

Proposition de corrigé

CONCOURS CCINP 2024

FILIÈRE PC

Corrigé proposé par Jeanne-Laure DORMIEUX (chimie PC* Decour - Paris)
et Damien TOCQUEVILLE (chimie PC Baimbridge - Pointe-à-Pitre)
(djeannelaure@yahoo.fr - dtocquevillePC@laposte.net)

PROBLÈME 1 : Le zirconium et la zircone

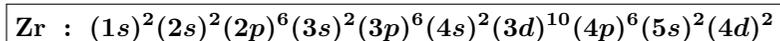
1 - Le zirconium métallique

1.1. Atomistique

Q1 Les règles de construction de la configuration électronique d'un atome :

- Principe d'exclusion de PAULI : deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.
- Règle de KLECHKOWSKI : les sous-couches sont remplies par valeur de $(n + \ell)$ croissante. À même valeur de $(n + \ell)$, les sous-couches de n le plus petit sont complétées en premier.

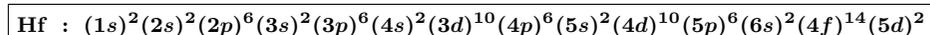
Q2 La configuration électronique de l'atome de zirconium dans son état fondamental est :



Le zirconium peut donc **perdre au maximum 4 électrons** ($(5s)^2(4d)^2$) donc il peut être au maximum au nombre d'oxydation +IV.

Il peut également au maximum **gagner 8 électrons d** (et 6 électrons p) donc il peut formellement être au minimum au degré d'oxydation \sim VIII (−XIV est déraisonnable!!).

Q3 L'hafnium est situé dans la même colonne et dans la ligne suivante, sa configuration électronique se termine en $(5d)^2$, elle s'écrit :

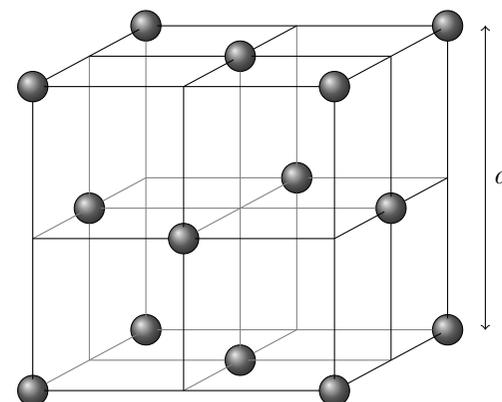


Son numéro atomique vaut 72.

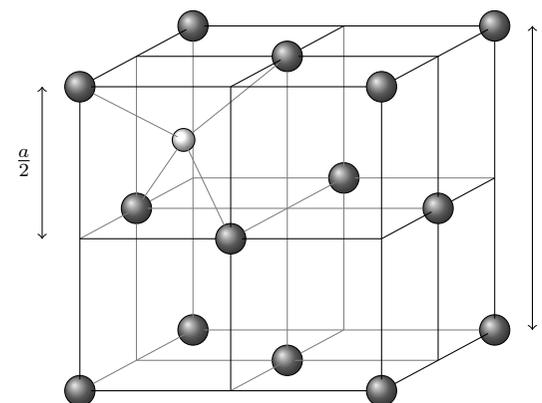
1.2. Hydrure de zirconium ZrH_x

Q4 Lors de la réaction, il y a variation du nombre d'oxydation de l'hydrogène (0 dans le réactif H_2 , -1 dans l'hydrure de zirconium ZrH_x) et de Zr (no = 0 dans Zr métallique, $+x$ dans ZrH_x). Il s'agit donc d'une réaction d'oxydo-réduction.

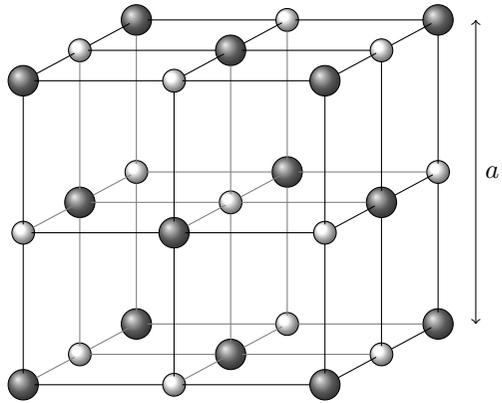
Q5 Maille conventionnelle du zirconium métallique :



Les **sites tétraédriques** se situent aux centres des 8 petits cubes d'arête $a/2$ (centre du tétraèdre formé par l'atome au sommet et les 3 atomes des faces adjacentes) :



Les **sites octaédriques** se situent aux milieux des arêtes et au centre du cube :



Q6 • **Rayon du site octaédrique :**

En notant r_O le rayon maximal d'un atome occupant le site octaédrique, il y a contact entre l'atome de zirconium et l'atome étranger sur l'arête de la maille :

$$2r_O + 2r(\text{Zr}) = a$$

Or, il y a contact entre les atomes de zirconium sur la diagonale de la face du cube, donc :

$$a = \frac{4r(\text{Zr})}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r(\text{Zr})$$

donc

$$r_O = (\sqrt{2} - 1)r(\text{Zr}) \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{r_O}{r(\text{Zr})} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,4}$$

• **Rayon du site tétraédrique :**

En notant r_T le rayon maximal d'un atome occupant le site tétraédrique, il y a contact entre l'atome de zirconium et l'atome étranger sur la demi-diagonale du cube d'arête $a/2$:

$$r_T + r(\text{Zr}) = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{\sqrt{2}} \sqrt{3} \right)$$

En remplaçant a par son expression $a = 2\sqrt{2}r(\text{Zr})$, on obtient :

$$r_T = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r(\text{Zr}) \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{r_T}{r(\text{Zr})} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,2}$$

Q7 On suppose que H occupe tous les sites tétraédriques. Il y a donc **8 atomes d'hydrogène** par maille.

Or il y a 4 atomes de zirconium par maille ($8 \times 1/8$ (sommets) + $6 \times 1/2$ (faces)). La formule de l'hydrure est donc **ZrH₂**.

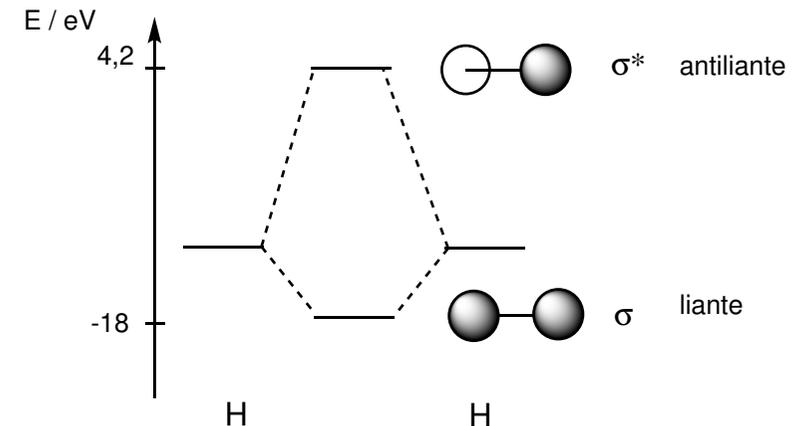
Q8 La capacité volumique d'absorption s'écrit :

$$C_{va}(\text{Mét}) = \frac{m(\text{H})}{V} = \frac{8M(\text{H})}{N_A a^3}$$

$$\boxed{C_{va}(\text{Mét}) = \frac{M(\text{H})}{N_A 2\sqrt{2}(r(\text{Zr}))^3}}$$

1.3. Étude de la liaison zirconium-dihydrogène

Q9 Le diagramme énergétique de H₂ a l'allure suivante :

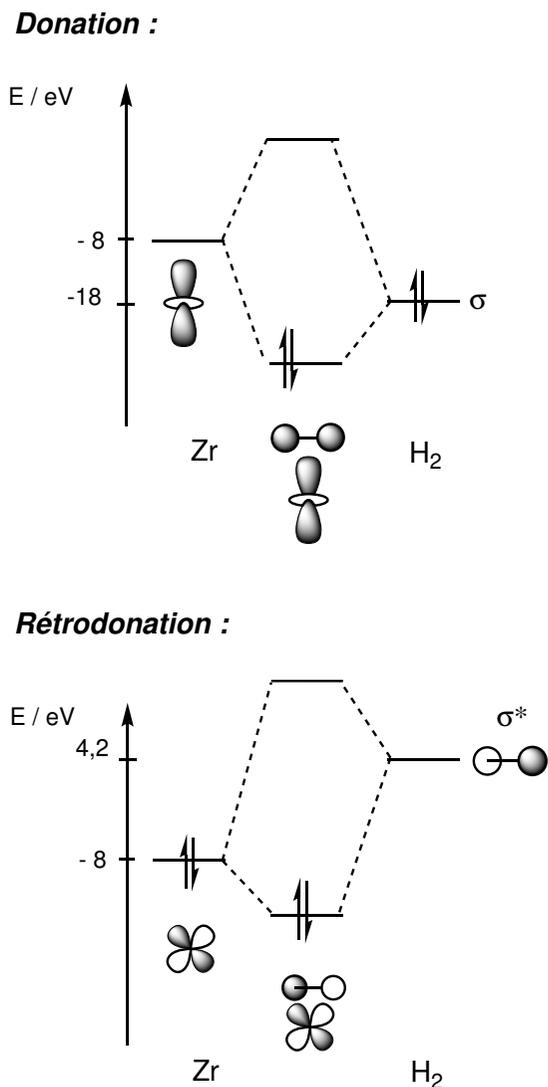


Q10 Pour que deux orbitales puissent interagir, il faut :

- que le recouvrement soit non nul (propriétés de symétrie identiques) ;
- que leur énergie soit proche ($\Delta E < 10$ eV).

D'après les propriétés de symétrie, on peut considérer que la d_{z^2} peut interagir (avec la σ de H_2) et que la d_{yz} peut interagir avec la σ^* (même si l'écart énergétique est supérieur à 10 eV).

Q11 Il y a phénomène de donation et de rétrodonation :

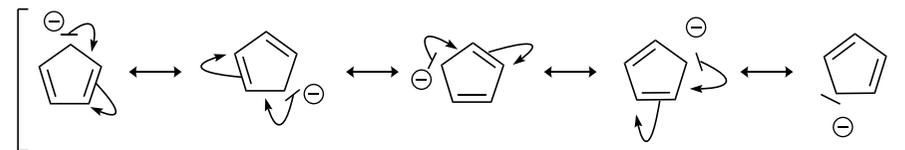


Lorsque H_2 se lie au zirconium, il y a **affaiblissement de la liaison H–H** car l'**orbitale liante** est maintenant **délocalisée** sur 3 centres (les 2 H et Zr) et

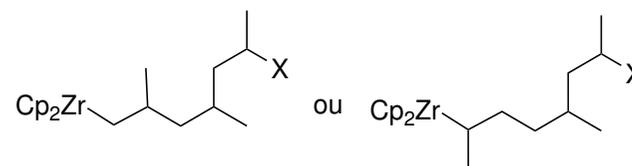
d'autre part, l'**orbitale antiliante σ^*** est **peuplée**.

1.4. Complexe de zirconium

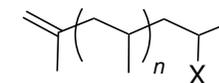
Q12 L'anion Cp^- est stabilisé du fait de l'existence de différentes formes mésomères :



Q13 Les deux complexes susceptibles d'être formés résultent de la régiosélectivité de l'insertion (1,2) :



Q14 La macromolécule de polypropylène aura pour formule :



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

2.1. Étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

Q15 Calcul de la variance v :

- nombre de paramètres intensifs : $X = 6$ ($T, P, x_{CO_2}^g, x_{H_2}^g, x_{CH_3OH}^g, x_{H_2O}^g$).
- nombre de relations : $Y = 2$ ($K^\circ, \sum_i x_i^g = 1$).

Soit $v = 4$.

Si CO_2 et H_2 sont introduits dans les proportions stœchiométriques, la valeur de la variance vaut 3 (la relation $x_{CO_2}^g = \frac{1}{3}x_{H_2}^g$ sera ajoutée).

Q16 Calcul des grandeurs standard de réaction :

- **Enthalpie standard de réaction** : (d'après la loi de HESS)

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + \Delta_f H_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})}^\circ - 3\Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = -240 + (-200) - 3 \times 0 - (-400) = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est **exothermique**.

- **Entropie standard de réaction** :

$$\Delta_r S^\circ = S_{m,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + S_{m,\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})}^\circ - 3S_{m,\text{H}_2(\text{g})}^\circ - S_{m,\text{CO}_2(\text{g})}^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r S^\circ = 190 + 240 - 3 \times 130 - 220 = -180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ < 0$, le désordre moléculaire diminue car il y a diminution du nombre de moles total de gaz dans le sens direct, d'où un nombre de microétats accessibles au système plus faible.

- Q17** Les grandeurs standard de réaction sont liées par la relation suivante :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Application numérique : $\Delta_r G^\circ = -40 - 300 \times (-180 \cdot 10^{-3}) = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ > 0$ donc la réaction n'est pas favorisée dans le sens direct (en supposant que le signe de $\Delta_r G$ soit identique à celui de $\Delta_r G^\circ$).

- Q18** On écrit le tableau d'avancement de la réaction (les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques) :

mol	CO ₂ (g)	+	3H ₂ (g)	=	CH ₃ OH(g)	+	H ₂ O(g)
état initial	n_0		$3n_0$		0		0
état final	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$3n_0 - 3\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

Si la réaction est totale, $\xi_{\text{éq}} = n_0$. Le rendement en méthanol formé peut s'exprimer

ainsi :

$$r = \frac{n_{\text{MeOH}}^{\text{formé}}}{n_{\text{MeOH}}^{\text{si totale}}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_0}$$

Expression de la constante thermodynamique d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{éq}} a_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})}^{\text{éq}}}{\left(a_{\text{H}_2(\text{g})}^{\text{éq}}\right)^3 a_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{éq}}}$$

Or, $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$, les espèces étant toutes en phase gazeuse et $p_i = x_i p_{\text{tot}} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} p_{\text{tot}}$ avec $n_{\text{tot}}^\xi = 4n_0 - 2\xi_{\text{éq}}$. L'expression de la constante thermodynamique d'équilibre devient alors :

$$K^\circ = \frac{\xi_{\text{éq}}^2 (4n_0 - 2\xi_{\text{éq}})^2}{27 (n_0 - \xi_{\text{éq}})^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

En utilisant l'expression de r , il vient alors :

$$K^\circ = \frac{r^2 (4 - 2r)^2}{27 (1 - r)^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}}\right)^2$$

- Q19** On observe sur la figure 3 que plus la pression augmente (à température fixée), plus le rendement est élevé. En effet, si on part d'un état d'équilibre à (T, P) et que l'on décide d'augmenter la pression à une valeur P' , on a alors :

$$Q_r = \frac{\xi_{\text{éq}}^2 (4n_0 - 2\xi_{\text{éq}})^2}{27 (n_0 - \xi_{\text{éq}})^4} \cdot \left(\frac{p^\circ}{P'}\right)^2 < K^\circ(T)$$

donc il y aura évolution spontanée dans le sens direct.

L'avancement (et donc le rendement) sera plus élevé si la pression augmente.

- Q20** À pression constante, on observe que le **rendement diminue lorsque la température augmente**. Cette observation est compatible avec la relation de VAN'T HOFF $\left(\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}\right)$. En effet, $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0$, ce qui signifie que K° est une **fonction décroissante** de la température. Le rendement va donc **diminuer lorsque la température augmente**.

- Q21** D'après la **Q20**, le rendement est une fonction décroissante de la température en ne considérant que l'aspect thermodynamique de la réaction.

Toutefois, d'après la relation d'ARRHÉNIUS, la vitesse est une fonction croissante

de la température. On peut donc interpréter la courbe de la figure 4 de la manière suivante :

- à **température faible**, le **rendement est faible** car la réaction est trop **lente**. Le rendement augmente car la vitesse de la réaction augmente ;
- lorsque la vitesse de la réaction est suffisante pour que l'état d'équilibre soit atteint au bout d'une heure, le rendement correspond à celui calculé par des considérations thermodynamiques. Le **rendement diminue** en respect de la loi de VAN'T HOFF car la réaction est **exothermique**.

Q22 Le taux de conversion correspond au rapport entre la quantité transformée de CO_2 et la quantité initiale. En nommant ξ_1 et ξ_2 , les avancements associés aux réactions 1 et 2, on a :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{transformé}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{initial}}} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{n_0}$$

(le nombre stœchiométrique associé à CO_2 vaut 1 pour les deux transformations)

Le taux de conversion de CO_2 diminue ($T_{\text{min}} \approx 530 \text{ K}$) puis augmente.

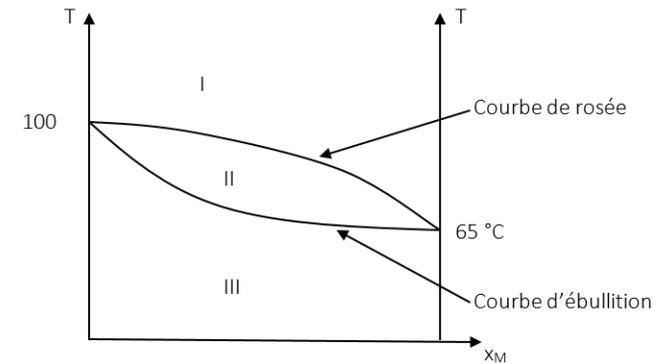
On sait d'après les questions précédentes, que si seule la réaction de formation du méthanol était à prendre en compte, le taux de conversion devrait augmenter puis diminuer.

Cela donne des indications sur la réaction parasite (ce qui est confirmé par la sélectivité) : cette réaction est favorisée à haute température (réaction endothermique), ce qui explique que le taux de conversion augmente lorsque la température augmente.

Ainsi dans un premier temps, le taux de conversion diminue lorsque la température croît car c'est la réaction de formation du méthanol qui prédomine. Elle est exothermique donc le taux de conversion diminue lorsque la température augmente. Puis la réaction parasite n'est plus négligeable et devient même prépondérante au-delà de T_{min} . Cette réaction étant endothermique, le taux de conversion augmente lorsque la température augmente.

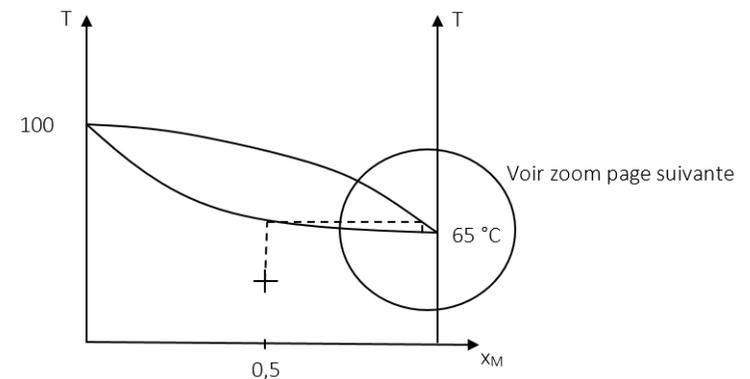
2.2. Étude du procédé industriel de rectification continue

Q23 Diagramme binaire eau/méthanol en fonction de la fraction molaire en méthanol notée x_M :

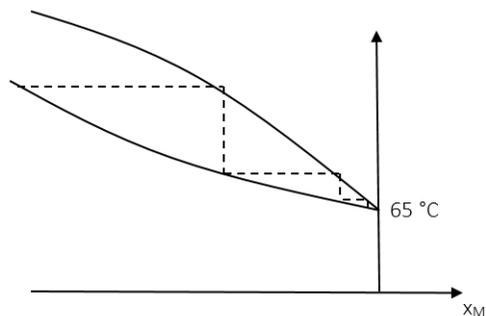


- **Domaine I** : eau et méthanol à l'état vapeur.
- **Domaine II** : eau et méthanol à l'état vapeur ainsi que eau et méthanol à l'état liquide.
- **Domaine III** : eau et méthanol à l'état liquide.

Q24 La distillation est une succession d'ébullition et de liquéfaction qui peut s'interpréter à l'aide du diagramme selon une construction qui fait apparaître des plateaux correspondant aux plateaux théoriques de la colonne à distiller.



Le distillat contient alors le produit le plus volatil, à savoir ici le méthanol, alors que le résidu contient le produit le moins volatil, à savoir ici l'eau.



Q25 Un bilan de matière global sur l'ensemble de l'installation permet d'écrire :

$$E = D + R$$

Un bilan de matière en méthanol sur l'installation s'écrit :

$$w_{M,entrée}E = w_{M,distillat}D + w_{M,résidu}R$$

où $w_{M,distillat} = 0,95$ et $w_{M,résidu} = 0,01$.

Le mélange initial étant équimolaire ($x_{M,entrée} = x_{E,entrée}$), il vient :

$$\begin{aligned} w_{M,entrée} &= \frac{m_{M,entrée}}{m_{M,entrée} + m_{E,entrée}} = \frac{n_{M,entrée}M_M}{n_{M,entrée}M_M + n_{E,entrée}M_E} \\ &= \frac{x_{M,entrée}M_M}{x_{M,entrée}M_M + x_{E,entrée}M_E} = \frac{M_M}{M_M + M_E} = 0,64 \end{aligned}$$

On en déduit :

$$w_{M,entrée}E = w_{M,distillat}D + w_{M,résidu}(E - D)$$

soit :

$$D = E \cdot \frac{x_{M,entrée} - w_{M,résidu}}{w_{M,distillat} - w_{M,résidu}} \approx 3000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

D'où

$$R \approx 2000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Un bilan de matière global sur le condenseur permet d'écrire :

$$C = D + X$$

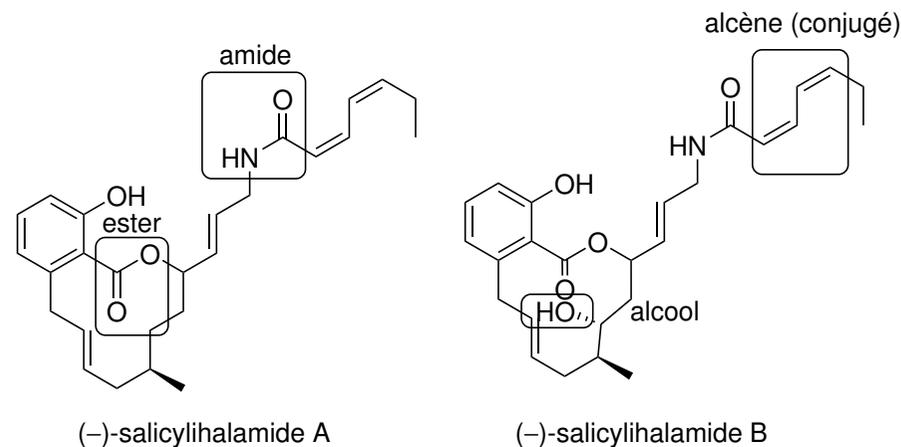
Or, $\tau_{\text{reflux}} = \frac{X}{D}$, d'où :

$$\tau_{\text{reflux}} = \frac{C}{D} - 1 \approx 1,3$$

PROBLÈME 2 : Synthèse des salicylihalamides A et B

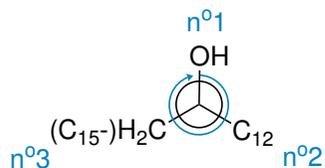
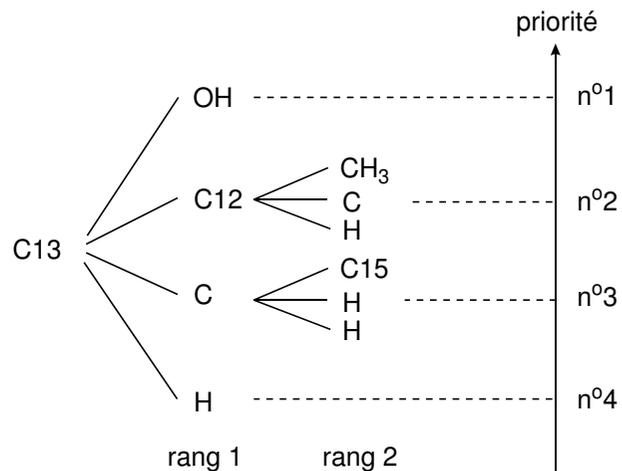
1 - Structure du (-)-salicylihalamide A

Q26 Les noms des groupes fonctionnels sont les suivants :

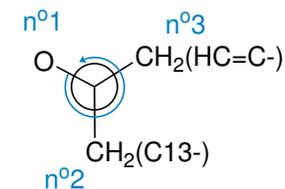
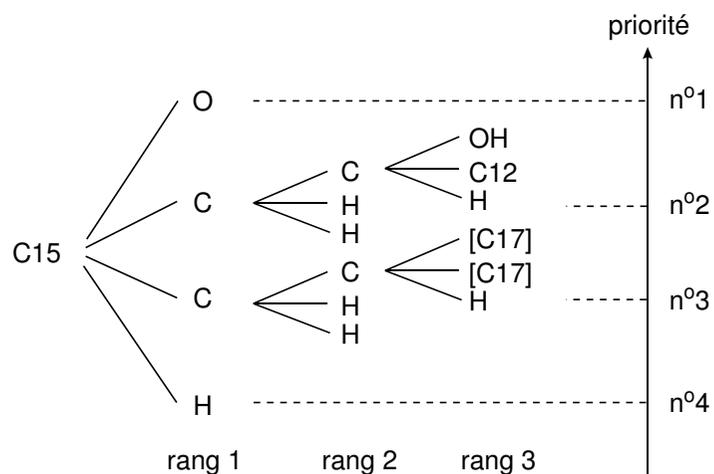


Q27 Les stéréodescripteurs des deux carbones stéréogènes sont déterminés par classements des substituants grâce aux règles de CAHN, INGOLD et PRELOG.

- Carbone C13 :



• Carbone C15 :



Le carbone C15 est donc de stéréodescripteur **S**.

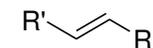
2 - Réaction de couplage de STILLE

Q28

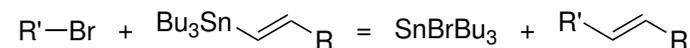
étape	nature	justification
<i>a</i>	addition oxydante	le no du palladium augmente de 2 unités.
<i>d</i>	élimination réductrice	le no du palladium diminue de 2 unités.

Q29 Le catalyseur de la réaction de couplage de STILLE est Pd(PPh₃)₂ (il est régénéré au cours de la réaction comme le montre le cycle). Le diacétate de palladium Pd(OAc)₂ n'est pas régénéré, il s'agit du **précurseur de catalyseur**.

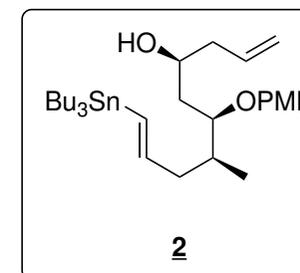
Q30 Le produit de couplage suivant est obtenu lors de l'étape *d* :



Q31 L'équation de la réaction de couplage de STILLE est obtenue en sommant chaque étape du cycle :

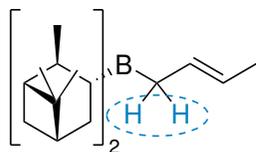


Q32 En utilisant les questions qui précèdent, la structure du vinylstannane **2** est déduite :

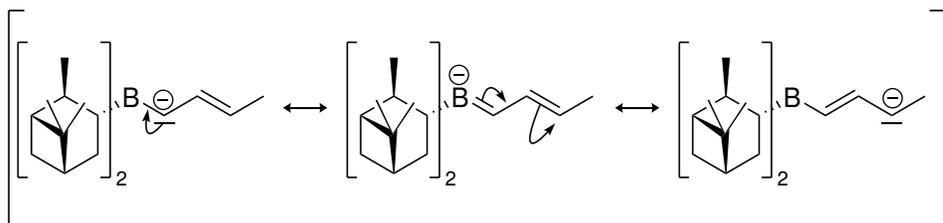


3 - Préparation du composé 11, précurseur du vinylstannane 2

Q33 Les protons suivants sont les plus acides sur la molécule d'allyborane :

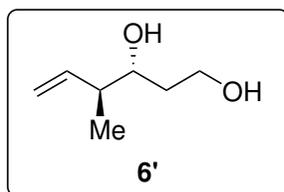


En effet, la base conjuguée issue de la déprotonation de l'un de ces protons est stabilisée par mésomérie.

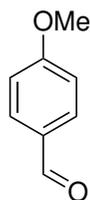


Q34 Lors de la formation de 6 à partir de 5, une **stéréosélectivité** est observée puisqu'un seul des stéréoisomères possibles semble être formé.

Q35 D'après les informations de l'énoncé, le composé 6 opposé à du Bu₄NF donne 6' :



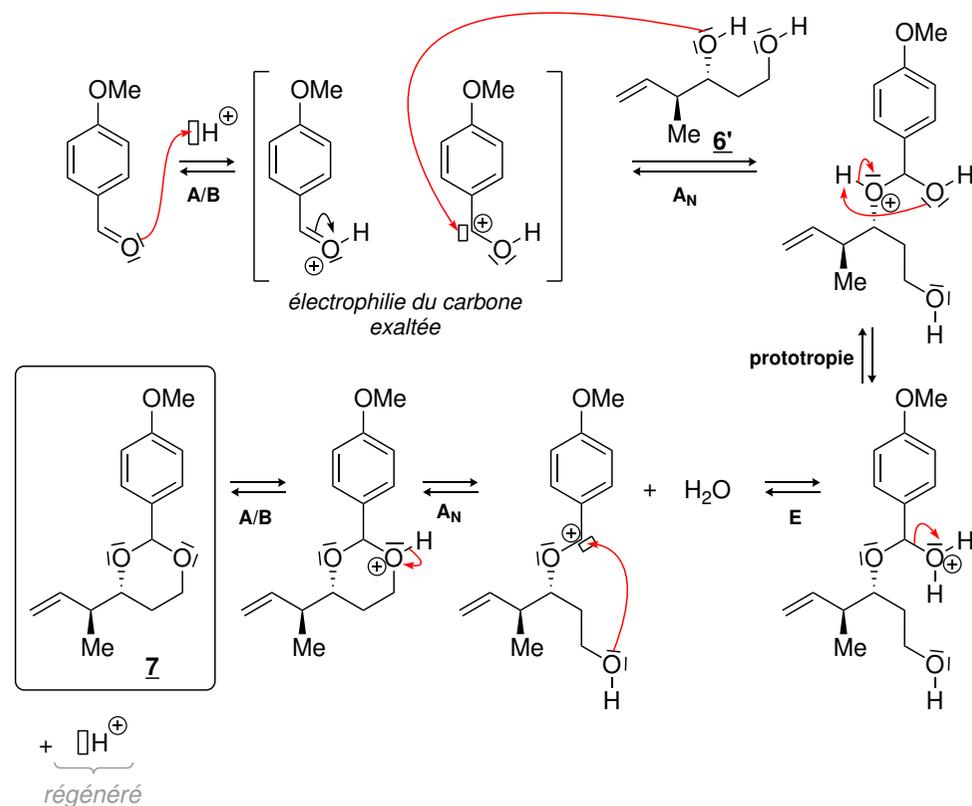
Pour passer de 6' à 7, il s'agit d'une réaction d'acétalisation. Ainsi, le réactif à utiliser est l'aldéhyde suivant :



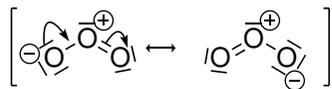
Le **montage utilisé** est un montage à reflux surmonté d'un appareil de DEAN-STARK. Ce dernier permet d'**ôter du milieu réactionnel l'eau** formée au cours de la réaction. Pour l'utilisation de cet appareil, il faut utiliser un **solvant non miscible à l'eau** et **moins dense** que l'eau. C'est par exemple le cas du toluène ou du cyclohexane classiquement utilisés pour ce type de réaction.

Par ailleurs, cette réaction est accélérée grâce à une **catalyse acide** permettant, comme le montre le mécanisme, une **activation électrophile** lors de la première étape.

Q36 Le mécanisme de cette réaction est le suivant :

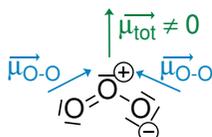


Q37 Le schéma de LEWIS (deux formes mésomères de poids statistiques égaux) de la molécule d'ozone O₃ est le suivant :

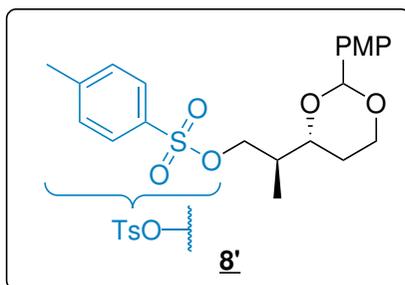


L'atome d'oxygène central est de type VSEPR AX₂E₁ ce qui correspond à une **géométrie coudée**.

Le schéma de LEWIS montre la présence de charges formelles au sein de la molécule d'ozone. Cela explique la polarisation des liaisons bien qu'elles soient établies entre deux atomes de même électronégativité. **Cette molécule est donc polaire.**

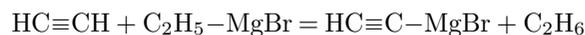


Q38 Le composé **8'** est un ester sulfonique :

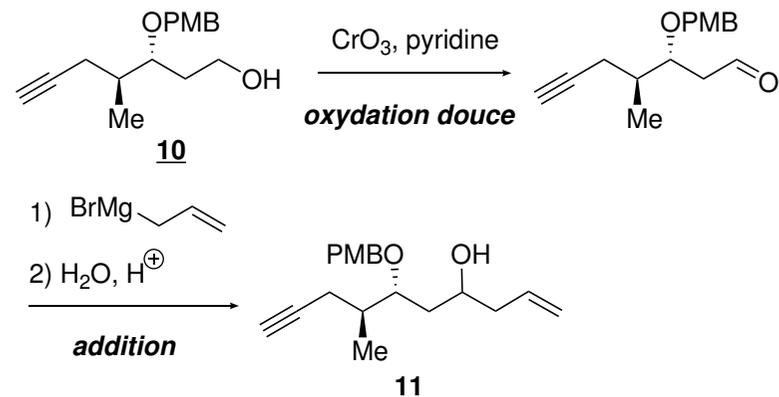


L'intérêt de transformer **8** en un ester sulfonique est d'exalter l'électrophilie du carbone portant le groupement alcool, dans la mesure où un bon groupe nucléofuge est formé.

Q39 Le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C-MgBr peut être formé à partir d'acétylène (HC≡CH) et d'un organomagnésien quelconque (par exemple, le bromure d'éthylmagnésium C₂H₅-MgBr) selon la réaction acido-basique suivante :



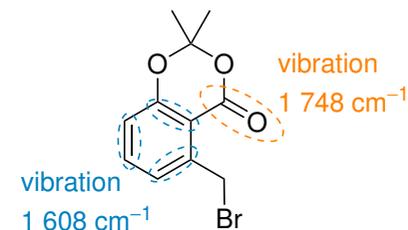
Q40 Pour passer de **10** à **11**, il est possible de commencer par procéder à une oxydation douce de la fonction alcool de **11** puis d'additionner sur l'aldéhyde ainsi obtenu un équivalent d'organomagnésien.



Un inconvénient possible pourrait être la déprotonation par l'organomagnésien de l'alcyne terminal, ce qui constituerait alors une réaction en compétition avec l'addition sur l'aldéhyde.

4 - Préparation du dérivé bromé **3**

Q41 Les deux bandes IR peuvent être attribuées à la vibration des liaisons suivantes :



Q42

δ / ppm	multiplicité	intégration	attribution
1,69	s	6H	1' et 3'
2,67	s	2H	8
6,79	d, $J = 8,0$ Hz	1H	4 (plus déblindé que 6)
6,91	d, $J = 8,0$ Hz	1H	6 (moins déblindé que 4)
7,37	t, $J = 8,0$ Hz	1H	5

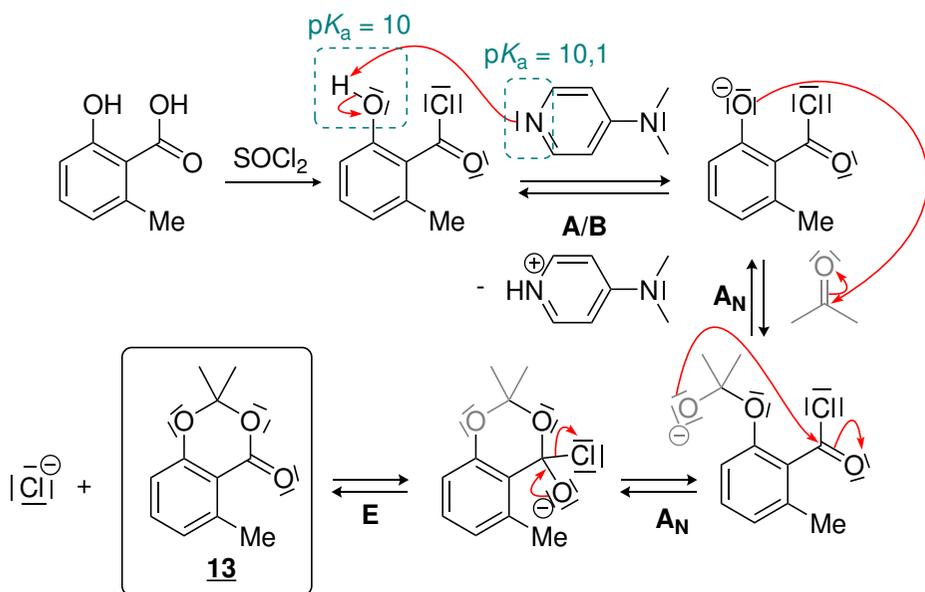
Q43 L'électrophilie du chlorure d'acyle est plus marquée que celle de l'acide carboxylique du fait de l'effet mésomère donneur de l'oxygène de l'acide carboxylique. Le

carbone est d'autant moins électrophile que le groupement est donneur, du fait de la stabilisation de la charge partielle positive de ce carbone par des groupements donneurs.

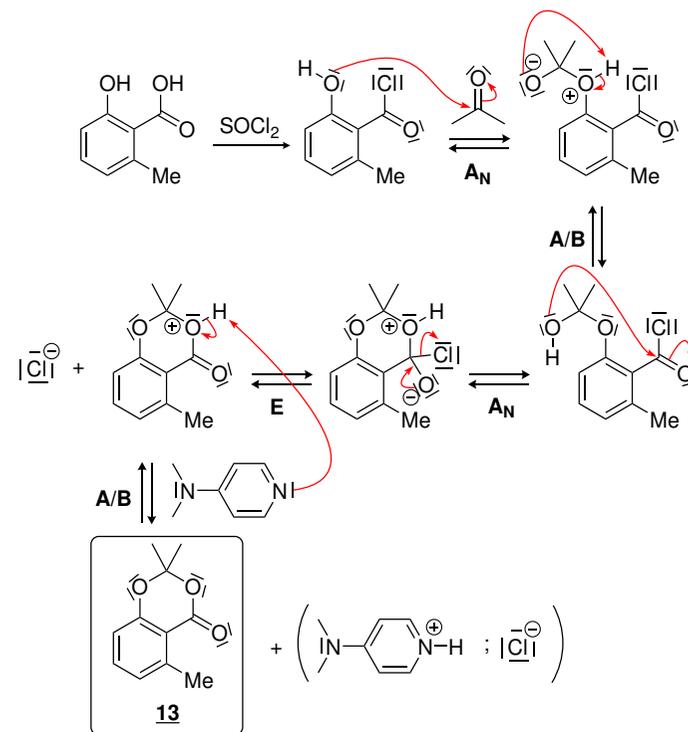
Par ailleurs, dans le cadre du programme de PC, cette électrophilie relative est expliquée par la position des orbitales frontalières. En effet, l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) du chlorure d'acyle est plus basse en énergie que celle d'un acide carboxylique.

Le chlorure d'acyle est plus sujet aux additions nucléophiles suivies d'élimination que l'acide carboxylique : Cl^- est plus nucléofuge que HO^- .

Le mécanisme proposé pour la transformation **12** \rightarrow **13** est représenté ci-après.



Remarque : Ce mécanisme sort quelque peu des sentiers battus. La réponse suivante a peut-être été acceptée également...



Q44 Lors de l'étape (1), une liaison Br-Br est brisée de façon homolytique. Pour ce faire, il faut apporter une énergie de $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. D'après la relation de PLANCK-EINSTEIN :

$$\frac{\Delta \mathcal{E}}{N_A} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{soit} \quad \lambda = \frac{hcN_A}{\mathcal{E}_{\text{liaison}}}$$

$$\text{Application numérique} : \lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8 \times 6,0 \cdot 10^{23}}{190 \times 10^3} \approx 630 \text{ nm}$$

Une longueur d'onde d'environ 630 nm conviendrait donc pour réaliser l'étape (1).

Q45 L'AEQS appliquée aux deux intermédiaires réactionnels donne :

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} \approx 0 \Leftrightarrow v_2 - v_3 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{Br}^\bullet]}{dt} \approx 0 \Leftrightarrow 2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_3 = 0$$

De ces deux AEQS sont tirées les deux équations suivantes :

$$v_2 = v_3 \quad (1) \quad \text{et} \quad v_1 = v_{-1} \quad (2)$$

En supposant que la vitesse de la réaction s'écrive comme la vitesse de formation du produit R-Br :

$$v_r = v_f(\text{R-Br}) = v_3$$

La loi de vitesse s'écrit alors en utilisant la loi de VAN'T HOFF pour un acte élémentaire (ordre partiel valant le nombre stoechiométrique de l'espèce au sein de l'acte élémentaire) :

$$v_r = k_3 \underbrace{[\text{R}^\bullet]}_{IR} [\text{Br}_2]$$

D'après la relation (1) :

$$k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{R-H}] = k_3 [\text{R}^\bullet] [\text{Br}_2]$$

D'après la relation (2) :

$$k_1 [\text{Br}_2] = k_{-1} [\text{Br}^\bullet]^2$$

Ainsi :

$$[\text{R}^\bullet] = \frac{k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{R-H}]}{k_3 [\text{Br}_2]} = \frac{k_2}{k_3} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \frac{[\text{R-H}]}{\sqrt{[\text{Br}_2]}}$$

La loi de vitesse s'écrit alors :

$$v_r = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{R-H}] [\text{Br}_2]^{1/2}$$

Q46 Au vu des données physico-chimiques, le dibrome Br_2 est une espèce chimique liquide sous pression atmosphérique et à température ambiante. Le NBS est en revanche solide ce qui facilite son utilisation en la rendant moins dangereuse.

Par ailleurs, le dibrome est une espèce **hautement corrosive** et **mortelle** par inhalation.

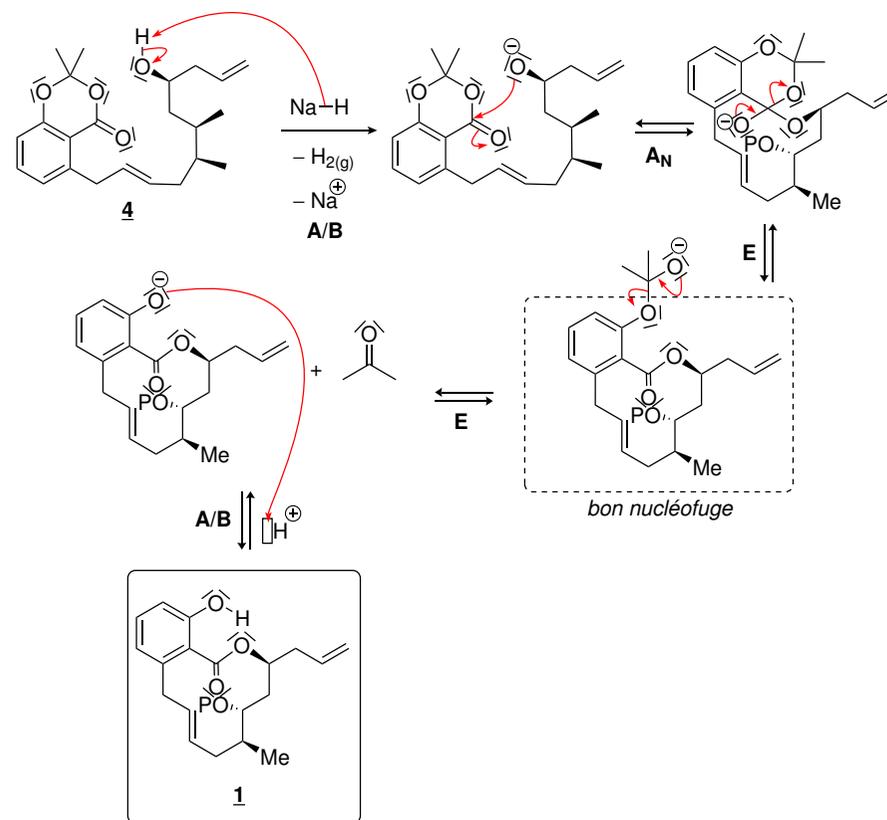
Remarque : L'énoncé indique des phrases H pour le NBS en trop par rapport à ce qui est trouvé dans la littérature (fiche SDS). Sans cette erreur, il apparaît clairement que le NBS est moins dangereux que Br_2 ...

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

Q47 L'hydrure de sodium NaH est une **base forte** qui permet de déprotoner la fonction alcool, **exaltant alors sa nucléophilie**.

Le fait de diluer fortement le milieu permet de **favoriser une réaction intramoléculaire** par opposition à une polymérisation. En effet, la vitesse d'une réaction de polymérisation est proportionnelle au carré de la concentration en composé **4** (*cf.* loi de vitesse) tandis que la réaction de macrolactonisation est proportionnelle à la concentration en **4**. Il convient donc de travailler avec une concentration en **4** relativement faible.

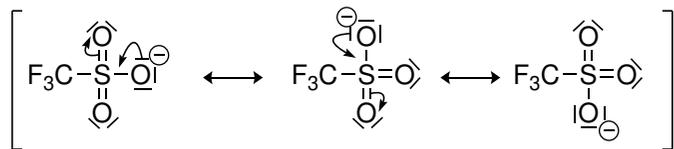
Q48 Le mécanisme réactionnel suivant traduit la formation de **1** à partir de **4** :



Remarque : Mécanisme qui peut être déstabilisant dans la mesure où il n'est pas explicitement au programme bien que faisant appel à des étapes vues en PCSI-PC.

Q49 La transformation **1** \rightarrow **14** permet la protection de la fonction phénol de **1**.

La réaction est une substitution nucléophile. Le groupement triisopropylsilyyle est un excellent groupement partant (stabilisation par mésomérie).



Ainsi, cela permet d'augmenter le rendement de cette étape par rapport à l'analogue chloré (moins bon groupe partant) dans la mesure où le nucléophile (oxygène du phénol) est plutôt mauvais.

Q50 Pour former **15** à partir de **14**, il s'agit d'hydrater la fonction alcène sur le carbone le moins encombré, donc selon une régiosélectivité de type anti-MARKOVNIKOV. Pour ce faire, il faut procéder à une hydroboration en utilisant du borane BH_3 suivie d'une hydrolyse oxydante (H_2O_2 , $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$).