .

En se limitant aux parties utiles , on peut proposer le mécanisme suivant :



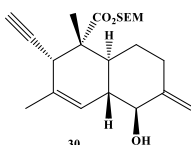
B5. L'étape 29 → 30 permet de former un ester tosylique par réaction entre le chlorure de tosylo TsCl et un alcool . Dans cette réaction l'alcool intervient en tant que nucléophile . Aussi la régiosélectivité s'explique par la meilleure nucléophilie de l'alcool primaire que celle de l'alcool tertiaire .



B5'. La transformation de 30 en 31 est une réaction de substitution nucléophile utilisant un hydrure comme espèce nucléophile, **NaBH₄ est l'hydrure** (nucléophile hydrogéné). L'activation préalable en formant un tosylate a pour but de faciliter cette réaction.

L'hydrure de sodium n' a pas de propriété nucléophile donc on n'aurait pas pu l'utiliser ... pour faire la substitution .

L'hydruure de sodium est une base forte , en sa présence on aurait pu observer une élimination qui aurait conduit à

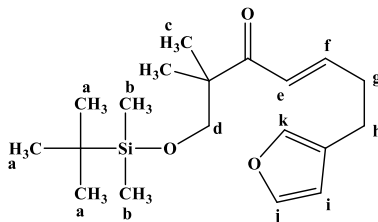


remarque : cette élimination aurait encore plus favorisée si on avait formé un mésylate au lieu d'un tosylate

C. Extrait ENS , PC , 2025

E7 . On identifie les protons magnétiquement équivalents aux protons chimiquement équivalents , chaque groupe est repéré à l'aide d'une lettre.

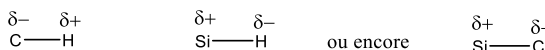
La somme des intégrations est égale à 32 , ce qui est aussi le nombre total d'atomes d'hydrogène de la molécule 10 . On adoptera la numérotation suivante



protons		Attribution , δ
Ha	9H Protons fortement blindés et sans couplage : singulet	0,90 ppm
H _b	6H Protons blindés par le silicium et sans couplage : singulet	0,12 ppm
H _c	6H Absence de couplage : singulet et moins blindés que les précédents	1,18 ppm
H _d	2H Absence de couplage : singulet Protons déblindés par l'oxygène : d caractéristique sur la table donnée	3,79 ppm
H _h	2H Couplés à 2 H _g : triplet	2,65 ppm
H _g	2H De nombreux couplages : avec 2 H _h et 1 H _f	2,56 – 2,40 ppm
He	1H Proton éthylénique : δ caractéristique (cf table) et 1 seul couplage avec 1H _f : doublet	6,14 ppm
H _f	1H Proton éthylénique : δ caractéristique (cf table) et plusieurs couplage : avec 1He (d) et avec 2 H _g (t) : dt	6,74 ppm $J_{HfHe} = 14,7$ Hz compatible avec configuration E
H _i	1H Le moins déblindé des H furanniques	6,30 – 6,21 ppm
H _k et H _j	1H + 1H Protons furanniques	7,35 – 7,27 ppm et 7,25- 7,17 ppm

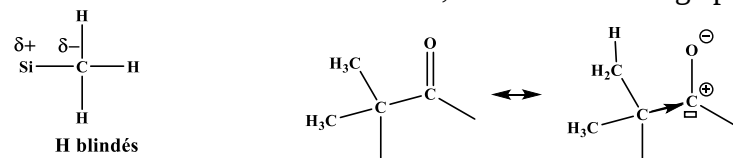
Le silicium placé juste en dessous du carbone est moins électronégatif que ce dernier et on a même χ (Si) = 1,9 < χ (H) = 2,2 < χ (C) = 2,5 .

Aussi on observe les polarisations suivantes



Il en résulte un fort blindage des protons portés par les carbone en alpha du silicium , phénomène observé pour le TMS choisi comme molécule de référence .

Pour un groupe carbonyle on observe un effet – M important qui rend l'atome de carbone électrophile qui va à son tour exercer un effet – I , d'où un déblindage pour les protons sur les méthyle en alpha de C = O

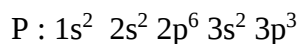


A noter toutefois que l'effet -I s'atténue ...

Deuxième partie : Propriétés du phosphore

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'une entité 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+l) croissantes et en cas d'égalité selon les valeurs de n croissant .
 L'application de ces règles au phosphore conduit à

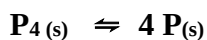


Les électrons de valence sont ceux caractérisés par la valeur de n la plus élevée , on en compte 5 : $3s^2 3p^3$

Q2. Représentation de la maille :

Nombre d'atomes par maille $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$	La compacité est définie par : $C = \frac{\text{volume occupé}}{\text{volume offert}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$ Le contact entre atomes les plus proches s'écrit : $4R = a\sqrt{3}$ Soit $C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$ $C = 0,62$

Q4. Le changement d'état peut être modélisé par la réaction d'équation bilan :



.... La conservation des atomes de phosphore doit être vérifiée

Par application de la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i = 4 \times (-17) \quad \Delta_r H^\circ = -68 \text{ kJ mol}^{-1}$

Par définition : $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i = 4 \times 23 - 41 \quad \Delta_r S^\circ = 51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Q5. Un système chimique constitué des deux variétés allotropiques et siège de la réaction ci-dessus évolue dans le sens pour lequel $\Delta_r G \, d\xi < 0$

Or $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et $Q_r = \frac{a(\text{P})^4}{a(\text{P}_4)}$

En supposant que les 2 solides ne sont pas miscibles , leur activité est égale à 1 et $Q_r = 1$.

La condition d'évolution se réécrit ici $\Delta_r G^\circ \, d\xi < 0$

A $T = 300\text{K}$ et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham $\Delta_r G^\circ (300) = \Delta_r H^\circ - 300 \times \Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r G^\circ (300) = -68.10^3 - 300 \times 51$$

$\Delta_r G^\circ (300) < 0$: le système évolue spontanément dans le sens $dx > 0$, c'est à dire dans le sens direct :

Le phosphore rouge P est la variété stable

L'obtention de phosphore blanc s'interprète par sa **métastabilité** (cinétique très lente pour la transformation).

Q6. La sublimation est modélisée par paraffine (s) $\rightleftharpoons$ paraffine (g) mais cette transformation ne peut se produire qu'à la température de sublimation $T_{\text{sub}} = 643 \text{ K}$.
Ainsi, deux étapes sont à envisager :

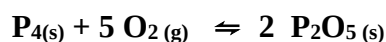


Par conséquent, en notant n la quantité de matière de paraffine

$$E_{\text{sub}} = n C_p \Delta T + n \Delta_{\text{sub}} H^\circ \quad n = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ et } E_{\text{sub}} = 22,5 \text{ J}$$

Synthèse de l'acide phosphorique

Q7. En respectant la conservation des atomes, on obtient



■ Influence de la pression

$$\text{Ainsi : } Q_r = \frac{P_{\text{P}_2\text{O}_5}^2 P^{\circ 3}}{P_{\text{O}_2}^5} = \frac{x_{\text{P}_2\text{O}_5}^2 P^{\circ 3}}{x_{\text{O}_2}^5 P^3}$$

Une augmentation de pression a pour effet de diminuer le quotient réactionnel et par conséquent de déplacer l'équilibre dans le sens direct : la réaction est d'autant plus favorisée que la pression est élevée.

Influence de la température :

$$\text{La relation de Van't Hoff s'écrit } \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \text{et } \Delta_r H^\circ < 0$$

La relation sera d'autant plus favorisée que la température sera basse.

Q8. A l'échelle industrielle, la pression utilisée, supérieure à la pression atmosphérique, est compatible avec la réponse précédente. Par contre, la température est très élevée, ce n'est pas compatible avec l'approche thermodynamique précédente.

Q9. Pour le phosphore blanc, le bilan de matière s'écrit :

$$F_e + F_{\text{produit}} = F_s + \frac{dn}{dt}$$

Soit en régime stationnaire :

$$F_e (P_4) - r V_R = F_s (P_4) = F_e (1 - X_s)$$

Q10. La relation précédente se réécrit : $-r V_R = -F_e X_s$ en posant $F_e = F_e (X_4)$

$$k [P_4]_s V_R = F_e X_s$$

$$k \frac{F_s}{Q_{Vs}} V_R = F_e X_s$$

$$k \frac{F_e (1 - X_s)}{Q_{Vs}} V_R = F_e X_s$$

$$\text{En conclusion : } V_R = \frac{X_s}{1 - X_s} \frac{Q_{Vs}}{k} \quad V_R = \frac{0,999}{1 - 0,999} \frac{140}{50} \simeq \frac{1}{0,001} \frac{150}{50} \quad V_R = 3000 \text{ L} = 3 \text{ m}^3$$

Q11. On peut exprimer le taux de conversion selon $X_s = \frac{k \frac{V_R}{Q_{Vs}}}{1 + k \frac{V_R}{Q_{Vs}}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_{Vs}}{k V_R}}$

Une augmentation du volume du réacteur entraîne une augmentation du taux de conversion .

Dosage des phosphate dans une eau de rivière

Q12. Le choix de la verrerie est dicté par la précision nécessaire :

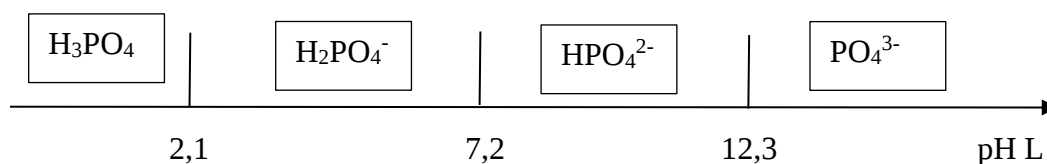
2 ml d'eau : quantité devant être connue avec précision , **pipette jaugée**

1 mL H₂SO₄ : une pipette graduée , voire une **pipette Pasteur** suffit .

La masse de phosphate est au plus égale à 0,5 mgL⁻¹ , alors dans 2 mL d'eau , on trouve au plus $0,5 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-3} = 10^{-6}$ g .

En l'absence de données sur la masse molaire de H₃PO₄ , on ne peut que supposer que cette masse correspond à une quantité trop faible pour être dosée .

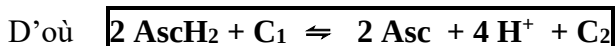
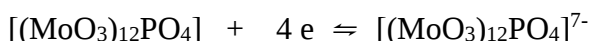
Q13. Les domaines des différentes espèces acido-basiques sont délimités par des frontières d'équation pH = pK_a :



L'acide sulfurique , acide fort , est introduit en excès : il est vraisemblable que pH << 2,1 : les ions phosphate sont sous la forme d'acide phosphorique .

Q14. L'acide ascorbique est associé au couple redox Asc / AscH₂ .

L'équation bilan de la réaction redox se déduit des 2 demi-réactions électroniques :



A 25°C , la constante d'équilibre de la réaction vérifie la relation : $0,06 \log K^\circ = 4 (E^\circ_{\text{C}_1/\text{C}_2} - E^\circ_{\text{Asc}})$

A.N. $\boxed{\log K^\circ \simeq 27}$

Q15. La loi de Beer -Lambert s'applique à une longueur d'onde donnée (utilisation de lumière monochromatique) pour des solutions diluées .

A $\lambda = 835$ nm , seul le complexe C₂ absorbe : $A = \varepsilon l [\text{C}_2]$.

La réaction (1) étant quantitative $n (\text{C}_1 \text{ formé}) = n (\text{H}_3\text{PO}_4) = n (\text{PO}_4^{3-})$

La réaction (2) étant également quantitative $n (\text{C}_2) = n (\text{C}_1)$.

Q16. En reportant A = 0,25 sur la courbe d'étalonnage , on lit en abscisse $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,32 \text{ mg L}^{-1}$

Le phosphore comme ligand en chimie de coordination

Q17. Un ligand doit être avant tout nucléophile . La structure de Lewis des trialkylphosphine fait apparaître sur le phosphore un doublet non liant sur le phosphore d'où ses propriétés nucléophiles . De plus , le phosphore est polarisable , ce qui permet de justifier l'adjectif 'bon' .

Q18. En respectant la règle de Kleschkowski , on obtient pour l'état fondamental la configuration électronique $[_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^8$, on en déduit 10 électrons de valence .

Plus exactement , la configuration électronique du palladium dans l'état fondamental s'écrit $[_{36}\text{Kr}] 4d^{10}$, ce qui ne modifie pas le nombre d'électrons de valence .

Q19. Les propriétés de symétrie sont indiquées dans les tableaux suivant :

	5s	5p _x	5p _y	5p _z	dz ²	dx ² -y ²	dxy	dyz	dxz
Oxy	S	S	S	A	S	S	S	A	A
Oyz	S	A	S	S	S	S	A	S	A
Oxz	S	S	A	S	S	S	A	A	S
COz	S	N	N	S	S	A	A	N	

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
Oxy	S	S	S	S
Oyz	S	A	S	S
Oxz	S	S	A	S
COz	S	N	N	A

Q20. Deux orbitales ne peuvent interagir que si leur recouvrement n'est pas nul et si elles sont proches en énergie .

Une condition pour que le recouvrement ne soit pas nul est que les orbitales présentent les mêmes propriétés de symétrie .

En se basant sur la réponse précédente , les interactions possibles sont

- Une interaction à 3 orbitales : 5s , 4dz² et ϕ_1
- 3 interactions à 2 orbitales : 5p_x – ϕ_2 / 5p_y – ϕ_3 / dx²-y² – ϕ_4

Q21. A titre de rappels , une interaction à n orbitales conduit à n OM ; une interaction à 2 orbitales conduit à une OM plus basse en énergie et une OM plus haute en énergie que les orbitales dont elles sont issues , l'interaction entre orbitales dégénérées conduit à des OM dégénérées .

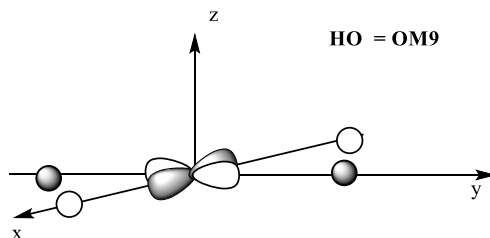
Ainsi , on peut établir les correspondances suivantes .

OM du complexe	Orbitales de fragment dont elles sont issues
OM ₁ OM ₈ OM ₁₁	5s , dz ² et ϕ_1
OM ₄ , OM ₉	dx ² -y ² et ϕ_4
OM ₂ , OM ₃	5p _y – ϕ_3 et 5p _x – ϕ_2
OM ₁₂ , OM ₁₃	5p _y – ϕ_3 et 5p _x – ϕ_2
OM ₁₀	5p _z non liante
OM ₅ OM ₆ OM ₇	d _{xy} , d _{yz} , d _{xz}

Q22. Le nombre d'électrons à répartir sur les OM du complexe est égal à 10 + 4×2 = 18 électrons .

On en déduit : **HO = OM₉ et BV = OM₁₀** .

La HO résulte du recouvrement en opposition de phase de dx^2-y^2 et ϕ_4



Q23. A partir du bilan des espèces entrantes et des espèces sortantes , on obtient :



Q24. Nom et caractéristiques des différentes étapes

Etape	Nom	do (Pd) dans le réactif	do (Pd) dans le produit
1	Dissociation	0	0
2	Addition Oxydante	0	+II
3	Substitution du ligand	+ II	+ II
4	Echange de ligand entre B et Pd	+ II	+ II
5	Elimination réductrice	+II	0

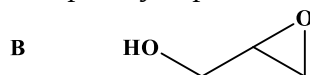
Q25. Le bromure de tétrabutylammonium est un agent de transfert de phase . Il permet d'entraîner en phase .

Q26. Le TON est le nombre de fois que le cycle catalytique se produit .

. Le phosphore en chimie organique

Q27. Une synthèse convergente met en jeu divers synthons qui sont formés indépendamment les uns des autres . Ici , les synthons P et L sont préparés indépendamment puis seront couplés en fin de synthèse .

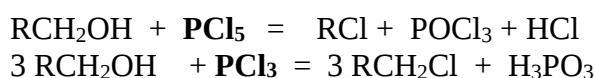
Mis à réagir avec un composé éthylénique , un peroxyde permet de synthétiser un époxyde :



Peracide usuel : *m*-CPBA

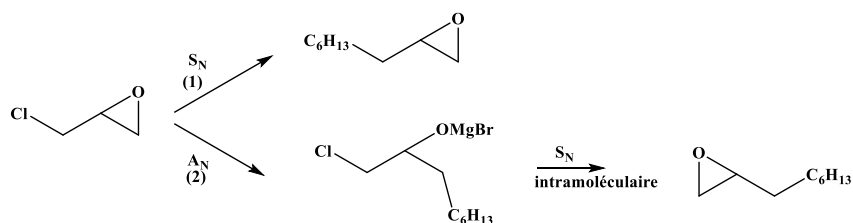
Q28 . Les agents chlorurant classiques à base de phosphore sont PCl_3 et PCl_5 .

La réaction de formation du dérivé chloré admet pour équation -bilan



Q29. L'organomagnésien intervient en tant que nucléophile .Il peut réagir selon

- une réaction de substitution nucléophile (réaction de type couplage de Wurtz)
- selon une réaction d'addition sur l'époxyde . Le produit d'addition (alcoolate de magnésium) peut ensuite donner lieu à une SN intramoléculaire :



La voie (2) est la plus vraisemblable .

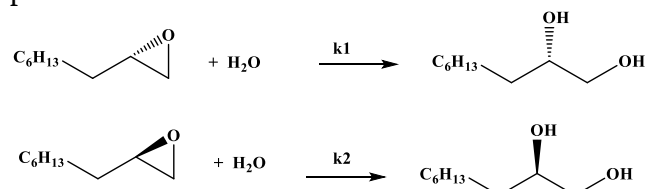
Le passage préférentiel par la voie (2) peut être interprété en termes de chimiosélectivité .

Lors de l'étape d' A_N , on observe de la régiosélectivité : l'organomagnésien se fixe préférentiellement sur le carbone le moins substitué de l'époxyde .

Sous produit (dans les 2 cas) : $ClMgBr$

Q30. L'hydrolyse d'un époxyde conduit à un diol

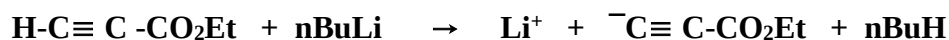
La résolution cinétique consiste en la séparation de deux énantiomères basée sur leur différence de vitesse pour une réaction donnée .



$$k_1 \ll k_2 :$$

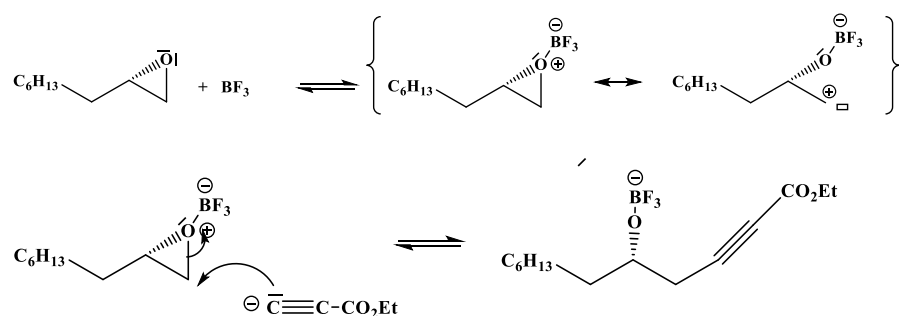
L'énantiomère souhaité ne réagit pratiquement pas et reste dans le milieu tandis que l'autre est transformé en diol

Q31. La réaction acide base indiquée dans l'énoncé admet pour équation bilan :

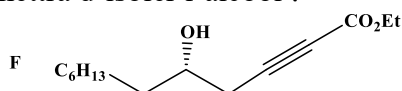


Cette réaction permet de générer un ion alcynure , nucléophile carboné potentiel ; on peut alors envisager une addition nucléophile sur l'époxyde .

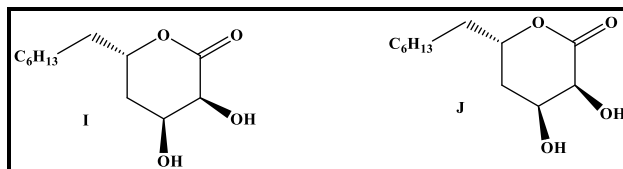
Pour faciliter cette réaction d'addition , une activation électrophile de l'époxyde est réalisée par complexation avec l'acide de Lewis BF_3 .



Il manque l'étape d'hydrolyse qui permettra d'isoler l'alcool :

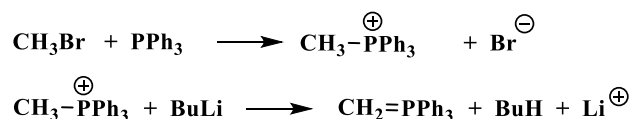


Q32. Le DIBAL-H est un agent réducteur : le groupe OH provient de la réduction de $C=O$ et les conditions de l'étape I-J sont les conditions classiques d'une transacétalisation



Q33. Les conditions décrites sont celle d'une réaction de Wittig .

La triphénylphosphine intervient en tant que nucléophile ; par substitution nucléophile sur le substrat bromé , on génère le phosphonium qui évolue vers un ylure de phosphore par réaction acide base avec le butyllithium :



Le dérivé bromé étant primaire , le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ est privilégié .

Q34. L'extraction par le dichlorométhane a pour but de transférer les traces de produit d'intérêt L de la phase aqueuse vers la phase organique , en effet le groupe hydroxyle du composé L le rend soluble en phase aqueuse .

Le lavage avec l'acide chlorhydrique permet d'éliminer les traces éventuelles de base BuLi présentes en phase organique .

Le lavage à l'eau permet d'éliminer des composés ioniques .

Le dernier lavage à l'aide d'une solution aqueuse saturée de NaCl , encore désigné par relargage , permet d'éliminer les composés ioniques tout en évitant d'entraîner le produit L en phase aqueuse .

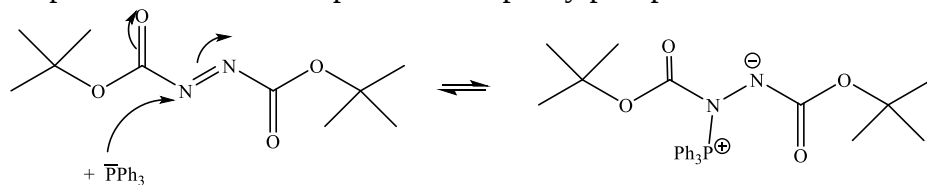
Enfin le séchage sur sulfate de sodium permet d'éliminer les traces d'eau présentes en phase organique .

Q35. Le composé **O** résulte de l'oxydation de la fonction alcool primaire en fonction aldéhyde : un oxydant à base de chrome VI est possible à condition de se placer en milieu non aqueux pour éviter la sur-oxydation en acide carboxylique : **réactif de Sarett , réactif de Collins , PCC à base de CrO_3** .

Q36. Il s'agit ici de former un ester à partir : plusieurs réponses sont possibles à condition qu'elles contiennent une forme activée (in situ ou ex situ) de l'acide .

Q37. L'effet inductif – I de l'oxygène et de l'azote , l'effet -M de O , sont à l'origine du caractère électrophile des carbones des groupes carbonyle .

Etape a : addition nucléophile de la triphénylphosphine



Etape b : réaction acide -base

Etape c : substitution nucléophile sur le phosphore , l'alcool intervenant comme nucléophile

Etape d : substitution nucléophile dont le moteur est la formation d'une double liaison $\text{P}=\text{O}$ particulièrement forte