Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2019, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I : autour de la serricornine
- Problème 1, parties II et III : synthèses de Pilli et Murta, puis de Mori
- Problème 2, parties I et II : extraction du rhodium et catalyse
- Problème 2, partie III : alliages platine-rhodium et synthèse de l'acide nitrique

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2019/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUN INP

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

CHIMIE

Jeudi 2 mai : 14 h - 18 h

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Problème 1 : pages 2 à 7

Problème 2 : pages 8 à 14

Données relatives à l'ensemble du sujet : page 15

(Chaque problème est constitué de parties indépendantes).

PROBLÈME 1
La serricornine

Ce problème a pour sujet l'étude de la serricornine, phéromone sexuelle de la femelle du scarabée du tabac (*Lasioderma serricorne*). 65 000 femelles du scarabée du tabac permettent d'obtenir 1,5 mg de serricornine. Du fait de sa faible disponibilité à l'état naturel, de nombreux groupes de recherche à travers le monde ont donc mis au point des synthèses asymétriques de cette molécule afin d'étudier sa bioactivité avec, entre autres, pour objectif de concevoir des pièges à phéromones pouvant représenter une bonne alternative à l'utilisation de pesticides dans les plantations de tabac.

Les trois parties de ce problème sont de difficulté croissante. Elles sont indépendantes et le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

Partie I - Autour de la serricornine

La serricornine existe sous deux formes en équilibre en présence de traces d'acide. Elle est donc souvent acétylée afin d'en faciliter l'analyse (**schéma 1**) :

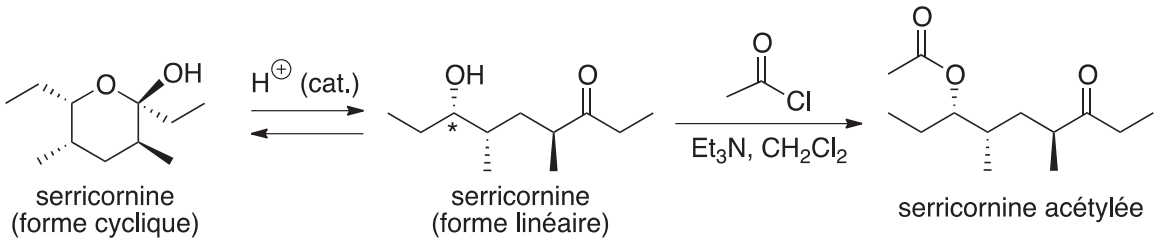


Schéma 1

Q1. Donner le nom de la forme linéaire de la serricornine en nomenclature systématique.

Q2. Reproduire les deux formes de la serricornine (cyclique et linéaire) et entourer les groupes fonctionnels caractéristiques. À quelles fonctions correspondent-ils ?

Q3. Attribuer le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la forme linéaire de la serricornine marqué par un astérisque. Justifier la réponse.

Q4. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la forme cyclique de la serricornine à partir de la forme linéaire en présence de traces d'acide. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Q5. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la serricornine acétylée à partir de la serricornine linéaire en précisant le rôle de la triéthylamine.

Q6. Le spectre de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H) à 400 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) de la serricornine acétylée présente, entre autres, un signal [δ = 4,64 ppm (dt, ^3J = 7,9 Hz et 4,9 Hz, 1 H) ; ppm = partie par million, dt = doublet de triplet].
Attribuer le signal observé sur le spectre de RMN 1H à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques de la serricornine acétylée. Justifier la multiplicité (voir **données**, page 15).

Q7. Le spectre de spectroscopie infrarouge (IR) de la serricornine acétylée présente, entre autres, deux bandes d'absorption intenses à 1 735 et 1 715 cm^{-1}.
Proposer une attribution pour ces bandes d'absorption (voir **données**, page 15).

Partie II - Synthèse de R. A. Pilli et M. M. Murta (1988)

La synthèse asymétrique de la serricornine racémique décrite par R. A. Pilli et M. M. Murta, au Brésil, (*Synthetic Communications* **1988**, *18 (9)*, 981-993) utilise comme substrat de départ le composé **1**, la 2-méthyl-2-triméthylsilyloxypentan-3-one (**schéma 2**) :

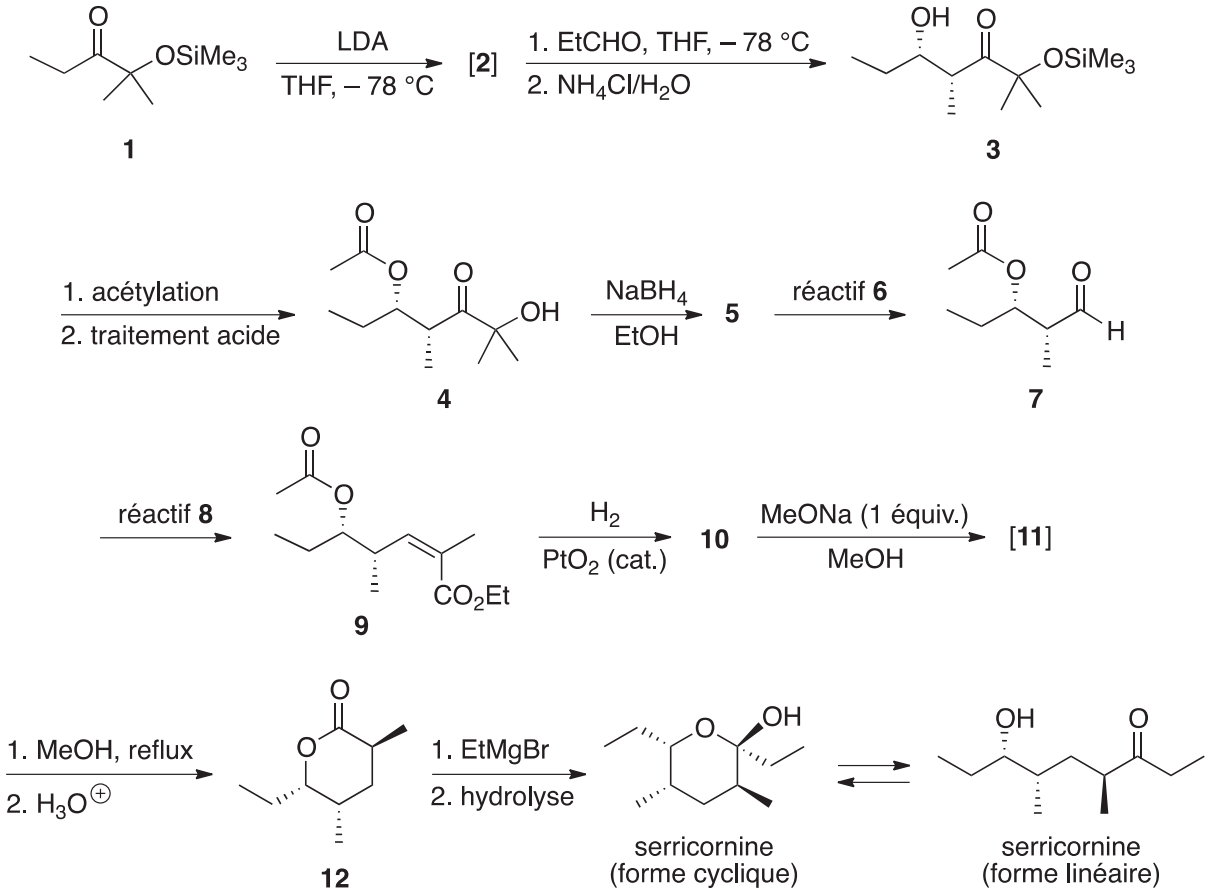


Schéma 2

Q8. Représenter l'intermédiaire [**2**] obtenu par réaction du composé **1** avec le diisopropylamidure de lithium (LDA = $[(CH_3)_2CH]_2NLi$) dans le tétrahydrofurane (THF).

Q9. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la *β*-hydroxycétone **3** à partir de l'intermédiaire [**2**]. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Q10. Représenter tous les stéréoisomères du composé **5** qui peuvent être obtenus. Préciser la (les) relation(s) d'isomérie qui les lie(nt).
Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du composé **5**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Q11. Proposer un réactif **6** pour obtenir l'aldéhyde **7** à partir du composé **5**.
Donner la structure du sous-produit, de formule brute C_3H_6O, qui accompagne la formation de l'aldéhyde **7**.

Q12. À l'aide du **document 1** (page 5), proposer un réactif **8** pour préparer l'ester α,β-insaturé **9** avec une excellente sélectivité (*E*) et permettant une purification facile.
Proposer une séquence réactionnelle en deux étapes pour la synthèse du réactif **8**.
Proposer un schéma mécanistique pour chaque étape de cette séquence.

Q13. Représenter le composé **10**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Q14. Proposer une méthode pour préparer une solution de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH).

Q15. Représenter l'intermédiaire [**11**] obtenu par réaction du composé **10** avec un équivalent de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH) et dont la formation s'accompagne de la libération d'acétate de méthyle ($MeCO_2Me$).

Q16. Au reflux du méthanol (MeOH), l'intermédiaire [**11**] n'est pas stable et conduit spontanément à la lactone **12** après hydrolyse acide. En reprenant les représentations de la **figure 1** ci-dessous, dessiner les deux conformations « chaise » de la lactone **12**. Indiquer la conformation « chaise » la plus stable. Justifier la réponse.

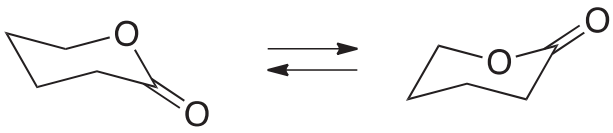
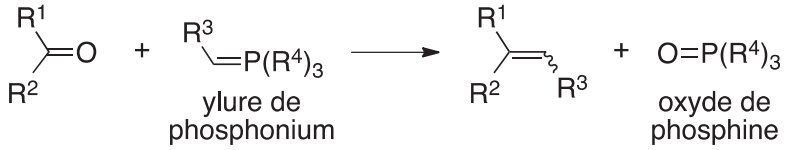


Figure 1

Q17. Proposer une méthode de préparation du bromure d'éthylmagnésium (EtMgBr) en précisant, sans les justifier, trois précautions opératoires à respecter.

Document 1 - La réaction de Horner–Wadsworth–Emmons

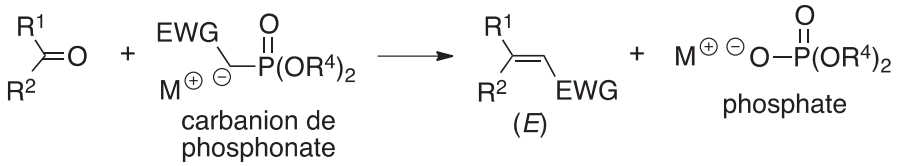
La réaction de Wittig est l'une des réactions les plus connues pour la formation de doubles liaisons carbone–carbone. La réaction de Wittig implique généralement la réaction d'un ylure de phosphonium avec un aldéhyde ou une cétone pour donner l'alcène et l'oxyde de phosphine correspondants :



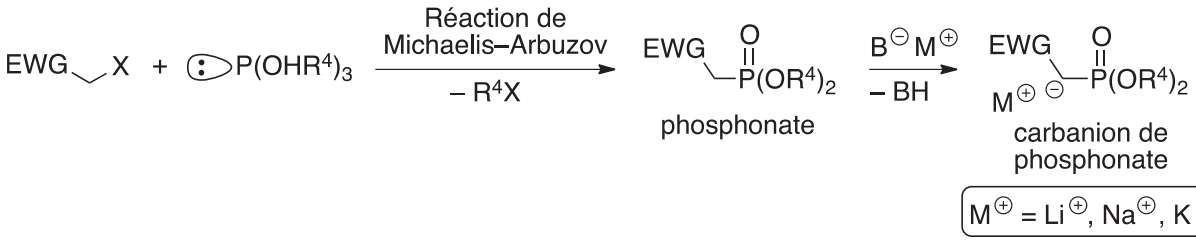
Bien que très employée en synthèse au laboratoire, la réaction de Wittig présente quelques inconvénients :

- emploi d'une base forte pour générer l'ylure de phosphonium ;
- difficulté à séparer l'oxyde de phosphine du milieu réactionnel ;
- contrôle de la configuration de la double liaison très sensible aux conditions opératoires et à la nature du groupement R^3 sur l'ylure de phosphonium.

La réaction de Horner–Wadsworth–Emmons est une modification de la réaction de Wittig qui implique la réaction d'un carbanion de phosphonate stabilisé par un groupement mésomère attracteur (EWG = CO_2R, CN, SO_2R, etc.) avec des composés carbonylés :



Les carbanions de phosphonate utilisés sont générés par déprotonation des phosphonates eux-mêmes obtenus à partir des phosphites correspondants à l'aide de la réaction de Michaelis–Arbuzov :



La réaction de Michaelis–Arbuzov peut être conduite sans solvant. En utilisant le triéthylphosphite $P(OEt)_3$ et un dérivé bromé (X = Br), le sous-produit généré est volatil. Dans ces conditions, le phosphonate peut alors être utilisé dans la réaction de Horner–Wadsworth–Emmons sans purification.

La réaction de Horner–Wadsworth–Emmons présente plusieurs avantages sur la réaction de Wittig :

- les carbanions de phosphonates peuvent être générés avec des bases variées (par exemple Et_3N, MeONa, EtONa, *t*BuOK, NaH, $[(CH_3)_3Si]_2NK$) et sont nettement plus réactifs (nucléophiles) que les ylures de phosphonium ;
- les phosphates libérés sont solubles dans l'eau et donc facilement séparables de l'oléfine préparée ;
- la réaction est hautement sélective pour donner l'oléfine de configuration (*E*).

Partie III - Synthèse de M. Mori, T. Chuman, K. Katö et K. Mori (1982)

La synthèse énantiosélective de la serricornine décrite par M. Mori, T. Chuman, K. Katö et K. Mori (*Tetrahedron Letters* **1982**, *23 (44)*, 4593-4596), au Japon, utilise la cellulose comme matière première (**schéma 3**) :

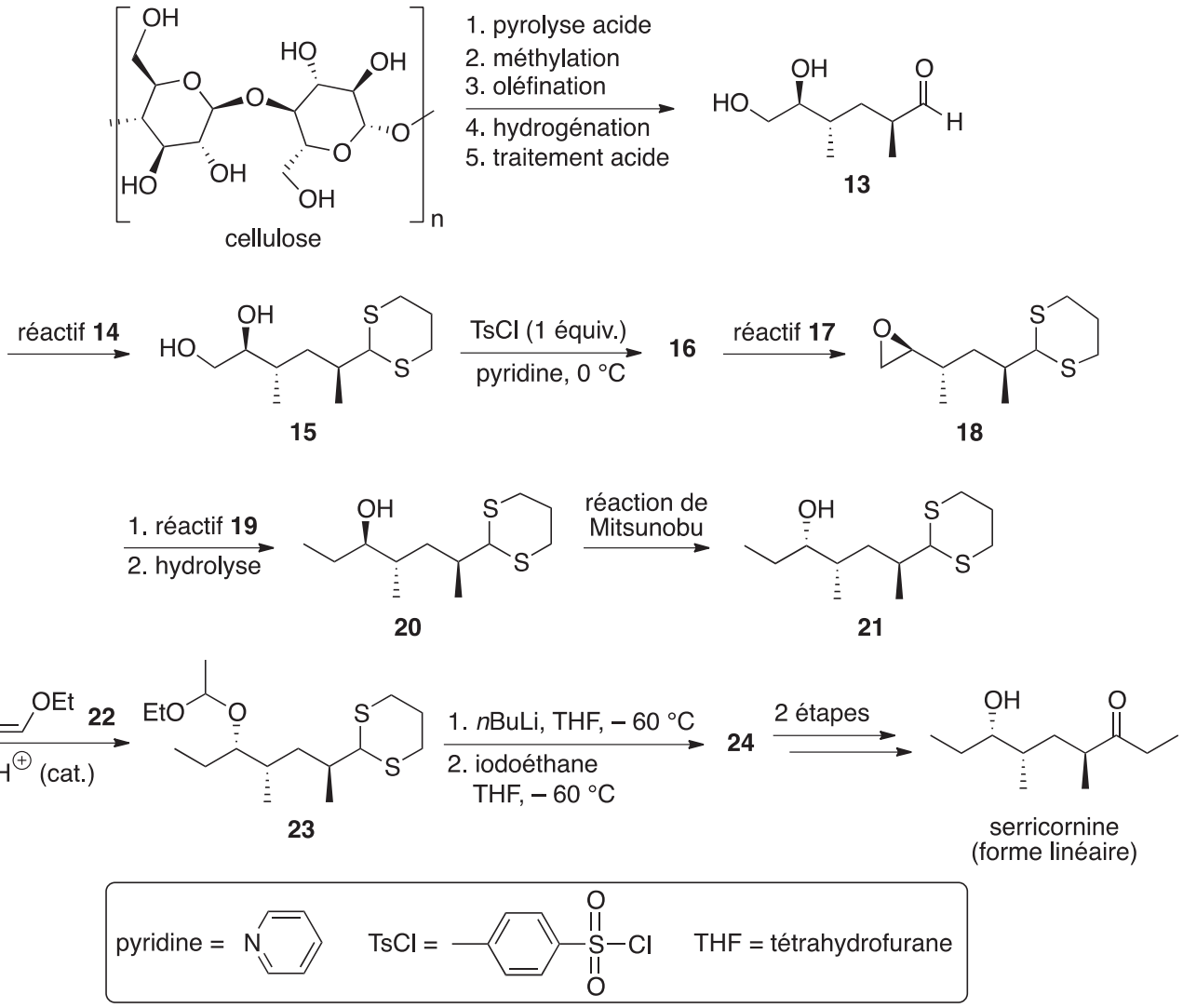


Schéma 3

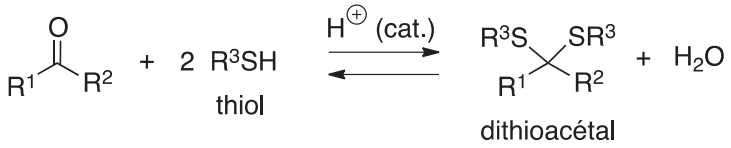
Q18. Indiquer la géométrie qui peut être déduite de la méthode VSEPR autour de chacun des atomes de soufre (Z = 16) du 1,3-dithiane **15**.
Commenter la valeur mesurée expérimentalement de 99° pour l'angle valenciel C–S–C dans le 1,3-dithiane.

Q19. À l'aide du **document 2**, page 7, proposer un réactif **14** et des conditions opératoires pour obtenir le 1,3-dithiane **15**.
Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du 1,3-dithiane **15**.

Q20. Représenter le produit **16** obtenu par réaction du composé **15** avec le chlorure de tosyle (TsCl) en présence de pyridine.
Justifier l'emploi d'un seul équivalent de chlorure de tosyle et expliquer la sélectivité de la réaction.
Expliquer l'intérêt de cette transformation.

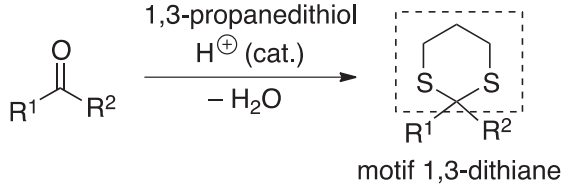
Document 2 - Les dithioacétals

Les dithioacétals sont des analogues soufrés des acétals. Ce sont des groupes protecteurs des aldéhydes et des cétones. Inertes dans de nombreuses conditions, les dithioacétals sont obtenus par réaction d'un aldéhyde où d'une cétone avec un thiol, en présence d'une quantité catalytique d'acide, en éliminant l'eau du milieu afin de déplacer l'équilibre de la réaction. Le mécanisme de formation des dithioacétals est analogue à celui de la formation des acétals :

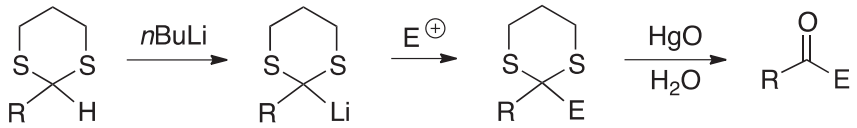


Le groupe protecteur peut être éliminé avec des réactifs mercuriques en raison de la haute affinité des ions mercure(II) pour les dérivés soufrés.

En synthèse au laboratoire, les aldéhydes et les cétones sont très couramment protégés sous forme de dithioacétals cycliques présentant le motif 1,3-dithiane, par réaction avec le 1,3-propanedithiol :



Lorsqu'ils sont issus d'aldéhydes, les dithioacétals cycliques présentant le motif 1,3-dithiane peuvent être utilisés dans des réactions de type « umpolung » comme, par exemple, la réaction de Corey-Seebach :



Q21. Proposer un réactif **17** pour la formation de l'époxyde **18**.
Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de l'époxyde **18**.

Q22. Proposer un organométallique **19** pour la formation de l'alcool **20**.
Expliquer la régiosélectivité de l'ouverture de l'époxyde **18**.

Q23. Représenter les deux carbocations qui peuvent être obtenus lorsque l'éthylvinyléther **22** est mis en présence d'un acide.
Indiquer le carbocation le plus stable. Justifier la réponse.
Sachant que la réaction est sous contrôle cinétique et que l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation et présente un état de transition tardif, indiquer si, *a priori*, la formation majoritaire du composé **23** pouvait être prévue. Justifier la réponse.
Expliquer l'utilité de la formation du composé **23** dans cette synthèse.

Q24. En vous aidant du **document 2**, représenter le composé **24**.

Q25. Indiquer les deux étapes nécessaires afin d'accéder à la serricornine à partir du composé **24**. Les réactifs et conditions ne sont pas demandés.

PROBLÈME 2
Le rhodium

Le rhodium est un métal dur et cassant, qui n'est présent dans la croûte terrestre qu'à raison d'environ 1 mg par tonne de terre : il s'agit donc d'un métal rare et coûteux dont la production mondiale avoisine actuellement environ vingt-cinq tonnes par an. Il est principalement utilisé en tant que catalyseur sous forme pure ou allié au platine. L'alliage platine-rhodium sert également à la fabrication de thermocouples pour les mesures de températures élevées.
Dans ce problème, nous nous intéressons à l'extraction du rhodium, à son utilisation en tant que catalyseur, ainsi qu'aux propriétés des alliages platine-rhodium.

Partie I - Extraction du rhodium

Le rhodium est un élément chimique de symbole Rh appartenant à la 5^{e} ligne de la classification périodique et possédant 9 électrons de valence. Il fut découvert en 1803 par William Hyde Wollaston à partir de minerais provenant d'un gisement de platine colombien. Il tire son nom du mot grec « ῥόδον » (rhodon) qui signifie « rose » en raison de la couleur rose-rouge de quelques composés stables du rhodium, en particulier de l'hydroxyde de rhodium.
Avec le ruthénium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, le rhodium forme l'ensemble des « platinoïdes ». On trouve généralement le rhodium au nombre d'oxydation +III avec une configuration électronique particulièrement stable se terminant en $5s^1\ 4d^5$.

Q26. Déterminer le numéro atomique du rhodium ainsi que sa configuration électronique. Justifier la réponse.

Q27. Préciser si la configuration électronique de Rh(III) est compatible avec les règles de remplissage électronique. Justifier la réponse. Indiquer d'où provient sa stabilité particulière.

Q28. Parmi l'ensemble des platinoïdes, indiquer lequel possède des propriétés chimiques similaires à celles du rhodium. Justifier la réponse.

.

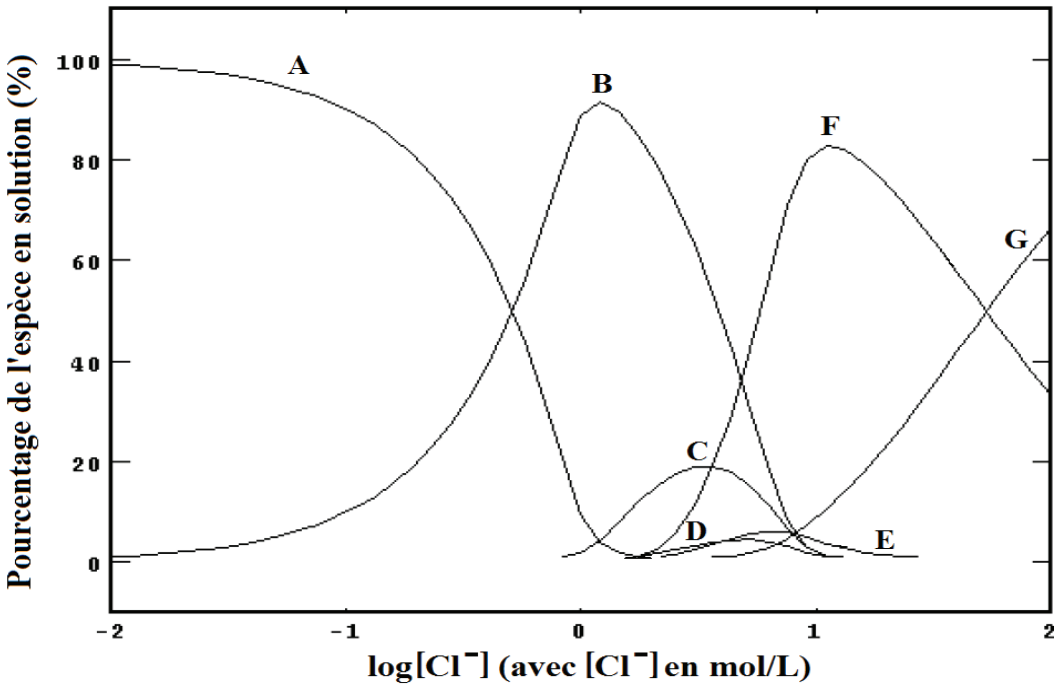
Q29. En milieu aqueux chlorhydrique (par exemple et en présence de trichlorure d'aluminium $AlCl_3$), le platine (IV) forme majoritairement le complexe stable $PtCl_6^{2-}$(aqueux). Préciser la géométrie du complexe $PtCl_6^{2-}$. On indiquera le nom de cette structure géométrique, on donnera sa représentation de Cram et on précisera la valeur des angles valenciels

Q30. Le complexe du rhodium (III) contenant 2 ligands chloro Cl^- (p=2) et 4 ligands aqua H_2O (q=4) (**document 3)** présente une géométrie similaire à $PtCl_6^{2-}$: donner le nombre total de stéréoisomères de ce complexe, les représenter et préciser la relation de stéréoisomérie qui les lie.

Q31. Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces **A** à **G** apparaissant sur le graphique du **document 3**.

Document 3 - Complexes formés Rh(III) avec l'ion chlorure en solution aqueuse

Le rhodium (III) peut former différents complexes $RhCl_p(H_2O)_q^x$(aqueux) (où les indices p et q sont des entiers positifs ou nuls tels que p + q = 6 et x est la charge algébrique de l'édifice) en fonction de la concentration en ions chlorures Cl^- comme l'indique le graphique ci-dessous, les lettres **A** à **G** étant relatives à chacun des complexes :



Source : Advances in Applied Science Research, 2014, 5(4), 100-106

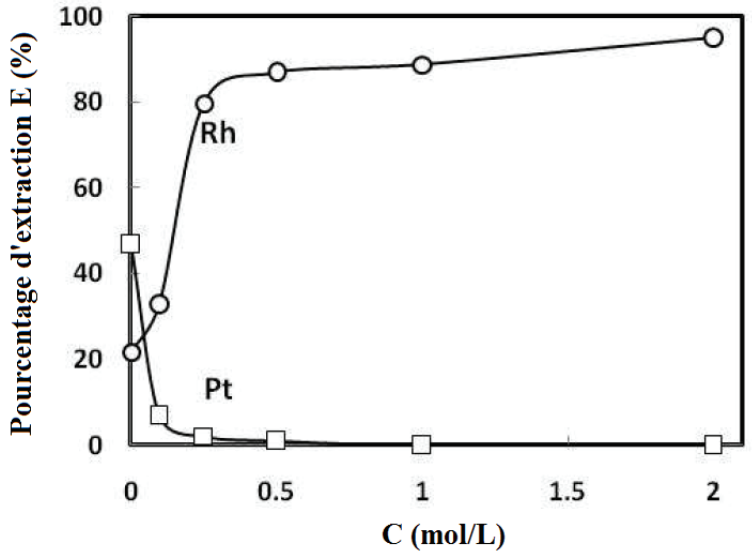
Q32. Écrire la réaction de formation du complexe **B** à partir du complexe **A** puis à partir du **document 3,** estimer graphiquement, en expliquant votre méthode, la constante d'équilibre de cette réaction.

Q33. En utilisant les **documents 3 et 4**, préciser la formule du complexe du rhodium (III) prédominante en solution lorsqu'on en extrait environ 90 %.

Q34. Commenter en quelques mots les différentes parties du mode opératoire d'extraction du rhodium identifiées par des caractères gras dans le **document 4**.

Document 4 - Étude d'un procédé d'extraction du rhodium

La production mondiale de rhodium provient principalement de sa récupération au cours de traitement d'autres minerais. Les principaux producteurs sont l'Afrique du Sud, la Russie et le Canada.
L'une des méthodes d'extraction du rhodium est étudiée dans la publication rédigée par M.H.H. Mahmoud, M.A. Barakat, Y.S. Mahrous et M.F. El-Shahat (*Advances in Applied Science Research, 2014, 5(4), 100-106)* :
1 kg de platine résiduel est récupéré dans des réacteurs de production d'acide nitrique de la société *The Egyptian Chemical Industries Company*. La poussière contient principalement des oxydes de fer, de la silice SiO_2, du platine Pt au nombre d'oxydation +IV et du rhodium Rh au nombre d'oxydation +III.
5 mg de cet échantillon sont portés à ébullition pendant 45 min dans un volume de 5 mL d'une solution aqueuse contenant du trichlorure d'aluminium $AlCl_3$ ($Al^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq)$) à une concentration C **judicieusement choisie** et de l'acide nitrique aqueux HNO_3 ($H^+(aq) + NO_3^-(aq)$) à 2 $mol \cdot L^{-1}$. Le platine Pt(IV) et le rhodium Rh(III) se dissolvent quantitativement dans la solution sous forme de complexes.
Après refroidissement, on ajoute à cette solution 5 mL d'eau distillée et on obtient alors 10 mL d'une phase aqueuse contenant les deux métaux à séparer. **Dans un matériel de verrerie adapté**, on procède alors à **plusieurs** extractions liquide-liquide de cette phase aqueuse à l'aide d'un volume total de 50 mL d'une phase organique contenant un agent d'extraction des complexes formés par le platine et le rhodium dissous dans du toluène. Les deux phases sont ensuite séparées et la phase organique est **neutralisée** puis séchée.
Le graphique ci-dessous représente le pourcentage de la quantité de matière extraite de chaque métal M dans la phase organique par rapport à leur quantité initialement présente en phase aqueuse, en fonction de la concentration C en trichlorure d'aluminium.



Source : Advances in Applied Science Research, 2014, 5(4), 100-106

Partie II - Utilisation de complexes de rhodium en tant que catalyseur

Le rhodium est utilisé en tant que catalyseur sous forme de complexe $RhH(CO)(PPh_3)_2$ (où Ph représente le groupe phényle C_6H_5) dans la réaction d'hydroformylation qui permet de synthétiser un aldéhyde à partir du monoxyde de carbone. Ce procédé, découvert en 1938 par Otto Roelen, est principalement utilisé pour produire des aldéhydes comprenant de 3 à 19 atomes de carbone. Le butanal est le principal produit synthétisé par cette voie de synthèse (75 % de la production totale par réaction d'hydroformylation).

La réaction d'hydroformylation occupe une place privilégiée dans le domaine de la chimie verte. En effet, elle répond directement à l'un des principes essentiels d'une chimie plus respectueuse de l'environnement : l'économie atomique.

Le cycle catalytique est représenté ci-dessous :

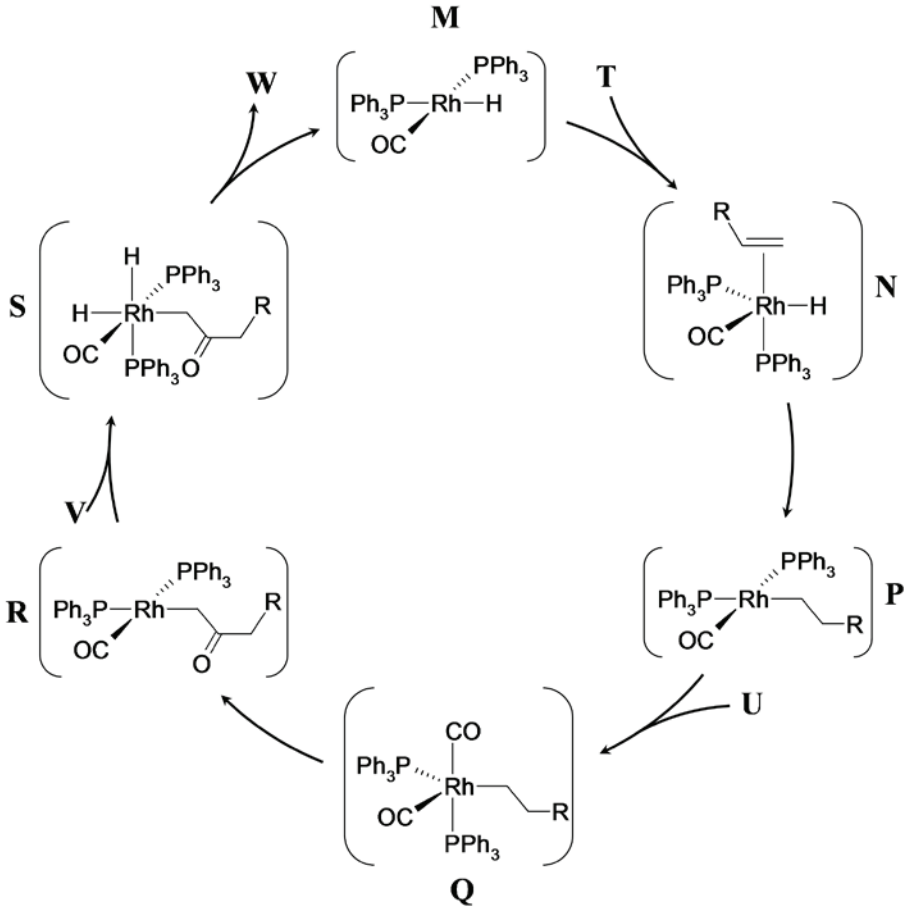


Schéma 4

Q35. Identifier la nature des espèces **T**, **U**, **V** et **W** et écrire l'équation-bilan de la réaction d'hydroformylation.

Q36. Indiquer les étapes de ce cycle catalytique conduisant à une variation du nombre d'oxydation du rhodium Rh en précisant la valeur de cette variation. Proposer un nom pour les étapes **Q** → **R**, **R** → **S** et **S** → **M**.

Q37. Lors de cette synthèse, une analyse du milieu par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) montre qu'un isomère de chaîne du produit attendu est formé en faible quantité : donner sa formule et identifier l'étape du cycle expliquant sa formation. Comment qualifier cette réaction en termes de sélectivité ? Expliquer en quoi la RMN ^1H permet de distinguer les deux produits isomères.

Q38. Expliquer en quoi l'hydroformylation « occupe une place privilégiée dans la chimie verte » grâce à « l'économie atomique ».

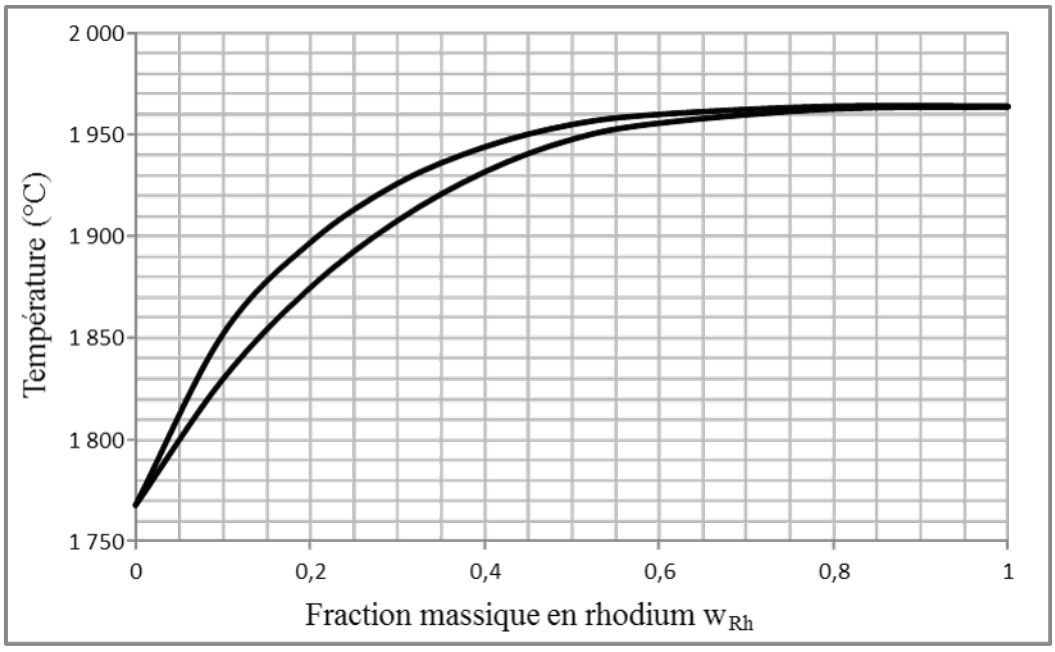
Partie III - Propriétés des alliages platine-rhodium

Q39. Représenter une maille cristallographique de platine ou de rhodium pur. Démonter à l'appui de calculs simples que l'alliage entre le platine et le rhodium ne peut pas être un alliage d'insertion. Justifier que l'hypothèse d'un alliage de substitution est plausible.

Q40. Dans le diagramme binaire Pt-Rh présenté dans le **document 5**, que peut-on dire de la miscibilité des deux éléments à l'état solide ? Reproduire succinctement l'allure du diagramme sur votre copie. Nommer chacune des deux courbes et identifier chacun des domaines du diagramme, en déterminant le nombre de degrés de liberté (ou variance réduite) pour le domaine situé dans le fuseau central.

Document 5 - Présentation des alliages Pt-Rh

Les alliages platine-rhodium sont des alliages de substitution qui ont plusieurs utilités : ils servent souvent de catalyseurs comme lors de la synthèse de l'acide nitrique (**document 6,** page 13), mais également pour la fabrication de thermocouples permettant des mesures de températures élevées (jusqu'à 1 800 °C). L'alliage $Pt_{75}Rh_{25}$ (où 75 et 25 représentent des pourcentages massiques) est utilisé dans les verreries industrielles. Ce dernier est synthétisé selon le mode opératoire suivant : 25 kg de rhodium solide d'une part et 75 kg de platine solide d'autre part sont finement broyés, portés à la température de 2 000 °C, puis mélangés ; le mélange ainsi obtenu est homogénéisé puis refroidi lentement jusqu'à température ambiante.
Le diagramme binaire solide-liquide isobare du système platine-rhodium est représenté ci-dessous, pour une pression P° = 1 bar, avec en abscisse la fraction massique en rhodium w_{Rh} et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius :

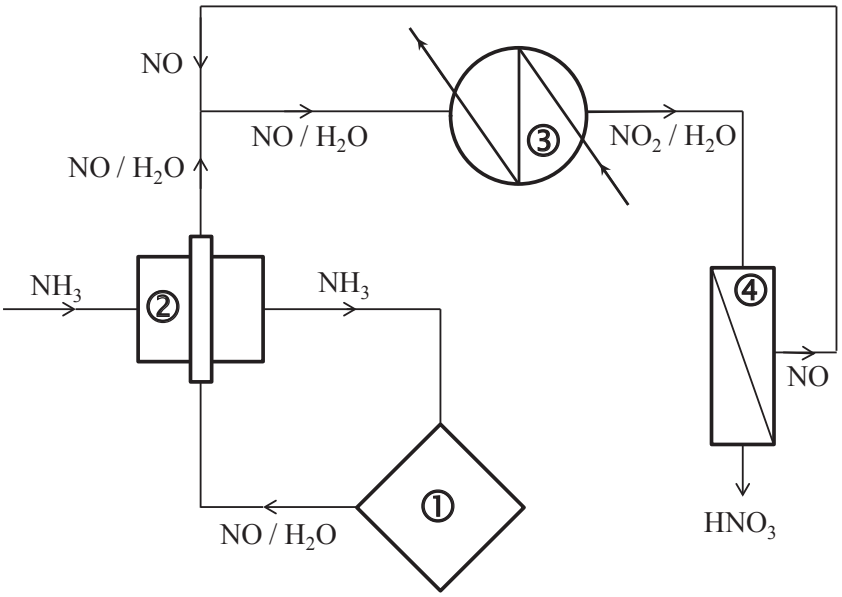


Q41. Lors de l'étape de refroidissement de l'alliage décrit dans le **document 5** de 2 000 °C jusqu'à température ambiante, décrire les phénomènes observés et tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique, en justifiant les éventuelles ruptures de pente. On précisera, sans les justifier, la température des points remarquables et la composition du système (phases présentes, fractions massiques) en ces mêmes points.

Q42. En raisonnant à partir de la notion d'affinité chimique, discuter du choix de la faible pression dans le four à catalyseur ① présenté dans le **document 6**. En utilisant les données, justifier l'échauffement observé lors de cette étape.

Document 6 - Synthèse de l'acide nitrique

L'acide nitrique HNO_3 est un composé très important dans l'industrie chimique. Il est notamment utilisé pour fabriquer des engrais comme le nitrate d'ammonium NH_4NO_3. Son procédé de synthèse, à partir de l'ammoniac NH_3, a été breveté en 1902 par Wilhelm Ostwald ; le schéma simplifié du procédé industriel est présenté ci-dessous :



① est un four à catalyseur Pt-Rh dans lequel a lieu la combustion de l'ammoniac NH_3 à pression constante P = 1,0 bar et à haute température selon la réaction :

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) = 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

La température optimale d'action du catalyseur est de 650 °C. Il faut éviter un échauffement excessif et donc avoir une durée de contact très faible d'environ 1 ms.

② est un échangeur de chaleur permettant de refroidir les gaz sortants du four ① et de préchauffer l'ammoniac entrant dans le four.

③ est un réacteur au sein duquel la température du monoxyde d'azote est abaissée à 100 °C, lui permettant de réagir avec le dioxygène atmosphérique selon la réaction :

$$2\ NO(g) + O_2(g) = 2\ NO_2(g)$$

Ce réacteur ③, parfaitement agité de volume V = 100 L et supposé isotherme, est alimenté par un débit volumique constant D = 50 $L \cdot min^{-1}$ en monoxyde d'azote de pression à l'entrée $P(NO)_0$ = 1,0 bar. En régime permanent, on observe que la pression $P(NO)_1$ au sein de ce réacteur est constante au cours du temps.

④ est une cuve séparatrice contenant de l'eau dans laquelle le dioxyde d'azote est dissous à température ambiante pour former de l'acide nitrique fumant selon la réaction :

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) = 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$$

…/…

Document 6 (suite) - Synthèse de l'acide nitrique

Afin d'étudier la cinétique de la réaction se déroulant dans le réacteur ③, on réalise au laboratoire deux suivis expérimentaux à 25 °C de la pression en réactifs au cours du temps pour des pressions initiales différentes ; on obtient les résultats suivants :

● Expérience 1 : $p(NO)_0 = 24{,}8$ Pa et $p(O_2)_0 = 1{,}24.10^4$ Pa

Temps t (min)	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	20,0	30,0
p(NO) (Pa)	23,8	22,8	21,1	18,4	16,1	13,1	10,7

● Expérience 2 : $p(NO)_0 = 1{,}24.10^4$ Pa et $p(O_2)_0 = 24{,}8$ Pa

Temps t (s)	10	20	30	60	120	240	360
$p(O_2)$ (Pa)	23,1	21,3	19,8	15,9	10,2	4,2	1,7

On fait l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme $v = k[NO]^p[O_2]^q$, p et q étant des nombres quelconques et k étant la constante de vitesse de la réaction.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :

$$2\,NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2 \qquad \text{équilibre rapide}$$

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2 \qquad \text{lente}$$

Source : http://www4.ac-nancy-metz.fr

Q43. En raisonnant à partir de la notion d'affinité chimique, justifier les conditions de température permettant de réaliser quantitativement l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote dans le réacteur ③ présenté dans le **document 6**.

Q44. Pour un gaz parfait, rappeler la relation entre sa pression et sa concentration molaire. Expliquer pourquoi chacune des deux expériences 1 et 2 présentées dans le **document 6** permet de déterminer l'un des ordres partiels par rapport à l'un des deux réactifs de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote.

Q45. À partir des valeurs expérimentales présentées dans le **document 6**, montrer, en détaillant la démarche, que l'ordre partiel par rapport au monoxyde d'azote vaut p = 2. On admettra que l'ordre partiel par rapport au dioxygène vaut q = 1.

Q46. En détaillant la démarche, vérifier que le mécanisme proposé pour cette réaction est bien en accord avec la loi de vitesse déterminée à la question **Q45**.

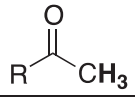
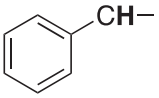
Q47. À partir d'un bilan de matière en NO réalisé en régime permanent stationnaire dans le réacteur ③, montrer que la vitesse de la réaction v_1 s'y produisant à la température $T_1 = 373$ K a pour expression :

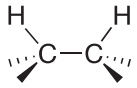
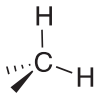
$$v_1 = \frac{D(P(NO)_{entrée} - P(NO)_{sortie})}{2RTV}.$$

Q48. Sachant que la pression de NO mesurée en sortie du 1er réacteur est 2,0 fois plus faible que celle en entrée, déterminer la valeur numérique de la vitesse de la réaction v_1 se produisant dans ce réacteur en utilisant l'expression de la question **Q47**.

Données relatives à l'ensemble du sujet

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques de quelques hydrogènes caractéristiques et valeurs typiques des constantes de couplage ^3J*

Protons	δ (ppm)
−C**H**−CH=CH−	1,5 – 2,4
	2,2 – 2,6
	2,3 – 2,8
−C**H**−N−	3,5 – 4,2
−C**H**−O−	3,5 – 4,8
R-C**H**=C**H**−R'	4,6 – 7,0
	9,1 – 10,3

Structures	^3J (Hz)
	4 – 8
	10 – 18

IR (gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques)*

Liaisons	υ (cm^{-1})	Intensité
O–H alcool	3 200 – 3 650	Intense et large
C=O ester saturé	1 730 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 720 – 1 740	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 705	Intense
C=O cétone conjuguée	1 665 – 1 885	Intense
C=C alcène	1 645 – 1 675	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

**Source : Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc ; W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds. ; 1989.*

Numéros atomiques

Élément	Cl	Ru	Pd	Os	Ir	Pt
Z	17	44	46	76	77	78

Données cristallographiques

Espèce	Rh	Pt
Structure cristallographique à l'état solide	Cubique Faces Centrées	Cubique Faces Centrées
Paramètre de maille a (pm)	380	392

Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce	H_2O(g)	NH_3(g)	NO_2(g)	NO(g)
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	– 241,8	– 45,9	33,2	90,2

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

FIN

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Procédés industriels continus et réacteurs ouverts

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/pc