

Le sujet comporte 51 questions pour un total de 136 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

1. Donner la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène et y repérer les électrons de valence. (2)

Solution: Les configurations électroniques des atomes sont :

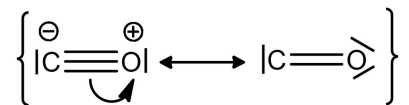
– [C] : $1s^2 2s^2 2p^2$,

– [O] : $1s^2 2s^2 2p^4$.

Les atomes possèdent respectivement 4 et 6 électrons de valence.

2. Proposer deux formules mésomères pour le monoxyde de carbone. La longueur de la liaison CO dans le monoxyde de carbone vaut 113 pm. Commenter cette valeur. (3)

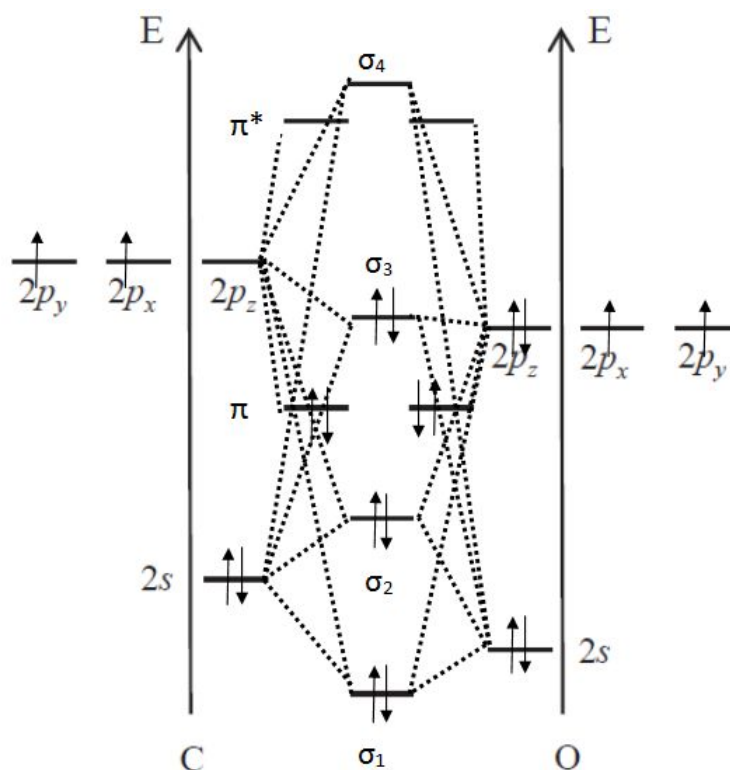
Solution: Le monoxyde de carbone possède les formes mésomères suivantes :



La longueur de liaison de 113 pm correspond, d'après les données, à une liaison triple $\text{C} \equiv \text{O}$. La forme mésomère prédominante est donc la forme présentant des charges.

3. On trace le diagramme des orbitales moléculaires (O.M.) du monoxyde de carbone en combinant les orbitales atomiques (O.A.) de valence des atomes C et O (document 1). Reproduire ce diagramme sur la copie. Relier par des lignes pointillées les O.A. permettant d'obtenir chacune des O.M. représentées sur le diagramme d'énergie par combinaison linéaire et identifier la symétrie σ ou π de chacune de ces O.M. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque O.M. Placer les électrons dans ce diagramme. (4)

Solution: Le diagramme d'OM corrélé (aucune indication ou aide dans l'énoncé...) est le suivant :



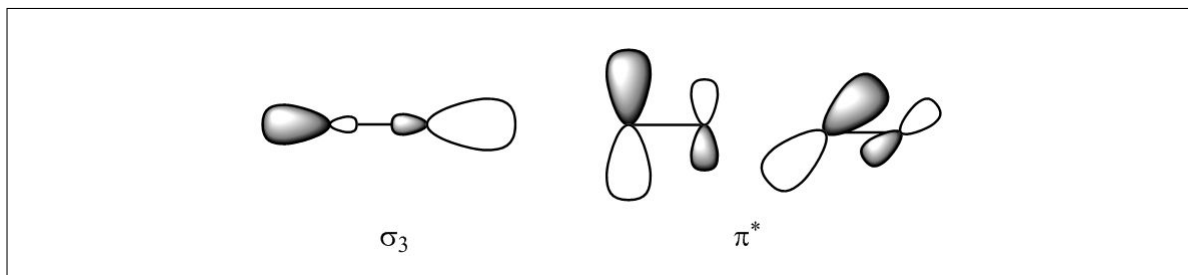
Les OM σ_1 et π sont liantes. Les OM σ_4 et π^* sont antiliantes. Pour conclure sur le caractère liant, non-liant ou antiliant des OM σ_2 et σ_3 , les OM devraient être représentées.

4. Expliquer si la formule mésomère la plus représentative de CO est en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des O.M. (1)

Solution: En considérant que les OM σ_2 et σ_3 sont non-liantes, on arrive à un indice de liaison de 3 ce qui correspond à la triple liaison du monoxyde de carbone.

5. Identifier l'orbitale la plus haute occupée (H.O.) et l'orbitale la plus basse vacante (B.V.) de CO et proposer pour chacune une représentation conventionnelle simplifiée. (4)

Solution: La HO est l'OM σ_3 et la BV correspond aux OM π^* . Les représentations de ces OM sont (sans aucune indication pour l'OM σ_3) :



6. Dans chacun des complexes représentés dans le document 2, justifier par la théorie V.S.E.P.R. les géométries observées au niveau de l'atome du ligand (O_2 ou CO) qui est directement lié au fer et estimer l'angle valenciel correspondant. (2)

Solution: Les géométries sont pour les différents ligands :

- ligand O_2 : l'atome d'oxygène est de type AX_2E_2 en VSEPR, donc de géométrie coudée,
- ligand CO : l'atome de carbone est de type AX_2E_0 en VSEPR, donc de géométrie linéaire.

On observera donc un angle de 109° pour le ligand O_2 et un angle de 180° pour le ligand CO .

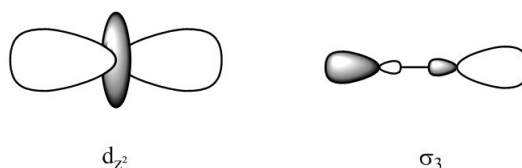
7. Laquelle des interactions fer(II)-CO ou fer(II)- O_2 est-elle a priori la plus forte ? L'ion cyanure CN^- se fixe sur l'hémoglobine de façon similaire au monoxyde de carbone rendant ainsi l'ion CN^- toxique. Justifier. (2)

Solution: D'après le document 2, lors d'une intoxication au monoxyde de carbone, la fixation de ce dernier à l'atome de fer(II) empêche la fixation du dioxygène. L'interaction fer(II)-CO doit donc être plus forte que l'interaction fer(II)- O_2 . L'ion cyanure est isoélectronique du monoxyde de carbone. L'interaction fer(II)- CN^- est également plus forte que l'interaction fer(II)- O_2 .

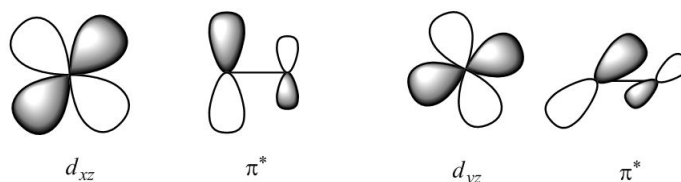
8. Donner la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} . On approche un ion Fe^{2+} du ligand CO le long de l'axe (Oz) défini dans le document 1. En détaillant votre raisonnement, identifier et nommer les O.A. d de Fe^{2+} conduisant à un recouvrement non nul avec la H.O. et la B.V. du monoxyde de carbone, sachant que ce dernier interagit via son atome de carbone. (3)

Solution: La configuration électronique de l'ion Fe^{2+} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$.

L'orbitale H.O. du ligand CO est développée selon l'axe (Oz). On peut donc proposer une interaction σ avec l'orbitale d_{z^2} du métal :



Les orbitales B.V. du ligand CO sont développées selon les axes (Ox) et (Oy). On peut donc proposer une interaction π avec les orbitales d suivantes du métal :



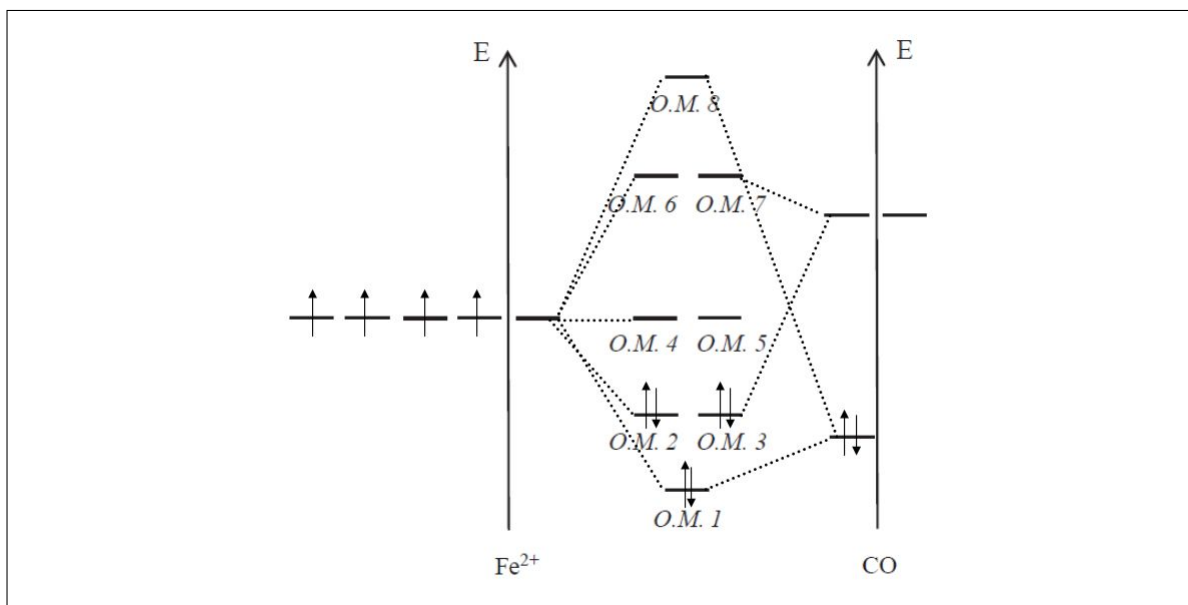
9. L'allure du diagramme d'O.M. simplifié obtenu par interaction des O.A. d de Fe^{2+} avec la H.O. et la B.V. de CO est représentée dans le document 3. Expliquer de façon détaillée l'allure du diagramme en précisant notamment les différents types de recouvrement mis en jeu, le caractère liant, non liant ou antiliant des O.M. obtenues. (4)

Solution: Les O.M. 4 et O.M. 5 du diagramme correspondent aux OA $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} du métal. Elles sont donc non liantes.

Les O.M. 1 et O.M. 8 correspondent aux interactions entre l'orbitale H.O. de CO et l'orbitale d_{z^2} du métal. L'O.M. 1 est la combinaison liante et l'O.M. 8 est la combinaison antiliante.

Les O.M. restantes correspondent aux interactions entre les orbitales B.V. de CO et les orbitales d_{xz} et d_{yz} du métal. Les O.M. 2 et O.M. 3 sont les combinaisons liantes, tandis que les O.M. 6 et O.M. 7 sont les combinaisons antiliantes.

L'allure du diagramme est la suivante :



10. En utilisant les notions de donation et de rétro-donation, expliquer quels transferts d'électrons ont lieu entre le fer et le monoxyde de carbone et qualifier le ligand en termes de σ/π donneur/accepteur. (2)

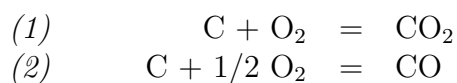
Solution:

Le ligand CO est donc de type σ donneur et π accepteur.

Intoxication au monoxyde de carbone

11. Écrire les équations des deux réactions de combustion se déroulant dans le poêle à charbon et justifier leur caractère exothermique. (3)

Solution: Les réactions de combustion sont :



Les enthalpies standard de réaction valent respectivement : $\Delta_r H_1 = -393,5 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_r H_2 = -110,5 \text{ kJ/mol}$. Les deux réactions sont donc exothermiques.

12. Quelle est l'influence d'un tirage trop faible sur le rapport entre la quantité des deux gaz formés par combustion ? (1)

Solution: Pour un tirage faible, l'apport en dioxygène diminue et l'oxydation en CO sera favorisée par rapport à celle en CO₂ (moins de besoin en dioxygène). Le rapport $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})}$ augmente avec le tirage.

On considère une pièce à une température de 20 °C et une pression $P = P^\circ$ assimilée à un pavé rectangulaire (de dimensions $L = 5,2 \text{ m}$; $l = 5,0 \text{ m}$; $h = 2,5 \text{ m}$) au milieu de laquelle un poêle à charbon est installé. On considère une situation de tirage en dioxygène dans laquelle l'oxydation en monoxyde de carbone consomme 12 % de la quantité initiale de carbone. Dans ces conditions, on estime que le charbon brûle à un rythme d'environ 80 g par minute et que les gaz sont répartis de façon homogène dans la pièce.

13. À partir du document 4, estimer au bout de combien de temps l'accumulation de gaz dans la pièce peut provoquer le décès d'un être humain en cas d'obturation du conduit d'évacuation. (4)

Solution: Le volume des gaz est assimilé au volume de la pièce : $V = 65 \text{ m}^3$. Le nombre de moles d'air vaut donc : $n = PV/RT = 2668 \text{ mol}$. L'air contenant 21% de dioxygène, la quantité de ce gaz est : $n(\text{O}_2) = 560 \text{ mol}$.

La combustion du charbon consomme 6,67 mol de carbone par minute. En considérant que 12% de la combustion correspond à une oxydation en monoxyde de carbone, donc on formerait 0,8 mol de monoxyde de carbone par minute. On a donc une fraction molaire en monoxyde de carbone qui s'exprimera de la manière suivante en fonction du temps : $x(\text{CO}) = \frac{0,8}{2668} 10^6 \times t = 300 \times t \text{ ppm}$, où t est le temps en minutes.

On atteint donc le seuil de 6400 ppm au bout de 21 minutes. La mort surviendra 20 minutes après, soit au bout de 41 minutes au total.

On atteint le seuil de 12800 ppm au bout de 43 minutes. La mort survient 3 minutes après, soit un bout de 46 minutes au total.

On peut conclure qu'il faut un peu plus de 40 minutes d'accumulation des gaz pour provoquer le décès d'un être humain dans cette pièce.

Partie II -Synthèse du monoxyde de carbone

14. Justifier le fait que l'équilibre de Boudouard peut être considéré comme une médiamentation. Dans le poêle à charbon présenté dans le document 5 pour lequel la température avoisine

300 °C, expliquer à l'aide des documents si le contact entre le charbon et le dioxyde de carbone formé peut être considéré comme un danger.

(2)

Solution: L'équilibre de Boudouard correspond à l'oxydation du carbone et la réduction du dioxyde de carbone sous la forme du même produit : le monoxyde de carbone. Il s'agit donc bien d'une médiamutation.

D'après le document 8, à 300 °C, il n'y a pas de CO formé, il n'y a donc aucun danger pour l'utilisation du poêle à charbon.

15. Pourquoi est-il possible de fixer à la fois la pression et la température dans le réacteur ? Justifier de façon détaillée. En utilisant les divers documents, expliquer les choix de conditions de température et de pression dans le réacteur pour la synthèse du monoxyde de carbone. Expliquer qualitativement comment ces résultats auraient pu être prévisibles.

(3)

Solution: La variance du système s'écrit à l'aide du nombre de variables intensives X et du nombre de relations Y entre ces variables :

– $X : P, T, x_C^{(s)}, x_{CO}^{(g)}, x_{CO_2}^{(g)},$

– $Y : K, x_C^{(s)} = 1, x_{CO}^{(g)} + x_{CO_2}^{(g)} = 1.$

La variance vaut donc $v = X - Y = 2$, il est donc possible de fixer à la fois la pression et la température dans le réacteur.

A 1200 °C et sous 2 bars, la conversion est totale d'après le graphique du document 8.

L'enthalpie standard de la réaction vaut $\Delta_r H^\circ = 172,5 \text{ kJ/mol}$. La réaction est donc favorisée à haute température d'après la loi de Van't Hoff.

La réaction consomme 1 équivalent de gaz pour en former deux. Elle est donc favorisée à basse pression.

16. Retrouver la valeur de la fraction molaire en monoxyde de carbone CO du document 8 pour $P = P^\circ$ et $T = 1000 \text{ K}$.

(3)

Solution: L'enthalpie libre standard de réaction vaut à 1000 K :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 172500 - 1000 \times 175,7 = -3200 \text{ J/mol}.$$

On en déduit la valeur de la constante d'équilibre : $K^\circ = 1,47$.

À l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{P(CO)^2}{P(CO_2) \cdot P^\circ} = \frac{x(CO)^2}{x(CO_2)}$$

La relation $x(CO) + x(CO_2) = 1$ permet alors d'en déduire la fraction molaire en monoxyde de carbone : $x(CO) = 0,68$.

17. En raisonnant avec la notion d'affinité chimique, expliquer quelle serait la conséquence d'un ajout de gaz inerte, tel que le diazote, dans le réacteur sur le rendement, à pression P et température T constantes. Commenter le choix de vider le réacteur d'air. (3)

Solution: Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{n(CO)^2}{n(CO_2) \cdot n_{tot}} \frac{P}{P^o}$$

L'affinité chimique s'écrit alors :

$$A = RT \ln \left(\frac{K^o}{Q_r} \right)$$

L'ajout de diazote à T et P constantes, à partir d'un état d'équilibre, fait varier le terme n_{tot} ce qui conduit à une diminution du quotient réactionnel. L'affinité chimique devient alors positive, ce qui se traduira par un déplacement d'équilibre dans le sens direct.

Le réacteur a été vidé pour éviter des réactions avec le dioxygène de l'air.

18. À la fin de l'étape de purification (CoSorbprocess®), justifier l'utilité de porter la solution à 100 °C à pression atmosphérique. Cette étape de purification est-elle efficace dans le cas présenté ? Justifier. (2)

Solution: Chauffer à 100 °C permet de récupérer le monoxyde de carbone gazeux tout en évitant d'évaporer le solvant toluène.

L'étape de purification est efficace. Le pic du CO_2 a disparu du spectre RMN B du document 6. Le gaz obtenu ne contient plus de CO_2 .

19. Dans le complexe $CuAlCl_4 \cdot 2tol$ utilisé lors du CoSorbprocess®, donner les nombres d'oxydation du cuivre, de l'aluminium et du chlore, en justifiant. À l'aide des données, expliquer l'intérêt d'utiliser $CuAlCl_4 \cdot 2tol$, contrairement par exemple à $CuCl$. On pourra pour cela considérer le complexe $CuAlCl_4 \cdot 2tol$ comme l'association d'un ion aluminium, d'un complexe tétrachlorocuivre et de deux molécules de toluène. On mènera l'intégralité du raisonnement en solution aqueuse à pH nul, la conclusion pouvant être extrapolée dans le solvant toluène. (2)

Solution: Les nombres d'oxydation des ions sont :

$n.o.(Cu) = +I$, $n.o.(Al) = +III$ et $n.o.(Cl) = -I$.

L'ion $CuCl_4^{3-}$ a potentiel standard assez bas ($-0,82$ V) pour éviter d'oxyder le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone contrairement à $CuCl$ qui est trop oxydant ($E^\circ = 0,12$ V).

20. Comparer les deux procédés de purification du monoxyde de carbone CoSorbprocess® et PSA présentés dans les documents 6 et 7 en termes d'avantage(s) et d'inconvénient(s). (2)

Solution: D'après le document 7, le procédé CoSorb permet d'avoir du monoxyde de carbone plus pur que celui issu du procédé PSA. L'inconvénient majoritaire du procédé CoSorb est d'utiliser des solvants organiques contrairement au procédé PSA qui utilise des oxydes solides. Énergétiquement, le procédé CoSorb nécessite un chauffage plus important que le procédé PSA mais ce dernier utilise une pression beaucoup plus élevée de fonctionnement.

Partie III - Synthèse du phosgène à partir du monoxyde de carbone

21. Montrer que, dans les conditions opératoires dans lesquelles les deux expériences sont réalisées, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k'[CO]^a$. On explicitera notamment l'expression de la constante k' en considérant tous les gaz parfaits. (2)

Solution: Les conditions opératoires utilisées montrent que l'on se place en large excès de dichlore (dégénérescence de l'ordre), on peut donc considérer la concentration en dichlore constante et écrire la loi de vitesse sous la forme proposée.

La constante de vitesse apparente s'écrit :

$$k' = k.[Cl_2]^b$$

22. Soit une réaction d'équation $A \rightarrow B$ d'ordre 1 par rapport à A dont la constante de vitesse est notée k . Déterminer, en justifiant, les expressions des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et de trois-quarts réaction $t_{3/4}$ en fonction de k , puis donner la relation existant entre $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$. (3)

Solution: La concentration en réactif s'écrit pour la réaction proposée :

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -k.t$$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ se détermine en remplaçant $[A]$ par $\frac{[A]_0}{2}$. Il s'écrit alors : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

Le temps de trois-quarts réaction $t_{3/4}$ se détermine en remplaçant $[A]$ par $\frac{[A]_0}{4}$. Il s'écrit alors : $t_{3/4} = \frac{\ln(4)}{k}$.

On a donc la relation suivante entre les différents temps particuliers :

$$t_{3/4} = 2.t_{1/2}$$

23. Déterminer l'ordre partiel a en exploitant les données expérimentales sans calcul. (2)

Solution: Dans les deux expériences, on retrouve la relation $t_{3/4} = 2.t_{1/2}$ ce qui nous indique que l'ordre partiel a vaut 1.

24. Déterminer l'ordre partiel b à partir des valeurs expérimentales. (3)

Solution: Pour l'expérience 1 : $k'_1 = \frac{\ln(2)}{34,5} = 0,020 \text{ min}^{-1}$.

Pour l'expérience 2 : $k'_2 = \frac{\ln(2)}{4,3} = 0,16 \text{ min}^{-1}$.

L'écriture du rapport des deux constantes apparentes permet d'en déduire l'ordre partiel b :

$$\frac{k'_2}{k'_1} = \frac{k.1600^b}{k.400^b} = 4^b$$

La valeur numérique de ce rapport vaut : $\frac{0,16}{0,020} = 8$.

L'ordre partiel vaut donc $b = 1,5$.

25. Commenter le choix d'introduire un excès de monoxyde de carbone d'un point de vue cinétique. (2)

Solution: La loi de vitesse s'écrit $v = k.[Cl_2]^{1,5}[CO]^1$. La vitesse étant proportionnelle à la concentration en CO, procéder avec un excès de monoxyde de carbone permet d'augmenter fortement la vitesse de réaction.

26.

(2)

Solution: Ordre de priorité : $\text{NH}_2 > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_2\text{Ph} > \text{H} \Rightarrow$ carbone de configuration (S) .

27.

(2)

Solution: Le liquide est de l'éthanol. La distillation permet de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la formation du composé **2**.

28.

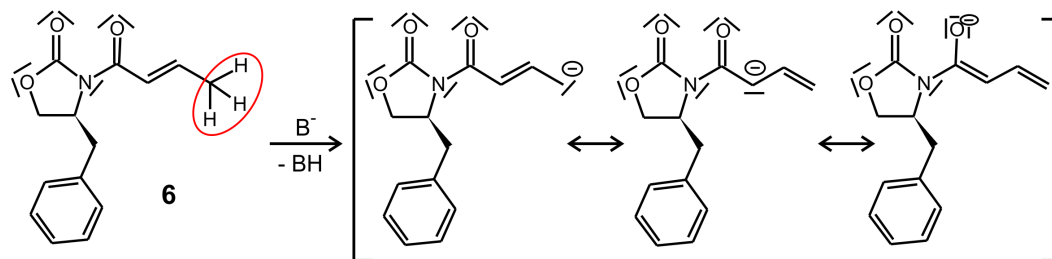
(2)

Solution: Pour transformer **3** en **5**, on peut utiliser SOCl_2 . Cette transformation permet d'activer l'électrophilie du carbone de la fonction acide carboxylique.

29.

(3)

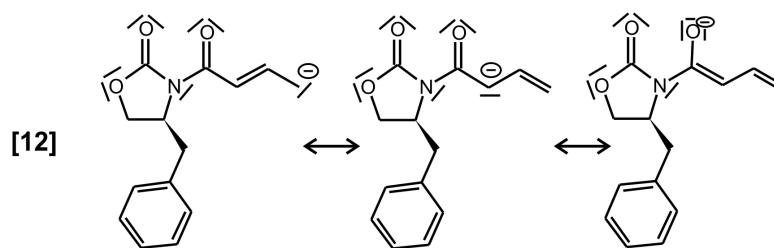
Solution: Les atomes d'hydrogène les plus acides du composé **6** sont ceux entourés dans la structure ci-dessous. La base obtenue en arrachant un de ces H est stabilisée par la résonance entre plusieurs formes mésomères.



30.

(2)

Solution: La structure de l'énolate **[12]** est :



31.

(4)

Solution: Par analogie avec les données du document 11, on peut proposer la structure suivante pour le stéréoisomère majoritaire de **13** :

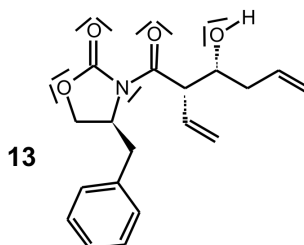
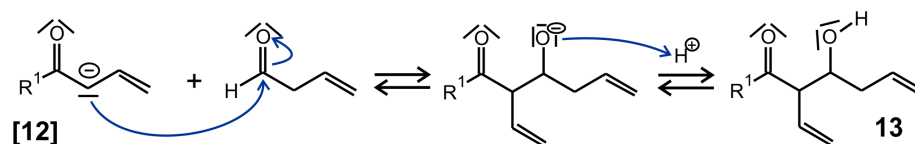


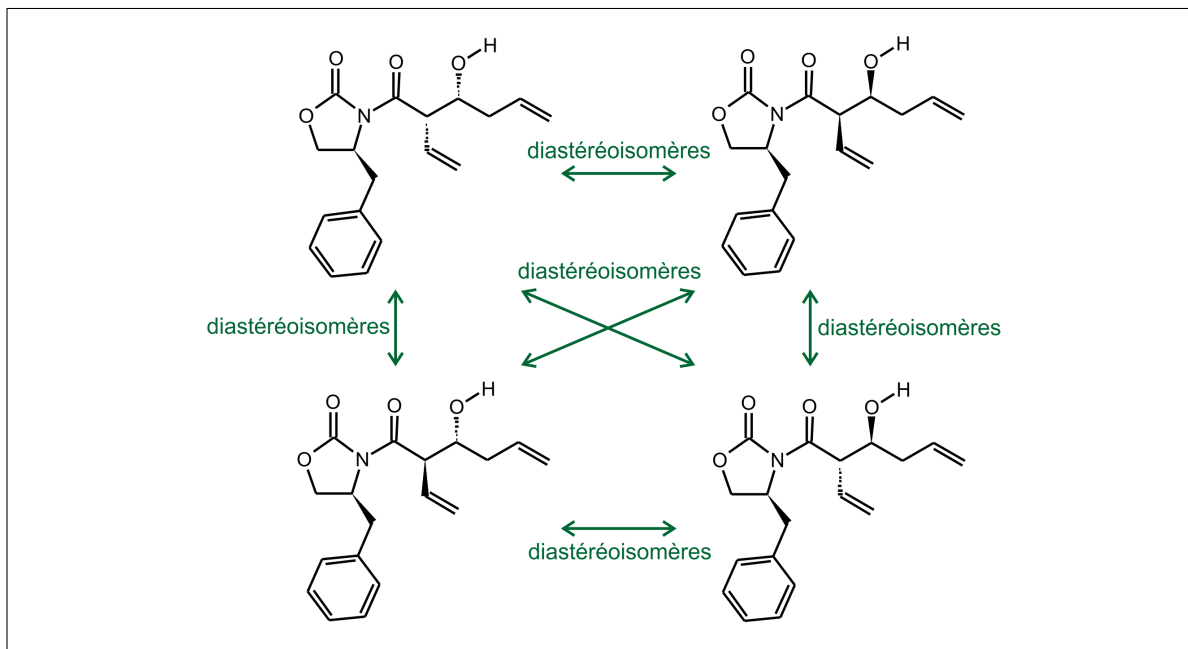
Schéma mécanistique :



32.

(6)

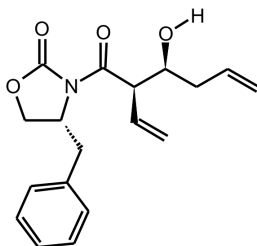
Solution: Deux carbones asymétriques sont créés lors de la transformation [12] → **13**. Trois stéréoisomères minoritaires peuvent donc être obtenus.



33.

(2)

Solution: En partant d'un énantiomère de l'oxazolidinone **6**, on obtiendra majoritairement l'énantiomère du stéréoisomère majoritaire de **13**.



34.

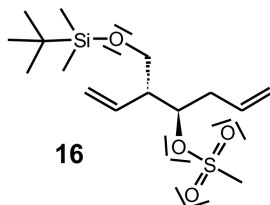
(2)

Solution: Le silicium possède des substituants encombrants. L'approche de l'alcool primaire sera plus facile que celle de l'alcool secondaire.

35.

(2)

Solution: Structure du composé **16** :

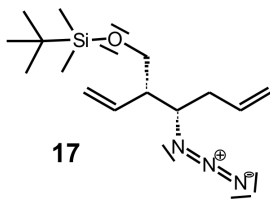


La fonction ester sulfonique formée est un meilleur groupe partant que la fonction alcool présente dans le composé **15**.

36.

(2)

Solution: Structure du composé **17** :

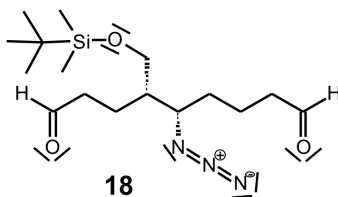


Dans le mécanisme S_N2 , le nucléophile attaque en anti du nucléofuge. On observe une inversion de configuration du carbone fonctionnel.

37.

(2)

Solution: Structure du composé **18** :



38.

(2)

Solution: Les signaux à 9,80 et 9,78 ppm correspondent aux deux hydrogènes des fonctions aldéhydes. Ces hydrogènes sont chacun couplés avec les deux hydrogènes portés par les carbones voisin, d'où la multiplicité triplet.

39.

(2)

Solution: La bande d'absorption à 1725 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons C=O des fonctions aldéhyde.

40.

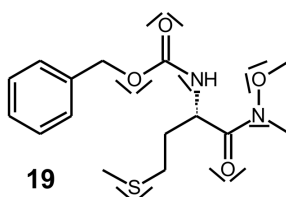
(2)

Solution: L'éther de benzyle aurait été détruit lors de l'étape d'hydroformylation (**17** → **18**), dû à la présence de H_2 et d'un catalyseur métallique.

41.

(1)

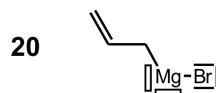
Solution: Structure du composé **19** :



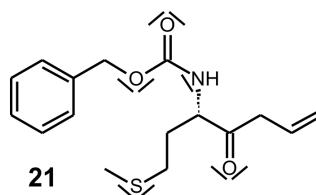
42.

(2)

Solution: Structure du composé **20** :



Structure du composé **21** :

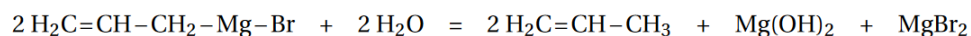


43.

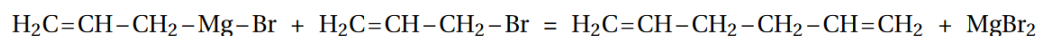
(4)

Solution:

Réaction sous argon et utilisation de diéthyléther anhydre pour éviter des réactions acido-basiques entre l'eau (du solvant ou de l'atmosphère) et l'organomagnésien :



Addition goutte-à-goutte pour éviter la réaction de Wurtz :



44.

(4)

Solution:

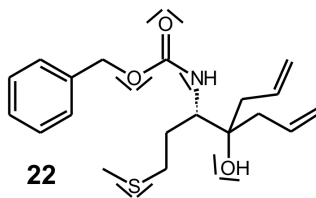
Composé	Formule	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse ou volume introduit	Quantité de matière (mmol)
19	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	326	21,5 g	66,0
20	C ₃ H ₅ MgBr		288 mL à 0,48 mol·L ⁻¹	138
21	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃ S	307	18,4 g	59,9

Rendement de la réaction :

$$r = \frac{59,9}{66,0} = 91 \%$$

45.

(2)

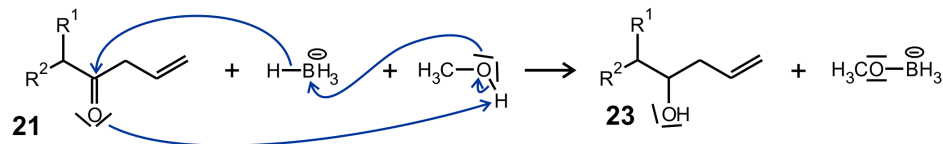
Solution: Structure du composé **22** :

La fonction ester du (–)-N-benzyloxycarbonylméthioninate de méthyle subirait deux additions nucléophiles successives pour conduire à une fonction alcool tertiaire.

46.

(4)

Solution: Schéma mécanistique de la transformation **21** → **23** :



47.

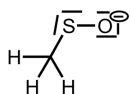
(3)

Solution: D'après les données, l'atome de soufre a une électronégativité égale à celle de l'atome de carbone. Il a donc un nombre d'oxydation égal à 0 dans le composé **23**. L'atome de soufre est moins électronégatif que l'atome d'oxygène. Il a un nombre d'oxydation égal à +II dans le composé **24**.
Le nombre d'oxydation de S a augmenté de 2 lors de la transformation **23** → **24**.

48.

(3)

Solution: Schéma de Lewis du sulfénate de méthyle :

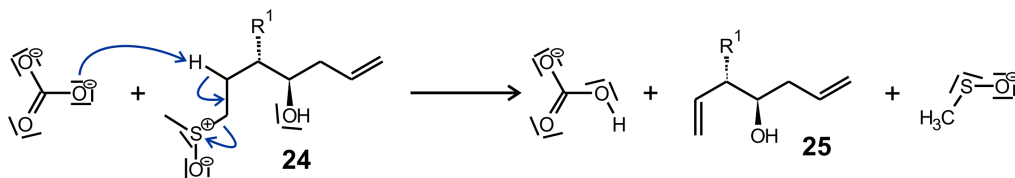


L'atome de soufre a une géométrie de type AX_2E_2 , coudée, dérivée d'une structure tétraédrique. L'angle de liaison est donc d'environ 109° .

49.

(4)

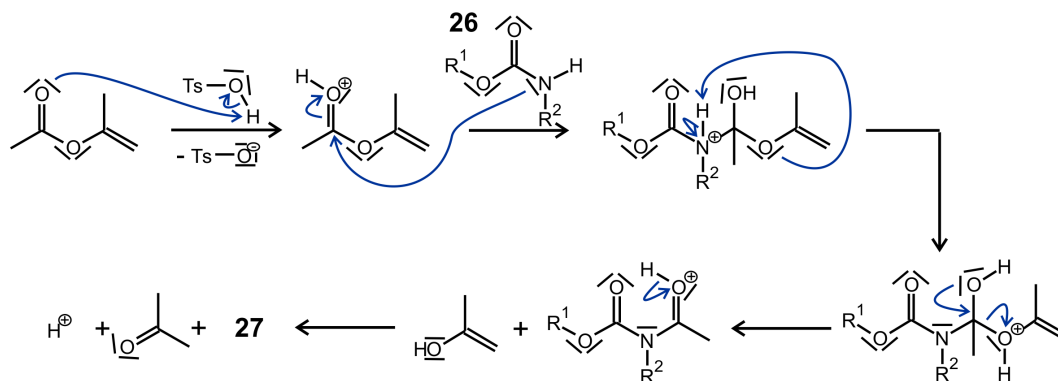
Solution: Schéma mécanistique de la transformation **24** → **25** :



50.

(6)

Solution: Schéma mécanistique de la transformation **26** → **27** :



51.

(2)

Solution: Pour former le produit **27**, on aurait pu ajouter du chlorure d'éthanoyle sur le composé **26** en présence d'une base faible peu nucléophile, comme la tri-éthylamine.