

CORRIGÉ DE L'ÉPREUVE 2024 DE L'AGRÉGATION SPÉCIALE DE PHYSIQUE-CHIMIE OPTION CHIMIE

Ce corrigé est proposé par Thibault FOGERON. Il n'est pas encore fini, la partie physique notamment n'est ni complète ni rédigée avec rigueur. Il doit rester de nombreuses coquilles mais j'espère aucune erreur scientifique. Pour le moment la partie physique n'est pas encore corrigée mais elle devrait venir à terme. Ce corrigé sera probablement modifié une fois le rapport du jury publié.

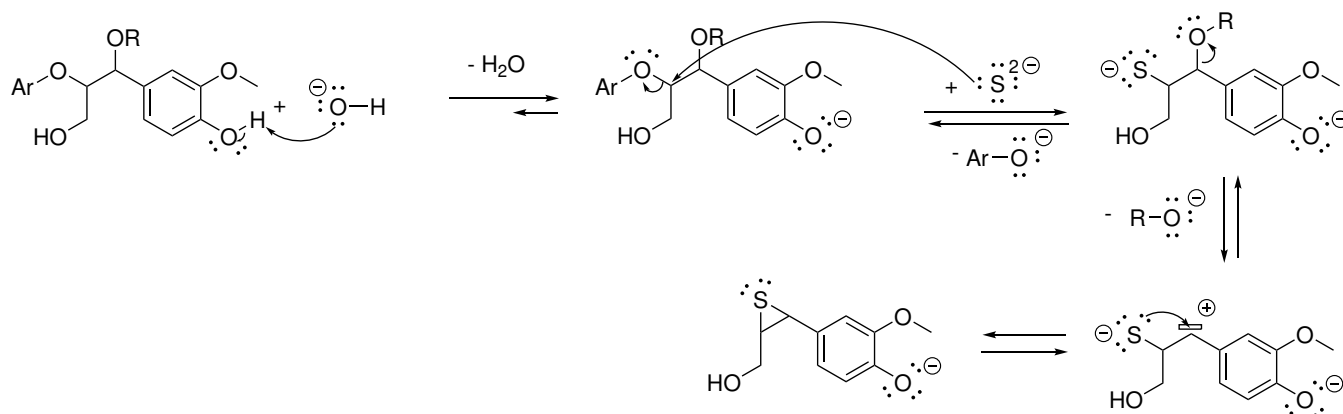
Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Pour contacter l'auteur, vous pouvez envoyer un mail à thibault.fogeron#ens-lyon.fr (avec un @ à la place du #).

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 non transposé.

Le papier

Partie I : Procédé Kraft

- Il s'agit de deux réactions de substitutions nucléophiles, une première intermoléculaire et une seconde intramoléculaire. Pour la substitution du carbone secondaire le plus proche du groupement aromatique on peut imaginer un mécanisme de type S_N1 car le carbocation issu de la première étape est stabilisé par mésomérie grâce au groupement phényle riche en électron voisin. Pour l'autre carbone (carbone primaire) il est en revanche plus probable d'avoir un mécanisme de type S_N2 . On peut donc proposer :



- On forme une espèce chargée et polaire qui peut également recevoir et donner de nombreuses liaisons hydrogènes ce qui explique sa solubilité dans l'eau. En particulier, par rapport à la molécule 1 la substitution des groupements OAr et OR, probablement apolaire, par le soufre augmente fortement la polarité de la molécule.
- Pour chacune de ces réactions il faut calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K en

appliquant des lois de Hess. On a par exemple,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_3^\circ &= 2 \Delta_f H_{\text{NaOH}}^\circ + \Delta_f H_{\text{CaCO}_3}^\circ - \Delta_f H_{\text{Ca(OH)}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^\circ \\ &= 2 \times -470,3 - 1207,6 + 1003,0 + 1155,8 \\ &= 480,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_3^\circ &= 2 S_{\text{NaOH}}^\circ + S_{\text{CaCO}_3}^\circ - S_{\text{Ca(OH)}_2}^\circ - S_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^\circ \\ &= 2 \times 48,2 + 91,7 + 74,7 - 61,1 \\ &= 201,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

On alors ,

$$\Delta_r G_3^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H_3^\circ - T \times \Delta_r S_3^\circ = 480,7 - 298 \times 0,2017 = 420,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

Cette réaction nécessite donc un apport d'énergie extérieure.

De même on a :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_4^\circ &= 178,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r S_4^\circ = 160,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; \Delta_r G_4^\circ(298 \text{ K}) = 131,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \\ \Delta_r H_5^\circ &= -82,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta_r S_5^\circ = -182,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; \Delta_r G_5^\circ(298 \text{ K}) = -28,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

Donc seule la réaction (5) ne demande pas d'apport d'énergie extérieure.

4. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham on considère que les enthalpies et entropies de réaction ne dépendent pas de la température et on cherche T telle que $\Delta_r G_4^\circ(T) < 0$. On a :

$$T = \frac{\Delta_r H_4^\circ(298 \text{ K})}{\Delta_r S_4^\circ(298 \text{ K})} = \frac{178,9 \cdot 10^3}{160,2} = 1114 \text{ K} = 843^\circ \text{C}$$

5. En se plaçant à une température supérieure on s'assure que la réaction est fortement déplacée dans le sens de la formation des produits et on augmente également la cinétique de la réaction.
6. On a la maille suivante :

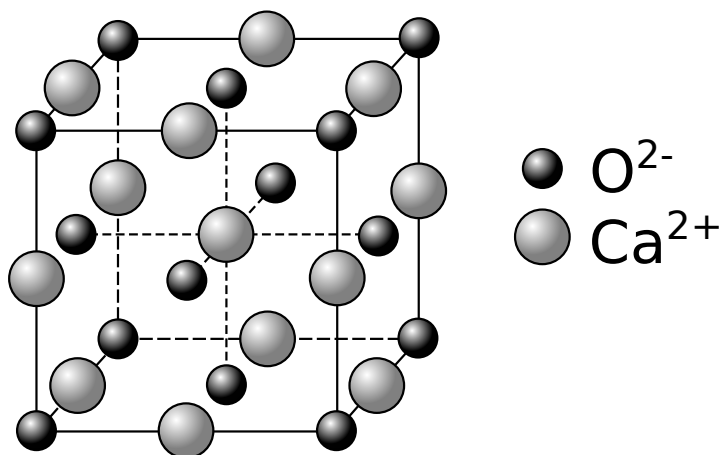


Figure modifiée à partir de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Strukturbericht_B1_maille_motif.svg

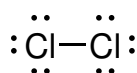
Il y a 8 atomes d'oxygène sur les sommets qui sont partagés par 8 mailles et 6 sur les faces partagés par 2 mailles. Il y a donc 4 atomes d'oxygène par maille. Pour les atomes de calcium il y en a 12 sur les arêtes partagées par 4 mailles et un au centre, il y en a donc également 4 ce qui est logique d'après la stoechiométrie. La densité de l'oxyde de calcium est donc :

$$d = \frac{4(M_{\text{Ca}} + M_{\text{O}})}{N_A \times a^3} = \frac{4 \times (40,078 + 15,999)}{6,022 \cdot 10^{23} \times (481 \cdot 10^{-12})^3} = 3,35 \quad (1)$$

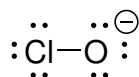
Partie II : Blanchiment du papier

7. Pour déterminer les formules de Lewis, on dénombre le nombre d'électrons de valence de la molécule puis on organise les atomes autour d'un atome centrale en répartissant les électrons de façons à ce que :
1. Le maximum d'atomes respectent les règles de l'octet et du duet.
 2. Les charges partielles soient minimisées.
 3. Les charges partielles soient en accord avec les différences d'électronégativités des atomes.

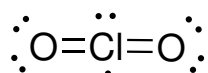
Pour Cl_2 il y a $2 \times 7 = 14 e^-$ de valence. La structure est :



Pour ClO^- il y a $7 + 6 + 1 = 14 e^-$ de valence. La structure est :

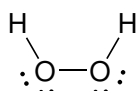


Pour ClO_2 il y a $7 + 2 \times 6 = 19 e^-$ de valence. La structure est :

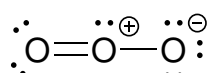


RQ : Le chlore peut être hypervalent dans cette structure puisqu'il est situé sur la 3ème ligne du tableau périodique.

Pour H_2O_2 il y a $2 \times 1 + 2 \times 6 = 14 e^-$ de valence. La structure est :

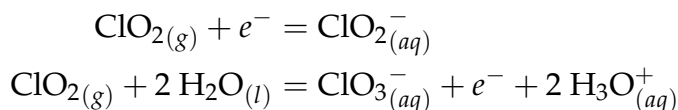


Pour O_3 il y a $3 \times 6 = 18 e^-$ de valence. La structure est :



NB : Les doublets non-liants sont ici représentés par des points doubles en raison d'une contrainte du logiciel utilisé mais devrait être représentés par un trait.

8. Dans chacune de ces structures l'oxygène étant plus électronégatif que le chlore, il est au degré d'oxydation (d.o.) – II. Ainsi, pour le dichlore le d.o. des atomes de chlore est de 0 ; pour l'ion hypochlorite le chlore est au d.o. + I et pour le dioxyde de chlore il est au d.o. + IV.
9. Il s'agit d'une équation de dismutation obtenue en combinant les demi-équations red-ox :



La constante d'équilibre de cette réaction peut donc se calculer en utilisant les potentiels standards grâce à la formule :

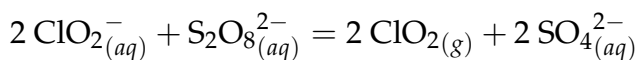
$$\begin{aligned}K^\circ &= \exp\left(\frac{F}{RT} \times \Delta E^\circ\right) \\ &= \exp\left(\frac{96500}{8,314 \times 298} \times 0,08\right) = 1,366\end{aligned}$$

10. On considère une situation d'équilibre, et l'on note s la solubilité du dioxyde de chlore gazeux qui correspond à la concentration en $\text{ClO}_{2(aq)}^-$ (et donc en $\text{ClO}_{3(aq)}^-$). On a alors :

$$\begin{aligned}K^\circ &= \frac{s^2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C^{\circ 4}} \times \frac{P^{\circ 2}}{P_{\text{ClO}_2}^2} \\ \Rightarrow s &= \sqrt{K^\circ \times \frac{P_{\text{ClO}_2}^2}{P^{\circ 2}} \times \frac{C^{\circ 4}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}\end{aligned}$$

On a donc bien une augmentation de la solubilité quand le pH augmente (quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue). On trouve $s = 1,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH = 0 et $s = 11,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH = 2.

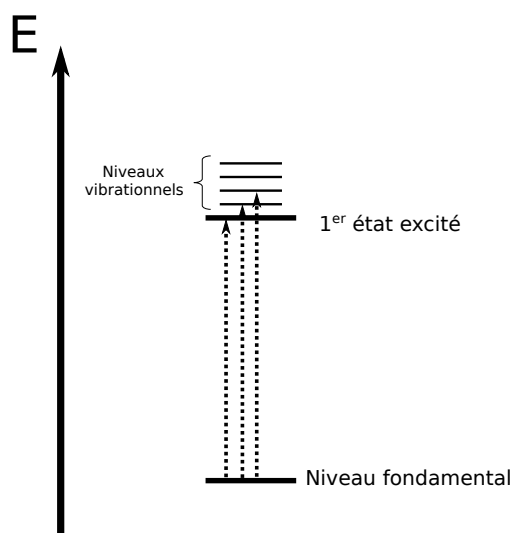
11. Dans la figure les charges des espèces présentes dans les solutions 4 et 5 ne sont pas indiquées ce qui peut porter confusion notamment dans le cas de $\text{ClO}_{2(aq)}^-$ qui peut être confondu avec le $\text{ClO}_{2(g)}$ produit.
12. Il s'agit de la réaction de réduction des ions $\text{ClO}_{2(aq)}^-$ par les ions persulfates :



Au vu de la différence des potentiels standards on peut s'attendre à ce que cette réaction soit quantitative et l'on peut donc obtenir autant de mol de $\text{ClO}_{2(g)}$ que l'on avait de $\text{ClO}_{2(aq)}^-$ soit

$$\frac{1,786}{35,45 + 2 \times 15,999} = 26,48 \text{ mmol. Dans les 50 mL de solution du Schlenk 6 cela correspond à une concentration de } \frac{26,48}{50} = 0,53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

13. Le dichlore gazeux est instable en milieu basique et se dismute en chlorure et en hypochlorite, l'ascarite permet donc de piéger le dichlore qui pourrait être libéré dans une réaction parasite.
14. L'observation des bandes fines sur le spectre correspond à des excitations du niveau fondamental de la molécule vers des états vibrationnels du premier état excité. On a donc deux transitions de natures différentes une transition électronique et des transitions vibrationnelles :



15. Il y a 18 pics (donc 17 transitions) compris entre 465 et 308 cm^{-1} on a donc un nombre d'onde associé à la vibration de l'état électronique excité du dioxyde de chlore d'environ 9 cm^{-1} .
16. On est dans un cas de dégénérescence de l'ordre m , c'est à dire que l'on peut considérer qu'à tout instant t , $[P](t) \approx [P]_0$. La vitesse de disparition du dioxyde de chlore admettant des ordres en ClO_2 et P on a :

$$v = -\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k_{\text{tot}} \times [P]^m \times [\text{ClO}_2]^n \approx k_{\text{tot}} \times [P]_0^m \times [\text{ClO}_2]^n$$

$$= k_{\text{obs}} \times [\text{ClO}_2]^n$$

Avec $k_{\text{obs}} = k_{\text{tot}} \times [P]_0^m$.

17. Dans le cas d'ordre 1, on a équation différentielle du premier ordre et $[\text{ClO}_2](t) = [\text{ClO}_2](t) \exp(-k_{\text{obs}} t)$. Dans le cas d'ordre 2, on a équation différentielle du deuxième ordre et $\frac{1}{[\text{ClO}_2](t)} = \frac{1}{[\text{ClO}_2]_0} + k_{\text{obs}} t$.
18. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration en dioxyde de chlore et doit donc évoluer de la même manière. L'expérience réalisée montre une loi affine entre $\log A$ et le temps, l'ordre 1 est donc validé. La pente de la droite correspond à $\frac{-k_{\text{obs}}}{\ln 10} = -8,35 \cdot 10^{-3}$, on a donc $k_{\text{obs}} = 1,92 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$.
19. Pour déterminer la valeur de m on peut répéter l'expérience avec différentes concentrations initiales en phénol. On trace alors $\log(k_{\text{obs}}) = \log(k_{\text{tot}}) + m \log([P]_0) = f([P]_0)$ qui devrait nous donner une droite de pente m et d'ordonnée à l'origine $\log(k_{\text{tot}})$.

20. On a la relation, $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$ donc :

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] + [\text{AH}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}}$$

$$= \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

21. Au vu du $\text{p}K_a$ du couple associé au phénol, quelque soit le pH considéré dans l'expérience, $[\text{AH}] \gg [\text{A}^-]$ et donc $\log(\alpha) \approx \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) = \text{pH} - \text{p}K_a$.

Avec les valeurs de constantes données on a par ailleurs,

$$k_{tot} = (1 - \alpha)k_{AH} + \alpha k_{A^-} \approx \alpha k_{A^-}$$

$$\Rightarrow \log(k_{tot}) \approx \log(\alpha) + \log(k_{A^-}) \approx \text{pH} - \text{p}K_a + \log(k_{A^-})$$

On retrouve bien le comportement affine observé entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 7$.

Pour les pH très faibles α tend vers 0 et donc $k_{tot} \approx k_{AH}$ ce qui explique que la courbe de la figure 7 tend vers une valeur plateau.

22. Ainsi, en prenant la valeur de k_{tot} pour les pH très faibles on trouve $k_{AH} \approx 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et en exploitant l'ordonnée à l'origine de l'évolution affine on a $\log(k_{A^-}) - \text{p}K_a \approx -3$ donc $k_{A^-} \approx 10^7$. On trouve bien les ordres de grandeurs attendus.

23. ???

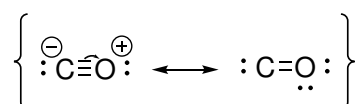
24. En utilisant la loi d'Arrhenius on a,

$$k_{tot} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Donc en utilisant les données et en traçant $\ln k_{tot} = f(1/T)$ (en K), on trouve une droite de pente $-\frac{E_a}{R} = -6,8 \cdot 10^3$. Ainsi on trouve, une énergie d'activation de $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Partie III : Résistance à l'eau du papier : le rôle des dicétènes

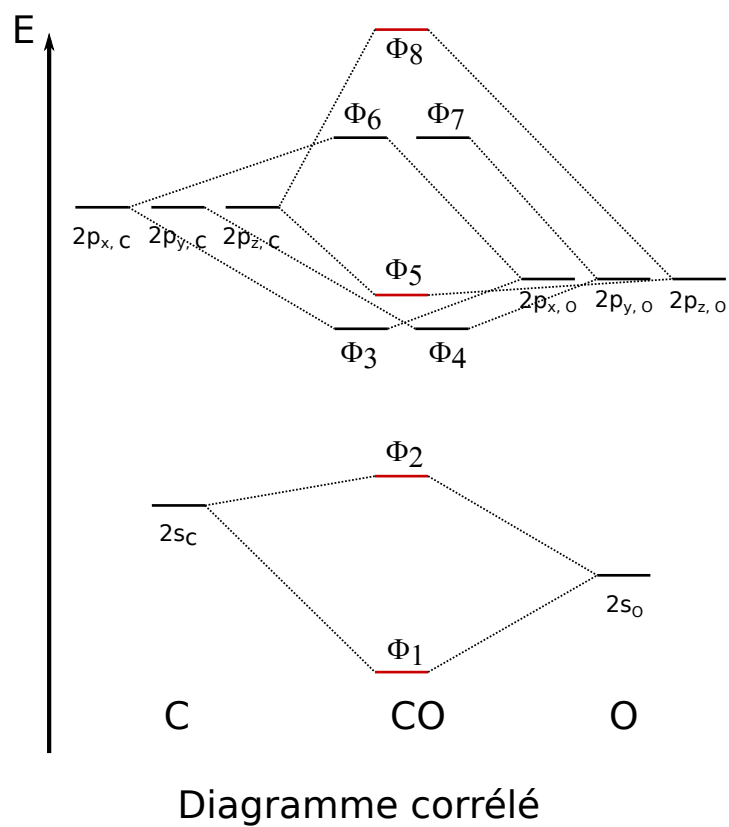
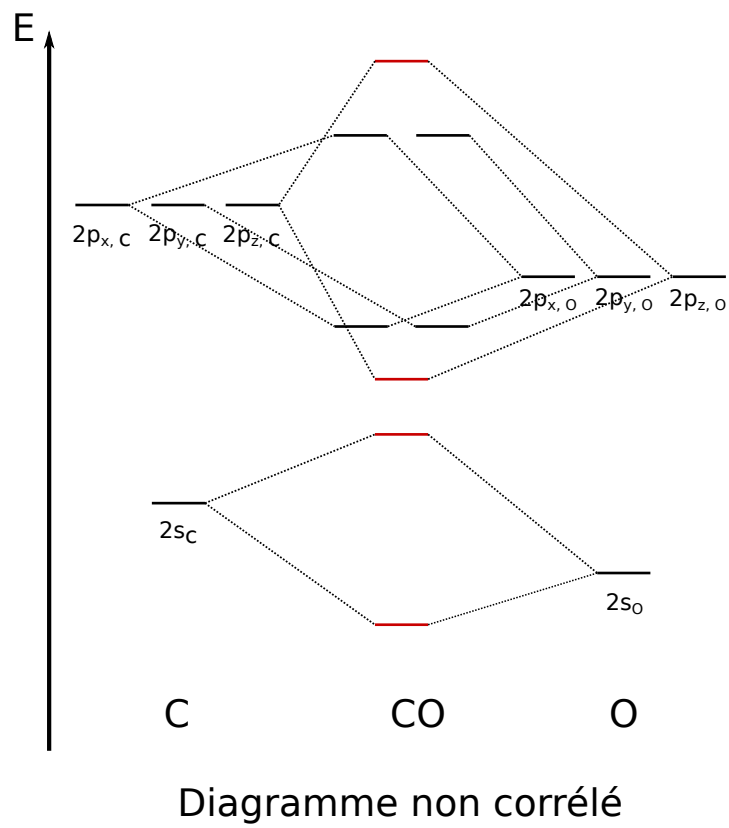
25. De même que précédemment on a :



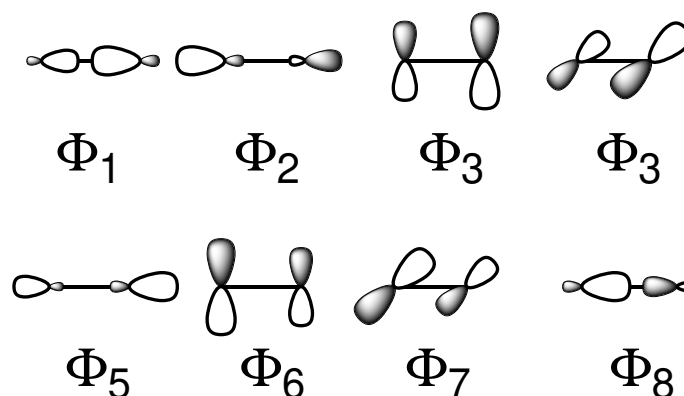
La forme de gauche étant plus représentative car elle permet aux deux atomes de respecter la règle de l'octet.

26. Au vu des différences d'électronégativités du carbone et de l'oxygène les orbitales de valence du carbone seront plus hautes en énergie que celles de l'oxygène et on peut supposer que l'on a un diagramme corrélé dans lequel les orbitales $2s$ et $2p_z$ vont interagir entre elles. Pour obtenir ce diagramme on peut dans un premier temps construire un diagramme non corrélé dans lequel on considère des interactions à deux orbitales seulement puis faire interagir les orbitales ainsi obtenue de même symétrie. Pour chacune de ces interactions il y aura une orbitale liante et une orbitale anti-liantes. Les orbitales issues des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ sont moins stabilisées et déstabilisées car elles ont des recouvrements π plus faibles que les orbitales $2p_z$ qui ont un recouvrement σ .

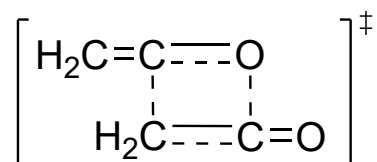
Les 4 orbitales sigma, indiquées en rouge dans le schéma ci-dessus, vont pouvoir interagir entre elles et vont donner : une orbitale totalement liante, Φ_1 , une orbitale totalement anti-liante, Φ_8 et deux orbitales globalement non-liantes, Φ_2 et Φ_5 :



On a schématiquement les allures suivantes pour les orbitales :

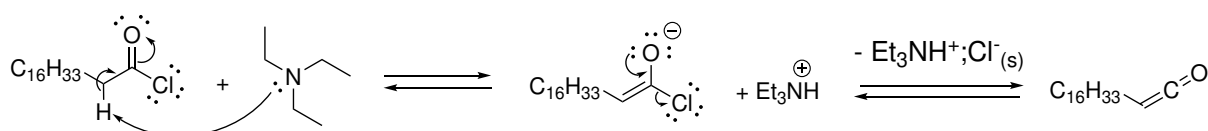


27. Dans cette molécule il y a 10 électrons de valence, les orbitales Φ_1 à Φ_5 sont donc remplies. Il s'agit de 3 orbitales liantes et 2 non-liantes la structure de "gauche" identifiée à la question 25 est donc bien la forme prépondérante.
28. L'orbitale HO-1 est issue d'une interaction anti-liante entre les orbitales Ψ_2 et Φ_3 .
 L'orbitale HO est issue d'une interaction liante entre les orbitales Ψ_4 et Φ_7 .
 L'orbitale BV est issue d'une interaction liante entre les orbitales Ψ_6 et Φ_6 .
 L'orbitale BV+1 est issue d'une interaction anti-liante entre les orbitales Ψ_4 et Φ_7 .
29. On suppose que la réaction est sous contrôle cinétique orbitalaire, on regarde donc l'allure des orbitales HO et BV pour que le recouvrement soit maximisé lors de la réaction.
 Dans la HO l'atome avec le plus gros coefficient est l'atome de carbone terminal tandis que dans la BV il s'agit de l'atome de carbone central. Il va donc bien y avoir une création de liaison entre ces deux atomes. Les recouvrements secondaires vont expliquer la création de la liaison entre l'atome d'oxygène (qui réagit par la BV) et celui de carbone central (qui réagit par la HO).
30. On suppose que la cycloaddition est concertée et que les deux liaisons sont créées simultanément. On peut donc le complexe activé suivant :



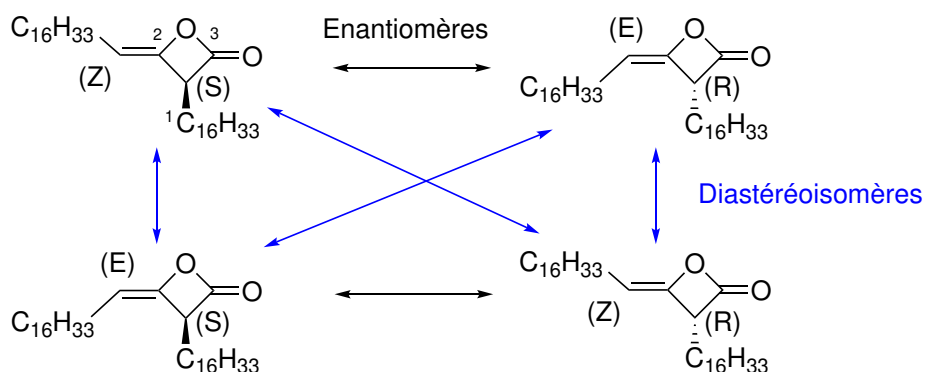
NB : Il y a probablement une erreur d'énoncé, l'état de transition demandé correspondant normalement à un état énergétique.

31. Il s'agit de la synthèse d'un chlorure d'acyle à partir d'un acide carboxylique ou peut utiliser le chlorure de thionyle SOCl_2 , le trichlorure de phosphore PCl_3 ou le pentachlorure de phosphore, PCl_5 , pour réaliser cette étape.
32. Il s'agit d'une réaction d'élimination, au vu de la structure de **4** on peut proposer un mécanisme en 2 étapes inspiré des mécanismes d'addition-élimination sur les chlorures d'acyles (en pont envisager également l'élimination en 2 temps avec un mécanisme de type $\text{E}_{1\text{cb}}$:



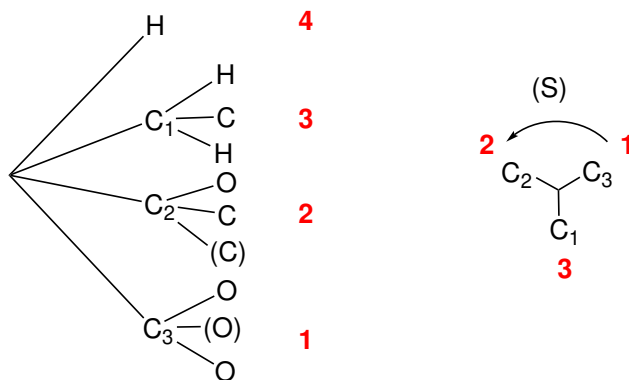
Comme le montre le mécanisme on forme le sel de chlorure de triéthylammonium qui doit être insoluble dans le benzène anhydre et peut donc être éliminé par filtration.

33. Le produit 6 présente deux centres stéréogènes : une double liaison non symétrique et un carbone asymétrique. Il y a donc 4 stéréoisomères possibles :



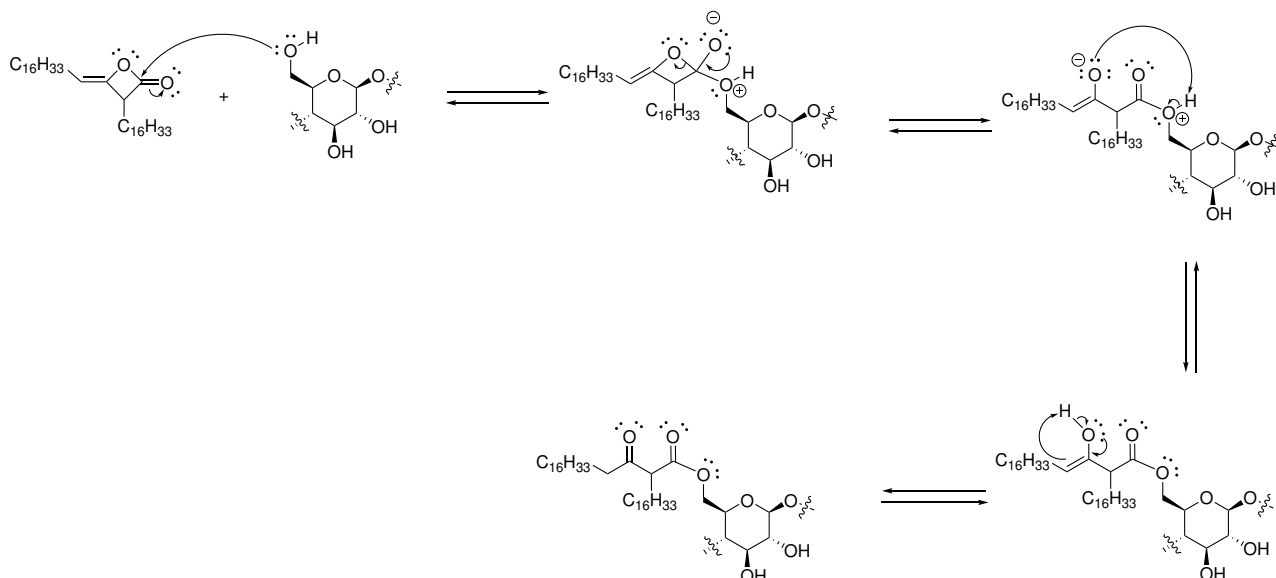
Justifions les stéréodescripteurs donnés pour la première molécule (en haut à gauche sur le schéma précédent). Dans les deux cas on applique les règles de Cahn, Ingold et Prelog en classant les substituants par ordre de priorité selon leur numéro atomique croissant :

- Pour la double liaison les deux substituants principaux sont la chaîne longue pour le carbone terminal et l'atome d'oxygène pour l'autre carbone. Ces deux substituants sont du même côté de la double liaison, elle présente donc une configuration (Z).
- Pour le carbone asymétrique en faisant un arbre de priorité on a :

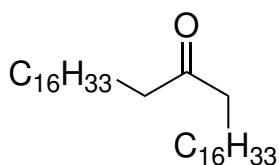


En se plaçant dans l'axe de la liaison $C_{\text{asymétrique}}$ -groupe le moins prioritaire on tourne vers la gauche pour passer du groupement prioritaire au suivant. Ainsi, le carbone présente une configuration (S).

34. Le composé 6 présente des chaînes alcanes longues qui rendent la molécule apolaire et limite donc sa solubilité dans l'eau. A la température du procédé le composé est à l'état liquide non miscible avec l'eau et les tensio-actifs vont permettre de stabiliser une émulsion, des micro-gouttelettes de 6 dispersées dans l'eau. Cet état est métastable et les tensioactifs augmentent cette stabilité.
35. On peut proposer un mécanisme d'addition élimination de la fonction alcool de 7 sur la fonction ester de 6. On obtient alors un énol qui se tautomérise en cétone :

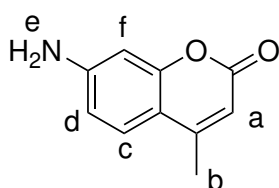


36. Nous avons vu en début de sujet que les fibres de celluloses devaient être chargées négativement, il faudrait donc utiliser des tensioactifs cationiques tels que des ammoniums.
37. Former une monocouche de dicétène sur la cellulose permet d'avoir un contact entre les deux réactifs 6 et 7 ce qui favorise la réaction. Il peut y avoir des liaisons hydrogènes entre les fonctions alcools de 7 et la fonction ester de 6 ainsi que des interactions de London entre les squelettes carbonés.
38. On obtient après réaction avec la cellulose un polymère semblable à 8, qui possède donc de longues chaînes apolaires à sa surface d'où son caractère hydrophobe.
39. De manière similaire à l'addition de 7, il peut y avoir une addition de HO^- puis une élimination du CO_2 , on forme :



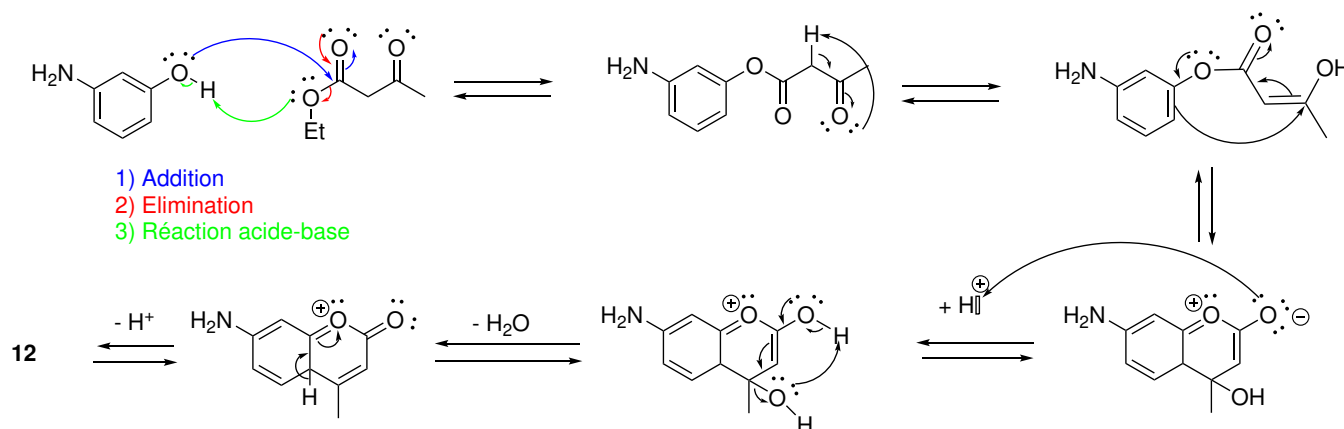
Partie IV : Azurants optiques

40. Les bandes identifiées en spectroscopie infrarouge correspondent :
- Aux bandes d'élongations-vibrations des liaisons N-H à 3440 cm^{-1} et 3353 cm^{-1} .
 - À la bande d'élongation-vibration de la liaison C=O à 1692 cm^{-1} .
 - À la bande d'élongation-vibration des liaisons C=C conjuguées à 1618 cm^{-1} .
- Pour la RMN on peut proposer l'interprétation suivante, en prenant la numérotation ci-dessous :



δ (ppm)	Forme	Intégration	Attribution	Justification
2,38	s	3H	H _b	3 hydrogène équivalents + singulet + déplacement chimique faible
4,17	s	2 H	H _e	2 hydrogène équivalents + singulet
6,05	s	1 H	H _f	1 hydrogène + singulet + déplacement chimique plus faible que H _a
6,57	s	1 H	H _a	1 hydrogène + singulet + déplacement chimique plus élevé que H _f
6,59	d	1 H	H _d	1 hydrogène + doublet + déplacement chimique plus faible que H _c en raison de l'effet inductif de l'azote en ortho
7,38	d	1 H	H _c	1 hydrogène + doublet

41. On peut proposer le mécanisme suivant :

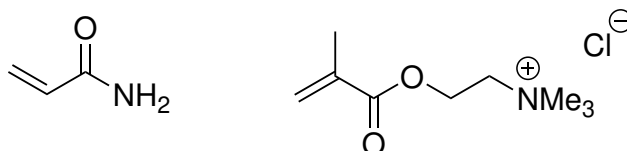


RQ : Dans ce mécanisme certaines étapes de prototropies sont indiquées en intramoléculaires en une seule étape mais doivent probablement se faire par l'intermédiaire du solvant en plusieurs étapes.

Le chlorure de zinc est un acide de Lewis qui permet d'activer les fonctions carbonyles, notamment pour la réaction d'addition-élimination et la formation de l'énol.

42. Il s'agit de la réaction de la formation d'un amide, on peut utiliser le chlorure d'acyle correspondant (13) et une base faible non-nucléophile telle que la DIPEA (14) dans le dichlorométhane ou le diméthylformamide (15).

43. On peut utiliser les monomères suivants :



44. Ces monomères permettent de maximiser les interactions avec la cellulose en permettant la formation de liaisons hydrogènes et des interactions électrostatiques.

Partie à dominante physique