Concours d'admission de l'École polytechnique et des ENS (X-ENS), France

Session 2025, filière PC

Chimie A

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : Nouvelles stratégies de synthèse totale d'alcaloïdes naturels
- Partie 2 : Autour du norbornadiène

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/x-ens/pc/2025/chimie-a

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

ECOLE POLYTECHNIQUE - ESPCI

ECOLES NORMALES SUPERIEURES

CONCOURS D'ADMISSION 2025

MARDI 15 AVRIL 2025
14h00 - 18h00

FILIERE PC - Epreuve n° 4

CHIMIE A (XEULS)

Durée : 4 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve

Le sujet est composé de deux parties totalement indépendantes. La première partie porte sur des stratégies de synthèse totale d'alcaloïdes naturels. La deuxième s'intéresse à la physico-chimie du norbornadiène et de ses dérivés.

Des annexes sont disponibles à la fin de l'énoncé et comportent des données spectroscopiques infrarouge et RMN (annexe 1), une banque de conditions pour la mise en place de groupes protecteurs et leur déprotection (annexe 2), et des données physico-chimiques (annexe 3).

Même si ce n'est pas explicitement demandé dans chaque question, toutes les réponses doivent être justifiées.

Partie 1
Nouvelles stratégies de synthèse totale d'alcaloïdes naturels

Cette partie est consacrée à une nouvelle stratégie de synthèse totale d'une famille d'alcaloïdes complexes à l'activité biologique très prometteuse. Ce domaine de recherche est une des voies pour développer des nouveaux médicaments plus actifs ou avec moins d'effets secondaires.

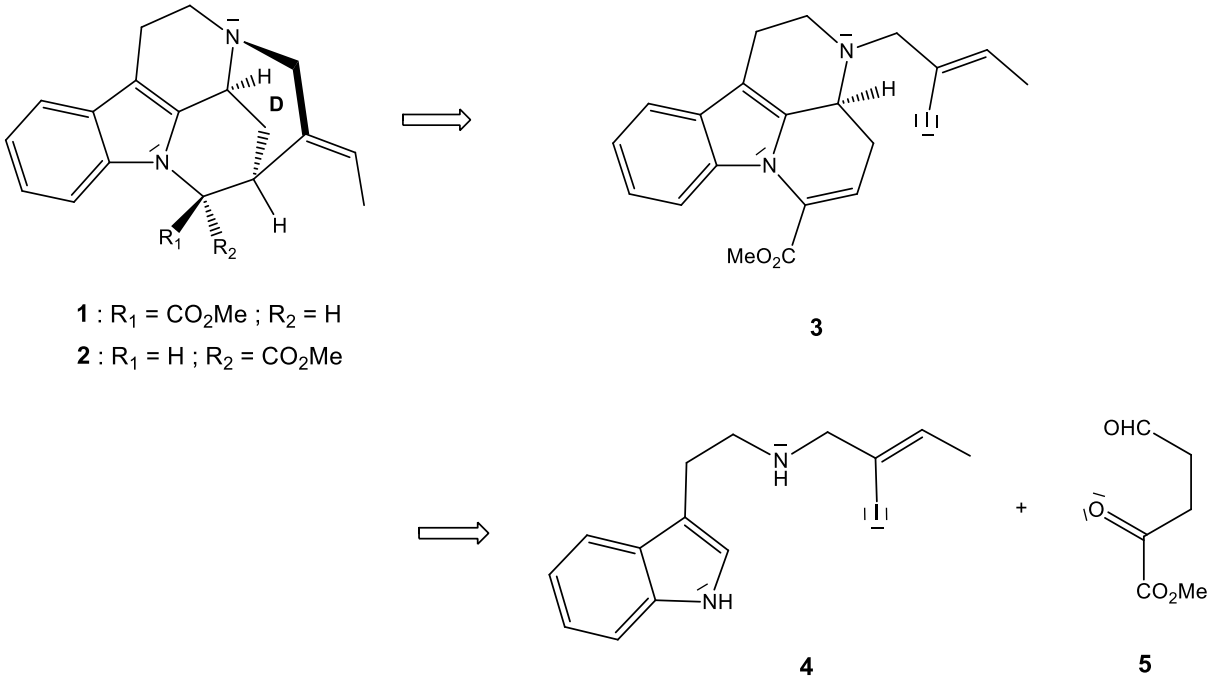
Nous nous intéresserons ici à la synthèse d'un sous-groupe de substances naturelles appartenant aux alcaloïdes indolomonoterpéniques. Ces molécules forment une classe étendue et fascinante de produits naturels étudiés en raison de leurs bioactivités prometteuses (cytotoxiques, immunosuppressives, anti-inflammatoires, antibactériennes…) et de leur diversité structurale. On en dénombre plus de 3000 découverts dans plusieurs familles du règne végétal comme les *Apocynaceae*, *Loganiaceae* et *Rubiaceae*.

Il s'agit en particulier ici de la synthèse de 6 alcaloïdes dits *mavacurans* (à l'origine isolés de plantes ou fruits et utilisés en Amazonie pour préparer des flèches empoisonnées au curare) en moins de 15 étapes, une prouesse par rapport aux synthèses reportées jusqu'ici pour ces alcaloïdes très complexes. Cette synthèse totale, réalisée pour la première fois en 2023 et adaptable à d'autres molécules de la famille des alcaloïdes indolomonoterpéniques, est une étape importante dans la synthèse efficace de futurs médicaments.

Dans cette partie, un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées dans les réponses aux questions devront obligatoirement être des représentations topologiques et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères pertinentes des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. Une représentation simplifiée des molécules peut être utilisée dans l'écriture des mécanismes réactionnels ou des équations de réaction mais, si c'est le cas, elle doit être clairement explicitée.

I – Première stratégie de synthèse

L'équipe qui a mené cette recherche s'est lancée dans une première stratégie de synthèse qui répondait au schéma rétrosynthétique (*Figure 1*) concernant la dernière étape (fermeture du 5^{e} cycle noté « D » pour mener aux deux alcaloïdes *mavacuran* notés **1** et **2**) :



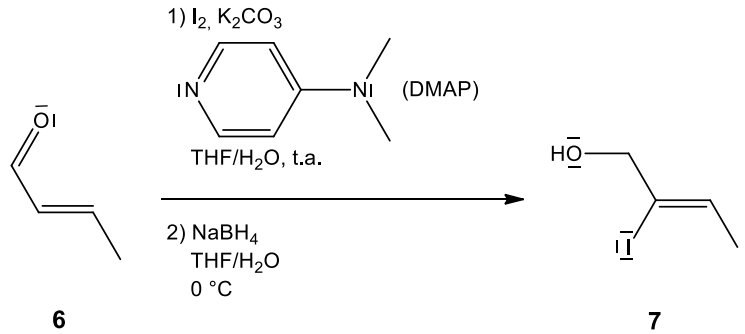
1 : $R_1 = CO_2Me$; $R_2 = H$

2 : $R_1 = H$; $R_2 = CO_2Me$

3 **4** **5**

Figure 1 **– Schéma rétrosynthétique de la synthèse des alcaloïdes 1 ($R_1 = CO_2Me$ et $R_2 = H$) et 2 ($R_1 = H$ et $R_2 = CO_2Me$) à partir des précurseurs 4 et 5.**

La synthèse du précurseur **4** se fait en 4 étapes à partir de l'aldéhyde **6** (*Figure 2*).



6 **7**

56%
(2 étapes)

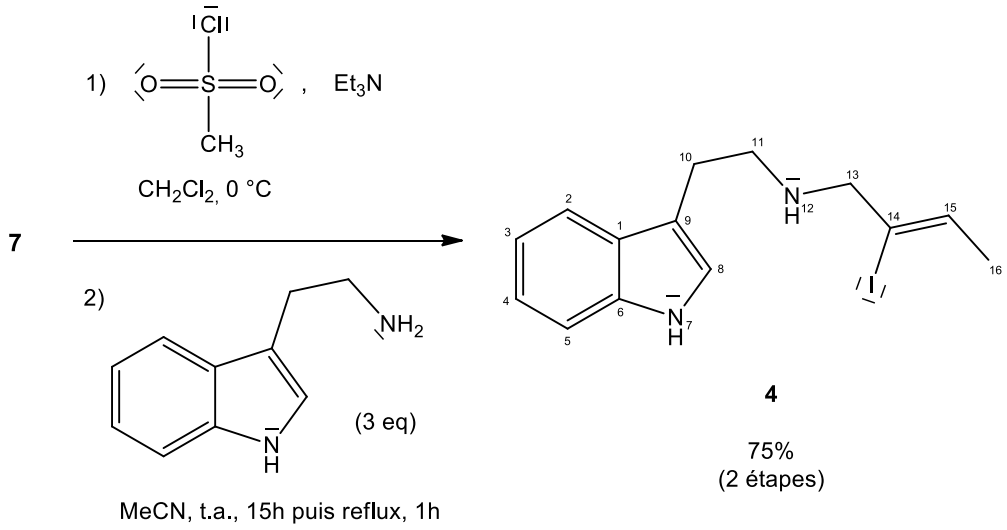


***Figure 2* – Synthèse du composé 4 à partir de 6.**

1. La DMAP (*N*,*N*-diméthylpyridin-4-amine) est un dérivé de la pyridine utilisé comme catalyseur nucléophile dans un grand nombre de réactions. Expliquer en quoi la nucléophilie de l'azote du cycle de la pyridine est augmentée ici par rapport à celui de la molécule de pyridine seule.
2. Donner la structure de l'intermédiaire réactionnel obtenu après la première étape de la transformation **6** → **7**, puis représenter le mécanisme réactionnel de la deuxième étape de cette transformation.
3. Donner la formule topologique de l'intermédiaire obtenu après la première étape de la transformation **7** → **4**.
4. À l'aide de l'*Annexe 1*, montrer que les données de spectroscopie RMN du composé **4** fournies dans le *Tableau 1* sont compatibles avec la structure proposée dans la *Figure 2*. Attribuer les signaux A à I aux protons portés par les atomes selon la numérotation de la *Figure 2*.

Référence du signal	Déplacement chimique (ppm)	Nature du signal et couplage éventuel (Hz)	Intégration
A	1,81	d (6,3)	3
B	2,07	*br* s	1
C	2,93	t (6,9)	2
D	3,06	*br* t (6,9)	2
E	3,56	s	2
F	5,81	q (6,3)	1
G	7,04	s	1
H	7,17 – 7,69	m	4
I	8,60	*br* s	1

***Tableau 1* – Spectre RMN du proton du composé 4.**
Abréviations : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, *br* = large.

La synthèse du précurseur **5** se fait, elle, en 2 étapes (*Figure 3*).

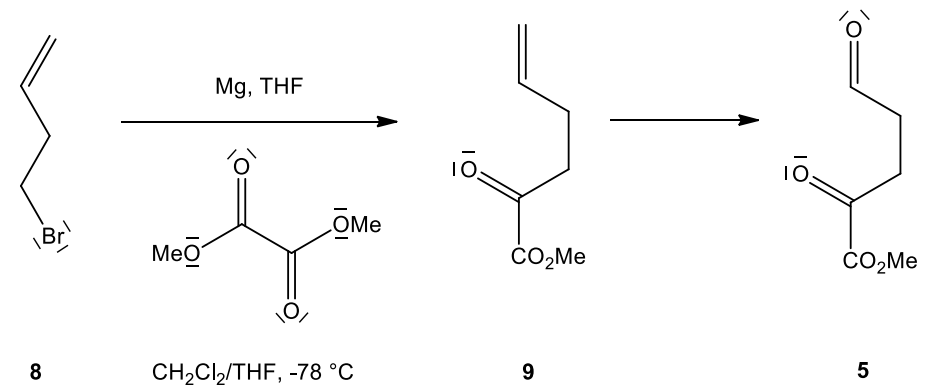


***Figure 3* – Synthèse du composé 5 à partir de 8.**

5. Justifier le choix du THF comme solvant lors de l'étape **8** → **9**, et de la nécessité qu'il soit anhydre.
6. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de **9**.

Le produit **3** est ensuite obtenu à partir des précurseurs **4** et **5** en 2 étapes (*Figure 4*).

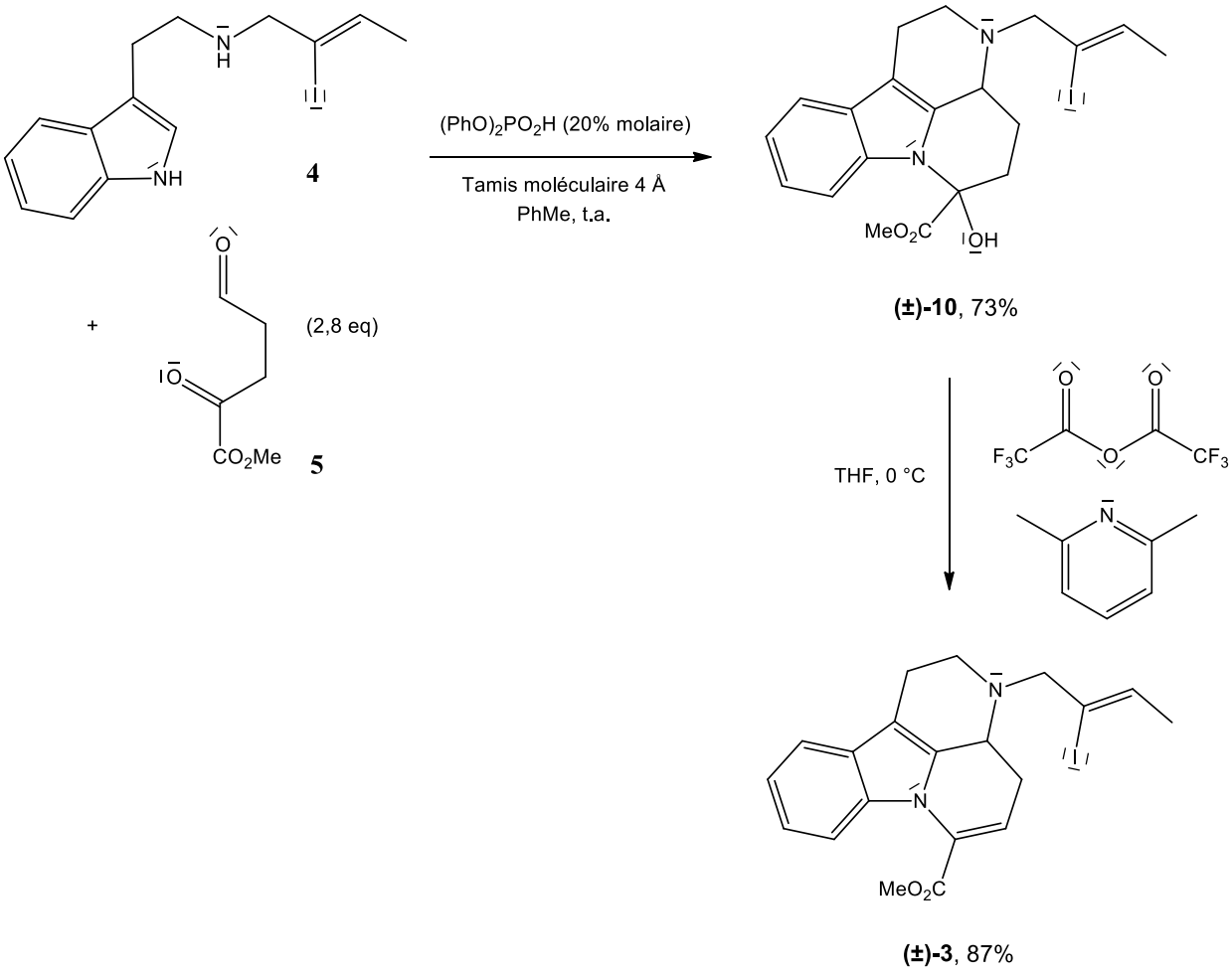


***Figure 4* – Synthèse du composé 3 à partir de 4 et 5.**

7. Donner le schéma de Lewis de l'espèce $(PhO)_2PO_2H$, ainsi que la géométrie locale de l'atome de phosphore.

La réaction menant à (±)-**10** est une réaction de Pictet-Spengler. Cette dernière a été découverte en 1911 et reste très utilisée lors de la synthèse des alcaloïdes et des produits pharmaceutiques. Lors de cette réaction chimique, une β-aryléthylamine comme la tryptamine (±)-**10** est produite par une réaction de fermeture de cycle après une condensation avec un composé carbonylé.

8. Donner la signification du signe (±) dans le nom du produit (±)-**3**.
9. Identifier, en justifiant dans les deux cas, le site le plus nucléophile de la molécule **4** et les sites électrophiles de la molécule **5** en les classant par ordre croissant d'électrophilie.
10. La 2,6-diméthylpyridine intervient lors de la transformation (±)-**10** → (±)-**3**. Donner son rôle lors de cette transformation.
11. Indiquer pourquoi l'on se place à 0 °C dans cette transformation. Donner le nom de ce type de réaction chimique.
12. L'hétérocycle hydroxylé de la molécule (±)-**10** est un cycle à 6. On observe expérimentalement qu'il n'adopte pas une conformation de type « chaise », mais une géométrie quasi-planaire. Proposer une explication à cette observation.

II – Deuxième stratégie de synthèse

Après les 8 étapes décrites dans la première partie, l'équipe de recherche n'est pas parvenue à obtenir d'alcaloïdes. Suite à cet échec, l'équipe a décidé d'établir un nouveau schéma rétrosynthétique (*Figure 5).*

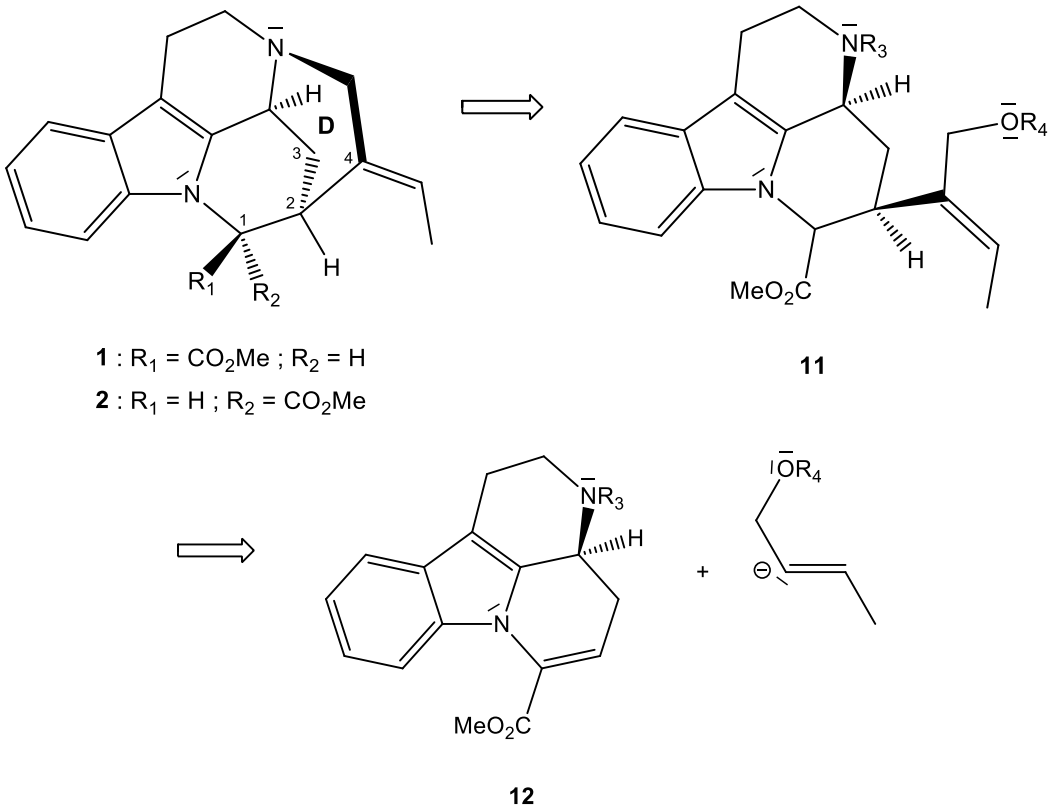


Figure 5 **– Schéma rétrosynthétique de la synthèse des alcaloïdes 1 ($R_1 = CO_2Me$ et $R_2 = H$) et 2 ($R_1 = H$ et $R_2 = CO_2Me$) à partir du précurseur 12.**

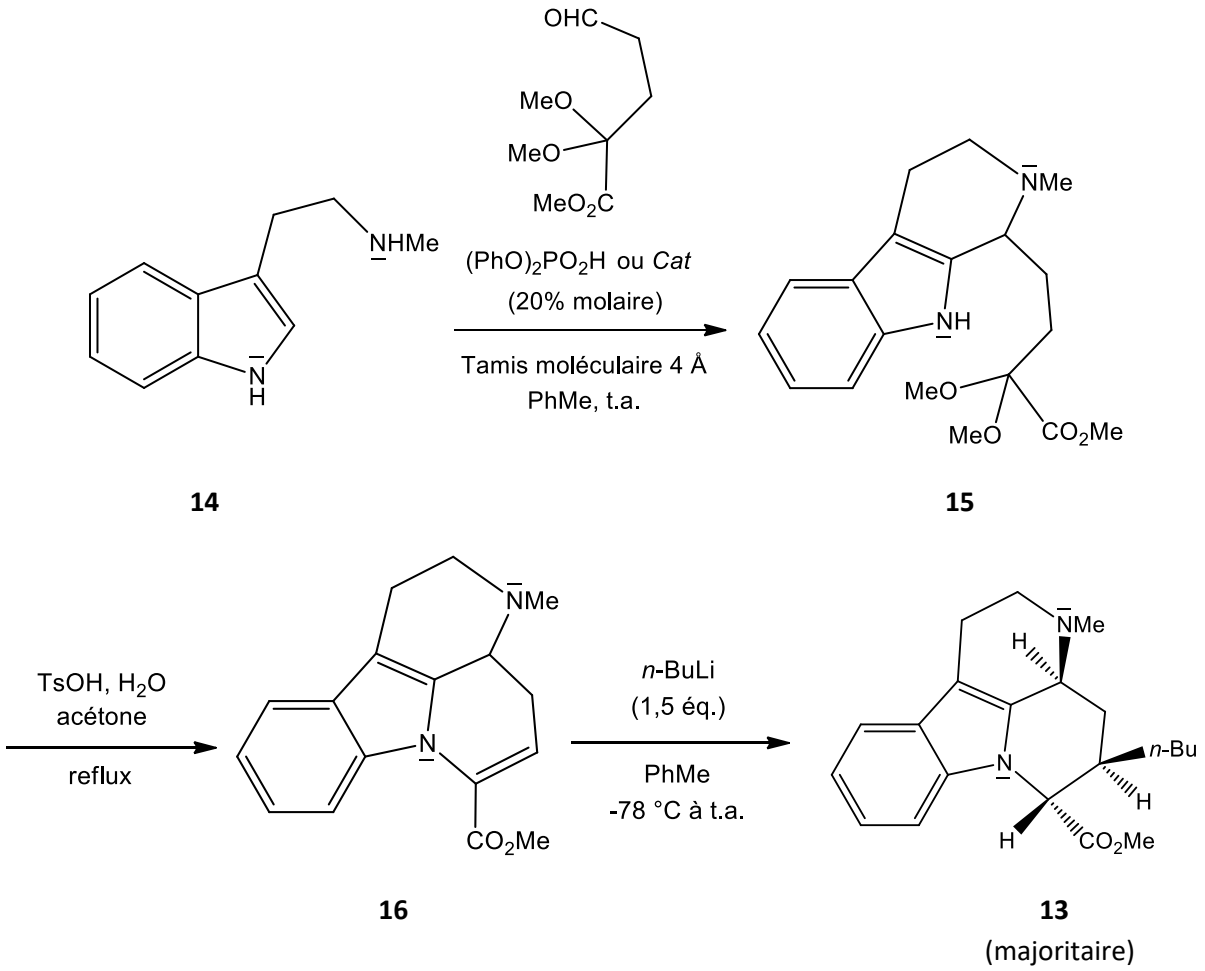
13. Indiquer les produits parasites qui auraient pu être formés lors de la formation de **11** à partir de **12** si les groupes protecteurs R_3 et R_4 indiqués en *Figure 5* n'avaient pas été présents.

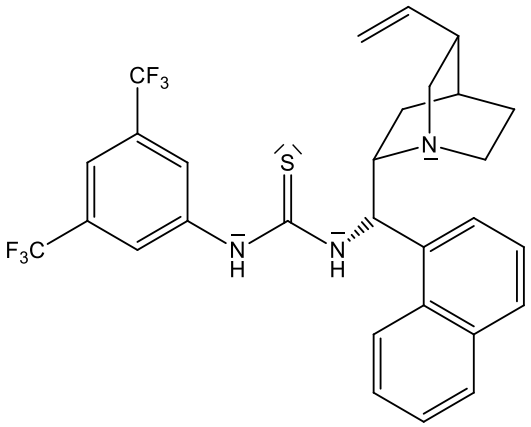
14. À l'aide de la *Table A3* fournie en *Annexe 2*, proposer deux groupes protecteurs R_3 et R_4 compatibles avec les conditions suivantes : $T \geq 25$ °C pour la protection et pH > 1 pour la déprotection.

15. Donner le stéréodescripteur des carbones stéréogènes C_1 et C_2 dans le cas de l'alcaloïde **2** en justifiant.

16. Donner une représentation de Newman de la molécule **2** selon la liaison C_1–C_2 en utilisant la numérotation de la *Figure 5*, en plaçant l'atome C_1 au premier plan et en se limitant aux atomes voisins.

La molécule **13**, nécessaire à la fermeture du cycle *D*, est synthétisée en 3 étapes (*Figure 6*). La première étape est de nouveau une réaction de Pictet-Spengler.





Cat

***Figure 6* – Synthèse du composé 13 et détail de l'espèce *Cat*.**

17. Le nom du produit **14** en nomenclature IUPAC est : 2-(1H-indol-3-yl)-N-méthyléthan-1-amine. Déduire de ce nom la structure d'un noyau de type indole.

18. L'emploi de l'espèce *Cat* permet d'obtenir le composé **15** dans un mélange de proportion 80/20 des énantiomères R et S, respectivement. Expliquer et justifier le rôle de *Cat*.

19. Proposer une méthode expérimentale pour séparer les différents stéréoisomères de **15**.

20. Le passage du composé **14** à **13** s'effectue en 3 étapes qui peuvent être suivies chacune par spectroscopie IR. Analyser, en s'aidant de l'*Annexe 1*, ces 3 étapes en reproduisant et en remplissant le tableau ci-après :

Étape	**Nature**	**Rôle**	**Bande(s) à suivre en IR (zone en cm^{-1})**	**Évolution de la (des) bande(s) en IR**
Exemple	*(ex : oxydation, réaction acido-basique, cyclisation…)*	*(ex : protection, déprotection, activation, aménagement fonctionnel, …)*	*Liaison C–C (1000 – 1250 cm^{-1})*	*Disparition / Apparition / Déplacement*
14 → 15				
15 → 16				
16 → 13				

21. Nommer les deux types de sélectivité observés lors de l'ajout de *n*-BuLi sur **16**.

L'addition 1,4 observée lors de l'ajout de *n*-BuLi sur **16** est inhabituelle en chimie organique. L'équipe de recherche a montré lors d'un travail complémentaire que la sélectivité de la réaction dépend de la nature du solvant. Ils ont notamment montré par calculs de chimie quantique que la formation d'un complexe tétraédrique formé de 4 molécules de *n*-BuLi autour de l'azote de l'amine tertiaire la plus accessible de **16** est nécessaire pour amener à cette addition 1,4 (*Figure 7*).

22. Entre le THF et le toluène, déterminer quel est le solvant plus favorable à la formation du complexe tétraédrique de *n*-BuLi. Justifier à l'aide des formules topologiques des deux solvants données en Annexe 3.

23. En s'appuyant sur la *Figure 7*, justifier la plus faible énergie associée à l'état de transition TS_{AB} par rapport à celui $TS_{AB'}$.

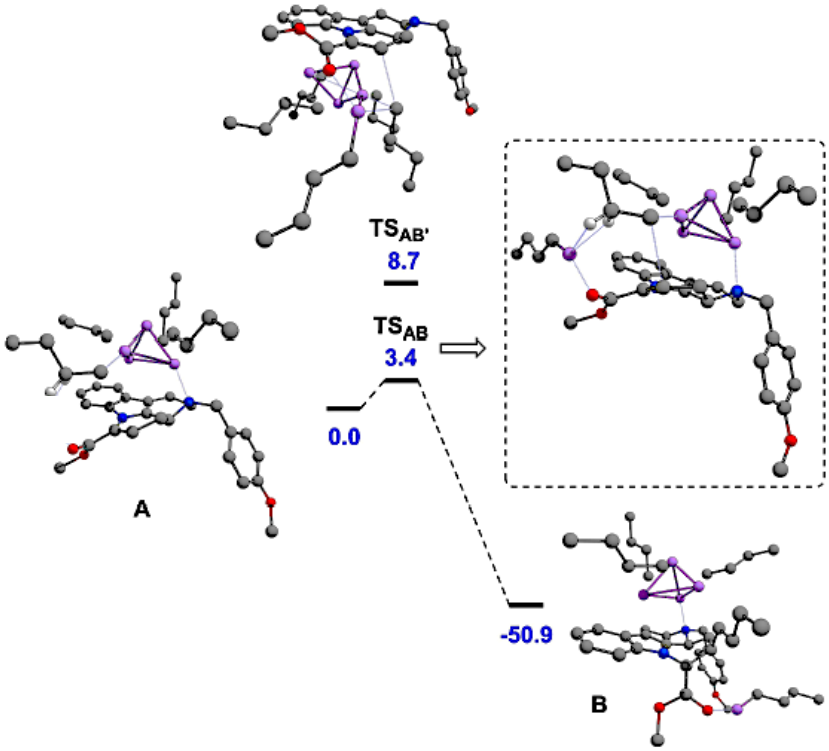


***Figure 7* – Profil d'énergies relatives à l'addition de *n*-BuLi sur 16 pour former 13. Les énergies sont calculées pour les complexes A (qui sert ici de référence) et B, ainsi que pour les états de transition TS_{AB} et $TS_{AB'}$. Énergies en kcal·mol^{-1} ; les atomes d'hydrogène sont omis. Li : violet ; O : rouge ; N : bleu ; C : gris.**

Cette étude détaillée a permis à l'équipe de recherche d'utiliser l'addition 1,4 pour obtenir la molécule **18** en une étape (*Figure 8*).

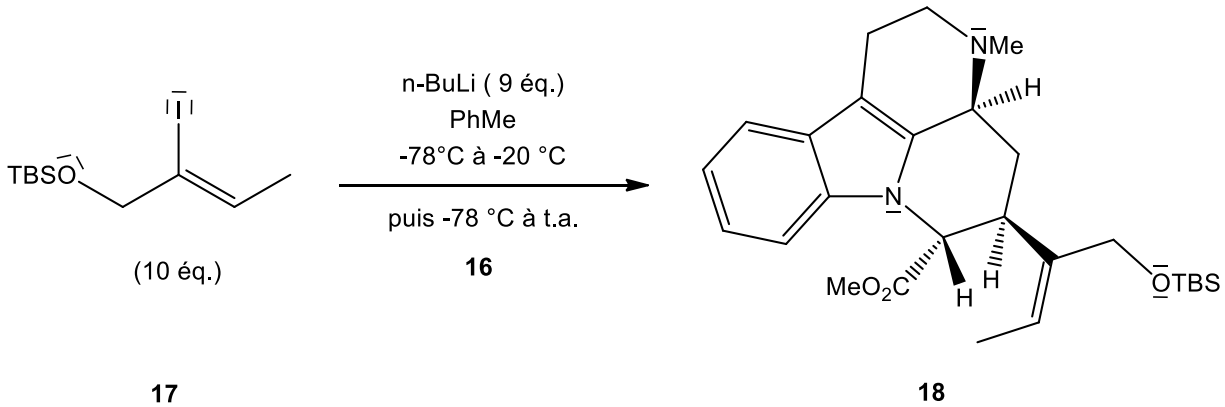


***Figure 8* – Schéma réactionnel de la synthèse de 18 à partir de 16 et 17.**

Le précurseur **18** permet d'obtenir des *mavacurans*. L'étape de déprotection de l'alcool détaillée en *Figure 9* requiert quelques précautions expérimentales.

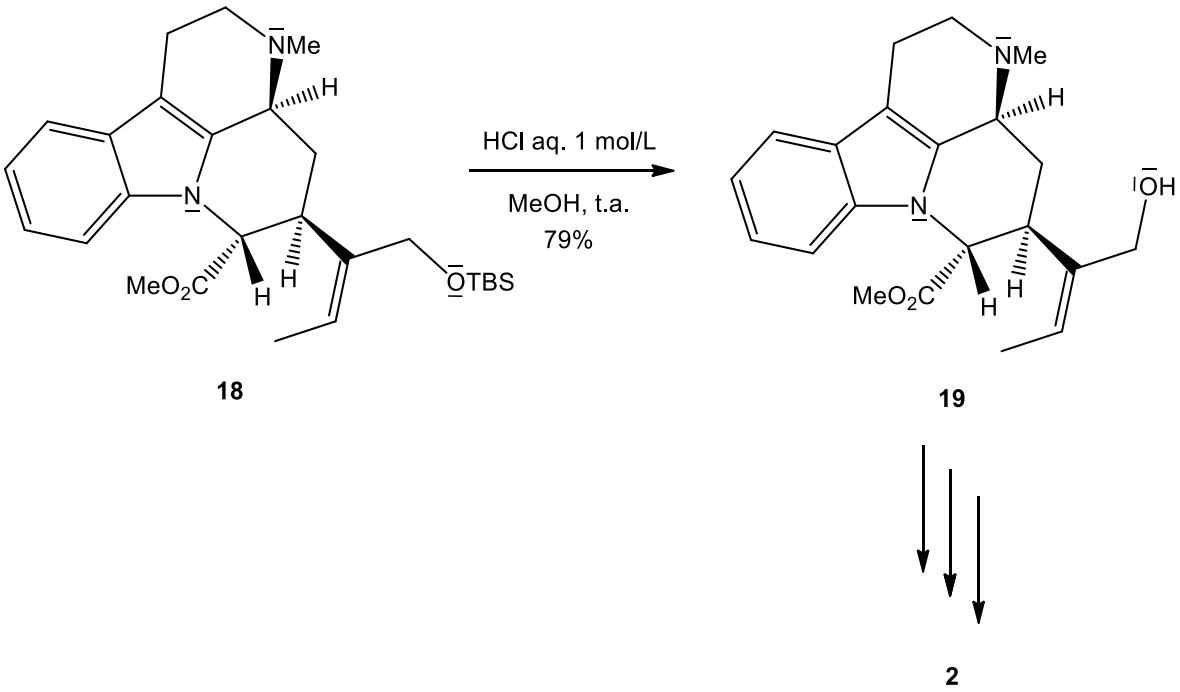


***Figure 9* – Schéma réactionnel de la synthèse de 19 à partir de 18.**

24. Les conditions employées pour la déprotection de l'alcool sont particulièrement douces pour éviter une réaction parasite de cyclisation. Nommer la réaction de cyclisation que l'on souhaite éviter et dessiner la molécule qui serait obtenue lors de cette réaction parasite.

Le précurseur **19** mène en 3 étapes – dont nous ne présenterons pas le détail – au *mavacuran* **2** puis à une série de 4 *mavacurans*, dont la séquence réactionnelle est présentée en *Figure 10*.

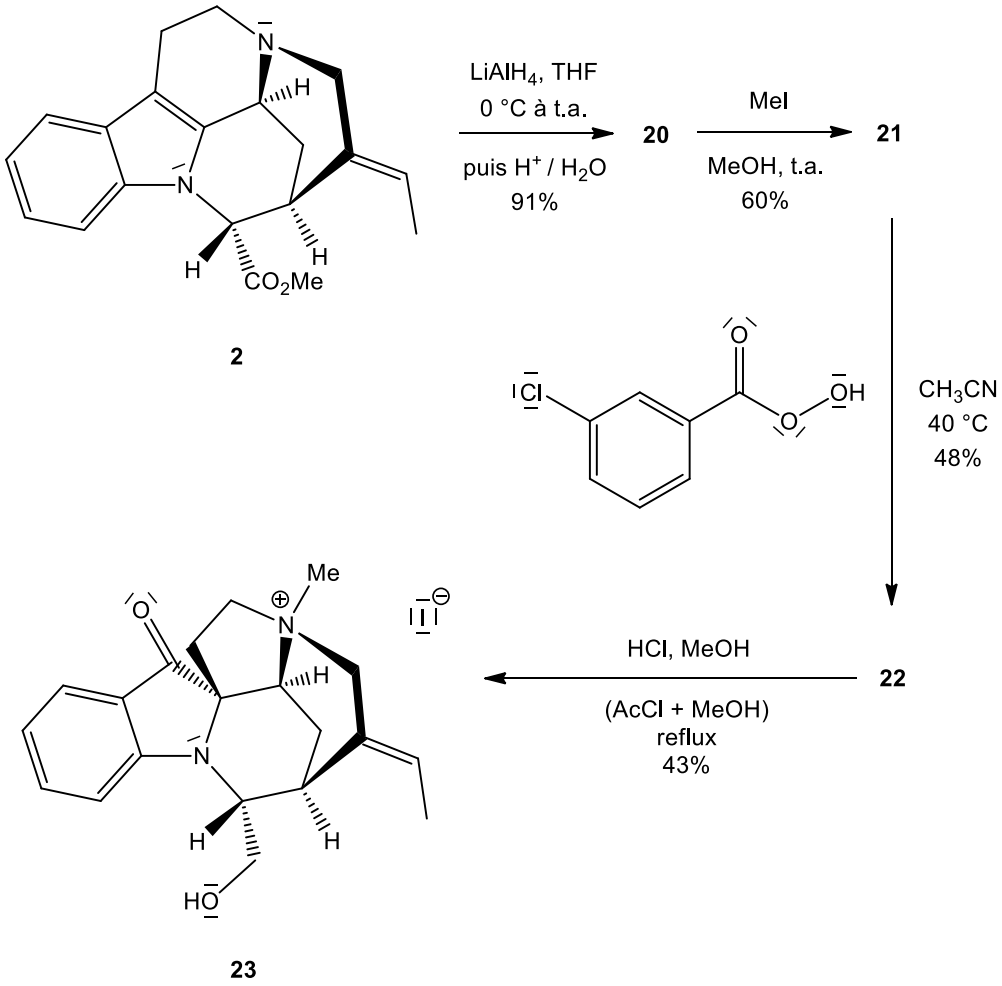
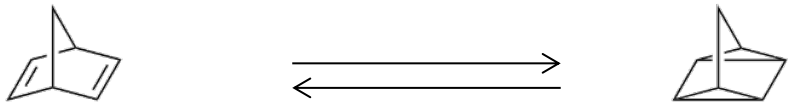


***Figure 10* – Synthèse des *mavacurans* 20, 21, 22 et 23 à partir de 2.**

25. Donner les structures des *mavacurans* **20**, **21** et **22** en supposant pour ce dernier la formation d'un époxyde.

Partie 2
Autour du norbornadiène

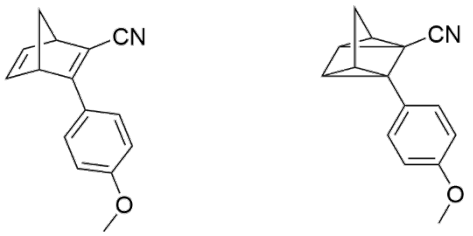
Le norbornadiène (NBD, de formule moléculaire C_7H_8) est un hydrocarbure bicyclique capable de se transformer en l'un de ses isomères, le quadricyclane (QC), sous l'effet d'une irradiation par lumière UV, comme illustré sur la *Figure 11*. Le quadricyclane est un hydrocarbure polycyclique présentant une forte tension de cycle, ce qui le rend instable. Par conséquent, il se reconvertit spontanément en norbornadiène par une réaction exothermique de cinétique d'ordre 1, présentée sur la *Figure 11*.



NBD QC

***Figure 11* – Structure des composés NBD et QC et réaction d'isomérisation.**

Le système NBD-QC est étudié pour ses applications potentielles dans le stockage et la conversion de l'énergie solaire en énergie thermique. Dans cette étude, nous nous intéressons au norbornadiène non substitué (NBD) ainsi qu'à un dérivé, noté NBD1, capable de subir une transformation similaire tout en présentant une meilleure réactivité sous irradiation solaire. Les structures des composés NBD1 et QC1 sont représentées sur la *Figure 12*.



NBD1 QC1

***Figure 12* – Structure des composés NBD1 et QC1.**

L'ensemble de ces composés est solide à température et pression ambiantes.

I – Généralités

26. En détaillant le raisonnement, exprimer l'enthalpie standard de la réaction $QC_{(s)} \rightarrow NBD_{(s)}$ en fonction des enthalpies standard de sublimation des deux composés ainsi que des enthalpies standard de dissociation des liaisons C–C et C=C.

Le terme de différence des enthalpies de sublimation est négligeable dans le cas de ces composés.

27. En déduire la valeur de l'enthalpie standard attendue pour la réaction $QC_{(s)} \rightarrow NBD_{(s)}$.

28. Citer une technique pour la détermination expérimentale de la valeur de cette enthalpie standard de réaction.

On obtient une valeur expérimentale de -113 ± 1 kJ·mol^{-1} à 298 K.

29. Proposer une explication justifiant l'écart entre la valeur calculée précédemment et la valeur déterminée expérimentalement.

Pour la suite du problème, on utilisera uniquement les valeurs déterminées expérimentalement.

II – Étude de la cyclisation

La transformation photochimique du norbornadiène en quadricyclane est un processus d'isomérisation induit par la lumière, reposant sur une cycloaddition [2+2]. Pour mieux comprendre cette réaction, on peut modéliser les deux doubles liaisons du NBD en les représentant par deux molécules d'éthène isolées.

Avant d'étudier plus en détail cette cycloaddition, on se propose de construire le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène. Ce dernier peut être obtenu en faisant interagir deux fragments CH_2, dont les orbitales de fragment, notées a à f, se combinent deux à deux, comme illustré ci-dessous sur la *Figure 13*.

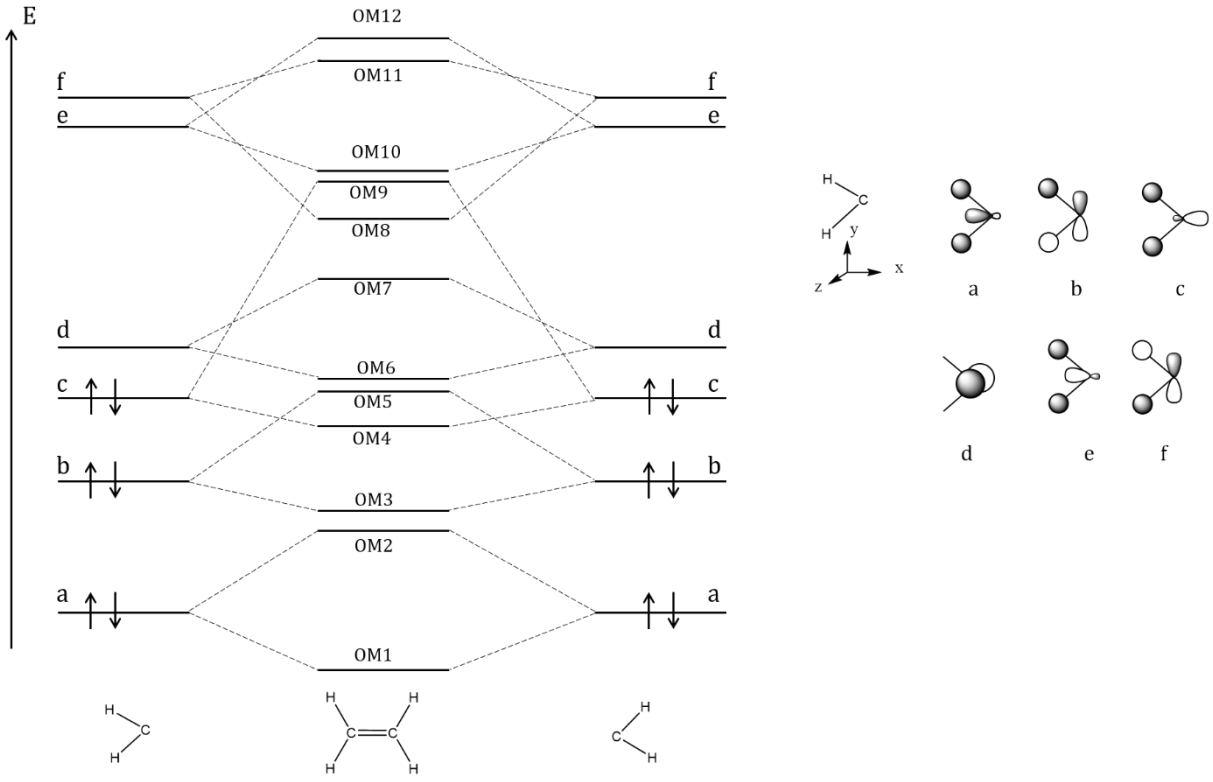


***Figure 13* – Diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène et orbitales moléculaires du fragment CH_2.**

30. Représenter les orbitales moléculaires de l'éthène numérotées de 4 à 7 sur la *Figure 13*, réaliser le remplissage électronique et identifier la HO et la BV.

31. Identifier les orbitales moléculaires du système π de l'éthène, en justifiant.

Des calculs quantiques donnent l'énergie des HO et BV de l'éthène respectivement à –10,5 et +1,4 eV.

32. Indiquer pourquoi la cycloaddition [2+2] de l'éthène sur lui-même n'a pas lieu spontanément.
33. Représenter le diagramme d'OM du système π du premier état excité de l'éthène.
34. Calculer l'ordre de liaison de cet état excité et proposer une structure de Lewis associée.
35. Identifier la ou les interaction(s) orbitalaire(s) à deux électrons possible(s) entre deux molécules d'éthène à l'état excité. Indiquer lesquelles respectent les critères de recouvrement et énergétique.
36. En déduire que la cycloaddition [2+2] peut avoir lieu par irradiation lumineuse.
37. Proposer une expression littérale de la longueur d'onde nécessaire pour réaliser la cycloaddition de l'éthène sur lui-même, puis faire l'application numérique et indiquer le domaine du spectre électromagnétique auquel appartient cette radiation.

III – Étude de la libération d'énergie

Suivi cinétique :

On se propose de réaliser un suivi cinétique de la réaction modèle QC → NDB. Pour cela, on cherche à suivre la concentration en espèces au cours du temps, en milieu thermostaté.

Parmi les nombreuses techniques de suivi possible, on peut envisager le tracé des courbes intensité-potentiel à différents instants. En effet, les composés QC et NBD sont électroactifs et peuvent être oxydés en QC^+ et NBD^+ et les potentiels standard des couples sont donnés en *Annexe 3*. Les deux couples sont des couples rapides et on considèrera que les coefficients de diffusion des espèces sont égaux.

38. Représenter le montage expérimental légendé permettant de tracer les courbes intensité-potentiel.
39. Identifier une grandeur issue des courbes intensité-potentiel permettant de suivre facilement l'évolution des concentrations en NBD et QC.
40. Tracer schématiquement un faisceau de trois courbes enregistrées au cours de la cinétique en partant d'une solution pure de QC aux temps t_0, $t_{1/2}$ et t_∞. On négligera les effets du solvant.

En pratique, le composé QC^+, formé lors de l'acquisition des courbes, peut également se transformer en NBD^+ avec une constante de vitesse différente de QC, et générer un effet dit « cascade » schématisé ci-dessous sur la *Figure 14* :

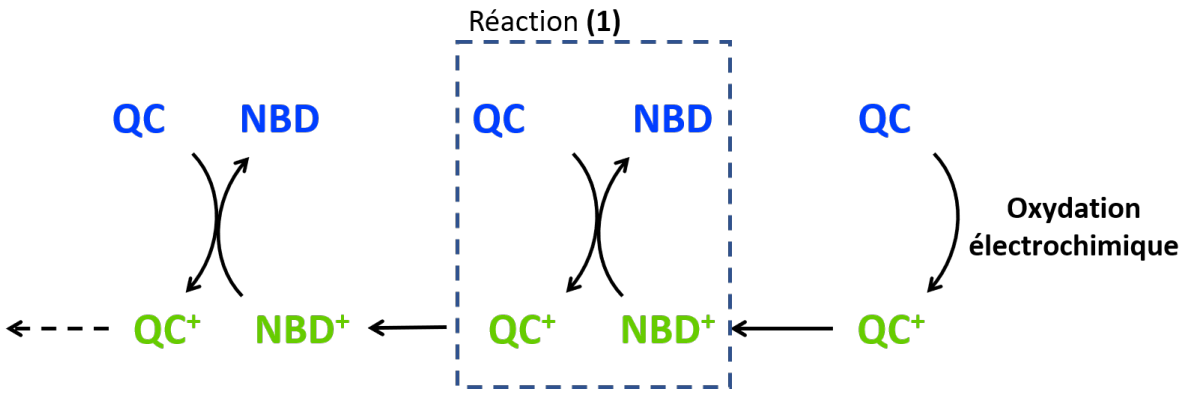


***Figure 14* – Schéma de l'effet cascade redox.**

Le temps caractéristique de cet effet cascade est analogue à la durée d'acquisition d'une courbe intensité-potentiel.

41. Estimer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K de la réaction notée **(1)** dans la *Figure 14* et commenter cette valeur.

42. Dessiner l'allure réelle de la vague d'oxydation de QC en QC^+, en partant d'une solution contenant uniquement la forme QC.

43. Commenter alors la pertinence de l'électrochimie pour suivre la cinétique QC → NBD.

44. Proposer une autre technique expérimentale possible pour réaliser ce suivi cinétique.

Détermination des paramètres d'activation :

Le suivi cinétique est alors réalisé pour la réaction QC1 → NBD1. Les valeurs de constante de vitesse de la réaction d'ordre 1 ont été mesurées à différentes températures et le tracé de ln(k/T) en fonction de 1/T a été réalisé et représenté ci-dessous (*Figure 15*).

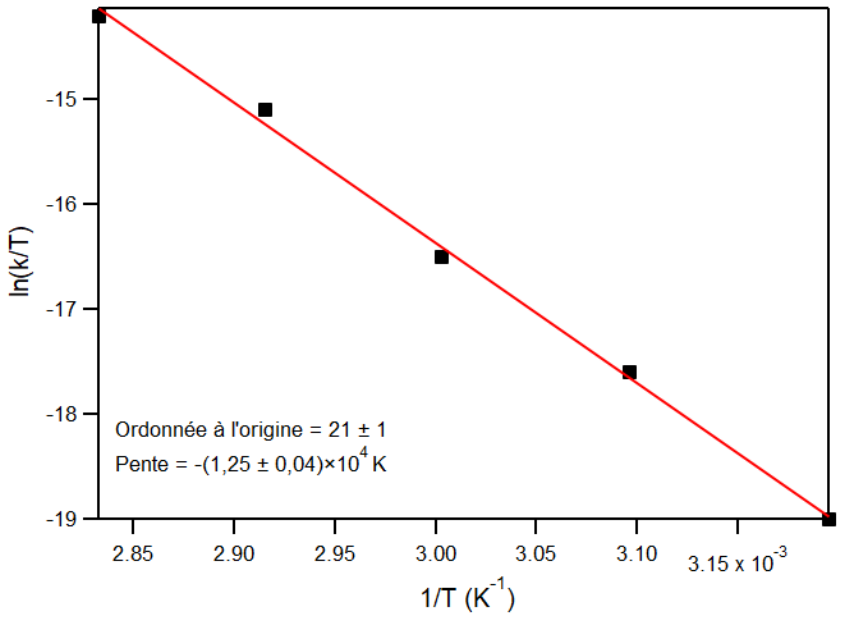


Figure 15 **– Tracé de la loi d'Eyring (rouge : modélisation, noir : points expérimentaux).**

<u>Document : relation d'Eyring</u>

La relation d'Eyring, donnée ci-dessous, permet de relier la constante de vitesse d'une réaction suivant une loi d'ordre 1 à la température :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}}{RT}\right)$$

avec k la constante de vitesse de la réaction d'ordre 1 (en s^{-1}), k_B, h et R respectivement les constantes de Boltzmann, de Planck et des gaz parfaits, T la température (en K), $\Delta G^{\ddagger}$ l'enthalpie libre d'activation de la réaction, $\Delta H^{\ddagger}$ l'enthalpie d'activation de la réaction, et $\Delta S^{\ddagger}$ l'entropie d'activation de la réaction.

45. Donner l'expression de la constante de vitesse donnée par la loi d'Arrhénius et préciser les grandeurs introduites. Indiquer l'intérêt de la formule d'Eyring par rapport à la formulation issue de la loi d'Arrhénius.

46. Déduire de la *Figure 15* les valeurs approximatives de $\Delta H^{\ddagger}$ et $\Delta S^{\ddagger}$ et commenter le signe de cette dernière valeur.

Suivi calorimétrique en réacteur fermé (modèle 1) :

On cherche à déterminer l'augmentation de température atteinte lors de la réaction retour en fonction du temps. Pour cela, on place dans une enceinte calorifugée idéale 10 mL d'une solution de NBD1 dans du toluène à la concentration c_0 = 1,1 mol·L^{-1}. Une irradiation à 365 nm permet de convertir quantitativement NBD1 en QC1, puis le mélange est laissé dans le noir et la température est mesurée au cours du temps. On note $c(t)$ la concentration en NBD1 formé à chaque instant et C la capacité calorifique massique des composés NBD1 et QC1, considérées identiques pour les deux isomères.

47. En justifiant précisément le raisonnement, montrer qu'à chaque instant, on a :

$$T(t) = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{K} c(t)$$

où K est une constante à exprimer en fonction de la masse volumique du toluène (ρ_{Tol}), sa capacité calorifique massique (C_{Tol}), la capacité calorifique massique de NBD1 et QC1 (C), leur masse molaire (M) et leur concentration totale (c_0).

48. En déduire que la température est solution d'une équation différentielle de la forme :

$$\frac{dT}{dt} = \alpha T e^{-\frac{\beta}{T}}[T + \gamma]$$

où les constantes α, β et γ sont à exprimer en fonction des données du problème.

49. En déduire que la hausse de température maximale atteinte dans le réacteur ΔT_∞ vaut :

$$\Delta T_\infty = -\frac{c_0 \Delta_r H^\circ}{K}.$$

Le graphique simulé de l'évolution de la température en fonction du temps est tracé sur la *Figure 16*.

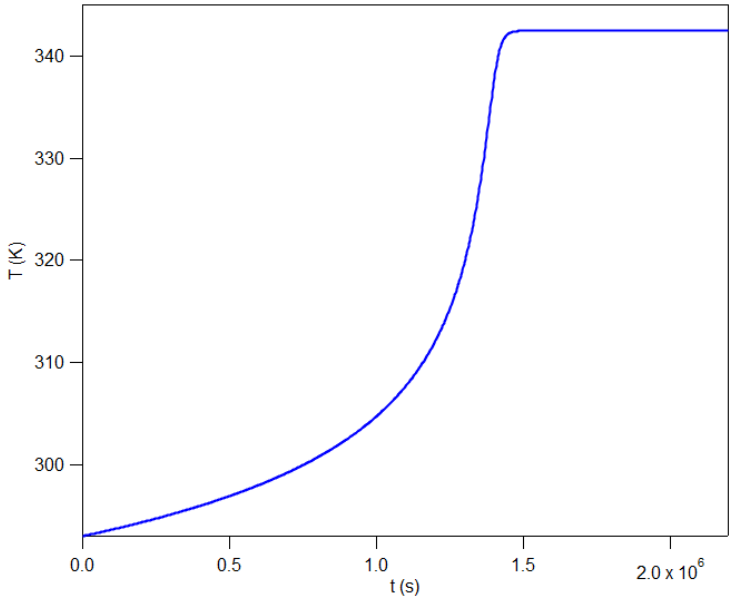


***Figure 16* – Simulation de la température à l'intérieur du calorimètre au cours du temps, pour une température initiale de 20 °C.**

50. Commenter l'évolution de la température à l'intérieur du calorimètre ainsi que l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour atteindre la température maximale et discuter de la possibilité d'atteindre cette température expérimentalement dans le calorimètre.

Suivi de la température en réacteur ouvert (modèle 2) :

L'expérience de libération d'énergie, avec la même solution de NBD1 dans le toluène, est faite dans un deuxième temps en réacteur ouvert calorifugé modélisé par un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) avec les caractéristiques suivantes :

Débit volumique : $D_v = 5$ mL·h^{-1}
Réacteur : cylindre de diamètre 0,1 cm et de longueur 1 cm
Concentration d'entrée du réactif : $c_0 = 1{,}1$ mol·L^{-1}
Température d'entrée du réacteur T_e : 20 °C

On cherche à déterminer la température atteinte dans le réacteur, notée T.

51. On note τ le temps de passage de la solution dans le réacteur. Exprimer et estimer τ en fonction des caractéristiques du réacteur.
52. Exprimer la vitesse v de réaction de QC1 vers NBD1 en fonction du taux de conversion de QC1 noté X, de la constante de vitesse k et de la concentration c_0.
53. Par un bilan de matière, montrer que : $c_0 - v\tau = c_0(1 - X)$
54. En déduire l'expression de X en fonction de k et τ uniquement, puis en fonction de T, τ et de toute autre donnée du problème jugée pertinente.
55. En effectuant un bilan thermique, montrer que $X = \frac{K}{c_0 \Delta_r H^\circ}(T_e - T)$.

Le code Python incomplet ci-dessous permet de tracer les deux courbes (cinétique et thermodynamique) déterminées précédemment.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import scipy.constants as constants

# Définition des paramètres :
DHact = %
DSact = %
kB = constants.k # constante de Boltzmann en Unités du Système International (USI)
R = constants.R # constante des gaz parfaits en USI
h = constants.h # constante de Planck en USI
d = 0.001 # m
l = 0.01 # m
D = 5e-6/3600 # m^3/s
tau = %
rhotol = 867 # kg/m^3
Ctol = 1800 # J/K/kg
C0 = 1.1e+3 # mol/m^3
C = 1660 # J/K/kg
M = 223e-3 # kg/mol
K = %
DrH = -88.5e3 # J/mol
Te = 20 + 273 # K

# Définition de la constante de vitesse
def k(T):
#### ligne à compléter
```

```
27
28 # Définition de la courbe cinétique
29 def Xcin(T):
30 #### ligne à compléter
31
32 # Définition de la courbe thermo
33 def Xtherm(T):
34     return (K/C0/DrH*(Te-T))
35
36 T = np.linspace(Te-20, Te+210, 1000)
37
38 y1 = #### ligne à compléter, liste de valeurs de Xcin
39 y2 = #### ligne à compléter, liste de valeurs de Xtherm
40
41 plt.axis([Te-20, Te+210, 0,1])
42
43 plt.plot(T, y1, 'b', label="courbe cinétique")
44 plt.plot(T, y2, 'b', linestyle="--", label="courbe thermochimique")
45 plt.xlabel('T (K)')
46 plt.ylabel('X')
47 plt.legend()
48 plt.show()
```

56. Compléter les lignes 26, 30, 38 et 39 du code Python précédent.

On obtient alors le graphique suivant, *Figure 17*.

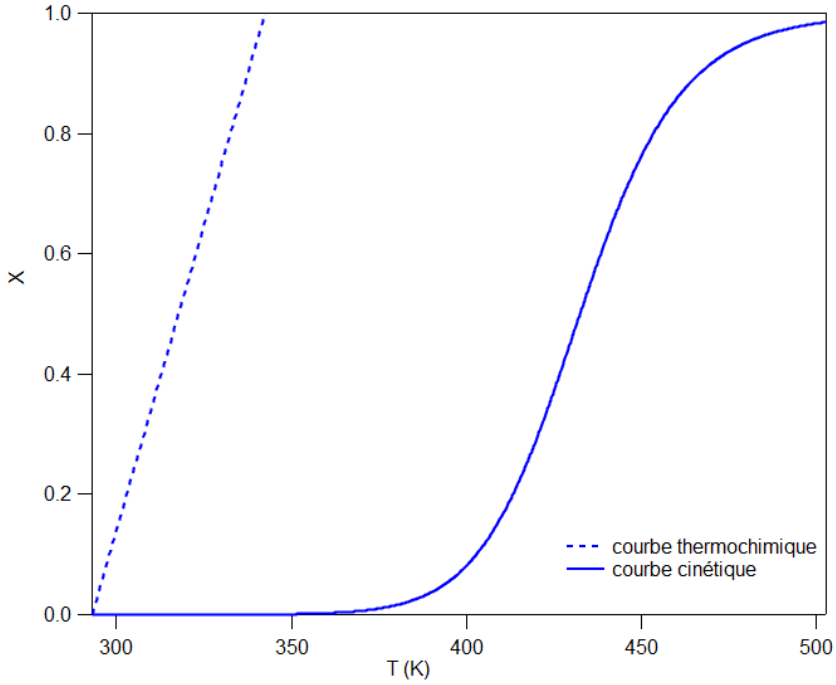


***Figure 17* – Graphique affiché après l'exécution du script Python.**

57. Commenter le graphe précédent et en déduire si une élévation significative de température est possible dans ces conditions expérimentales.

58. Identifier deux paramètres expérimentaux sur lesquels jouer pour obtenir une élévation de température plus importante.

Modification du procédé par ajout d'un catalyseur :

Ainsi, pour pallier la cinétique lente de la réaction QC1→NDB1, le processus se fait en présence d'un catalyseur au cobalt, immobilisé sur une surface de charbon.

On donne ci-dessous la structure du catalyseur (*Figure 18*) :

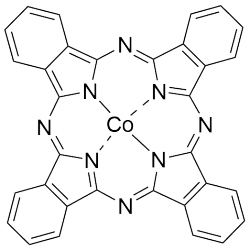


***Figure 18* – Structure du catalyseur.**

59. Écrire en justifiant la configuration électronique du cobalt ($Z = 27$), ainsi que celle de l'ion Co^{2+}.
60. Discuter de l'influence du catalyseur sur la hausse de température maximale atteinte ΔT_∞ , en regard des questions 49 et 50.

On peut représenter le mécanisme catalysé selon le schéma cinétique suivant où C est le catalyseur et I l'intermédiaire réactionnel :

$$QC + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_2} NBD + C$$

61. En précisant les approximations effectuées, exprimer la vitesse de formation de NBD dans le cas du mécanisme catalysé, en fonction des concentrations en catalyseur et QC et des différentes constantes de vitesse.

Une étude de chimie quantique a permis de déterminer les structures et les énergies de l'intermédiaire et des états de transition (ET) associés à chaque acte élémentaire. L'ensemble des résultats est reporté ci-dessous sur la *Figure 19*.

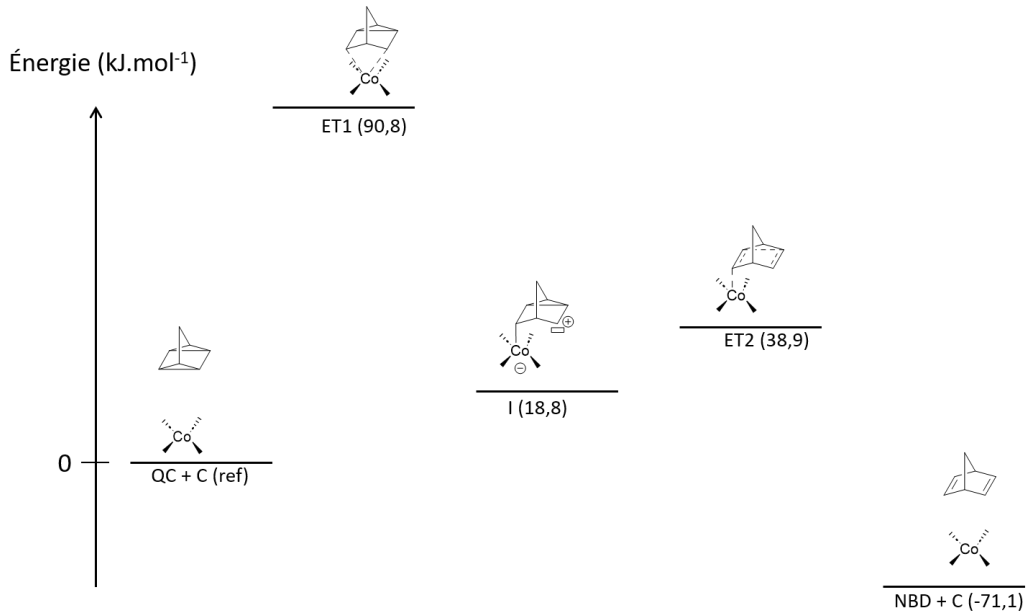


***Figure 19* – Diagramme d'énergie de la réaction en présence du catalyseur.**

62. En déduire une simplification de la loi de vitesse déterminée précédemment ne faisant apparaître qu'une seule des trois constantes de vitesse.

Dans le cas du composé substitué QC1, il existe quatre isomères de l'intermédiaire I dont les énergies ont chacune été calculées et reportées ci-dessous dans la *Figure 20* :

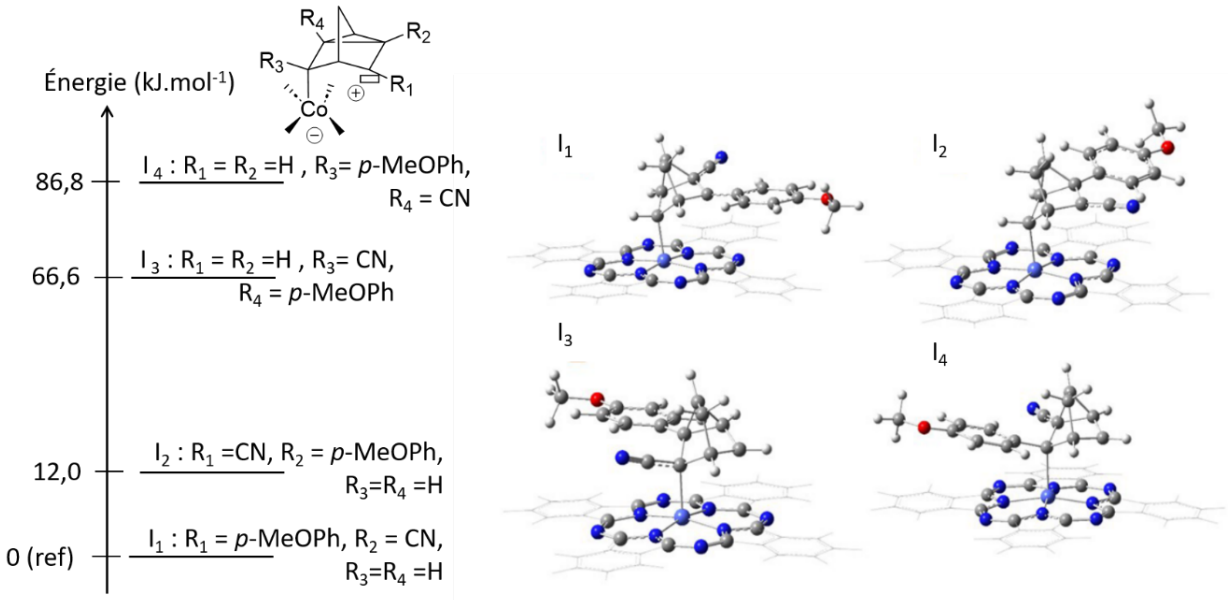


***Figure 20* – Énergie et structure des différents isomères de l'intermédiaire réactionnel (en gris carbone, rouge oxygène, blanc hydrogène, bleu foncé azote, bleu clair cobalt).**

63. Commenter les énergies relatives de ces 4 isomères et représenter le mécanisme le plus probable dans le cas du composé QC1, sous forme d'un cycle catalytique.

L'expérience de libération d'énergie en présence du catalyseur dans le même RPAC a été réalisée pour différentes concentrations initiales en QC1 et la température en sortie de réacteur a été mesurée et reportée sur le graphique de la *Figure 21*.

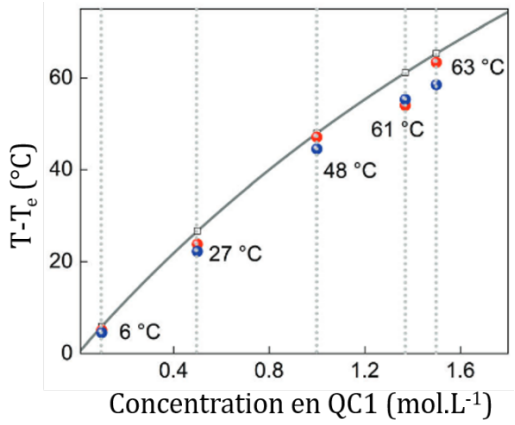


***Figure 21* – Simulation théorique (ligne noire) et points expérimentaux (points colorés) de la hausse de température en sortie du réacteur en fonction de la concentration en QC1.**

64. Commenter ce graphique en discutant en particulier des points suivants : l'allure de la courbe théorique et l'adéquation entre les points expérimentaux et la courbe théorique.

65. Représenter de manière schématique le graphique de la *Figure 17* dans le cas du RPAC en présence du catalyseur.

66. En déduire l'intérêt du catalyseur dans l'étape de libération d'énergie. Pourquoi peut-on dire qu'un tel système permet le stockage de l'énergie lumineuse et sa conversion en chaleur « à la demande » ?

Annexe 1 – Données spectroscopiques (IR et RMN)

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde σ (cm^{-1})	Intensité
O-H (libre)	C-OH	Alcool	3580-3670	Forte
O-H (lié par liaison H)	C-OH	Alcool	3200-3400	Forte
O-H	CO**OH**	Acide carboxylique	3200-3400	Forte
N-H	C-NH-	Amine, Amide	3100-3500	Moyenne
C-N	C≡N	Nitrile	2220-2260	Moyenne
C-H	Cycle benzénique $-C_6H_5$	Composés aromatiques	3030-3080	Moyenne
		Alcane	2810-3000	Forte
		Alcène	3000-3100	Moyenne
C=O	Carbonyle	Aldéhyde, Cétone	1650-1730	Forte
	Carbonyle	Acide	1680-1710	Forte
	CO-O-C	Ester	1700-1740	Forte
	CO-N	Amide	1650-1730	Forte
C=C		Alcène	1625-1680	Moyenne
C-O		Alcool, acide, ester	1050-1450	Forte
C-C		Alcane	1000-1250	Forte

Table A1 **– Bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge.**

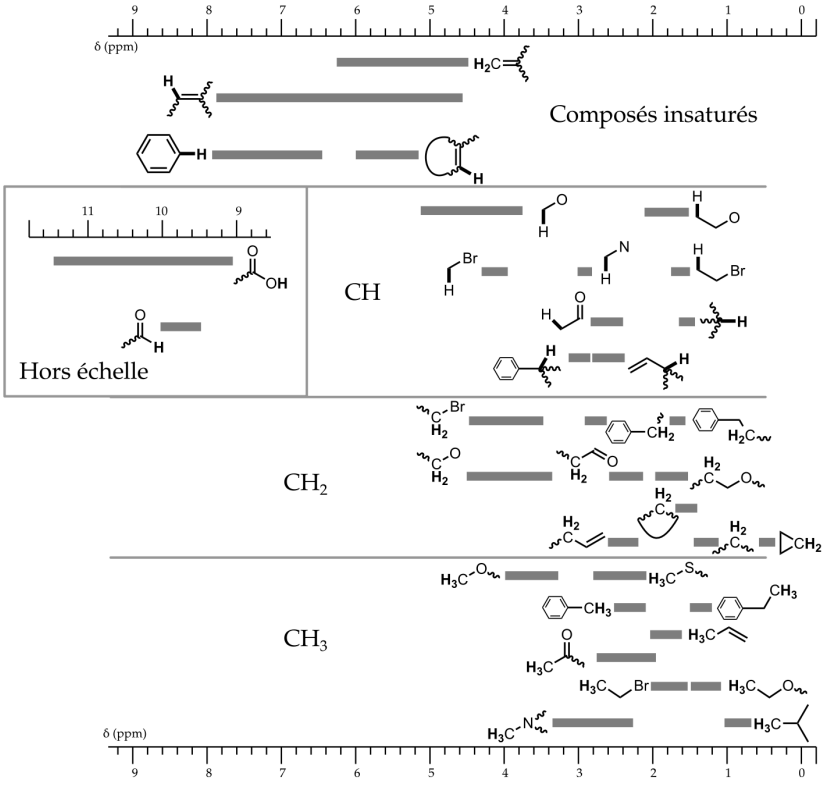


Table A2 **– Déplacements chimiques de quelques groupes caractéristiques en spectroscopie RMN du proton.**

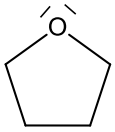
Annexe 2 – Banque de conditions pour la mise en place de groupes protecteurs et leur déprotection

Fonction protégée	Groupement protecteur	Conditions possibles pour la déprotection							Conditions usuelles de mise en place du groupement protecteur
		RLi RMgX	KH	LDA	Acide	Basique pH>12	TBAF	H_2, Pd/C	
Fonction alcool	–CHO	✓	✓	✓	⩽1	✓		✓	85% HCO_2H aq., 60 °C, 1 h
	–Ac	✓	R	✓	⩽1	✓			Ac_2O, pyr, 20 °C, 12 h
	–BOM	R		R	⩽6			R	BOMCl, $(i\text{-}Pr)_2NEt$, 20 °C, 12 h
	–Bn				⩽1			✓	BnBr, NaH, THF, 25 °C, 3 h
	–TMS	✓	✓		⩽6	✓	✓	✓	TMSCl, Et_3N, THF, 25 °C, 8 h
	–TBS				⩽2	✓	✓		TBSCl, imidazole, DMF, 25 °C, 10 h
Fonction amine	–Boc	✓			⩽2				Boc_2O, THF, 40 °C, 24 h
	–Fmoc	✓							FmocCl, $NaHCO_3$, dioxane aq., 12 h
	–Alloc	✓			⩽2			✓	AllocCl, pyr, 20 °C, 1 h
	–Ac	✓		R					Ac_2O, pyr, 20 °C, 8 h
	–Bz	✓			⩽1	✓			BzCl, pyr, 0 °C, 8 h
	–Bn							✓	BnCl, K_2CO_3 aq., 100 °C, 30 min

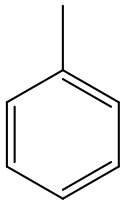
***Table A3* – Banque de réactions pour la mise en place de groupes protecteurs et leur déprotection.** ✓ : déprotection sous ces conditions, c'est-à-dire fournissant l'amine ou l'alcool initial. R : groupe protecteur réactif sous ces conditions, c'est-à-dire fournissant une autre fonction que l'amine ou l'alcool initial. Sans indication, le groupe protecteur est stable sous ces conditions. Pour les conditions acides, les groupes protecteurs sont déprotégés en-dessous du pH indiqué, et stables sinon.

Annexe 3 – Quelques données physico-chimiques

Formules topologiques du THF et du toluène :



THF



Toluène

Enthalpies standard de dissociation de liaisons à 298 K :

C–C : 350 kJ·mol^{-1}

C=C : 620 kJ·mol^{-1}

Enthalpies standard de réaction à 298 K :

$QC_{(s)} \rightarrow NBD_{(s)}$: –113 kJ·mol^{-1}

$QC1_{(s)} \rightarrow NBD1_{(s)}$: –89 kJ·mol^{-1}

Potentiels standard à 298 K :

$E°(QC^+/QC) = 0{,}56$ V

$E°(NBD^+/NBD) = 1{,}17$ V

Ces potentiels standard sont donnés par référence au couple Fc^+/Fc (ferrocénium/ferrocène) dans le dichlorométhane.

Numéro atomique du cobalt : Z(Co) = 27

Constante de Boltzmann : $k_B = 1{,}38\ 10^{-23}$ J·K^{-1}
Constante de Planck : $h = 6{,}63\ 10^{-34}$ J·s
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31$ J·mol^{-1}·K^{-1}
Vitesse de la lumière : $c = 3{,}00\ 10^{8}$ m·s^{-1}
Charge élémentaire : $e = 1{,}60\ 10^{-19}$ C

$\ln(k_B/h) = 23{,}8$

$RT\ln(10) / F = 0{,}059$ V à 298 K

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

- Procédés industriels continus et réacteurs ouverts
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Courbes courant-potentiel
- Bases de Python : expressions, types, instructions, fonctions

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/x-ens/pc