Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2024, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I : le zirconium métallique
- Problème 1, partie II.1 : thermodynamique de la synthèse du méthanol
- Problème 1, partie II.2 : rectification continue
- Problème 2 : synthèse des salicylihalamides A et B

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2024/chimie

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

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE TPC

CHIMIE

Durée : 4 heures

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.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, bleu clair ou turquoise, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Des données sont disponibles à la fin de chacun des deux problèmes.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

PROBLÈME 1

Le zirconium et la zircone

Partie I - Le zirconium métallique

I.1 - Atomistique

Du fait de sa forte résistance à la corrosion, le zirconium métallique est employé dans l'industrie chimique utilisant des agents corrosifs. Il sert également dans les revêtements des moteurs à réaction ou en tant qu'élément d'alliages aux caractéristiques mécaniques améliorées. En raison de ses propriétés qu'il conserve à température élevée et couplé à sa faible absorption des neutrons, le zirconium est aussi utilisé dans la construction de réacteurs nucléaires fonctionnant à une température pouvant atteindre 400 °C.

Q1. Citer, **explicitement** et en les **nommant**, les trois règles de construction de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

Q2. Écrire la configuration électronique du zirconium dans son état fondamental. En déduire la valeur maximale du nombre d'oxydation prévisible pour le zirconium.

Q3. Préciser la réponse à la question Q2, en justifiant la position du zirconium dans la classification périodique (période, bloc, colonne).

I.2 - Hydrure de zirconium ZrH_X

Le dihydrogène H_2 constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage, problématique, peut être toutefois envisagé sous forme atomique au sein de divers matériaux : métaux et alliages par exemple. Ainsi, l'action directe du dihydrogène H_2 sur le zirconium métallique engendre un hydrure, de formule ZrH_X, avec x entier naturel à déterminer. La structure cristalline du zirconium métallique est de type cubique faces centrées (CFC). Dans la structure cristalline de l'hydrure ZrH_X, les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les sites interstitiels, de type octaédrique ou tétraédrique, du réseau CFC du zirconium métallique.

Q4. Indiquer, en justifiant, la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium ZrH_X à partir de dihydrogène et de zirconium métallique.

Q5. Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Préciser explicitement la localisation des centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O, et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

Q6. Déterminer les valeurs maximales des rayons r_O et r_T de l'atome, assimilé à une sphère, pouvant s'insérer, respectivement, dans les sites octaédriques O et tétraédriques T, sans déformation du réseau CFC du zirconium métallique.

Q7. En déduire le type de sites interstitiels pouvant être occupés par les atomes d'hydrogène, sans déformation du réseau cristallin du zirconium métallique.

En réalité, les atomes d'hydrogène H se trouvent dans la totalité des sites interstitiels de l'autre type, c'est-à-dire d'habitabilité la plus faible, assurant ainsi à l'hydrure de zirconium ZrH_X une meilleure cohésion.

Q8. En déduire alors la valeur de la stœchiométrie, x, de l'hydrure ZrH_X.

L'aptitude au stockage du dihydrogène par un métal, noté M, s'exprime par sa capacité volumique d'absorption, notée C_{va}(M). Celle-ci est définie comme le rapport de la masse d'hydrogène absorbée par le métal M sur le volume *V* de la maille conventionnelle du métal pur.

Q9. Exprimer, puis déterminer la valeur de la capacité volumique d'absorption C_{va}(Zr) du zirconium métallique pour l'hydrure ZrH_X déterminé à la question précédente.

I.3 - Étude de la liaison zirconium – dihydrogène

Lors de la formation de l'hydrure ZrH_X à partir de zirconium métallique et de dihydrogène H_2, l'interaction entre ces deux espèces peut être modélisée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires. Afin de simplifier cette étude, la surface du métal est réduite à un seul atome de zirconium métallique. Cet atome est positionné à l'origine d'un repère orthonormé Oxyz. L'approche de la molécule de dihydrogène H_2, représentée **figure 1**, se fait selon l'axe Oz, les 2 atomes d'hydrogène demeurant dans un plan parallèle au plan Oxy. On considérera pour l'étude que l'axe internucléaire de la liaison H-H est parallèle à l'axe Oy.

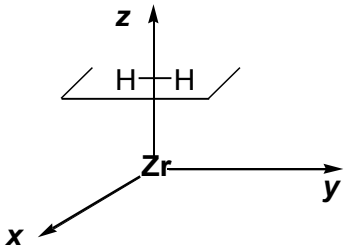


Figure 1 - Approche du dihydrogène H_2

Pour cette étude, seules les orbitales atomiques (OA) de valence de type *d* du zirconium sont prises en compte. Leur allure est indiquée en fin de problème. Les valeurs d'énergie des orbitales moléculaires (OM) du dihydrogène H_2 et des OA *d* de valence du zirconium sont également fournies.

Q10. Représenter le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du dihydrogène H_2 en associant à chaque niveau d'énergie la représentation conventionnelle de l'orbitale moléculaire correspondante. Préciser le caractère liant, non-liant ou anti-liant des orbitales moléculaires du dihydrogène H_2.

Q11. Rappeler les deux conditions d'interaction entre deux orbitales. Identifier les orbitales atomiques *d* de valence du zirconium pouvant interagir avec les orbitales moléculaires du dihydrogène H_2.

Q12. Montrer alors, en s'aidant de deux diagrammes énergétiques distincts, que deux transferts d'électrons sont possibles : $H_2 \rightarrow Zr$ et $Zr \rightarrow H_2$. Conclure sur le devenir de la liaison H-H lorsque le dihydrogène est absorbé par le zirconium métallique.

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

II.1 - Étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 ou zircone, est considéré, au même titre que le charbon solide C(s), comme un support stable de différents catalyseurs métalliques et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircone est ainsi utilisée en tant que co-catalyseur dans la réaction (**1**) transformant, en phase gazeuse, le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc ZnO et le cuivre métallique Cu solides sont les catalyseurs de la réaction modélisée par l'équation (**1**) :

$$CO_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2O(g) \qquad (\mathbf{1})$$

Q13. Déterminer le nombre de degrés de liberté d'un système, siège de la réaction (**1**), pour lequel un état d'équilibre est atteint. Indiquer ce que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène gazeux sont initialement introduits dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques, sans autre composé présent initialement.

Q14. Déterminer, à 298 K, la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H°_{(1)}$ ainsi que celle de l'entropie standard $\Delta_r S°_{(1)}$ de la réaction (**1**). Commenter les signes de ces valeurs.

Q15. Déterminer, à 298 K, la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre $K°_{(1)}$ de la réaction (**1**). Commenter.

On considère un système dans lequel seuls les réactifs sont introduits initialement dans les proportions stœchiométriques, la quantité de matière initiale de dioxyde de carbone étant notée n. Le taux de conversion du dioxyde de carbone, X_{CO_2}, est défini comme la quantité de matière de CO_2 ayant été transformé en méthanol par rapport à la quantité de matière totale introduite de CO_2. La réaction a lieu à 298 K et sous une pression fixée à P = 1,00 bar.

Q16. À l'aide d'un tableau d'avancement, établir, à l'équilibre, l'expression de la constante thermodynamique d'équilibre $K°_{(1)}$ en fonction du taux de conversion X_{CO_2}. En déduire l'expression de $\sqrt{K°_{(1)}}$.

Q17. Résoudre cette équation afin de déterminer la valeur du taux de conversion X_{CO_2}dans ces conditions.

On étudie l'influence de la pression P ainsi que celle de la température T sur la fraction molaire en méthanol y_{CH_3OH} à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $y_{CH_3OH}(T)$ sont représentées **figure 2** pour différentes pressions.

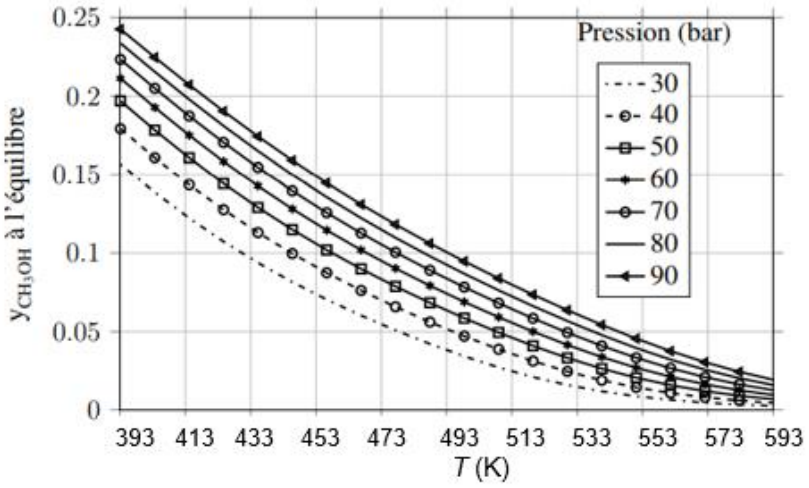


Figure 2 - Courbes représentatives de $y_{CH_3OH}(T)$ à l'état d'équilibre, pour différentes pressions P[1]

Q18. Analyser et expliquer l'influence d'une augmentation isotherme de la pression P sur la fraction molaire en méthanol y_{CH_3OH} à l'état d'équilibre.

Q19. Analyser et expliquer l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur la fraction molaire en méthanol y_{CH_3OH}, à l'état d'équilibre.

[1] Thèse, *Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO_2 et H_2*, Sofiane ARAB, 2018

On envisage un système, siège de la réaction (**1**), pour lequel un état d'équilibre est atteint. Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. Un programme Python, fourni en fin de problème, est proposé pour étudier l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur la fraction molaire en méthanol y_{CH_3OH} à l'état d'équilibre pour un domaine de température [393 – 593 K]. La pression totale est supposée fixée à 36 bar.

Q20. Recopier et compléter les lignes de code dans le programme en langage Python (situé dans les données relatives au problème 1 ci-après), donnant les valeurs des grandeurs thermodynamiques utiles (**lignes 7** et **8**), ainsi que les expressions de la constante d'équilibre $K°_{(1)}$, du quotient de réaction et de la fonction f(X,T) (respectivement **lignes 17**, **19** et **21**).

Q21. Recopier et compléter les lignes de code dans le programme en langage Python (**lignes 25**, **26** et **28**) de la partie du programme permettant le calcul du taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} par la méthode de la dichotomie, ainsi que la **ligne 35** donnant l'expression de la fraction molaire en méthanol y_{CH_3OH} en fonction de la grandeur *m* définie dans le code.

Le rendement en méthanol est notamment affecté par la réaction secondaire (**2**), d'équation :

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \qquad (2)$$

La sélectivité S_{P_i} d'un des produits P_i, formé au cours de ces réactions, est égale au rapport de la quantité de matière de ce produit de réaction P_i, notée n_{P_i}, sur la quantité de matière totale en produits de réaction $\sum n_{P_i}$:

$$S_{P_i} = \frac{n_{P_i}}{\sum n_{P_i}}.$$

La **figure 3** représente l'évolution, en fonction de la température *T*, de la sélectivité en méthanol S_{CH_3OH}, celle en monoxyde de carbone S_{CO} (exprimées en %), ainsi que le taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2}, à l'état d'équilibre. La pression est fixée à 36 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans les proportions stœchiométriques.

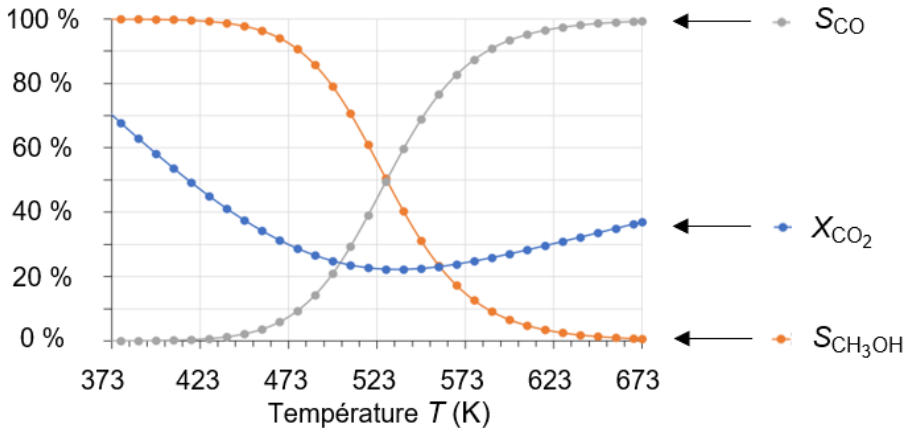


Figure 3 - Influence de la température *T* sur le taux conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} et les sélectivités *S* en méthanol S_{CH_3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO},à l'état d'équilibre, pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2[2]

Q22. Interpréter, à partir des informations de la **figure 3**, l'évolution du taux de conversion en dioxyde de carbone X_{CO_2} en fonction de la température *T*. Indiquer l'information qu'il est possible de déduire sur la réaction (**2**) à partir des courbes représentées **figure 3**.

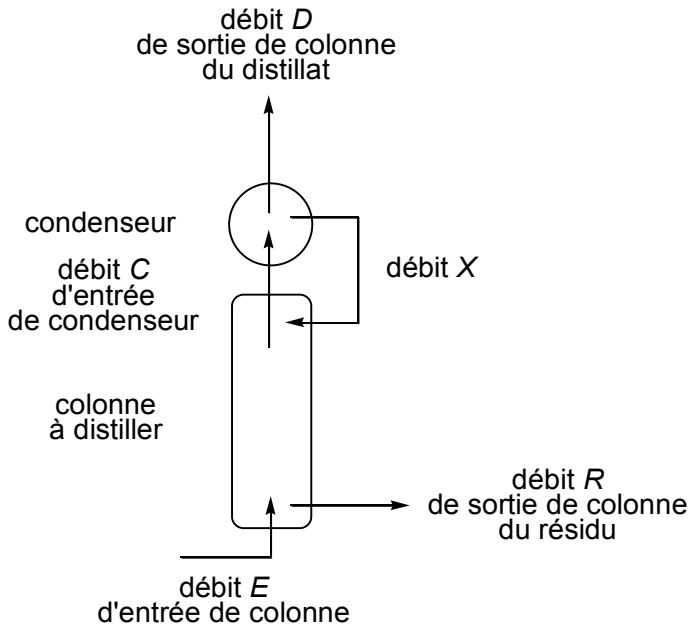
[2] Thèse, *Hydrogénation catalytique de CO_2 en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD*, Maxwell Josias QUEZADA FELIZ, 2020

II.2 - Étude du procédé industriel de rectification continue

Le processus de distillation fractionnée industrielle ou rectification continue, d'un mélange équimolaire eau/méthanol issu de la réaction (**1**), se fait selon le procédé suivant :

- un mélange équimolaire eau/méthanol est introduit dans une colonne à distiller ;
- à l'issue de la rectification continue, le distillat présente une fraction massique en l'un des constituants du mélange, noté **1**, de 96 %, et celle du résidu de distillation, en bas de colonne, une fraction massique de 98 % en l'autre constituant du mélange, noté **2** ;
- une partie des vapeurs recondensées du distillat sont réintroduites dans la colonne au niveau d'une unité appelée condenseur. Cette opération assure, à chaque étage de la colonne, un flux de vapeur ascendante et de liquide descendant.

Le schéma simplifié du procédé de rectification continue du mélange équimolaire eau/méthanol dans lequel apparaissent les débits massiques utiles est représenté **figure 4**.



D : débit massique de sortie de colonne du distillat de fraction massique 96 % en composé **1**.

X : débit massique de la partie des vapeurs recondensées du distillat et réintroduites dans la colonne au niveau du condenseur.

C : débit massique d'entrée dans le condenseur ($C = 7\ 000\ kg \cdot h^{-1}$).

R : débit massique de sortie de colonne du résidu de fraction massique 98 % en composé **2**.

E : débit massique d'entrée de colonne du mélange équimolaire eau/méthanol ($E = 5\ 000\ kg \cdot h^{-1}$).

Le taux de reflux, noté τ_{reflux}, est défini par le rapport des débits massiques $\frac{X}{D}$.

Figure 4 - Schéma simplifié du procédé de rectification continue

Q23. Représenter l'allure du diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange eau/méthanol, espèces supposées miscibles à l'état liquide en toutes proportions et ne présentant pas de mélange homoazéotrope. Indiquer, pour chaque domaine, la nature des phases en présence.

Q24. Interpréter, à l'aide du diagramme représenté (**Q23**), la distillation fractionnée d'un mélange équimolaire eau/méthanol. Identifier les espèces chimiques **1** et **2**.

Q25. Déterminer la valeur de la fraction massique en eau dans le mélange équimolaire d'entrée et en déduire les valeurs des débits massiques d'entrée de colonne, en eau E_{H_2O} et en méthanol E_{CH_3OH}.

Q26. À l'aide de bilans de matière, écrire les relations entre les débits massiques E_{H_2O}, R et D d'une part, et E_{CH_3OH}, R et D d'autre part.

Q27. En déduire les valeurs des débits massiques R et D.

Q28. À l'aide d'un bilan de matière dans le condenseur, déterminer la valeur du taux de reflux τ_{reflux}.

Données relatives au problème 1

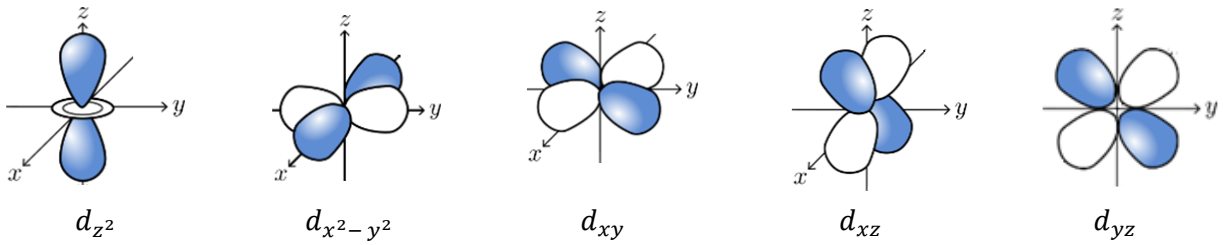
Données d'atomistique

Élément	Numéro atomique	Rayon atomique (pm)	Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$)	Électronégativité (échelle de Pauling)
H	1	37	1,0	2,20
Zr	40	160	91,2	1,30

Valeurs d'énergie des OM de H_2 et des OA *d* de valence du Zr

Énergie des OM du dihydrogène H_2	– 17,6 eV	4,2 eV
Énergie des OA *d* de valence du zirconium	– 8,3 eV	

Représentation conventionnelle des orbitales atomiques *d*



d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy} d_{xz} d_{yz}

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ et entropie molaire standard $S_m°$ à 298 K, supposées indépendantes de la température

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H°$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	– 395		– 201	– 242
$S_m°$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	214	131	238	189

Masses molaires moléculaires et températures d'ébullition du méthanol et de l'eau sous pression atmosphérique

	CH_3OH	H_2O
Masse molaire moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	32	18
Température d'ébullition (°C)	65	100

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

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

Programme en langage Python à compléter : *détermination de la fraction molaire en méthanol à l'état d'équilibre*

```
01| import numpy as np
02| import matplotlib.pyplot as plt
03| R = 8.31 #Constante des gaz parfaits en J/mol/K
04| P = 36 #pression totale du système en bar
05|
06| #Grandeurs thermodynamiques de la réaction de formation du méthanol
07| DrH =      #Valeur de l'enthalpie standard de réaction en J/mol
08| DrS =      #Valeur de l'entropie standard de réaction en J/mol/K
09|
10| #Initialisation des listes pour l'étude de la fraction molaire en méthanol y_CH3OH en fonction de la température
11| taux = [] #liste des taux de conversion
12| temp = [] #liste des températures
13| fraction = [] #liste des fractions molaires en méthanol
14|
15| #Définition des fonctions
16| def K(T):
17|     return      # expression de la constante d'équilibre en fonction des grandeurs thermodynamiques et de la température T
18| def Q(X):
19|     return      # expression du quotient de réaction en fonction du taux de conversion X du dioxyde de carbone et de la pression totale P
20| def f(X,T):
21|     return      # fonction devant s'annuler à l'équilibre, faisant intervenir K(T) et Q(X)
22|
23| #Recherche par la méthode dichotomique, des valeurs du taux de conversion pour lesquelles l'expression précédente f(X,T) s'annule
24| for T in range (393,593):
25|     a =      # valeur minimale de X
26|     b =      # valeur maximale de X
27|     while b - a > 10**(-3):
28|         m =
29|         if f(a,T)*f(m,T) <= 0:
30|         b=m
31|         else:
32|         a=m
33| #Listes des valeurs étudiées
34|     taux.append(m)
35|     y_CH3OH =
36|     fraction.append(y_CH3OH)
37|     temp.append(T)
38|
39| #Représentation graphique
40| plt.grid(True)
41| plt.title("Influence de la température sur l'état d'équilibre final")
42| plt.ylabel("Fraction en méthanol à l'état d'équilibre")
43| plt.xlabel("Température (K)")
44| plt.plot(temp, fraction, label="Optimisation", color='k')
45| plt.show()
```

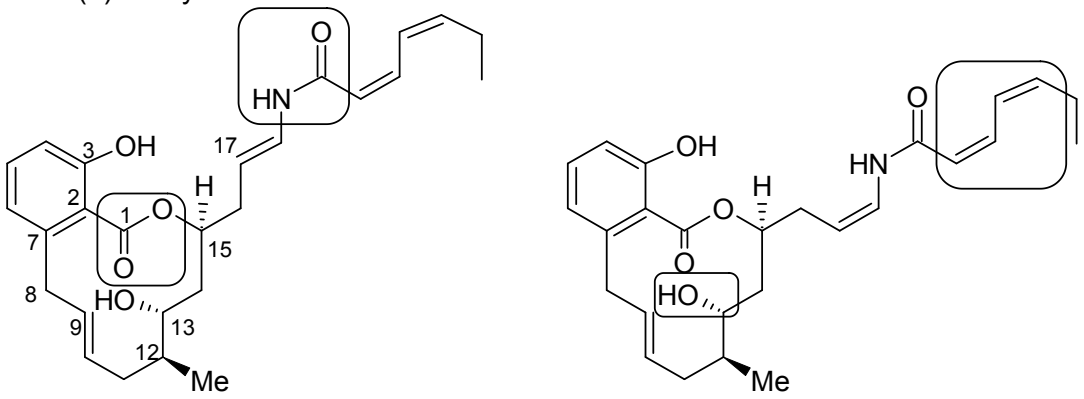
PROBLÈME 2

Synthèse des salicylihalamides A et B

Avertissement : les représentations topologiques de certaines espèces chimiques, désignées par leur nom ou leur acronyme, ainsi que les abréviations de certains groupes fonctionnels sont fournies dans les données du problème (**page 15**).

Introduction

Les éponges marines fournissent des espèces chimiques aux architectures moléculaires et aux propriétés pharmacologiques des plus intéressantes. Il y a une vingtaine d'années, une paire d'espèces chimiques, nommées salicylihalamides A et B et représentées **figure 5**, a été isolée d'une éponge marine recueillie au large des côtes de l'Australie-Occidentale. Les différents tests réalisés avec ces espèces chimiques ont permis d'établir qu'elles possèdent un nouveau mécanisme d'action sur les cellules cancéreuses. Elles seraient donc une cible synthétique intéressante pour le développement potentiel d'une nouvelle classe d'antitumoraux. Ce problème porte sur l'étude d'une synthèse du (–)-salicylihalamide A[3].



(–)-salicylihalamide A (–)-salicylihalamide B

Figure 5 - Structure des (–)-salicylihalamides A et B

Une partie de la rétrosynthèse de la molécule **1**, précurseur de la synthèse des salicylihalamides A et B possédant le macrocycle à 12 atomes de ces deux espèces chimiques, est présentée **figure 6**. Elle met en jeu deux étapes-clés :

- une réaction de couplage de Stille entre le vinylstannane **2**, R désignant un groupe alkyle, et la molécule **3** ;
- une macrolactonisation pour former l'espèce chimique **1**.

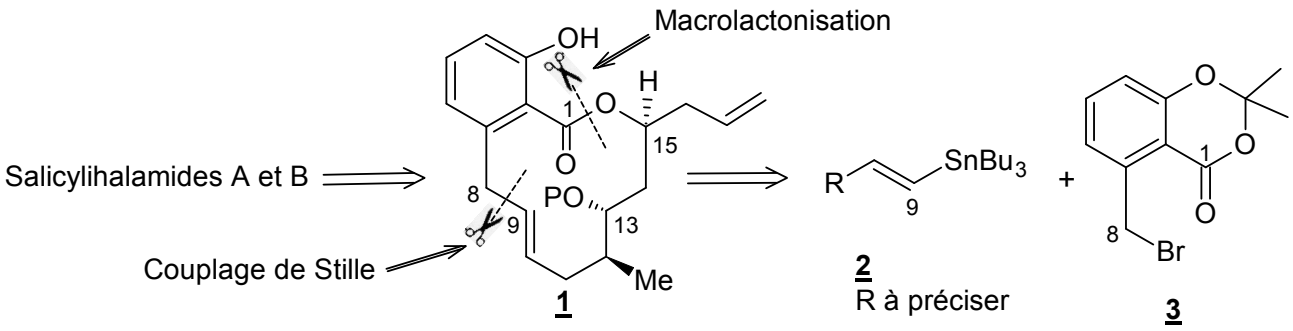


Figure 6 - Schéma rétrosynthétique de la synthèse de l'espèce chimique **1**, précurseur des salicylihalamides A et B

[3] Georgina A. Holloway, Helmut M. Hügel, and Mark A. Rizzacasa, *J. Org. Chem.* 2003, *68*, 2200-2204

1 - Structure du (–)-salicylihalamide A

Q29. Nommer les quatre groupes fonctionnels encadrés (**figure 5**) dans les représentations des (–)-salicylihalamides A et B.

Q30. Déterminer, en justifiant la réponse, le stéréodescripteur des centres stéréogènes C13 et C15 du (–)-salicylihalamide A.

Q31. Donner la relation d'isomérie existant entre le (–)-salicylihalamide A et le (–)-salicylihalamide B.

2 - Réaction de couplage de Stille

La réaction de couplage de Stille utilise différents dérivés du palladium dont le diacétate de palladium $Pd(OAc)_2$, l'anion acétate (ou éthanoate, de formule CH_3COO^-) étant noté AcO^-. Le cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille, entre un vinylstannane, noté $RCH{=}CHSnBu_3$, avec Bu le groupe butyle, et un dérivé bromé, noté R'-Br, R et R' désignant des groupes alkyles, est présenté **figure 7**.

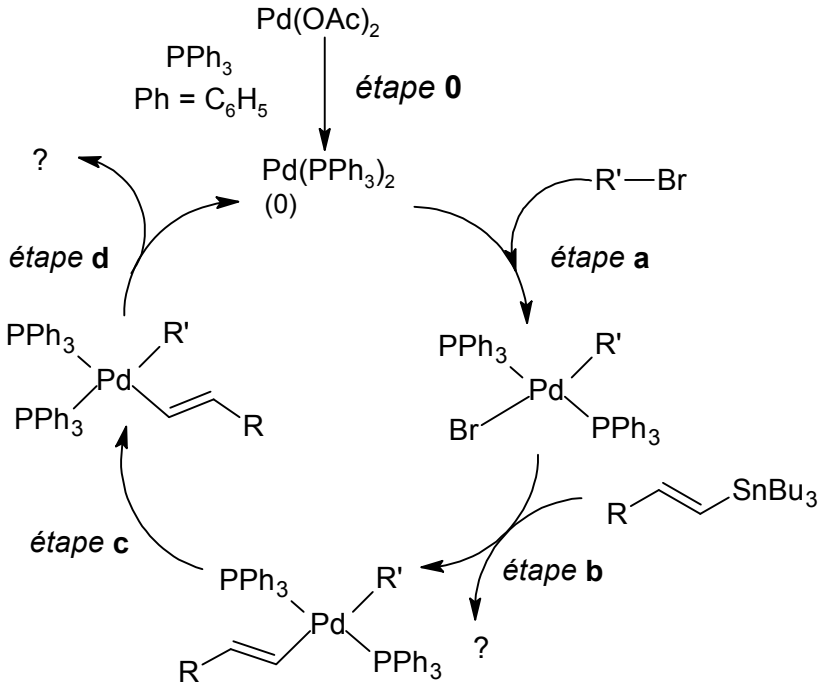


Figure 7 - Cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille

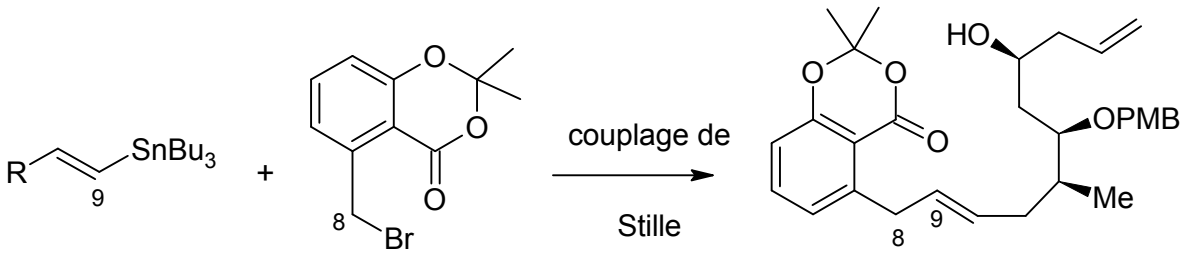
Q32. Indiquer la nature des étapes **a** et **d** du cycle catalytique de la réaction de Stille.

Q33. Identifier le catalyseur de la réaction de couplage de Stille. Préciser le rôle du diacétate de palladium $Pd(OAc)_2$.

Q34. Représenter, en utilisant les notations R et R' sans chercher à les développer dans cette question, l'espèce chimique obtenue lors de l'étape **d**.

Q35. Écrire l'équation de la réaction modélisant le couplage de Stille.

La réaction de couplage de Stille entre le vinylstananne **2** et le dérivé bromé **3**, conduit à l'espèce chimique **4** selon le schéma présenté **figure 8**.



2
R à préciser

3

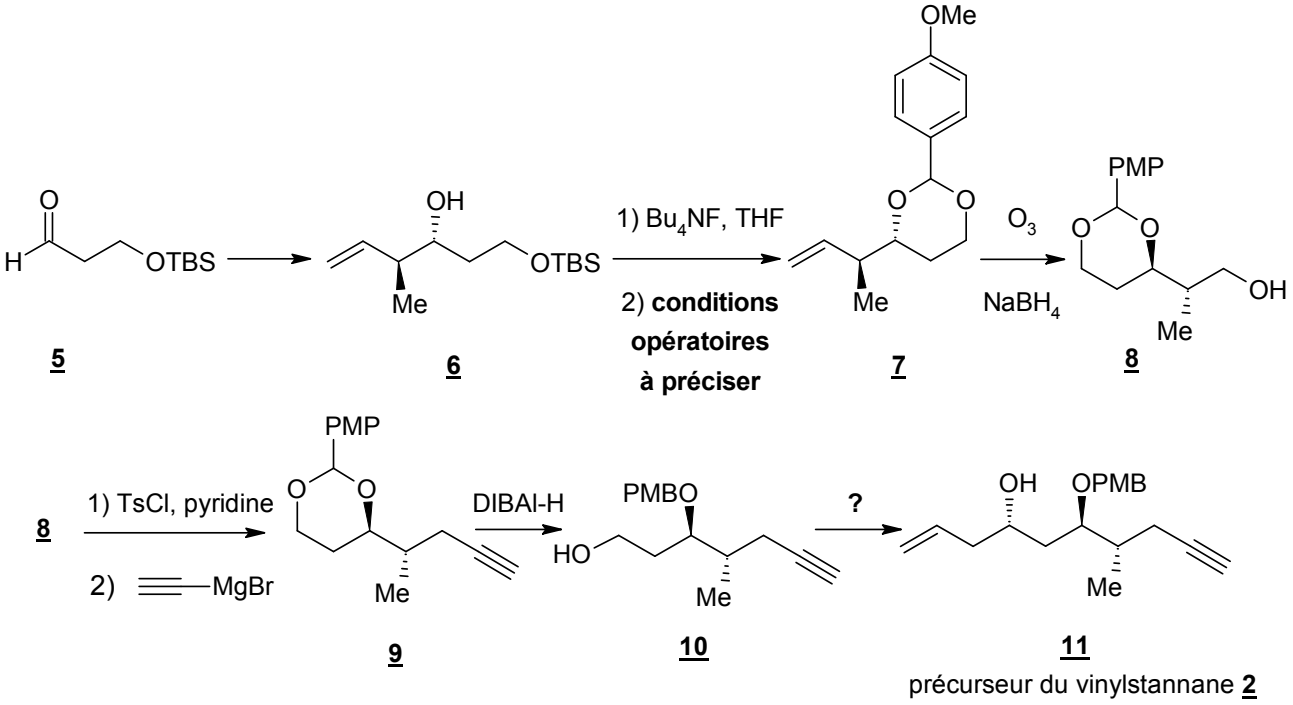
4

Figure 8 - Réaction de couplage de Stille

Q36. Représenter la formule topologique du vinylstannane **2** en précisant notamment la structure du groupe alkyle R.

3 - Préparation de l'espèce chimique 11, précurseur du vinylstannane 2

L'espèce chimique **11**, précurseur du vinylstannane **2**, est préparée à partir de l'aldéhyde **5** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 9**.



5

6

7

8

9

10

11
précurseur du vinylstannane **2**

Figure 9 - Schéma de synthèse de l'espèce chimique **11**

La transformation **5** → **6** utilise, entre autres réactifs, l'allylborane de représentation topologique suivante :

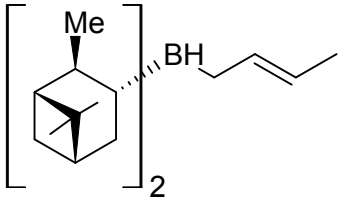
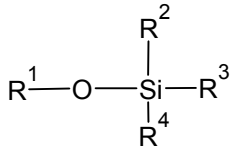


Figure 10 - Représentation de l'allylborane

Q37. Indiquer l'intérêt d'utiliser un tel réactif pour la transformation **5** → **6** en termes de sélectivité.

L'action de sels de fluorure, tels que le flurorure de tétrabutylammonium Bu_4NF ou le fluorure de potassium KF, permet de transformer un éther de silyle (étape 1 de la transformation **6** → **7**).



formule générale d'un éther de silyle, les R^i étant des groupements alkyle

Q38. Donner la structure de la molécule obtenue à l'issue de l'étape 1 de la transformation **6** → **7.**

Q39. Proposer des conditions opératoires optimales (réactifs, montage et solvant) pour former l'espèce chimique **7** (étape 2 de la transformation **6** → **7**). Proposer, en fonction des conditions opératoires retenues, un mécanisme pour cette étape 2.

Sous l'action de l'ozone O_3, suivie de celle de $NaBH_4$, l'espèce chimique **7** est transformée en alcool **8**.

Q40. Représenter un schéma de Lewis de la molécule d'ozone O_3 et donner ses formules mésomères les plus représentatives. Conclure, en justifiant, sur la polarité de l'ozone.

L'espèce chimique **8** est ensuite successivement traitée par le chlorure de tosyle TsCl, en présence de pyridine, puis par le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C–MgBr pour obtenir l'espèce chimique **9**. Le traitement de celle-ci par le DIBAl-H conduit alors à l'alcyne terminal **10** (réaction non étudiée). Ce dernier est finalement transformé, selon une séquence réactionnelle qui sera à préciser ultérieurement (**Q42**), en précurseur **11** du vinylstannane **2**.

Q41. Proposer un mécanisme pour la réaction de l'espèce chimique **8** avec le chlorure de tosyle TsCl, en présence de pyridine, par analogie avec celui mettant en jeu un chlorure d'acyle. Indiquer l'intérêt de cette transformation.

Q42. Proposer une séquence réactionnelle permettant la transformation de **10** en précurseur **11** du vinylstannane **2**. Indiquer l'inconvénient d'une telle séquence.

4 - Préparation du dérivé bromé 3

Le dérivé bromé **3** a été préparé à partir de l'acide **12** selon la séquence réactionnelle suivante :

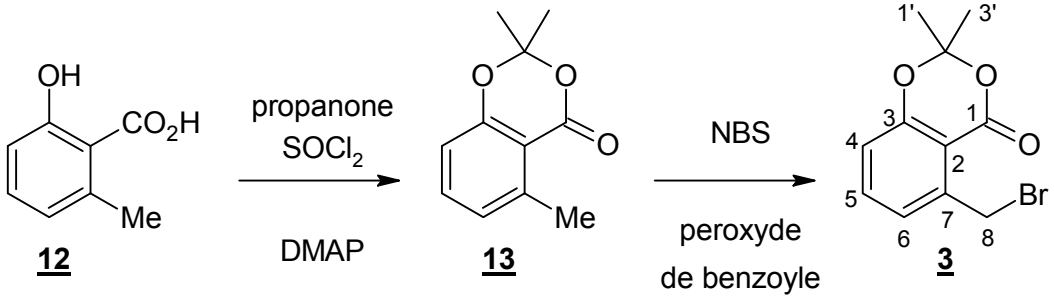


Figure 11 - Préparation du dérivé bromé **3**

Le spectre infrarouge de l'espèce chimique **3** présente, entre autres, deux bandes caractéristiques à 1 748 et 1 608 cm^{-1}.

Q43. Attribuer les bandes observées en infrarouge.

Le spectre RMN ^{1}H de l'espèce chimique **3**, enregistré à 500 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$), présente les signaux répertoriés dans le **tableau 1** suivant :

déplacement chimique δ (ppm)	multiplicité	intégration relative
1,69	singulet	6H
2,67	singulet	2H
6,79	doublet, J = 8,0 Hz	1H
6,91	doublet, J = 8,0 Hz	1H
7,37	triplet, J = 8,0 Hz	1H

Tableau 1 - Signaux du spectre RMN ^{1}H de l'espèce chimique **3**

Q44. Attribuer aux protons correspondants, le plus précisément possible, les différents signaux du spectre RMN ^{1}H. Présenter votre réponse sous forme de tableau en **conservant pour les atomes de carbone la numérotation** proposée **figure 11** pour l'espèce chimique **3**.

Q45. Identifier les sites à caractère basique de la DMAP. En raisonnant sur la stabilité de l'acide conjugué de la DMAP, indiquer quel site est le plus basique.

On suppose que le chlorure de thionyle $SOCl_2$ permet de transformer l'acide carboxylique **12** en chlorure d'acyle correspondant, sans modifier le groupe alcool. La DMAP agit alors en tant que base et la propanone en tant qu'électrophile.

Q46. Comparer en justifiant la réactivité électrophile de l'acide carboxylique **12** à celle du chlorure d'acyle correspondant. Proposer un mécanisme pour la formation de l'espèce chimique **13** à partir du chlorure d'acyle issu de **12**.

Il est possible d'utiliser directement du dibrome, au lieu du NBS, pour réaliser la transformation **13** → **3**. On se place alors sous rayonnement UV, à une longueur d'onde bien particulière. Le mécanisme réactionnel, proposé pour la réaction ayant lieu dans ces conditions, est alors le suivant, les notations $Br^\bullet$ et $R^\bullet$ désignant des espèces radicalaires :

$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Br^\bullet \qquad (1)$$

$$Br^\bullet + R\text{-}H \xrightarrow{k_2} H\text{-}Br + R^\bullet \qquad (2)$$

$$R^\bullet + Br\text{-}Br \xrightarrow{k_3} R\text{-}Br + Br^\bullet \qquad (3)$$

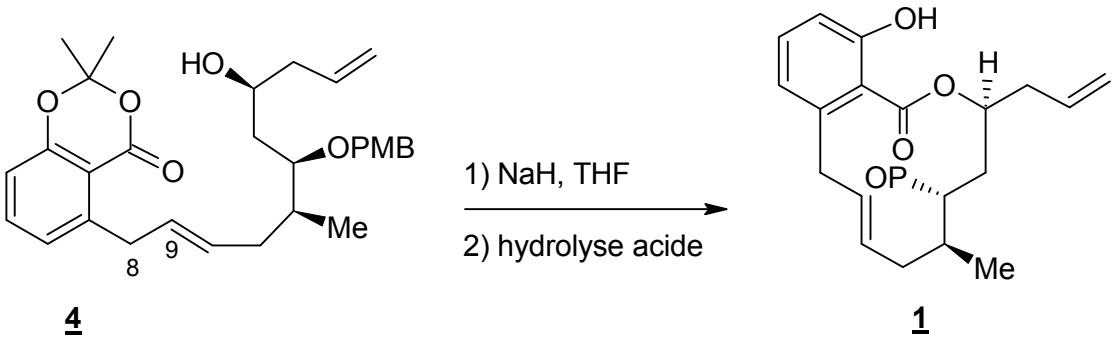
Q47. Exprimer et évaluer, à partir des valeurs d'énergie de liaison données en fin de problème, la longueur d'onde à laquelle il conviendrait de se placer pour initier la transformation, c'est-à-dire pour réaliser la première étape du mécanisme.

Q48. Établir, à partir du mécanisme réactionnel proposé, l'expression de la vitesse de formation de RBr. On indique que l'approximation de l'état quasi-stationnaire est vérifiée pour les différents intermédiaires réactionnels mis en jeu. En déduire l'ordre global de la réaction.

Q49. Expliquer pourquoi, au laboratoire, l'usage du dibrome est limité et que l'utilisation de NBS, lui aussi donneur d'atomes de brome, lui est préférée.

5 - Macrolactonisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé 1

L'espèce chimique **4**, issue de la réaction de couplage de Stille, est ensuite transformée en espèce chimique **1**, selon une réaction de macrolactonisation réalisée sous l'action de NaH dans le THF et suivie d'une hydrolyse acide, **figure 12**. La formation de l'espèce chimique **1** est favorisée par une dilution élevée :



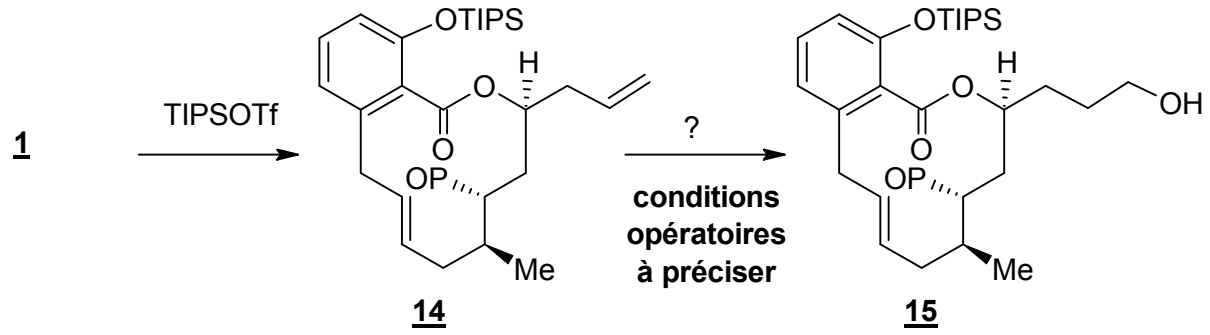
4 **1**

Figure 12 - Macrolactonisation

Q50. Expliquer le rôle du NaH dans la réaction de macrolactonisation réalisée sur l'espèce chimique **4** et justifier que cette réaction soit réalisée à forte dilution.

Q51. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **1** à partir de **4**.

L'espèce chimique **1** est ensuite traitée par le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf pour obtenir **14**. On précise que l'anion triflate TfO^- a pour formule $CF_3SO_3^-$. La chaîne latérale de l'espèce chimique **14** est fonctionnalisée, selon des conditions opératoires à préciser, afin de former l'alcool **15** représenté **figure 13** :



14 **15**

Figure 13 - Formation de l'alcool **15**

Q52. Indiquer l'intérêt de la transformation **1** → **14**. En raisonnant sur le caractère nucléofuge de l'anion, expliquer la raison de l'utilisation du triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf au lieu du chlorure correspondant TIPSCl.

Q53. Proposer des conditions opératoires adéquates pour réaliser la transformation **14** → **15**.

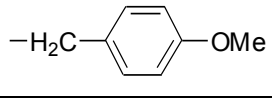
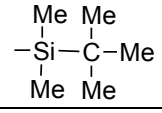
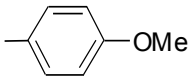
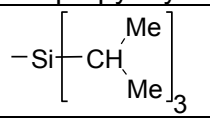
Données relatives au problème 2

Constante de Planck : $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s

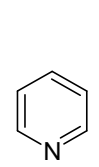
Célérité de la lumière : $c = 3{,}00 \cdot 10^{8}$ m·s^{-1}

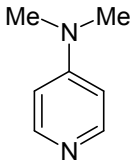
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

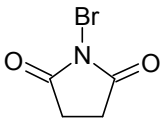
Formules topologiques de groupes fonctionnels désignés par leur acronyme

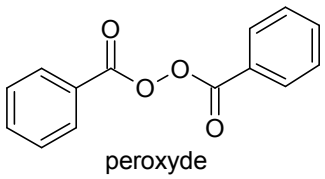
PMB ou P	TBS	PMP	TIPS
para-méthoxybenzyle	*tert*-butyldiméthylsilyle	*para*-méthoxyphényl	triisopropylsilyle
			

Formules topologiques de certaines espèces chimiques désignées par leur acronyme ou leur nom

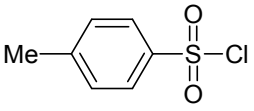

pyridine


DMAP


NBS


peroxyde de benzoyle


THF


Chlorure de tosyle TsCl

Énergies de liaison

Liaison	Br-Br	C-Br	C-H	C-C
Energie (kJ·mol^{-1})	192	276	414	347

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN ^{1}H

Proton H	-C**H**-C-	-C**H**-C=C-	**H**-C≡C-	-C**H**-C=O	-C**H**-OR	-C**H**=C-	-C**H**=O
δ (ppm)	0,9 – 1,3	1,6 – 2,5	1,8 – 3,1	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 – 6,0	9,5 – 10,0

Nombres d'onde σ de vibration d'élongation de quelques liaisons en infrarouge

liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 – 1 750

Ordre de grandeurs de constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température ; les valeurs > 14 sont extrapolées)

Couple acido-basique	**p*K*$_a$**
Acide carboxylique $RCO_2\mathbf{H}(aq) / RCO_2^{\ominus}(aq)$	3 – 5
Pyridinium $C_5H_5N\mathbf{H}^{\oplus}$ (aq)/C_5H_5N(aq)	5,2
Phénol $C_6H_5O\mathbf{H}$(aq)/$C_6H_5O^{\ominus}$ (aq)	10
Alcool $RO\mathbf{H}/R^{\ominus}$	16 – 18
Aldéhyde/cétone $R^1R^2C\mathbf{H}COR^3/R^1R^2CCOR^{3\ominus}$	~ 22
$\mathbf{H}_2/H^{\ominus}$	35
Amine $[(CH_3)_2CH]_2N\mathbf{H}/[(CH_3)_2CH]_2N^{\ominus}$	36

R, R^1, R^2, R^3 désignant des groupes alkyles, X un halogène.

Données relatives à certaines espèces chimiques[4]

Dibrome	
Formule brute	Br_2
Masse molaire	159,8 g·mol^{-1}
Propriétés physiques	
Température de fusion	−7,2 °C
Température d'ébullition	58,8 °C
Pression de vapeur saturante à 20 °C	23,3 kPa
Mentions de danger 	H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

N-bromosuccinimide	
Formule brute	$C_4H_4BrNO_2$
Masse molaire	177,9 g·mol^{-1}
Propriétés physiques	
Température de fusion	175 °C
Température d'ébullition	221 °C
Pression de vapeur saturante à 20 °C	Donnée non disponible
Mentions de danger 	H272 Peut aggraver un incendie ; comburant. H290 Peut être corrosif pour les métaux. H315 Provoque une irritation cutanée. H317 Peut provoquer une allergie cutanée. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H341 Susceptible d'induire des anomalies génétiques. H400 Très toxique pour les organismes aquatiques. H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

FIN

[4] Extraites du site du fournisseur de produits chimiques Sigma-Aldrich.

IMPRIMERIE NATIONALE – 24 1119 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC 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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Bases de Python : expressions, types, instructions, fonctions
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- 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/tpc