

Corrigé de l'épreuve A de l'agrégation de Physique-Chimie option Chimie année 2023

Ce corrigé est proposé par Pierre Couëtoux et Lise Boutenègre. Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Vous pouvez également contacter les auteurs de la correction à l'adresse pcouetoux#proton.me et lise.boutenegre#ens.psl.eu. Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

A. Utilisation d'éthylèneglycol pour la formulation de mélanges antigels

Q1- (*) Représenter et légender (nom des courbes, nombre et composition des phases) les diagrammes isobares d'équilibre relatifs aux changements de phase liquide-vapeur et solide-liquide de mélanges eau-éthylèneglycol. Qualifier la miscibilité de ces espèces chimiques à l'état solide, à l'état liquide et à l'état vapeur.

Solution: Les données fournies permettent de construire le diagramme binaire 1. La température d'ébullition de l'éthylèneglycol pur ne nous est pas fournie, sur le tracé suivant, on se contente d'interpoler la courbe d'ébullition pour compléter le diagramme. À l'état liquide et vapeur, l'eau et l'éthylèneglycol sont miscibles, donc ces phases contiennent toujours de l'eau et de l'éthylèneglycol.

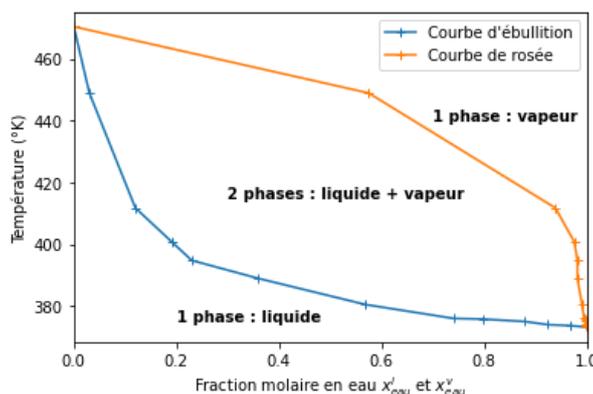


FIGURE 1 – Diagramme binaire isobare d'équilibre relatif au changement de phases liquide-vapeur du mélange eau-éthylèneglycol, réalisé à l'aide des données du sujet.

Le diagramme binaire isobare d'équilibre relatif au changement de phases solide-liquide du mélange eau-éthylèneglycol est légendé en figure 2. À l'état solide, l'eau et l'éthylèneglycol ne sont pas miscibles, d'où la présence de deux phases solides.

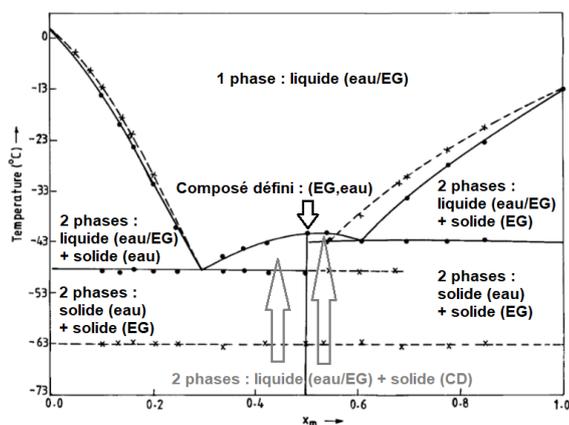


FIGURE 2 – Diagramme binaire isobare d'équilibre relatif au changement de phases solide-liquide du mélange eau-éthylèneglycol.

Commentaire du jury : La question attendait la construction d'un diagramme de phases liquide-vapeur à partir de données expérimentales, puis son annotation. D'autre part, le diagramme de phases solide-liquide fourni dans l'énoncé nécessitait d'être annoté. Cette question d'application directe du cours a donné lieu à beaucoup d'erreurs : noms des courbes erronés, compositions des domaines généralement non explicitées, composé défini rarement cité.

Note du correcteur : Le commentaire du jury ne précise pas s'ils attendaient à une construction point par point du diagramme binaire liquide-vapeur comme réalisé ici ou simplement d'observer que ce diagramme ne possède pas d'azéotropes et donc de faire un simple diagramme en fuseau pour commenter les courbes.

- Q2- (*) En exploitant les documents, déterminer la fraction massique en éthylèneglycol d'un mélange eau-éthylèneglycol ayant un point de congélation de -36°C . En déduire les volumes d'eau et d'éthylèneglycol purs à mélanger à 20°C , pour obtenir 10 L d'un mélange antigel dont le point de congélation vaut -36°C .

Solution: En utilisant le diagramme de phase solide-liquide isobare de mélanges eau-éthylèneglycol (EG) on relève qu'un mélange de fraction $x_m = 0.2$ a un point de congélation de -36°C . On convertit ensuite cette fraction molaire en fraction massique :

$$w_{\text{EG}} = \frac{x_m \times M_{\text{EG}}}{x_m \times M_{\text{EG}} + x_{\text{eau}} \times M_{\text{eau}}}$$

$$w_{\text{EG}} = \frac{0.2 \times 62}{0.2 \times 62 + 0.8 \times 18} = 0.46$$

Le mélange pour obtenir un point de congélation à -36°C doit donc être constitué à 46% massique d'éthylène glycol et 54% d'eau. On peut lire sur le diagramme de masse volumique en fonction de la température que la masse volumique d'un mélange eau-EG à 50% massique est $d_{\text{mélange}} = 1,07$ à 20°C . On cherche donc à obtenir une masse de mélange correspondant à :

$$m_{\text{tot}} = V_{\text{tot}} \times d_{\text{mélange}} = 10 \times 1,07 = 10,7 \text{ kg}$$

On peut donc en déduire les masses d'eau et d'éthylène glycol nécessaires et enfin les volumes respectifs :

$$m_{\text{EG}} = w_{\text{EG}} \times V_{\text{tot}} = 0,46 \times 10,7 = 4,92 \text{ kg}$$

$$V_{\text{EG}} = \frac{m_{\text{EG}}}{d_{\text{EG}}} = \frac{4,92}{1,12} = 4,39 \text{ L}$$

$$m_{\text{eau}} = w_{\text{eau}} \times V_{\text{tot}} = 0,54 \times 10,7 = 5,78 \text{ kg}$$

$$V_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{d_{\text{eau}}} = \frac{5,78}{1} = 5,78 \text{ L}$$

On mélangera finalement 4,39 L d'éthylène glycol et 5,78 L d'eau pour obtenir 10 L de mélange antigel.

Commentaire du jury : Cette question nécessitait d'extraire et d'exploiter des données issues de graphiques en vue de proposer les volumes d'eau et d'éthylèneglycol purs à mélanger pour préparer un antigel dont la température de fusion était de -36°C . La composition molaire du mélange a généralement été correctement obtenue par exploitation du diagramme de phases mais sa conversion en fraction massique a souvent été omise. Les graphiques du document 2 étaient pourtant paramétrés avec cette grandeur. Dès lors beaucoup de candidats ont utilisé la fraction molaire comme si elle s'appliquait à des masses ou à des volumes. Beaucoup de candidats ont également utilisé une équation de conservation du volume alors que le mélange de deux volumes d'espèces chimiques pures peut générer, selon le cas, une contraction ou une augmentation de volume. L'utilisation de la masse volumique du mélange fournie dans les données du document 2 permettait de contourner cette difficulté.

- Q3- (*) Montrer, grâce à une construction graphique prenant appui sur un diagramme de phases, qu'une distillation permet de concentrer un effluent dilué en vue d'obtenir à nouveau un mélange eau-EG à 50 % en masse d'EG. Proposer un schéma annoté du dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire.

Solution:

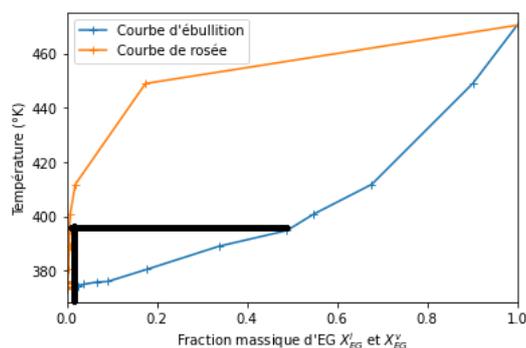


FIGURE 3 – Illustration de la distillation sur le diagramme L-V.

Si on se base sur le diagramme binaire liquide-vapeur réalisé à la Q1 on observe que l'utilisation d'une distillation permet de concentrer l'effluent dilué pour obtenir un mélange eau-EG à 50% qui pourra de nouveau servir d'antigel (Figure 3). Pour ce faire, on utilise un montage de distillation simple détaillé en figure 4.

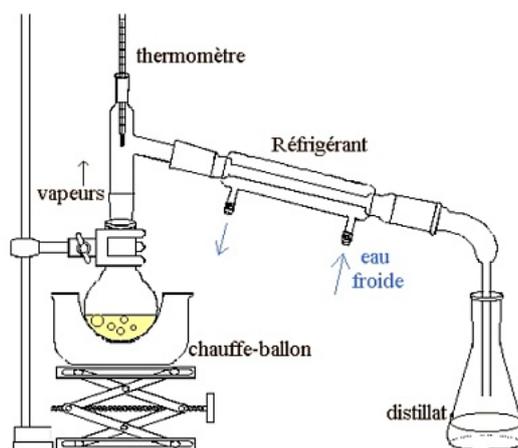


FIGURE 4 – Schéma du montage de distillation simple réalisable en laboratoire. (Source : Académie de Nantes).

Commentaire du jury : La question traitait de la technique de distillation. Le montage a généralement été correctement représenté. L'absence de thermomètre ou de support élévateur a été sanctionnée. La justification de l'obtention d'un distillat de composition différente de celle du liquide introduit dans le bouilleur s'est rarement avérée satisfaisante. Le jury attendait au minimum le tracé d'un segment horizontal sur le diagramme pour montrer que les phases liquide et vapeur avaient des compositions différentes.

Q4- Proposer une interprétation à l'échelle microscopique de l'évolution de la viscosité dynamique de mélanges eau-EG en fonction de la fraction massique d'éthylène glycol.

Solution: La viscosité augmente avec la quantité d'éthylène glycol en raison d'une augmentation des interactions intermoléculaires : les forces de Van der Waals notamment les interactions de London entre dipôles induits.

Commentaire du jury : La question demandait d'interpréter l'augmentation de la viscosité du mélange avec le ratio d'éthylène glycol. Le terme d'interaction de London parmi les interactions de Van der Waals n'a quasiment jamais été cité par les candidats.

Q5- À partir des informations fournies dans les documents 1 et 2, comparer les performances des mélanges eau-EG par rapport à l'eau dans les systèmes de refroidissement de voitures.

Solution: La température de congélation d'un mélange eau-éthanol est fortement abaissée par rapport à celle de l'eau ou de l'éthanol seuls, ce qui permet d'éviter une congélation à des températures comprise entre -10°C et 0°C atteignable l'hiver. La capacité calorifique d'un mélange eau-EG est plus élevée que celle de l'EG seule et la capacité de conduction thermique est plus basse quand on augmente la quantité d'EG. Tout cela permet d'avoir un meilleur refroidissement avec un point de congélation plus bas.

Commentaire du jury : Cette dernière question nécessitait d'apporter une interprétation physique à des grandeurs physiques comme la capacité thermique et la conductivité thermique. Le jury a constaté des réponses souvent trop longues et peu précises. L'abaissement du point de fusion qui est pourtant l'intérêt principal de l'utilisation d'éthylèneglycol dans la formulation d'antigels n'est généralement pas cité.

B. Utilisation d'éthylèneglycol pour le recyclage d'un matériau plastique

B.1. Analyse du protocole expérimental

Q6- (*) Expliciter les étapes de traitement présentées dans le dernier paragraphe du protocole. Préciser leur rôle respectif.

Solution:

- 100 mL de dichlorométhane (DCM) sont ajoutés pour dissoudre le BHET formé en phase organique et pouvoir procéder à des extractions liquide-liquide.
- L'ajout d'acide permet de protoner le catalyseur et de le faire passer en phase aqueuse. Le diol passera également en phase aqueuse.
- Les extractions avec le DCM permettent de récupérer le plus de produit possible en phase organique.
- Les fractions organiques sont rassemblées puis toutes les traces d'eau sont retirées grâce à un séchage par MgSO_4 .
- Le solvant organique est ensuite retiré grâce à l'évaporateur rotatif, ce qui permet de faire cristalliser le produit.

Commentaire du jury : Il était ici attendu d'interpréter un protocole expérimental de traitement d'un milieu réactionnel. Une majorité des candidats a simplement traduit le protocole opératoire sans expliciter le rôle de chaque étape. La question formulait pourtant explicitement cette attente. Le traitement par l'acide chlorhydrique a été souvent confondu avec un relargage alors qu'il sert à protoner le catalyseur pour le transférer vers la phase aqueuse.

Q7- Évaluer le rendement du procédé de recyclage. En déduire le TON (ou "turn over number") du TBD après l'avoir défini.

Solution: Le rendement correspond à : $\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{theo}}}$. Chaque monomère de PET a une masse molaire de 192 g mol^{-1} . On introduit donc une quantité de PET initiale (correspondant à la quantité de produit maximale qui peut être formée) :

$$n_{\text{theo}} = \frac{m_{\text{PET}}}{M_{\text{mono}}} = 5 \text{ mmol}$$

Si on calcule la quantité de matière de BHET produite au cours de la réaction, on a :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{BHET}}}{M_{\text{BHET}}} = 3,1 \text{ mmol}$$

On a donc un rendement :

$$\eta = \frac{3,1}{5} = 62\%$$

Le rendement du procédé de recyclage est de 62%. Le TON correspond au nombre de transformations réalisées par molécule de catalyseur.

Il faut donc comparer la quantité de BHET formée à la quantité de TBD introduite.

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{BHET}}}{n_{\text{TBD}}} = \frac{3,1}{0,5} = 6,2$$

Le TON du TBD vaut 6,2.

Commentaire du jury : Le rendement de la dépolymérisation a été trop souvent évalué par calcul du rapport des masses des réactifs et des produits (ce qui est faux !). Trop peu de candidats ont fait référence à l'équation de la réaction et à la quantité de matière de l'unité de répétition des macromolécules. La notion de turn over number est peu connue.

B.2. Méthode de purification par recristallisation

Q8- (*) À partir des mesures réalisées, évaluer l'enthalpie standard et l'entropie standard de dissolution du BHET dans l'eau. Le mélange liquide BHET-eau sera considéré comme idéal.

Solution: Le produit de solubilité correspond à $K_S = x_{\text{BHET}}$ dans le cas d'un mélange idéal. On peut ensuite lier le produit de solubilité à l'enthalpie et l'entropie standard :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln(K_S)$$

$$\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln(x_{\text{BHET}})$$

$$\ln(x_{\text{BHET}}) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

$$\ln(x_{\text{BHET}}) = \frac{1}{R} \left(\Delta_r S^\circ - \frac{\Delta_r H^\circ}{T} \right)$$

En traçant x_{BHET} en fonction de $\frac{1}{T}$ le coefficient directeur donnera $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$. On détermine donc : $\Delta_r H^\circ = 43.5 \text{ kJ}$ et $\Delta_r S^\circ = 62.3 \text{ J K}^{-1}$.

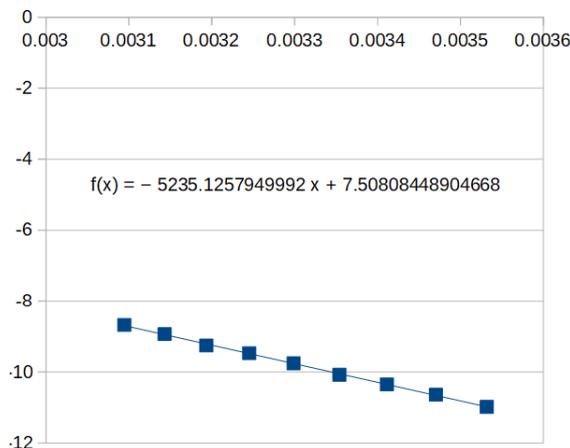


FIGURE 5 – Régression linéaire permettant de déterminer les enthalpies et entropies de réaction standards.

Commentaire du jury : Beaucoup de candidats ont correctement interprété la mention de l'idéalité du mélange liquide qui permettait d'exprimer l'activité du BHET sous la forme de sa fraction molaire dans le mélange. L'utilisation de la relation de Guldberg-Waage est alors correcte. L'exploitation de données numériques, pourtant classique, est peu menée à bien, l'établissement de la dépendance de la constante d'équilibre en fonction de la température n'aboutissant pas toujours.

Q9- Déterminer l'importance relative des facteurs enthalpiques et entropiques dans la dissolution du BHET dans l'eau. Proposer des facteurs impliqués dans chacune de ces deux contributions.

Solution: Si on compare $\Delta_r H^\circ$ et $T \Delta_r S^\circ$ en se plaçant à température ambiante, on a $\Delta_r H^\circ = 43.5 \text{ kJ}$ et $T \Delta_r S^\circ = 18.2 \text{ kJ}$. Ainsi les deux termes sont de même ordre de grandeur en valeur absolue. La réaction

est endothermique d'après le signe de l'enthalpie de réaction. De plus, cette réaction est favorisée entropiquement.

Commentaire du jury : Le jury a accepté tout commentaire montrant une compréhension des phénomènes intervenant dans l'un ou l'autre de ces termes. De manière générale, l'application des principes de la thermodynamique aux systèmes sièges d'une transformation chimique est peu dominée. Les commentaires définitifs et non argumentés ont été nombreux, sans forcément d'ailleurs être formulés en relation avec l'étude expérimentale menée. Par exemple, beaucoup de candidats indiquent que l'entropie dépend de la température, ce qui n'est pas faux, mais sans lien avec la question. Ces candidats confondent l'entropie (fonction d'état) et l'entropie de réaction, distinction fondamentale en thermodynamique appliquée aux systèmes chimiques. Le jury tient également à rappeler l'impossibilité d'une comparaison directe de l'entropie de réaction et de l'enthalpie de réaction, ces deux grandeurs n'étant pas homogènes.

Q10- (*) Déterminer la valeur de la solubilité du BHET à 4 °C, température interne d'un réfrigérateur. l'exprimer en mol L⁻¹. En déduire le pourcentage de BHET perdu lors de la recristallisation réalisée par Fukushima.

Solution: Grâce à la détermination de l'entropie et l'enthalpie de dissolution, on peut déterminer la solubilité du BHET à 4 °C. En effet :

$$\ln(x_{\text{BHET}}) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

On peut en déduire :

$$\ln(x_{\text{BHET}}(T = 4)) = \frac{62.3}{8.314} - \frac{43.5 \times 10^3}{8.314 \times 277.15} = -11.38.$$

On en déduit la valeur de la fraction molaire de BHET dissoute à 4 °C comme égale à 1.14×10^{-5} . La fraction molaire correspond à :

$$x_{\text{BHET}} = \frac{n_{\text{BHET}}}{n_{\text{BHET}} + n_{\text{eau}}}$$

On en déduit :

$$n_{\text{BHET}} = \frac{x_{\text{BHET}} n_{\text{eau}}}{1 - x_{\text{BHET}}}$$

Finalement on trouve $n_{\text{BHET}} = 1.25 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Ce qui correspond à une masse $m_{\text{BHET}} = n_{\text{BHET}} \times M_{\text{BHET}}$ soit $m_{\text{BHET}} = 3.2 \times 10^{-5}$ g. Donc un pourcentage de BHET de $100 \times \frac{3.2 \times 10^{-5}}{1 + 3.2 \times 10^{-5}} = 0.003\%$

Commentaire du jury : La résolution complète de cette question nécessitait d'avoir traité la question précédente. Pour éviter une double peine, la majorité des points de la question a été attribué à l'établissement des expressions littérales. Outre son caractère non guidé, la difficulté de cette question résidait dans la conversion de la fraction molaire de BHET dans la solution saturée à la concentration de cette espèce chimique dans la phase aqueuse. Ce point n'a pas été compris par une majorité des candidats, beaucoup confondant ces deux grandeurs dans la résolution de la question.

Q11- Proposer un avantage et un inconvénient liés à l'utilisation de l'eau comme solvant de recristallisation.

Solution: L'eau est un solvant de recristallisation avantageux, car c'est un solvant vert qui est non toxique pour les hommes, non polluant, peu coûteux, abondant et non inflammable. Il présente donc tous les avantages de sécurité et financier nécessaires pour un industriel. La recristallisation s'appuie sur la différence de solubilité du produit dans le solvant entre une haute température et une basse température. Pour optimiser cette étape, il faut que cette différence soit grande, c'est le cas pour l'eau dont la solubilité varie de trois ordres de grandeur entre haute et basse température (comme pour l'éthylèneglycol). Cependant, comme la solubilité du BHET dans l'eau est très faible, il faudra utiliser beaucoup d'eau pour cette étape.

Commentaire du jury : Les courbes présentées ont souvent été mal interprétées. Les avantages de l'eau en termes de coût, de non-toxicité, d'abondance ou encore de non-inflammabilité n'ont étonnamment pas toujours été identifiés.

B.3. Identification d'un sous-produit

Q12- (*) Dresser la liste des espèces chimiques présentes dans le brut réactionnel avant purification.

Solution: Avant purification, le brut réactionnel contient du BHET, il peut contenir de l'éthylène glycol, du catalyseur (TBD) si les lavages acides n'ont pas été suffisants pour retirer toute cette espèce de la phase organique et finalement il peut contenir des oligomères dus à une dépolymérisation incomplète du PET.

Commentaire du jury : Beaucoup de copies indiquent que le PET est encore présent à l'état final alors que le protocole précise que la transformation est stoppée lorsque celui-ci n'est plus détectable visuellement. Le jury attendait l'identification du TBD (catalyseur), de l'éthylène glycol (réactif en large excès et solvant de la transformation) et d'oligomères issus d'une dépolymérisation incomplète.

Q13- (*) L'éthylène glycol est responsable du signal à 46 minutes. Justifier son élimination par extraction et par recristallisation.

Solution: L'éthylène glycol est soluble avec l'eau en phase liquide ce qui permet de le retirer lors des extractions mais également par recristallisation dans l'eau.

Commentaire du jury : La question nécessitait seulement de rappeler la miscibilité de l'éthylène glycol avec l'eau (en lien avec l'étude de la première partie du sujet).

Q14- Grâce au document 3, indiquer si la molécule de l'espèce chimique insoluble dans l'eau est plus ou moins volumineuse que celle du BHET.

Solution: Le solide obtenu après extraction ou recristallisation est le BHET. Les chromatogrammes b) et c) réalisés à la suite de chacune de ces étapes montre que les solides obtenus sont principalement composés d'une espèce ayant un temps d'éluion de 42,5 minutes. On considérera donc qu'il s'agit du temps d'éluion du BHET. Sur le chromatogramme d) on repère le signal du BHET et le signal majoritaire de l'espèce insoluble dans l'eau. L'espèce insoluble dans l'eau à un temps d'éluion de 41 minutes, or en chromatographie d'exclusion stérique ce sont les espèces de plus petites tailles qui sont les plus retenues. L'espèce insoluble dans l'eau est alors plus volumineuse que le BHET.

Commentaire du jury : Le document rappelant le principe de la chromatographie d'exclusion stérique a été bien exploité.

Q15- (*) Attribuer les signaux du spectre RMN ^1H du BHET.

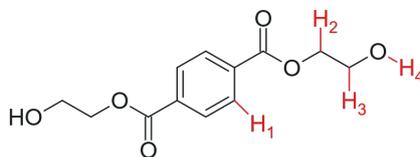


FIGURE 6 – Structure du BHET, les protons à attribuer sont indiqués en rouge.

Solution: L'interprétation du spectre RMN est décrite dans le tableau 1.

Commentaire du jury : L'analyse du spectre de RMN est généralement bien conduite sauf pour les candidats qui réduisent le déblindage à un critère de distance avec l'atome d'un élément très électronégatif. En l'occurrence, dans le spectre présenté, le signal de déplacement chimique maximal était attribuable aux atomes d'hydrogène portés par le cycle aromatique.

Signal	Déplacement chimique	Multiplicité	Attribution
1	8,15 ppm	Singulet	H ₁ , le déplacement chimique correspond au déblindage dû à un noyau aromatique. Au vu de la symétrie de la molécule, les 4 protons sont équivalents, d'où le singulet.
3	4,1 ppm	Singulet	H ₄ ce proton est labile ce qui se traduit par un élargissement du pic sur le spectre RMN permettant ainsi son attribution.
2	4,4 ppm	Multiplet	H ₂ le déplacement chimique correspond à un proton aliphatique déblindé. Celui-ci est probablement plus déblindé que le proton H ₃ car le groupement ester induit un déblindage plus fort que le groupement hydroxyle.
4	4,4 ppm	Multiplet	H ₃ le déplacement chimique correspond à un proton aliphatique déblindé par la proximité avec un atome d'oxygène.

TABLEAU 1 – Attribution des signaux RMN du BHET.

Q16- En exploitant le spectre de masse, déterminer la valeur de la masse molaire de l'espèce chimique insoluble dans l'eau. Proposer une représentation de sa structure moléculaire. Justifier sa présence dans le brut réactionnel.

Solution: La masse molaire de l'espèce insoluble dans l'eau est d'environ 447 g mol^{-1} , le pic à 429 g mol^{-1} correspond à une perte d'un groupe hydroxyle (masse molaire de 18 g mol^{-1}). Cette masse molaire correspond à un dimère de BHET (figure 7). Cette molécule est bien plus volumineuse que le BHET.

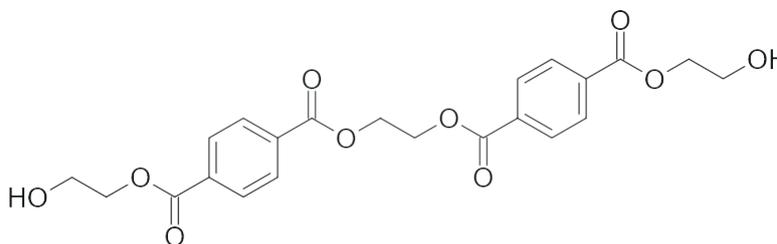


FIGURE 7 – Dimère BHET - Espèce insoluble dans l'eau

Commentaire du jury : La détermination de la masse molaire est généralement correcte, sauf pour les candidats qui utilisent le signal le plus intense du spectre. Ces candidats confondent la masse molaire de l'espèce chimique et celle de sa principale fragmentation. Ici, la masse molaire avait une valeur proche de 447 g/mol , le fragment responsable du signal à 429 g/mol , pouvant être interprété comme lié à la perte d'un groupe hydroxyle. La formule de l'oligomère est rarement indiquée, l'idée d'une transformation non totale n'étant pas identifiée.

Q17- Expliquer pourquoi la méthode par extraction ne permet pas de séparer le BHET et l'espèce insoluble dans l'eau.

Solution: L'espèce insoluble dans l'eau étant un dimère du BHET les deux molécules ont des structures très proches et donc des types d'interactions proches avec les différents solvants, ce qui empêche de les séparer grâce à une extraction.

Commentaire du jury : Question bien réussie par les candidats qui y ont répondu. L'idée d'une solubilisation dans le dichlorométhane du BHET et de son "dimère" étant probable au vu de la similitude de leurs structures moléculaires.

Q18- Justifier le caractère singulet du signal identifié par (■) dans le spectre RMN ^1H de l'espèce chimique insoluble.

Solution: Le singulet correspond aux protons entourés sur la figure 8. C'est un singulet, car la molécule est symétrique, donc ces deux protons ne donnent lieu qu'à un seul signal qui est un singulet déblindé, car ils n'ont pas de protons voisins, mais un oxygène.

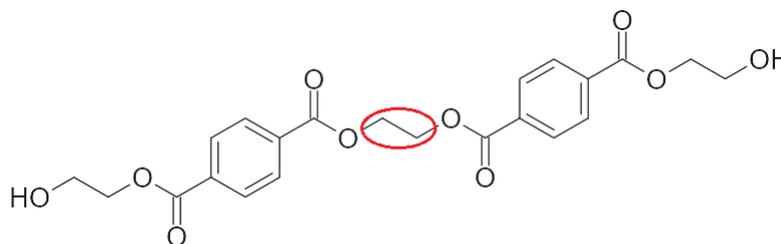


FIGURE 8 – Attribution du singulet présent sur le spectre RMN de l'espèce insoluble dans l'eau.

Commentaire du jury : De nombreux candidats ont répondu à cette question sans avoir préalablement déterminé la structure moléculaire de l'espèce chimique insoluble. Il leur a alors été difficile de proposer un argument adapté. Les candidats disposant de la structure moléculaire du "dimère" ont généralement identifié l'équivalence par symétrie des groupes méthylène au centre de l'entité.

C. Synthèse industrielle de l'éthylèneglycol

C.4. Schéma général de l'unité de production

Q19- (*) Nommer les transformations chimiques mises en œuvre dans les réacteurs A, B et C.

Solution: Les transformations mises en œuvre sont les suivantes,

- Dans le réacteur A, c'est une déshydrogénation de l'éthane en éthylène.
- Dans le réacteur B, c'est une époxydation.
- Dans le réacteur C, c'est une ouverture d'époxyde en milieu acide.

Commentaire du jury : Question très bien traitée. Le jury a accepté tout terme adapté.

C.5. Transformation de l'oxyde d'éthylène en réacteur fermé

C.5.1. Rôle de l'acide sulfurique

Q20- (*) Décrire succinctement le rôle et le mode d'action de la solution d'acide sulfurique introduite dans le réacteur C.

Solution: L'acide sulfurique permet d'activer l'électrophilie des carbones de l'oxyde d'éthylène afin que l'eau puisse réaliser une addition nucléophile sur l'un d'entre eux. L'acide sulfurique est régénéré en fin de réaction, il joue alors le rôle de catalyseur (voir mécanisme 9).

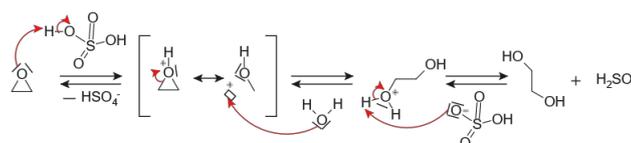


FIGURE 9 – Mécanisme d'ouverture de l'époxyde, l'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

Commentaire du jury : Question de cours classique dont le but était d'identifier l'action catalytique de l'acide par exaltation de l'électrophilie de l'époxyde.

Q21- (*) Expliciter la signification du pictogramme apparaissant dans la figure 9.

Solution: Ce pictogramme indique le caractère corrosif de l'acide sulfurique.

Commentaire du jury : Question facile très bien traitée. Quelques candidats se contentent d'évoquer un danger sans préciser la nature corrosive de l'espèce chimique.

C.5.2. Etude cinétique au laboratoire

Q22- (*) Montrer qu'une évolution isotherme entraîne une évolution affine pour la fonction $\ln\left(\frac{[EO]}{[EO]_0}\right) = f(t)$.

Solution: La loi de vitesse postulée est : $v = k_{app} \cdot [EO]$ avec $k_{app} = k [H^+]$. D'après la loi d'Arrhenius, k dépend uniquement de la température, dans des conditions isothermes k est constante. Comme l'acide sulfurique est ici un catalyseur, sa concentration sera supposée constante au cours de la réaction, donc k_{app} est constante au cours de la réaction.

D'après la définition de la vitesse d'une réaction, on peut écrire v comme 1.

$$v = -\frac{d[EO]}{dt} \quad (1)$$

On obtient en rassemblant les expressions de v l'équation différentielle 2.

$$-\frac{d[EO]}{dt} = k_{app} \cdot [EO] \Leftrightarrow \frac{d[EO]}{[EO]} = -k_{app} \cdot dt \quad (2)$$

On obtient alors une évolution affine de la fonction décrite à l'équation 3.

$$\ln\left(\frac{[EO]}{[EO]_0}\right) = -k_{app} \cdot t \quad (3)$$

Commentaire du jury : La notion de modélisation ne semble pas comprise dans ce contexte. Il ne s'agissait pas seulement d'intégrer une loi de vitesse, mais de montrer en quoi les hypothèses formulées et les conditions expérimentales retenues permettaient de traiter le produit $k \cdot [H^+]$ comme constant, ce qui n'est presque jamais souligné par les candidats. Il s'agit pourtant d'une capacité essentielle chez un professeur agrégé.

Q23- (*) En exploitant les données du tableau 2, déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} pour la réaction d'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène à 55°C et l'exprimer avec les unités du système international.

Solution: Par conservation de matière, on a $[EO] = [EO]_0 - [EG]$. On peut alors tracer

$\ln\left(\frac{[EO]_0 - [EG]}{[EO]_0}\right) = f(t)$, la pente obtenue par régression linéaire sera alors $-k_{app}$. La solution aqueuse d'oxyde d'éthylène est diluée par un facteur 2 lors du mélange des réactifs, d'où $[EO]_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

On obtient un coefficient directeur $a = -5,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, une ordonnée à l'origine $b = 6,6 \cdot 10^{-3}$ et un coefficient de corrélation $r^2 = 0,9995$. Cela nous permet de valider la loi de vitesse proposée et d'obtenir la valeur de $k_{app} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Commentaire du jury : Beaucoup de candidats ont réalisé une régression linéaire sans toujours se rendre compte que la série de valeurs de concentrations fournie n'était pas celle du réactif, mais celle du produit. Un bilan de matière était alors nécessaire pour procéder à une exploitation correcte. Des candidats ont également perdu des points en ne convertissant pas la constante de vitesse apparente dans le système international comme la question le demandait.

Q24- (*) Critiquer l'utilisation d'un modèle affine pour exploiter les deux expériences.

Solution: Pour vérifier l'adéquation du modèle proposé avec les mesures expérimentales, on peut s'intéresser aux résidus de la modélisation.

Pour la mesure isotherme, on voit que ceux-ci sont répartis aléatoirement autour de 0, cela montre qu'il n'y a pas de tendances non prises en compte dans notre jeu de données.

Pour la mesure non thermostatée, les résidus dessinent clairement une tendance croissante au départ puis stable. Cela montre que le modèle choisi ne rend pas compte de la réelle complexité de la situation.

Commentaire du jury : L'existence de résidus (écarts en ordonnée entre les points expérimentaux et la courbe modèle) est perçue par nombre de candidats comme problématique alors qu'elle reflète la variabilité des grandeurs physiques. Cette notion est désormais essentielle dans les programmes de physique-chimie au lycée et dans les classes du supérieur. Le jury a apprécié qu'un nombre significatif de candidats proposent une interprétation correcte des résidus (aléatoires dans le cas de l'expérience thermostatée ou présentant une tendance à la courbure dans l'expérience non thermostatée).

Q25- (*) En condition adiabatique isobare, montrer que la température du système est reliée à l'avancement volumique x par la relation approchée :

$$T(x) = T_{55} - \frac{\Delta_r H^\circ}{\rho \cdot c} \cdot x$$

où ρ et c représentent respectivement la masse volumique et la capacité thermique massique du milieu réactionnel, toutes deux assimilées à celles de l'eau.

Expliciter les hypothèses utilisées.

Solution: On considère le système constitué du milieu réactionnel et du bécher le contenant, on néglige les échanges thermiques avec l'air durant le temps de l'expérience pour se placer en condition adiabatique. En condition adiabatique isobare, on a $\Delta H_{i \rightarrow f} = 0$. Or la variation d'enthalpie peut-être décomposer en deux termes : $\Delta H_{i \rightarrow f} = \Delta H_1 + \Delta H_2$ en considérant le passage par un état fictif pour lequel les quantités de matière seraient celle de l'état final, mais la température serait celle de l'état initial. Cette approche est possible dans l'approximation d'Ellingham où $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température. La première variation d'enthalpie serait alors due à la réaction chimique, par définition de l'enthalpie standard de réaction celle-ci serait $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi$ avec $\xi = V_{tot} \cdot x$ l'avancement de la réaction. La seconde variation d'enthalpie serait due à la modification de température du système. On néglige ici la capacité calorifique du bécher. On a alors $\Delta H_2 = c \cdot \rho \cdot V_{tot} \cdot (T(x) - T_{55})$. En rassemblant les expressions et en isolant $T(x)$, on obtient finalement l'équation 4.

$$T(x) = T_{55} - \frac{\Delta_r H^\circ}{\rho \cdot c} \cdot x \quad (4)$$

Commentaire du jury : Cette question a été très mal traitée alors même qu'elle constitue un exemple classique de l'application du premier principe de la thermodynamique aux systèmes sièges d'une transformation chimique. La définition du "système thermodynamique", est rare, les conséquences des hypothèses proposées par l'énoncé (transformation isobare et adiabatique) ne sont presque jamais explicitées. La possibilité de décomposer la transformation selon un chemin fictif en vertu du caractère de fonction d'état de l'enthalpie est inexistante. Un nombre considérable de candidats tente d'écrire des bilans faisant intervenir l'énergie interne, sans aboutir. Le jury tient à rappeler ici toute la rigueur attendue en thermodynamique chez un futur professeur agrégé.

Q26- (*) Compléter le script du document 5 en définissant les fonctions $k(T)$, $T(x)$ et $f(X,t)$ dont les rôles sont explicités aux lignes 24, 28 et 34

Solution: Les différentes fonctions sont,

— Pour k , on va calculer k à partir de k_{app} à 55°C. On a d'après la loi d'Arrhenius,

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot [H^+] = k_{app} \cdot \exp[E_a \cdot (T - T_{55})]$$

```

1
2 def k(T,Ea,kapp,R):
3     '''Calcule la valeur de la constante de vitesse apparente à la température T'''
4     k = kapp*np.exp((Ea/R)*((1/T)-(1/328)))
5     return k

```

— Pour la température, on utilise la formule déterminée à la question précédente (en Kelvin).

```

1
2 def T(x, rho, c, DrH):
3     '''Calcule la valeur de la constante de vitesse apparente à la température T'''
4     T = 328 - (DrH/(rho*c))*x
5     return T

```

— L'avancement volumique x est égale à la concentration en produit, soit en éthylèneglycol donc $x = [EO]_0 - [EO]$. D'après l'équation 2, x vérifie l'équation différentielle 5,

$$\frac{dx}{dt} = k_{app} \cdot ([EO]_0 - x) \quad (5)$$

la fonction f est alors,

```

1
2 def f(x, CO, rho, c, DrH, kapp):
3     '''Renvoie l'expression de la dérivée de l'avancement volumique x par
4     rapport au temps'''
5     T=T(x, rho, c, DrH)
6     k=k(T, Ea, kapp, R)
7     d=k*(CO-x)
8     return d

```

Commentaire du jury : Cette question a été proposée en lien avec l'introduction depuis 2019 du langage de programmation python dans les programmes du lycée général et technologique et des CPGE. Elle a été relativement peu traitée. Le jury invite les candidats à s'acculturer à ces nouvelles compétences professionnelles. La notation a été bienveillante, les idées étant plus valorisées que la syntaxe. La relation d'Arrhenius est cependant souvent utilisée dans le code sous une forme non homogène, le facteur pré-exponentiel étant omis. La fonction odeint n'a jamais été correctement utilisée.

Q27- Commenter la pertinence de la modélisation adiabatique par rapport à la modélisation isotherme. Justifier la position relative des deux courbes.

Solution: On constate que le modèle adiabatique représente beaucoup mieux l'évolution des données de l'expérience non thermostatée, celui-ci modélise donc mieux la situation expérimentale.

La courbe adiabatique se trouve au-dessus de la courbe isotherme. Cela montre que dans le cas adiabatique, la vitesse de réaction est plus grande que dans le cas isotherme. La réaction étant exothermique, dans le cas adiabatique, la chaleur produite par la réaction s'accumule, donc la température augmente, ce qui augmente la constante de vitesse et donc la vitesse.

Commentaire du jury : L'adaptation du modèle adiabatique a été généralement soulignée. La conversion plus rapide du réactif dans le cas d'une transformation exothermique menée en conditions adiabatiques n'est cependant pas associée à une augmentation de température, facteur cinétique.

C.6. Changement d'échelle : du laboratoire au réacteur industriel

C.6.1. Modèle du réacteur parfaitement agité continu (RPAC) isotherme

Q28- (*) Établir la relation 6 entre le taux de conversion X d'oxyde d'éthylène et le temps de passage τ . Proposer une analyse physique de cette relation en identifiant les paramètres d'influence et leur effet sur le taux de conversion.

$$X = 1 - \frac{1}{1 + \tau \cdot k_{app}} = \frac{\tau \cdot k_{app}}{1 + \tau \cdot k_{app}} \quad (6)$$

Solution: Le taux de conversion correspond à la fraction d'un réactif ayant effectivement réagi lors d'une réaction chimique. Ici ce réactif est l'oxyde d'éthylène. En considérant une évolution du réacteur sur un temps dt . La quantité de matière entrant dans le réacteur est $n_e^{EO} = F_{EO,e}.dt = \frac{D_V}{2}.C_0.dt$. La quantité de matière sortant du réacteur est $n_s^{EO} = F_{EO,s}.dt = D_V.[EO].dt$. Le taux de conversion est défini d'après l'équation 7.

$$X = \frac{n_e^{EO} - n_s^{EO}}{n_e^{EO}} = \frac{C_0 - 2.[EO]}{C_0} \quad (7)$$

Pour connaître $[EO]$, on réalise un bilan de matière du réacteur. Le réacteur fonctionne en régime stationnaire, donc il n'y a pas d'accumulation de matière au sein de celui-ci, l'oxyde d'éthylène réagit ou ressort du réacteur. Sur un temps dt , le bilan de matière est détaillé en équation 8.

$$\underbrace{\frac{D_V}{2}.C_0.dt}_{\text{Entrant}} = \underbrace{V.k_{app}.[EO].dt}_{\text{Transformé}} + \underbrace{D_V.[EO].dt}_{\text{Sortant}} \quad (8)$$

On peut alors isoler $[EO]$, ce qui donne la formule 9.

$$[EO] = \frac{C_0}{2.(\tau.k_{app} + 1)} \quad (9)$$

En réinjectant dans l'équation 7, on obtient bien l'équation 6. On remarque qu'augmenter le temps de passage fait tendre le taux de conversion vers 1. En effet, plus les réactifs sont mis en contact longtemps avec le catalyseur, plus la réaction sera avancée. De même pour k_{app} , plus la réaction est rapide, plus le taux de conversion pour un temps de passage donné sera élevé.

Commentaire du jury : Le traitement de la cinétique en réacteur continu parfaitement agité est peu réussi. Le jury rappelle que cette thématique a été introduite dans les programmes de CPGE en 2013, et même plus tôt dans les programmes de BTS. On aurait pu s'attendre à ce que l'interprétation de l'influence de la température et du débit en volume sur la conversion du réactif soit abordée plus massivement puisque la relation à analyser était fournie.

Q29- Déterminer le débit volumique total D_V à régler pour produire 300 tonnes d'éthylèneglycol par jour avec un taux de conversion de 80 %. En déduire le volume V du réacteur à utiliser.

Solution: Par conservation de matière, on a $n_s^{EG} = n_e^{EO} - n_s^{EO}$, le taux de conversion peut alors se réécrire $X = \frac{n_s^{EG}}{n_e^{EO}}$. Sachant que l'éthylèneglycol a une masse molaire de $62,07 \text{ g mol}^{-1}$, 300 tonnes correspondent alors à $n_s^{EG} = 4,83.10^6 \text{ mol}$. Comme détaillé à la question précédente $n_e^{EO} = \frac{D_V}{2}.C_0.\Delta t$ pour un intervalle de temps Δt ici d'une journée. Connaissant le taux de conversion, on obtient donc une équation dont la seule inconnue est le débit volumique qu'on peut isoler pour obtenir la formule 10.

$$D_V = \frac{2.n_s^{EG}}{X.C_0.\Delta t} = 8,74 \text{ L s}^{-1} \quad (10)$$

En isolant τ dans l'équation 6 on obtient la formule 11.

$$\tau = \frac{X}{k_{app}.(1 - X)} = 800 \text{ s} \quad (11)$$

Comme $\tau = \frac{V}{D_V}$, on a finalement $V = 6,99.10^3 \text{ L}$, soit environ 7 m^3 .

Commentaire du jury : Question peu abordée dont la résolution ne nécessitait pas d'avoir réussi la question précédente. La stratégie à mener nécessitait d'une part de déterminer le flux en quantité de matière de réactif en entrée du réacteur à partir de la production journalière et du taux de conversion souhaités. D'autre part, le temps de passage pouvait être déduit de la relation fournie à la question précédente.

C.6.2. Réalisation dans un RPAC calorifugé

Q30- Adapter l'expression établie à la question 28 pour qu'elle fournisse la valeur du taux de conversion X en fonction de la température dans le réacteur.

Solution: Le taux de conversion est dépendant de la température, car la constante de vitesse apparente dépend de la température. On peut calculer celle-ci à partir de la constante de vitesse apparente à 55°C comme à la question 26. On obtient alors l'équation 12.

$$X = \frac{\tau \cdot k_{\text{app}}^{55} \cdot \exp [Ea. (T - T_{55})]}{1 + \tau \cdot k_{\text{app}}^{55} \cdot \exp [Ea. (T - T_{55})]} \quad (12)$$

Commentaire du jury : Les candidats qui ont abordé cette question l'ont généralement réussie. L'introduction de la relation d'Arrhenius suffisait en effet à adapter la relation fournie à la question 28.

Q31- Par analogie avec l'étude menée en réacteur fermé, montrer que la température dans le réacteur est reliée au taux de conversion par une expression de la forme $T = T_e + J \cdot X$ où T_e est la température du mélange à l'entrée du réacteur et J une constante à exprimer en fonction des données du problème. Déterminer la valeur de J . Préciser la signification physique de cette grandeur.

Solution: Le réacteur étant calorifugé, c'est une transformation adiabatique qui a lieu. On suppose également la transformation isobare. On considère le système constitué initialement du réacteur, du fluide dans le réacteur et d'un petit volume $dV/2$ à chaque entrée de fluide. Le système final sera constitué du réacteur, du fluide dans le réacteur et d'un petit volume dV à la sortie.

La variation d'enthalpie du système est nul $\Delta H = 0$, on peut décomposer cette variation d'enthalpie en plusieurs contributions comme à la question 25. On notera, T_i et T_f respectivement, la température initiale et la température finale dans le réacteur.

- Variation d'enthalpie dû à la modification de température des fluides, $\Delta H_1 = c \cdot \rho \cdot V \cdot (T_f - T_i) + c \cdot \rho \cdot dV \cdot (T_f - T_e)$.
- Variation d'enthalpie dû à la transformation chimique $\Delta H_2 = \Delta_r H^\circ \cdot \zeta$. L'avancement en régime stationnaire correspond à $\zeta = n_s^{EG} = X \cdot n_e^{EO}$, en effet un avancement supérieur ou inférieur à n_s^{EG} correspondrait à une accumulation ou un appauvrissement en éthylèneglycol. On a alors $\Delta H_2 = \Delta_r H^\circ \cdot X \cdot \frac{dV}{2} \cdot C_0$.

En injectant ces expressions dans l'équation initiale $\Delta H = 0$ et en écrivant, $dV = D_V \cdot dt$ on obtient l'équation .

$$c \cdot \rho \cdot V \cdot (T_f - T_i) + c \cdot \rho \cdot D_V \cdot dt (T_f - T_e) + \Delta_r H^\circ \cdot \frac{D_V}{2} \cdot C_0 \cdot dt = 0 \quad (13)$$

En divisant par $C_0 V dt$, en notant $T_f = T$ et en considérant la variation $T_f - T_i$ comme infinitésimal, on obtient l'équation différentielle 14.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T}{\tau} + \frac{T_e}{\tau} - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 \cdot \rho \cdot c \cdot C_0 \cdot \tau} \cdot X \quad (14)$$

En régime stationnaire, la variation de température est nulle, on obtient alors la formule 15.

$$T = T_e - \frac{\Delta_r H^\circ \cdot C_0}{2 \cdot \rho \cdot c} \cdot X \quad (15)$$

On a alors $J = -\frac{\Delta_r H^\circ \cdot C_0}{2 \cdot \rho \cdot c} = 47,6 \text{ K}$. J est l'élévation de température d'équilibre entre le réchauffement due à la réaction chimique et le refroidissement par l'apport de fluide à la température T_e .

Commentaire du jury : Question peu abordée et peu réussie.

Q32- Déterminer le point de fonctionnement (T, X) pour chaque température d'entrée. Interpréter l'effet de la température sur le taux de conversion final de l'oxyde d'éthylène.

Solution: Le point de fonctionnement se trouve au croisement des courbes de bilan de matière et de bilan thermique.

— Pour $T_e = 10$, le point de fonctionnement est ($T = 289$ K, $X = 0,09$).

— Pour $T_e = 30$, le point de fonctionnement est ($T = 311$ K, $X = 0,96$).

Une température d'entrée plus élevée induira une vitesse de réaction plus élevée et donc, pour un même temps de passage, un avancement plus élevé, ce qui induira lui-même une augmentation de température plus élevée. Ce cycle se répétera jusqu'à la température d'équilibre qui sera alors plus élevée pour une température d'entrée plus élevée. Pour un même temps de passage, une température d'équilibre plus élevée induit une cinétique plus rapide et donc un meilleur taux de conversion.

Commentaire du jury : La lecture des points de fonctionnement est généralement correcte. L'identification de l'effet de la température sur la vitesse de conversion du réactif n'est quasiment jamais mentionnée.

D. Acétalisation et hydrolyse d'acétals, au laboratoire et dans le vivant

D.7. Aspects macroscopiques de la réaction d'acétalisation

D.7.1. Formation d'acétals en synthèse organique

Q33- (*) Écrire l'équation d'acétalisation mettant en jeu la propanone et l'éthane-1,2-diol.

Solution:

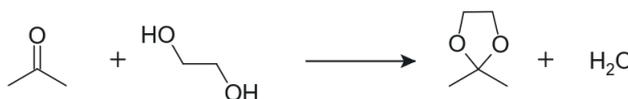


FIGURE 10 – Équation bilan de l'acétalisation de la propanone et l'éthane-1,2-diol.

Commentaire du jury : Si la réaction d'acétalisation est généralement connue, beaucoup de candidats n'obtiennent pas la totalité des points car ils confondent "équation de réaction" et "mécanisme réactionnel", distinction essentielle dès le lycée général. D'autres proposent des équations non ajustées (absence de l'eau du côté des produits par exemple) ce qui a été systématiquement sanctionné. Le jury tient à rappeler que la notion d'équation de réaction comme modèle macroscopique d'une transformation chimique occupe une place centrale dans les programmes de physique-chimie de la classe de seconde.

Q34- (*) Rappeler et justifier succinctement les conditions expérimentales classiquement mises en œuvre pour réaliser cette transformation.

Solution: Pour accélérer la réaction, on se place en milieu acide, l'APTS peut faire office de catalyseur. On chauffe la réaction pour l'accélérer également.

Le contrôle étant thermodynamique, on peut augmenter le rendement en déplaçant l'équilibre. Un moyen est l'élimination de l'eau, pour cela, on utilise un solvant organique qui forme un hétéroa-zéotrope avec l'eau (et souvent moins dense que celle-ci) comme le toluène. On utilise un montage Dean-Stark au reflux pour éliminer l'eau (autre raison du chauffage).

Commentaire du jury : Question de cours plutôt bien traitée, mais souvent de manière incomplète. L'utilisation d'un catalyseur acide est fréquemment mentionnée, mais pas celle d'une distillation (par exemple hétéroa-zéotropique) pour augmenter le rendement de la synthèse.

Q35- (*) Proposer une courte synthèse multi-étapes illustrant l'intérêt de l'acétalisation pour la protection de fonction en synthèse organique.

Solution: On peut proposer une synthèse 11 visant à réduire une fonction ester sans réduire une fonction aldéhyde. L'acétalisation va se faire sélectivement sur l'aldéhyde et va le protéger de la réduction par LiAlH_4 .

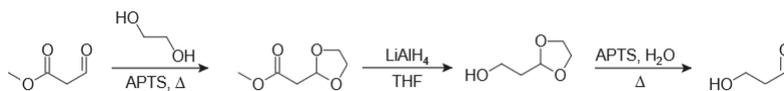


FIGURE 11 – Réduction sélective de la fonction ester par protection de l'aldéhyde en carbonyle.

Commentaire du jury : Le jury a été étonné de la réussite très moyenne à cette question classique, les exemples proposés n'étant pas toujours adaptés, les conditions opératoires de l'hydrolyse d'un acétal souvent omises.

Q36- (*) Justifier l'utilisation fréquente de diols comme l'éthylèneglycol plutôt que d'alcools monofonctionnels pour la formation d'acétals en synthèse organique.

Solution: L'utilisation de diols permet d'optimiser l'acétalisation autant d'un point de vue thermodynamique que cinétique.

- D'un point de vue thermodynamique, un diol permet d'avoir autant de molécules de chaque côté de l'équation de réaction alors que pour des alcools, il y aura plus de molécules du côté des réactifs que des produits. La réaction sera alors défavorisée par effet entropique.
- D'un point de vue cinétique, une fois que l'une des fonctions alcool du diol aura réagi, la seconde sera déjà proche de l'hémiacétal formé, ce qui aura tendance à augmenter la vitesse de réaction.
- La formation d'un cycle à 5 atomes est favorisé enthalpiquement (pour des diols dont les fonctions alcools sont séparées par deux atomes).

Ces effets se retrouvent en chimie de coordination sous le non d'effet chélate.

Commentaire du jury : Le jury tient à féliciter les quelques copies qui ont mené un raisonnement fondé sur l'entropie pour expliquer le caractère favorable de la formation d'acétals cycliques à partir de diols vicinaux. De nombreux autres candidats semblent penser que l'utilisation d'un diol permet de former un acétal alors qu'un monoalcool entraîne une conversion incomplète.

D.7.2. Hydrolyse d'acétals dans le vivant

Q37- Interpréter qualitativement l'allure de la courbe présentée à la figure 16.

Solution: La figure 16 montre que la constante de vitesse est d'autant plus élevée que le pH est faible. On remarque la présence d'un pH seuil aux alentours de $\text{pH} = 7$ à partir duquel le fait d'augmenter le pH ne change plus la constante de vitesse. Ces observations sont cohérentes avec le fait que cette réaction est catalysée par les ions oxoniums.

Commentaire du jury : La dépendance de la constante de vitesse apparente avec la température a été très souvent bien analysée.

Q38- À l'aide des figures 16 et 17, évaluer la constante de vitesse apparente d'hydrolyse en l'absence d'enzymes, à $\text{pH} = 7,4$ et à la température de 37°C (conditions physiologiques). Sachant qu'in vivo, en présence d'enzymes, la constante de vitesse apparente est de l'ordre de 10^3 s^{-1} , évaluer le facteur d'augmentation de vitesse induite par l'action des enzymes.

Solution: La figure 16 nous montre que la constante de vitesse est constante de $\text{pH} 7$ à 11 (on supposera que c'est le cas à toute température), en particulier la constante de vitesse à $\text{pH} = 10,6$ est égale à la constante de vitesse à $\text{pH} = 7,4$. La figure 17 nous permet de connaître la constante de vitesse à $\text{pH} = 10,6$ et $T = 37^\circ\text{C}$, on a alors $\log(k) = -\frac{7 \cdot 10^3}{310} + 8,7 = -13,9$ d'où $k = 1,32 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ à $\text{pH} = 10,6$ et donc également à $\text{pH} = 7,4$.

Il y a donc 10^{17} ordres de grandeur entre la constante de vitesse sans et avec enzymes.

Commentaire du jury : Cette question a généralement été bien traitée. Les candidats n'ayant pas obtenu la totalité des points ont généralement omis d'argumenter leur raisonnement (indépendance de la constante de vitesse vis-à-vis du pH au-delà de $\text{pH} = 7$ par exemple). D'autres candidats ont omis de réaliser une conversion

de la température dans l'unité adaptée ou ont utilisé la fonction exponentielle comme fonction réciproque du logarithme décimal.

Q39- Évaluer la durée nécessaire pour mener une expérience de cinétique d'hydrolyse de polysaccharide non catalysée dans des conditions physiologiques de température et de pH. Justifier la température de travail choisie par Wolfenden.

Solution: Pour une cinétique d'ordre 1, le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$. En estimant que la réaction est terminée quand au moins 95 % des β -glucopyranose a réagi, on peut estimer que la réaction est terminée à partir d'un temps de 5 temps de demi-réaction (97 % ayant réagi). Cela correspond à plus de 8 millions d'années pour réaliser l'expérience dans des conditions physiologiques.

À 220 °C, la température choisie par l'équipe pour mener l'expérience résumée en figure 16 : $k = 3,17 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. L'expérience aura alors duré environ 13 jours.

Commentaire du jury : Question plutôt bien traitée par les candidats qui y ont répondu. La nécessité de travailler à une température aussi élevée n'est généralement pas commentée.

Q40- (*) Citer les propriétés d'une solution tampon et les justifier qualitativement en lien avec sa composition.

Solution: Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition d'une quantité raisonnable d'acide, de base ou d'eau. Celle-ci est composée d'un acide et d'une base faibles conjuguées en proportions équimolaires.

Dans le cas d'une solution tampon composé d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- , l'addition d'un acide fort sera neutralisé par la base,



et inversement dans le cas d'un ajout d'une base forte,



Pour les acides et les bases faibles, les ions oxoniums ou hydroxydes générés par leur dissociation seront neutralisés de la même manière. Ainsi la quantité d'ions oxoniums d'une solution tampon varie peu par l'addition d'un acide ou d'une base et donc le pH varie peu.

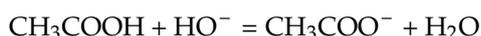
Commentaire du jury : Question de cours correctement traitée.

Q41- Dans le cas d'une solution tampon "acétate" perturbée par addition d'hydroxyde de sodium, établir, en utilisant une équation d'électroneutralité, l'expression suivante.

$$C_b = \frac{K_e}{h} + C_{\text{tot}} \frac{K_a}{K_a + h} - h$$

En déduire l'expression fournie du pouvoir tampon β .

Solution: L'addition d'hydroxyde de sodium à un tampon "acétate" va résulter en la réaction acido-basique suivante,



La constante d'équilibre K° de cette réaction peut être définie à partir des concentrations des espèces chimiques à l'équilibre, mais également à partir de la constante d'acidité du couple acide acétique/acétate et de la constante d'autoprotolyse de l'eau.

$$K^\circ = \frac{K_A^\circ}{K_e^\circ} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{HO}^-]} \quad (16)$$

On peut également écrire une équation d'électroneutralité à partir des quantités de chaque espèce chargée,

$$n_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{ceHO}^-} + n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \quad (17)$$

On peut diviser par le volume de la solution pour passer en concentration. On obtient alors :

$$C_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{ceHO}^-} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \quad (18)$$

Dans cette équation, on a $C_{\text{Na}^+} = C_b$. On a donc :

$$C_b = C_{\text{ceHO}^-} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - C_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (19)$$

Or :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = h \quad (20)$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{tot}} \times \frac{K_A}{h + K_A} \quad (21)$$

$$C_{\text{ceHO}^-} = \frac{K_e}{h} \quad (22)$$

Donc on obtient :

$$C_b = C_{\text{tot}} \times \frac{K_A}{h + K_A} + \frac{K_e}{h} - h \quad (23)$$

La définition du pouvoir tampon donne ensuite :

$$\beta = \frac{dC_b}{d\text{pH}} = \frac{dC_b}{dh} \times \frac{dh}{d\text{pH}} \quad (24)$$

$$\beta = \frac{d(e^{-\ln(10)\text{pH}})}{d\text{pH}} \times \left(\frac{-1}{h^2} K_e - C_{\text{tot}} \frac{K_A}{(h + K_A)^2} - 1 \right) \quad (25)$$

$$\beta = -\ln(10)h \times \left(\frac{-1}{h^2} K_e - C_{\text{tot}} \frac{K_A}{(h + K_A)^2} - 1 \right) \quad (26)$$

On retrouve bien l'expression de l'énoncé.

Commentaire du jury : L'équation traduisant l'électroneutralité du système n'a été correctement écrite qu'une seule fois. La dérivation de l'expression fournie interroge sur la maîtrise des outils mathématiques d'une part non négligeable des candidats.

Q42- Analyser la courbe de la figure 18 en lien avec l'expression littérale du pouvoir tampon. Déterminer, en particulier, l'expression des coordonnées du maximum local de la fonction $\beta = f(\text{pH})$.

Solution: Pour analyser la courbe expérimentale, on peut réaliser des DL sur l'expression de β fournie.

— Pour $h \ll 1$:

$$\beta \sim \ln(10) \frac{K_e}{h} \quad (27)$$

— Pour $h \gg 1$:

$$\beta \sim \ln(10)h \quad (28)$$

On observe expérimentalement que le maximum de la courbe est obtenu pour $\text{pH} = \text{pKa}$ soit ici $\text{pH} = 4,8$, il devrait être déterminé par la dérivation du pouvoir tampon.

Commentaire du jury : La plupart des candidats s'est contentée d'une lecture graphique des coordonnées du maximum alors qu'il était attendu de les déterminer à partir de la dérivation de l'expression fournie du pouvoir tampon. L'interprétation de l'allure de la courbe, conduite par peu de candidats, visait à simplifier l'expression du pouvoir tampon pour en faciliter la dérivation.

Q43- En déduire un protocole de préparation d'environ 1 L de solution tampon à $\text{pH} = 4,8$ et de pouvoir tampon β égal à $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ par unité de pH à partir des solutions de votre choix.

Solution: Le maximum de pouvoir tampon est obtenu pour $\text{pH} = \text{pKa}$ donc $h = K_A = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. On veut également avoir un pouvoir tampon de $\beta = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$. On a de plus :

$$\frac{\beta}{\ln(10)} = h + C_{\text{tot}} \frac{K_A h}{(K_A + h)^2 + \frac{K_e}{h}} \quad (29)$$

Ainsi :

$$c_{\text{tot}} = \frac{(K_A + h)^2}{K_A h} \left(\frac{\beta}{\ln(10)} - h - \frac{K_e}{h} \right) \quad (30)$$

En utilisant $h = K_A$, on trouve : $c_{\text{tot}} = 2.6 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Pour réaliser la solution tampon demandée, on introduit donc l'acide et sa base conjuguée en concentrations égales à $2c_{\text{tot}} = 5.2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Pour cela, on peut prélever à la pipette jaugée de 25 mL des solutions concentrées à 1 mol L^{-1} et les placer dans des fioles de 50 mL puis mélanger les deux solutions pour obtenir 1 L de solution tampon.

Commentaire du jury : Le principe d'élaboration d'une solution tampon est généralement connu. La concentration totale a également été souvent correctement déterminée. Le protocole en revanche n'est pas toujours très clair.

D.8. Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse d'un acétal

Q44- Indiquer, pour chaque complexe activé, s'il est compatible ou incompatible avec chacune de ces études. La réponse sera présentée sous forme du tableau synthétique suivant. Il est conseillé de se limiter à des commentaires très succincts.

Solution: Les compatibilités sont inscrites dans le tableau 2.

- **Lucas** : La conformation du carbone est conservée, ce qui implique qu'il n'y a pas de formation d'un carbocation.
- **Drumheller** : Un unique alcool est obtenu, on a donc un seul site réactif pour une hydrolyse.
- **Bourns** : L'oxygène ^{18}O ne conduit pas à un alcool enrichi. Il ne se fixe donc pas sur l'alcool.
- **Skrabal** : Des groupes inductifs donneurs stabilisent un carbone chargé δ^+ et l'encombrement stérique influe sur la vitesse de réaction.
- **Jenks** : La couleur s'explique par la formation d'un carbocation stabilisé conjugué.

Commentaire du jury : Cette question ouverte a été très largement sautée, sans doute en raison du travail d'appropriation conséquent qu'elle nécessitait. Pourtant, elle représentait à elle seule plus de 12% des points de la composition de chimie. Les réponses ont souvent manqué de développement et beaucoup de candidats se sont contentés de remplir le tableau sans proposer d'argument.

	CA1	CA2	CA3	CA4
Lucas	✓		✓	
Drumheller	✓		✓	✓
Bourns	✓		✓	✓
Skrabal	✓			
Jenks	✓			

TABLEAU 2 – Analyse des compatibilités entre les différents complexes activés et études.

Q45- (*) Écrire un mécanisme réactionnel pour l'hydrolyse d'un acétal compatible avec l'ensemble de ces figures.

Solution: L'hydrolyse d'un acétal passe donc par le complexe activé CA1 pour être en accord avec l'ensemble des affirmations.

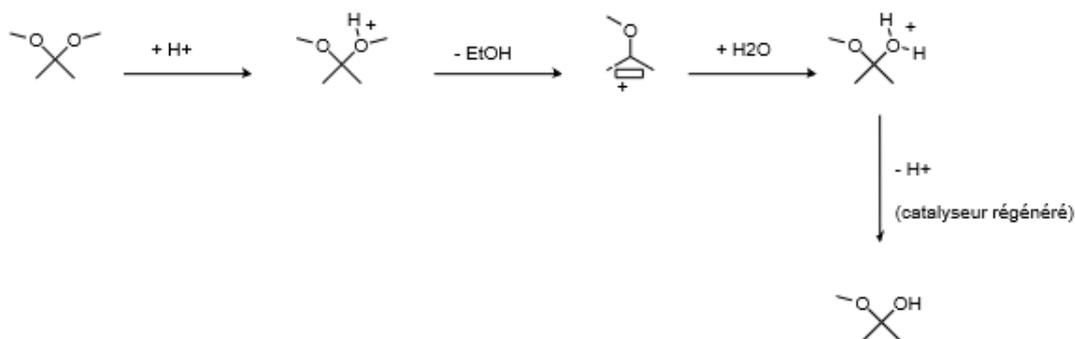


FIGURE 12 – Mécanisme d'hydrolyse d'un acétal.

Commentaire du jury : Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse d'un acétal est en général assez bien présenté. Comme les années précédentes, le jury rappelle qu'il est attentif à la rigueur de son écriture (flèches partant de doublets d'électrons, cohérence entre le pH du milieu et les intermédiaires réactionnels, mention des charges formelles). Dans le contexte du sujet, et en lien avec les études historiques présentées à la question Q44, les copies faisant intervenir un intermédiaire réactionnel de type carbénium ont été valorisées.

E. Désymétrisation d'un diol dans le cadre d'une synthèse stéréocontrôlée

E.9. Stratégie de désymétrisation

Q46- (*) Montrer qu'une séquence d'époxydation suivie d'une hydrolyse basique permet de former un motif THF dihydroxylé. Proposer des conditions opératoires (réactifs, concentration).

Solution:

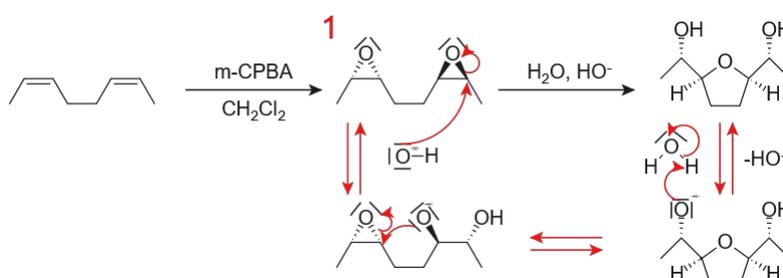


FIGURE 13 – Séquence réactionnelle pour la formation d'un motif THF dihydroxylé.

Commentaire du jury : Les candidats qui n'ont pas prêté une attention suffisante au vocabulaire (nomenclature, réaction époxydation, THF dihydroxylé) n'ont généralement pas compris la question et ont proposé des réponses sans lien avec l'énoncé. En l'occurrence, il fallait procéder à l'époxydation du diène indiqué dans le sujet, puis à son ouverture en milieu basique pour créer un alcoolate nucléophile, capable d'ouvrir le second époxyde.

Q47- Dénombrer les stéréoisomères de configuration pouvant être formés par cette séquence. Justifier.

Solution: Les différents stéréoisomères formés sont présentés en figure 14.

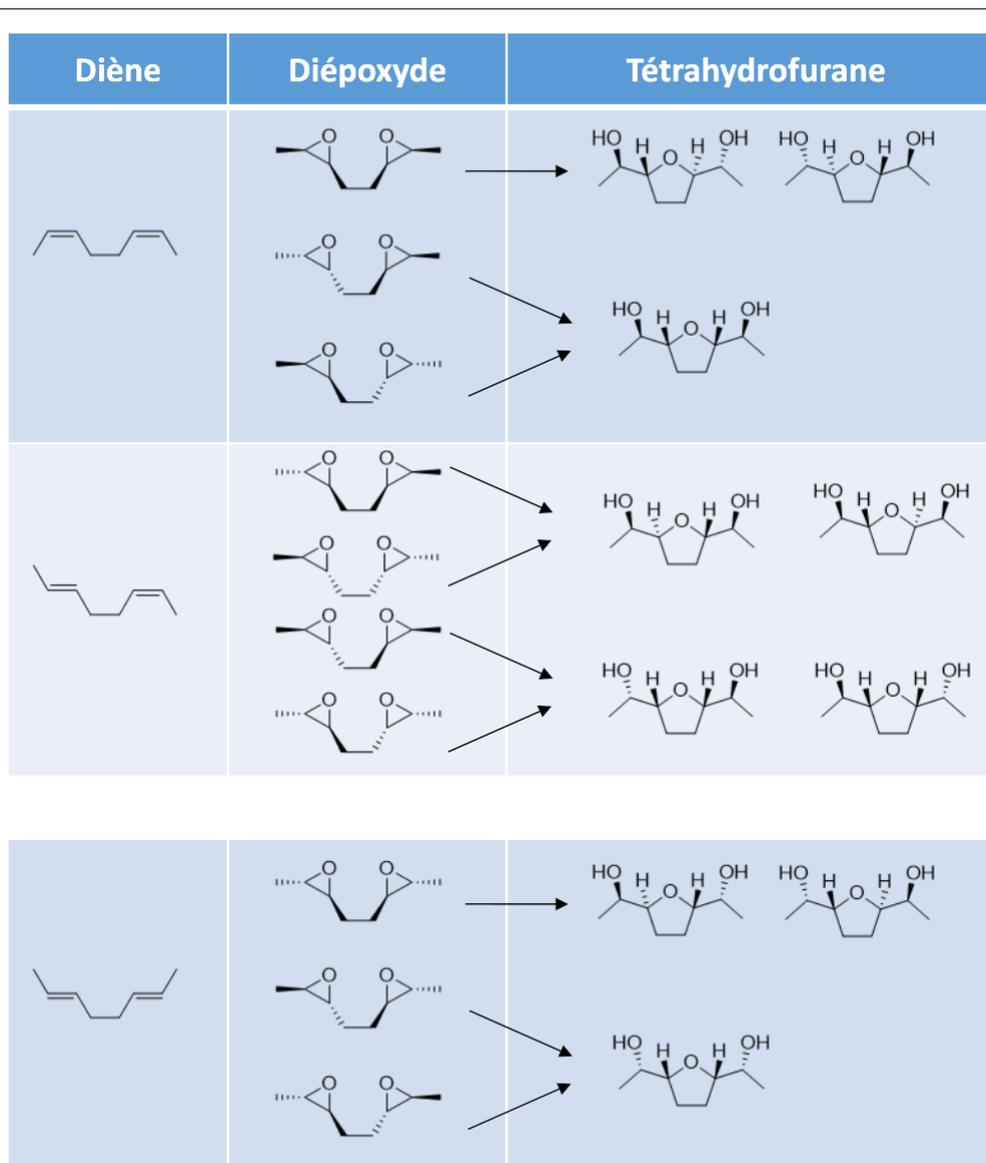


FIGURE 14 – Cette méthode donne 10 stéréoisomères de configuration différents. Les stéréoisomères obtenus dépendent de la configuration E/Z des alcènes de la molécule initiale.

Commentaire du jury : La majorité des candidats utilise une formule de type $2n$ pour déterminer un nombre de stéréoisomères sans faire attention à la symétrie de la structure et sans prendre en compte le fait que la réponse attendue n'était pas le nombre total de stéréoisomères de configuration possibles, mais le nombre de stéréoisomères formés par cette méthode de synthèse.

Note du correcteur : Nous remercions Hubert Lavrard pour son aide dans la résolution de cette question.

Q48- (*) Proposer, en justifiant, un mécanisme réactionnel pour la monoalkylation du diol **3**. Représenter le mouvement des doublets d'électrons à l'aide du symbolisme des flèches courbes.

Solution: Le mécanisme proposé en figure 15 permet la monoalkylation du diol **3**, c'est une réaction de Williamson. Celui-ci se décompose en deux étapes, d'abord activation nucléophile de l'alcool par une base forte puis substitution nucléophile sur le bromure de benzyle. Le mécanisme décrit une S_N2 au vu du faible encombrement stérique du carbone lié au brome, on aurait pu envisager un mécanisme S_N1 au vu de la stabilisation par mésomérie du carbocation formé par l'élimination d'un ion bromure. On ne forme pas le produit doublement alkylé au vu de la taille du groupe benzyle qui empêche la nucléophilie du second alcool de s'exprimer même avec déprotonation.

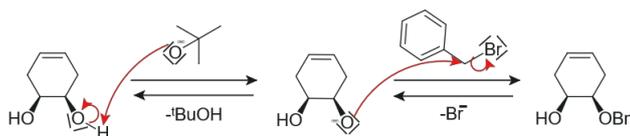


FIGURE 15 – Mécanisme de monoalkylation de l'alcool 3.

Commentaire du jury : Le mécanisme qui a été proposé par les candidats a le plus généralement été une S_N2 . Le jury a regretté que ce choix ne fasse quasiment jamais l'objet d'une justification par les candidats. L'hypothèse d'un mécanisme de type S_N1 était également acceptée à condition de remarquer la stabilisation du carbocation par délocalisation. Un nombre trop important de candidats n'a pas procédé à la déprotonation de l'alcool comme cela est généralement mis en œuvre dans la séquence réactionnelle de Williamson.

Q49- (*) Comparer la réactivité des groupes hydroxyle de l'espèce chimique 3. Proposer des pourcentages des espèces chimiques 4a et 4b (représentées figure 23) à l'issue d'une monoalkylation.

Solution: Les deux groupes hydroxyles sont l'image l'un de l'autre par un plan de symétrie de la molécule représenté en figure 16. Ils ont donc exactement le même environnement chimique et donc la même réactivité. Il y a donc 50 % de molécule 4a et 50 % de molécule 4b. On remarquera qu'ayant des réactifs achiraux, il est cohérent que les produits soient sous forme racémique si bien que le milieu garde une activité optique nulle tout au long de la réaction.

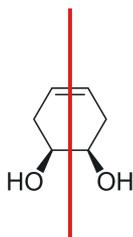


FIGURE 16 – Le plan de symétrie de la molécule 3 est représenté en rouge. La présence de celui-ci indique que la molécule est achirale.

Commentaire du jury : Question simple et très bien traitée. Les deux groupes hydroxyle sont équivalents par symétrie et ont, à ce titre, autant de chances d'être transformés. L'absence de régiosélectivité conduisait à la formation de deux énantiomères en quantités égales.

Q50- (*) Préciser la géométrie autour des atomes de soufre dans l'espèce chimique 2.

Solution: Le soufre a six électrons de valence, dans la molécule 2 le soufre est lié à trois atomes par quatre liaisons, il y a donc un doublet non liant sur chaque soufre. Le soufre a donc une géométrie AX_3E_1 comme l'azote de l'ammoniac. La géométrie autour des atomes de soufre est donc pyramidale à base triangulaire.

Commentaire du jury : Le taux de réussite décevant à cette question, pourtant simple, permet de rappeler aux candidats qu'il est toujours utile de rechercher un schéma de Lewis pour prévoir la géométrie autour d'un atome. En l'occurrence, une telle méthode aurait permis aux candidats d'identifier la présence d'un doublet non liant sur l'atome de soufre et par conséquent, de prévoir une géométrie pyramidale, souvent confondue avec la géométrie tétraédrique.

Q51- (*) Représenter la formule plane de l'espèce chimique obtenue lors de la transformation mettant en jeu les espèces 2 et 3.

Solution: La molécule issue de la transformation mettant en jeu les espèces 2 et 3 est représentée en figure 17. C'est un acétal issu de la réaction entre un diol et une cétone. Cela est cohérent avec le nom de l'étape suivante "fission de l'acétal et protection".

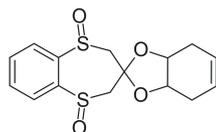


FIGURE 17 – Molécule issue de la transformation mettant en jeu les molécules 2 et 3.

Q52- (*) Identifier l'atome d'hydrogène impliqué dans l'élimination induite par KHMDS. Justifier.

Solution: L'atome d'hydrogène impliqué est celui en α de la liaison S=O. Par analogie avec les protons en α des carbonyles on en déduit que ce proton est acide et peut donc être déprotoné par le KHMDS.

Q53- Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation d'un éther d'énol à partir de l'intermédiaire représenté en figure 24.

Solution: Une seule élimination est possible en anti-périplanaire avec les cycles bloquants la structure.

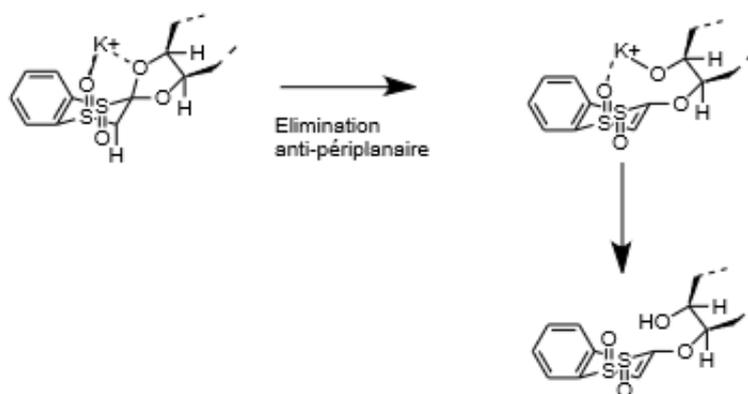


FIGURE 18 – Formation d'un éther d'énol à partir de l'intermédiaire réactionnel de la figure 24.

Commentaire du jury : L'écriture d'un mécanisme de type E2 est souvent correcte mais la liaison C-O rompue ne tient pas toujours compte de la nécessité d'une conformation anti-périplanaire entre les liaisons C-H et C-O rompues.

Q54- Commenter les rôles spécifiques du sulfoxyde et du cation potassium lors de cette transformation.

Solution: Le sulfoxyde permet de bloquer la structure et d'obtenir un seul oxygène en anti-périplanaire. Il a ainsi un rôle de copule chirale. Le cation potassium permet de réaliser un blocage conformationnel du réactif ainsi que de stabiliser le carbanion après la déprotonation par le KHMDS.

Commentaire du jury : Question plus difficile nécessitant d'avoir compris le rôle du cation potassium dans le blocage conformationnel du réactif, ainsi que du sulfoxyde comme copule chirale permettant de privilégier la formation d'un stéréoisomère de configuration.

E.10. Étude d'une séquence de transformation conduisant au synthon 21

Q55- (*) Représenter les deux espèces intermédiaires formées lors de la transformation de l'espèce 4a en 11.

Solution: Le OsO₄ formé à partir de NMO conduit à un mécanisme de type Lemieux-Johnson qui induit la formation de diols puis d'une coupure oxydante.

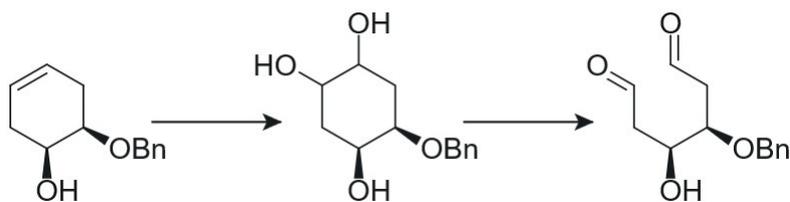


FIGURE 19 – Espèces intermédiaires formées lors de la transformation de l'espèce **4a** en **11**.

Commentaire du jury : La question consistait en l'écriture des espèces chimiques formées lors des deux étapes du clivage d'une double liaison C=C par la méthode de Lemieux-Johnson. Le diol intermédiaire est souvent correctement représenté, ce qui n'est pas le cas de l'espèce carbonylée formée.

Q56- (*) Nommer la transformation **c** et représenter l'espèce chimique obtenue.

Solution : La transformation **c** est une réaction de Wittig qui donne lieu à la formation de l'espèce suivante :

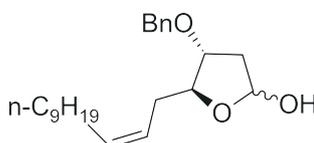


FIGURE 20 – Produit formé à l'issue de la réaction de Wittig **c**.

On utilise un ylure non stabilisé qui conduit à la formation de l'isomère **Z**.

Commentaire du jury : La réaction de Wittig est souvent reconnue, mais la représentation du produit formé n'aboutit pas toujours.

Q57- (*) Commenter la stratégie mise en œuvre lors de la conversion 14→17.

Solution : Lors de la conversion de 14 à 17, la nucléofugacité du groupe partant est améliorée en passant d'un ion hydroxyde à un ion iodure. De plus, le groupement hydroxyle de l'ion acétylénure a été protégé préalablement pour éviter qu'il n'y ait une compétition de nucléophilie entre l'ion acétylénure et le groupement hydroxyle.

Commentaire du jury : La question visait à l'identification de deux stratégies : l'une consistant à améliorer l'aptitude nucléofuge, l'autre consistant à protéger un groupe hydroxyle pour éviter qu'il ne joue le rôle de nucléophile compétiteur de l'ion acétylénure.

Q58- Justifier l'utilisation de HMPA en tant que co-solvant lors de la transformation de l'espèce chimique 16.

Solution : Le HMPA est un solvant qui solvate très bien les cations sans solvater les anions, il permet donc d'accroître la réactivité de l'anion nucléophile dans cette réaction.

Commentaire du jury : Question peu abordée. Elle visait à identifier la différence de solvation des cations et anions par ce solvant, et sa conséquence sur la réactivité accrue de l'anion nucléophile.

Q59- (*) Calculer le rendement global de la séquence.

Solution : Pour calculer le rendement global de la séquence, il faut multiplier les rendements des différentes étapes intermédiaires :

$$\eta = 0.2 \times 0.93 \times 0.88 \times 0.74 \times 0.9 \times 0.8 \times 0.89 \times 0.83 \times 0.79 \times 0.75 = 3.8\%$$

Cette succession de nombreuses étapes donnent lieu à un rendement final assez bas du principalement aux premières étapes a à d.

E.11. Couplage de Nozaki-Hiyami-Kishi

Q60- (*) Justifier les proportions de sels de chrome et de nickel mises en oeuvre lors de ce couplage. Préciser les rôles des deux sels métalliques dans cette transformation.

Solution: Le chlorure de nickel est apporté en proportion catalytique (0.001 eq), il a le rôle de catalyseur. Le chlorure de chrome est, lui, apporté en excès. Il a en effet le rôle de réducteur stoechiométrique (cf cycle catalytique) et doit donc être apporté au moins en proportions stoechiométriques.

Commentaire du jury : Le rôle de catalyseur du complexe de nickel est souvent identifié, le statut de réducteur stoechiométrique du complexe de chrome l'est beaucoup moins.

Q61- (*) Nommer les étapes élémentaires du cycle catalytique du complexe de nickel.

Solution: Les étapes du cycle catalytique sont nommées sur la figure 21.

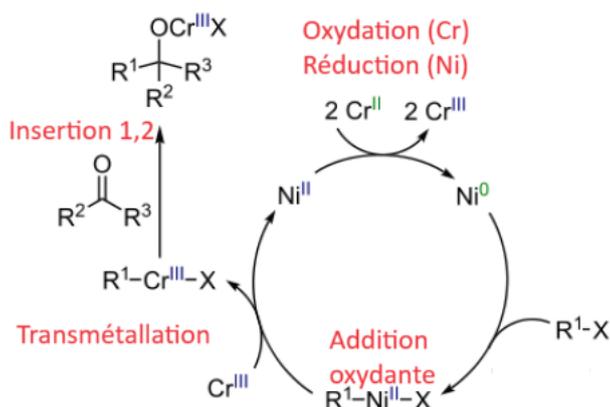


FIGURE 21 – Étapes élémentaires du cycle catalytique de la réaction de couplage.

Commentaire du jury : Les étapes de réduction du centre métallique puis d'addition oxydante sont généralement bien identifiées. La transmétallation (l'appellation substitution a été acceptée) l'est moins.

E.12. Analyse de résultats

Q62- (*) Proposer une séquence de transformation permettant de convertir l'espèce chimique 22 en 1a. Justifier l'ordre de réalisation des transformations.

Solution: Les trois réactions successives à réaliser pour passer de 22 à 1a sont (cf Figure 22) :

1. Hydrogénation
2. Oxydation
3. Déprotection

On réalise dans un premier temps l'hydrogénation, car une fois l'oxydation réalisée, un α -énone est produite qui nécessite des conditions d'hydrogénation plus fortes qui risqueraient d'hydrogéner également les liaisons du cycle. L'oxydation est ensuite réalisée avant la déprotection pour oxyder sélectivement l'alcool non protégé.

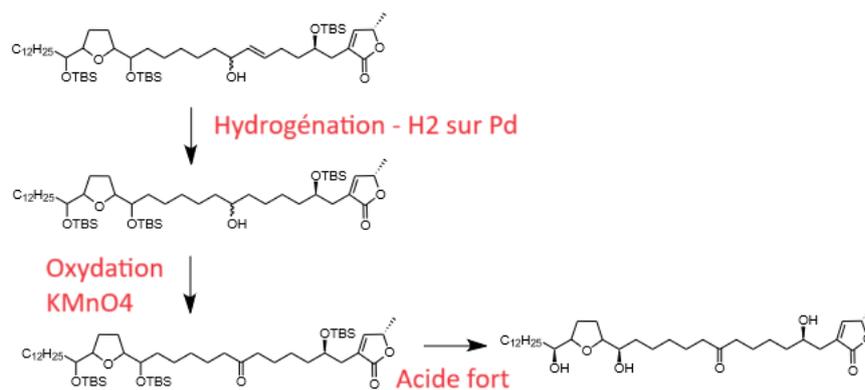


FIGURE 22 – Étapes nécessaires pour passer de 22 à 1a.

Commentaire du jury : Les transformations à mener (hydrogénation, oxydation et déprotection) sont le plus souvent bien identifiées. Leur ordre de réalisation n'est pas toujours justifié.

Q63- (*) Attribuer les signaux du spectre RMN ^1H de l'espèce chimique 1a rassemblés dans le tableau 4. Les identifiants (a,b,...) de ces différents signaux seront représentés sur une représentation topologique de l'espèce chimique 1a.

Solution: L'attribution est présentée figure 23.

- (a) Signal intégrant pour 1H fortement déblindé (au pied d'une α -énone) ayant un voisin avec lequel il couple (b).
- (b) Signal intégrant pour 1H déblindé (lié directement à un O) ayant deux groupements voisins : 3H et 1H donnant lieu à un quadruplet de doublets.
- (c) 3H avec un H voisin déblindés à cause de la proximité des oxygènes.
- (d) 3H avec deux H voisins en bout de la chaîne $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

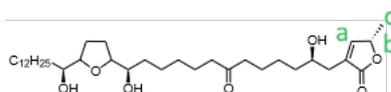


FIGURE 23 – Attribution de signaux RMN de la molécule 1a.

Commentaire du jury : Comme pour la question 15 utilisant déjà la spectroscopie de RMN, l'attribution des signaux est souvent satisfaisante. Les candidats qui ont éprouvé des difficultés sont ceux qui ont démarré l'analyse par l'utilisation de tables de déplacement chimique ce qui les a conduits à proposer des attributions à des groupes de protons non présents dans la formule de l'espèce chimique.

Q64- (*) Commenter les valeurs de pouvoirs rotatoires spécifiques obtenues pour les espèces chimiques 1a et 1b.

Solution: Les pouvoirs rotatoires spécifiques obtenus pour les espèces 1a et 1b sont tous les deux positifs et de valeurs absolues différentes, ce qui correspond bien à des diastéréoisomères.

Commentaire du jury : Peu de candidats ont identifié la relation de diastéréoisomérisie existant entre les espèces chimiques 1a et 1b. Cette identification permettait de comprendre l'absence de lien entre les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces deux espèces chimiques.

Q65- Les chercheurs concluent à la stéréochimie 1a. Commenter ce choix.

Solution: Le pouvoir rotatoire de la mosine B est très différent des espèces 1a et 1b. Il serait donc plus juste de conclure à une mauvaise stéréosélectivité des voies de synthèse qu'à la configuration 1a de la mosine. On peut avoir des mélanges de stéréoisomères qui donnent lieu à des pouvoirs rotatoires faussés et rend donc la comparaison impossible.

Commentaire du jury : Une analyse critique des résultats de l'étude était attendue. En l'occurrence, la différence notable entre le pouvoir rotatoire spécifique de la mosine naturelle et ceux des mosines synthétisées pouvait interroger sur le stéréocontrôle de cette voie de synthèse ou encore sur la capacité à séparer les espèces chimiques, notamment les stéréoisomères, au cours de la synthèse.

FIN DE L'ÉPREUVE