

1. RECYCLAGE DE PANNEAUX VOLTAIQUES.

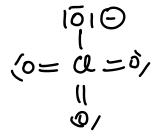
① $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ d'après la règle de Klechkovski.

l'anomalie ($4s^1 3d^9$) est justifiée par le caractère stabilisant lié au remplissage de la sous-couche $3d$.

② Cu^+ : $[Ar] 4s^0 3d^{10}$ Cu^{2+} : $4s^0 3d^9$

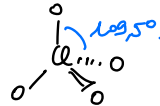
③ Les masses des neutrons et protons sont différents. D'autre part, l'existence d'isotopes conduit à ce que la masse molaire moyenne de l'élément ne soit pas un entier.

④ CO_3^{2-} : $N_{ev} = 7 + 24 + 1 = 22 \Rightarrow 16$ doublets

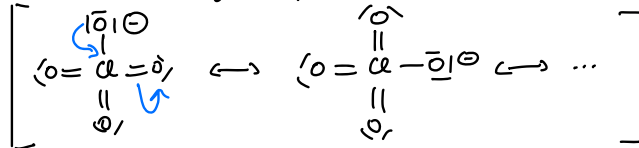


le chlorure peut dépasser l'octet.

Géométrie tétraédrique régulière

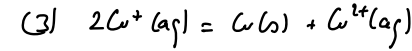
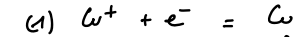
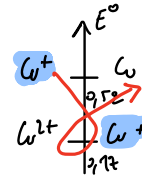


Le tétraèdre est régulier par suite de la délocalisation électronique.



La géométrie tétraédrique n'est pas systématiquement identifiée et la justification, notamment par l'écriture des formes mésomères est parfois manquante. Une majorité de copies propose des formes complètement farfelues. Rappelons que l'écriture d'une formule de Lewis, qui plus est sur une molécule pas forcément rencontrée auparavant, doit systématiquement commencer par un décompte des électrons de valence.

⑤ L'ion Cu^+ se dissout en solution aqueuse.



$$\Delta_{1/2} G_1^0 = -FE_1^0$$

$$\Delta_{1/2} G_2^0 = +FE_2^0$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

(3) = (1) + (2)

loi Hess

$$\Delta_r G^0 = \Delta_{1/2} G_1^0 + \Delta_{1/2} G_2^0$$

$$-RT \ln K^0 = -F(E_1^0 - E_2^0) \Rightarrow \log K^0(T) = \frac{F}{RT \ln 10} (E_1^0 - E_2^0)$$

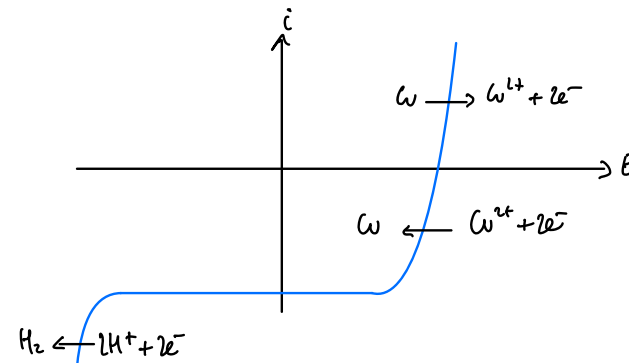
$$K^0 = 10^{7,8} \gg 1$$

Très favorable

La valeur de la constante d'équilibre n'est pas un critère suffisant pour indiquer si le système évolue en sens direct, car il se contente de comparer les valeurs de potentiels standard. Pour juger de l'évolution du système, il faudrait calculer $\Delta_r G = -F(E_1 - E_2)$. Pour cela, les concentrations des ions seraient nécessaires pour connaître les écarts aux potentiels standard grâce à la relation de Nernst. En l'absence de ces données, et en arguant que le terme logarithmique est souvent faible, on s'autorise à conclure ici.

⑥ Le système est rapide: on ne note aucun surpotentiel nécessaire pour que démarre une oxydation ou une réduction lorsque les s'écarts du potentiel d'équilibre

⑦



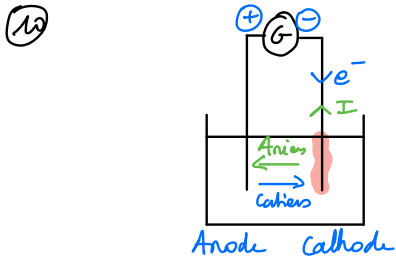
△ Réaction électrochimique suppose que les e^- apparaissent.

⑧ Par un système rapide, lorsque l'oxydant et le réducteur d'un couple coexistent dans l'électrolyse, le potentiel à courant nul s'identifie au potentiel fourni par la relation de Nernst.

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{C^{\circ}} \Rightarrow [Cu^{2+}] = C^{\circ} \cdot 10^{\frac{2}{\alpha(T)F} (E - E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ})}$$

$$[Cu^{2+}] = 10^{\frac{9,31 - 0,34}{0,05}} = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

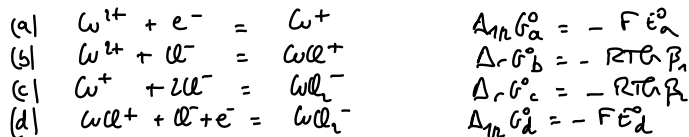
⑨ la branche d'oxydation correspond à l'oxydation du matériau constituant l'électrode. Il n'y a aucun transport de matière vers l'électrode pouvant limiter le courant.



la formation de cuivre solide sur l'électrode du droit cathode de la réduction du cuivre (II) qui s'y réalise.
 ⇒ cette électrode joue le rôle de cathode et des électrons doivent y affluer.

Trop de confusions sur la polarité de la cathode (négative) et de l'anode (positive) pour un système fonctionnant en mode électrolyseur

⑩ Couple $CuCl^+/CuCl_2^-$ (cuivre(II) / cuivre(I)).

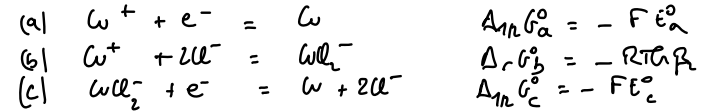


l'inconnue est ici E_d° .

$$(d) = (a) - (b) + (c) \xrightarrow{\text{loi de Hess}} E_d^{\circ} = E_a^{\circ} + \alpha(T) [\log(\beta_2) - \log(\beta_1)]$$

$$E_d^{\circ} = 0,58V \text{ par } CuCl^+/CuCl_2^-$$

Couple $CuCl_2^-/Cu$ (cuivre(II) / cuivre(0)).

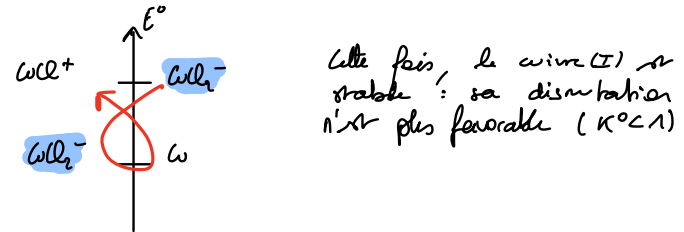


l'inconnue est ici E_c° .

$$(c) = (a) - (b) \xrightarrow{\text{loi de Hess}} E_c^{\circ} = E_a^{\circ} - \alpha(T) \log(\beta_2)$$

$$E_c^{\circ} = 0,06V \text{ par } CuCl_2^-/Cu.$$

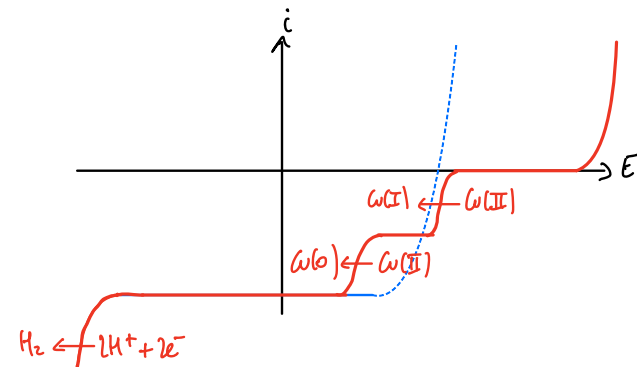
échelle de potentiels standard en milieu chlorure



Cette fois, le cuivre(I) est stable : sa distribution n'est plus favorable ($K^{\circ} < 1$)

⑪ En milieu $HClO_4$, le nombre d'oxydation +I est instable : on observe la réduction de l'ion Cu^{2+} en cuivre.

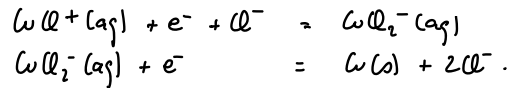
En présence d'ions chlorure, le NO(Cu) = +I est stable : on note que la réduction du cuivre(II) se fait avec passage intermédiaire par le cuivre(I).



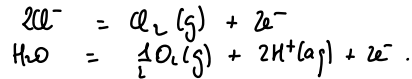
(13) Le potentiel de la cathode est contrôlé par potentiométrie : une électrode de référence est utilisée ainsi qu'un voltmètre.

$$U_{\text{voltmètre}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{ref}} \Rightarrow E_{\text{cathode}} = U_{\text{voltmètre}} + E_{\text{ref}}$$

(14) Pr un potentiel cathodique de $-0,30\text{V/ENH}$, les 2 réducteurs nécessaires du cuivre (II) sont actifs.



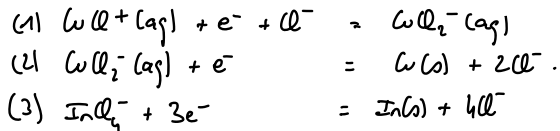
(15) D'après le bilan fourni de l'électrolyse, l'ion chlorure est oxydé en dichlore. D'autre part, dans cette zone de potentiel, l'oxydation de l'eau est envisageable.



(16) Raisons possibles :

- Modifier les propriétés oxydo-réductrices (modifier les valeurs de E^0) par écarter les valeurs de réduction et obtenir sélectivement un métal sur l'électrode.
- Éviter des précipitations d'hydroxydes en travaillant en milieu acide.
- Augmenter la conductivité de l'électrolyte par abaissement la chute ohmique.

(17) Trois réducteurs ont lieu par $E_{\text{cathode}} = -0,90\text{V/ENH}$.



(18) Le courant limite de diffusion pour un processus de demi-ef $\text{AOx} + n\text{e}^- = \text{Red}$ est tel que :

$$I_{\text{lim}} = \frac{n}{4} D_{\text{Ox}} S \frac{[\text{Ox}]}{\delta}$$

Par le processus (1), $\frac{n}{4} = 1$

Par le processus (3), $\frac{n}{4} = 3$.

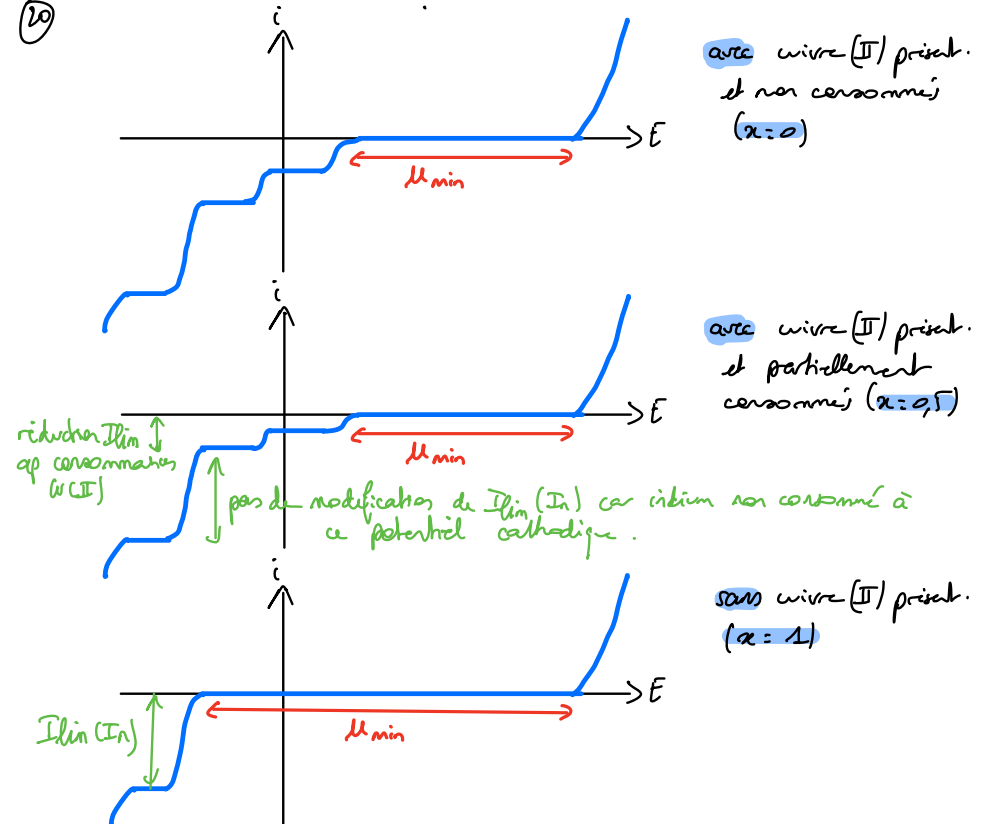
Le rapport 3 entre les courants limites est donc lié au rapport 3 entre nombres stœchiométriques.

Les concentrations de l'ion InCl_4^- et de l'ion Cu^{2+} sont donc égales

puisque les coefficients de diffusion sont égaux et que la surface de l'électrode et l'épaisseur de la couche de diffusion sont les mêmes par les 3 processus.

(19) Lorsque tous les ions Cu(II) ont été réduits, les valeurs de réduction correspondantes disparaissent. La tension impose est donc insuffisante par que l'électrolyse se poursuit.

(20)



21 Rendement faradique: $\rho_F = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{totale}}}$

* charge électrique débitée: $Q = i_{\text{totale}} \Delta t$

* masse de cuivre déposé: $m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} n_e M_{\text{Cu}} = \frac{i_{\text{utile}} \Delta t M_{\text{Cu}}}{2F}$

$$\Rightarrow \rho_F = \frac{2F m_{\text{Cu}}}{Q M_{\text{Cu}}} = \frac{2 \times 96500 \times 0,29}{1000 \times 63,5} = 0,88$$

22 De façon semblable, le rendement s'écrit: $\rho = \frac{m_{\text{In déposé}}}{m_{\text{In maximale}}}$

$$\rho = \frac{m_{\text{In}}}{[In]_0 V M_{\text{In}}} = 0,80$$

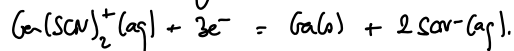
On peut imaginer qu'une partie de l'indium formé se détache de l'électrode, ce qui tend à abaisser la masse pesée par rapport à la masse produite.

D'autre part, nous ne disposons d'aucune information sur la durée d'électrolyse. Celle-ci est peut-être trop courte pour convertir intégralement l'indium.

⚠ il ne s'agit pas d'un rendement en courant: ici car on ne compare pas la qt d'e utile par le processus d'intérêt et la qt d'e débitée. On compare la qt d'indium formé par rapport à la qt d'indium apportée. Un argument en lien avec l'utilisation d'e⁻ par un processus compétitif n'est donc pas adapté.

23 Réduction de Ga(III) en absence d'ions thiocyanate: $Ga^{3+}(aq) + 3e^- = Ga(s)$

et en présence d'ions thiocyanate



24 La complexation de l'oxydant du couple Ga^{3+}/Ga abaisse le pouvoir oxydant de l'ion Ga^{3+} , ce qui est cohérent avec une diminution du potentiel standard du couple.

On note par contre que la valeur de réduction est déplacée vers des potentiels négatifs. Ceci ne peut s'expliquer que par une diminution du surpotentiel relatif par la réduction du gallium(III) en présence de ce ligand.

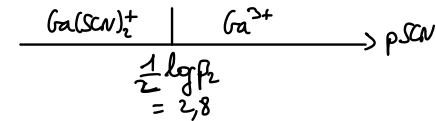
25 L'utilisation d'ions thiocyanate permet d'éloigner la valeur de réduction de l'ion gallium(III) de celle de réduction de l'eau.

En effet, il est désormais possible de fixer le potentiel de la cathode dans un intervalle plus large (-0,73V à environ -1,2V) alors qu'en sans ions thiocyanate, la plage de potentiels admissible est limitée à l'intervalle (-1V à -1,2V environ).

Ainsi, le rendement faradique devrait être plus important en limitant le risque de réduction de l'eau.

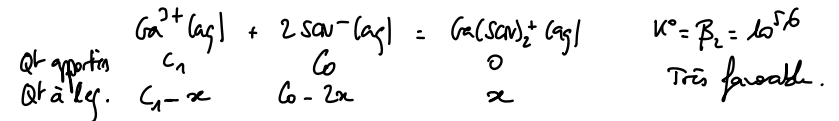
26 Question pour réviser:

* diagramme de prédominance (couple $Ga(SCN)_2^+/Ga^{2+}$ correspond à une formation globale).



* Composition de la solution

La RP est la formation du complexe:



Au vu des concentrations apportées ($C_0 \gg C_1$), l'ion Ga^{2+} est limitant.

La réaction est très favorable ($K^0 \gg 1$): on fait l'hypothèse d'une transformation quasi-totale:

$$C_1 - x = \varepsilon \Rightarrow x = C_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Validation par calcul de la concentration résiduelle en ion Ga^{2+} .

$$\beta_2 = \frac{[Ga(SCN)_2^+][C_0]^2}{[Ga^{2+}][SCN^-]^2} = \frac{x(C_0)^2}{\varepsilon C_0^2} \Rightarrow \varepsilon = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

⇒ valide $\varepsilon \ll C_1$

$$pSCN = -\log\left(\frac{[SCN^-]}{C_0}\right) = -0,3 : \text{ le complexe est largement prédominant devant } Ga^{2+}$$

2- PILE À COMBUSTIBLE (PEMFC)

(27) Dans une pile, le système chimique cède un travail électrique à l'extérieur. $\delta w_{el} < 0$.

$$\delta w_{el} = nF d\zeta = -nF e d\zeta \quad \text{avec } e = u = E_{cathode} - E_{anode} > 0.$$

(28) 1^{er} ppe appliqué au système chimique :

$$dU = \delta w_p + \delta w_{el} + \delta Q = -P_e dV + \delta w_{el} + \delta Q.$$

$$\text{2nd ppe : } dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_c. \Rightarrow \delta Q = T_e (dS - \delta S_c).$$

$$\text{donc } dU = -P_e dV + \delta w_{el} + T_e (dS - \delta S_c).$$

Expression de dG

$$dG = d(U + PV - TS) = -P_e dV + \delta w_{el} + T_e (dS - \delta S_c) + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = (P - P_e) dV + (T - T_e) dS - SdT + VdP + \delta w_{el} - T \delta S_c$$

Simplification si transformation réversible $\delta S_c = 0$
équilibre thermomécanique avec l'extérieur : $T = T_e$ et $P = P_e$.

$$dG = -SdT + VdP + \delta w_{el}.$$

(29) si $T = d_t$ et $P = d_t$: $dG = \delta w_{el}$

$$\text{si } T \text{ et } P \text{ sont } d_t, \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \zeta} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \zeta} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T, P} d\zeta = \Delta_r G d\zeta.$$

$$\Delta_r G d\zeta = -nF e d\zeta \Rightarrow \Delta_r G = -nF e$$

(30) D'après l'identité thermodynamique relative à G

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\zeta \Rightarrow -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \zeta}$$

$$\text{or } \Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \zeta} \right)_{T, P}$$

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \zeta} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \zeta} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T, P} \right)_{P, \zeta} = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P, \zeta}$$

$$\text{or } \Delta_r G = -nF e \Rightarrow \Delta_r S = -nF \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P, \zeta}$$

$$\text{D'autre part, } \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S. \Rightarrow \Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S.$$

$$\Delta_r H = -nF \left(e + T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P, \zeta} \right)$$

(31) En conditions réversibles $isoT$ et $isoP$: $dG = \delta w_{el}$
 $dH = \delta w_{el} + \delta Q$

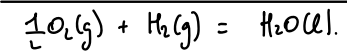
$$\text{donc } \rho = \frac{\delta w_{el}}{\delta w_{el} + \delta Q} = \frac{dG}{dH} = \frac{\Delta_r G d\zeta}{\Delta_r H d\zeta} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H}$$

$isoT, isoP$

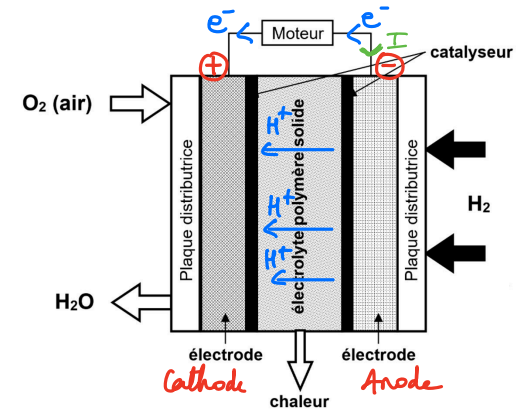
La relation $dH = \delta Q$ utilisée lors de l'application du 1^{er} principe aux systèmes chimiques n'est valable qu'en l'absence de travail utile

(32) Réduction du dioxygène : $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$

Oxydation du dihydrogène : $H_2 = 2H^+ + 2e^-$



(33)



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

or $\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ (loi de Hess)
 = 0 (espèces de réf des éléments 0 sur H)

$\Delta_r S^\circ = -S_m^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ (diff°)

$\Delta_r G^\circ(T) = -285,8 \cdot 10^3 - T(-131 - \frac{1}{2} \times 205 + 70)$

$\Delta_r G^\circ(T) = -285,8 \cdot 10^3 + 163,5 \cdot T$ (en J.mol⁻¹)

35) 1^{ère} approche par exprimer e : $e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0$ (pile)

$e = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$

or $E_{\text{cathode}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left(\frac{(P_{\text{O}_2})^{1/2} [\text{H}^+]^2}{(P^\circ)^{1/2} (C^\circ)^2} \right)$ $\alpha(T) = \frac{RT \ln 10}{F}$

$E_{\text{cathode}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - \alpha(T) \text{pH} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)^{1/2}$

or $E_{\text{anode}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{\alpha(T)}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 P^\circ}{(C^\circ)^2 P_{\text{H}_2}} \right)$

$E_{\text{anode}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - \alpha(T) \text{pH} - \frac{\alpha(T)}{2} \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right)$

donc $e = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \left(\frac{P_{\text{H}_2} (P_{\text{O}_2})^{1/2}}{(P^\circ)^{3/2}} \right)$

2^{ème} approche : par la relation établie en 33)

$\Delta_r G = -nFe \Rightarrow e = -\frac{\Delta_r G}{nF}$ avec $n=2$

or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} (a_{\text{O}_2})^{1/2}} \right)$

$\Delta_r G(T, P, \text{comp}) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{(P^\circ)^{3/2}}{P_{\text{H}_2} \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/2}} \right)$

$e = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \left(\frac{P_{\text{H}_2} (P_{\text{O}_2})^{1/2}}{(P^\circ)^{3/2}} \right)$

36) D'après 35), en prenant $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P^\circ$.

$e = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} = \frac{285,8 \cdot 10^3 - 163,5 T}{2 \times 96500} \stackrel{T=290K}{=} 1,18 \text{ V}$

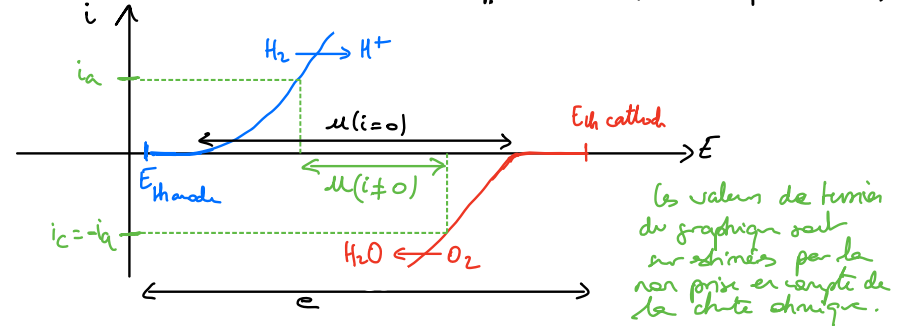
37) Approximation classique : $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$ (non valable par $\Delta_r G^\circ$)

En revanche, $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{(P^\circ)^{3/2}}{P_{\text{H}_2} \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/2}} \right) = \Delta_r G^\circ$
 $\uparrow P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = P^\circ$

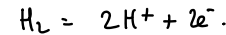
$\rho = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = \frac{-2Fe^\circ}{\Delta_r H^\circ} = + \frac{2 \times 96500 \times 1,18}{285,8 \cdot 10^3} \Rightarrow \rho = 0,80$

20% de l'énergie disponible est perdue sous forme de transfert thermique vers le milieu extérieur.

38) Les surpotentiels anodiques et cathodiques expliquent la valeur expérimentale de la tension par rapport à la valeur prévue par la thermodynamique. D'autre part, en fonctionnement, la tension aux bornes de la pile est toujours inférieure à la tension à vide. Enfin, la chute ohmique liée à la résistance interne accroît cette différence (non pris en compte sur schéma)



39) la consommation de H₂ est associée à la réaction anodique



$n_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \frac{I \Delta t}{F}$

Attention, piles en série. Elles sont parcourues par la même intensité.

$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{2} \frac{I \Delta t}{F} = \frac{2}{2} \times \frac{200 \times 100 \times 3600}{96500} = 74,6 \text{ g}$

En terme de puissance, la tension totale est $U = 32 \times 0,7 \text{ V}$ (géné en série)

$P = 32 \times 0,7 \times 200 \Rightarrow P = 4,5 \text{ kW}$



Problème 1

Synthèse du remdesivir

D'après École normale supérieure (Ulm), 2022

Thèmes abordés

- Rétrosynthèse élémentaire,
- réaction d'un alcool avec le chlorure de thionyle pour former un chlorosulfite d'alkyle (mécanisme), (hors programme),
- pK_a d'un acide α -aminé,
- spectre de R.M.N. sans difficulté,
- réaction d'une amine avec chlorophosphate d'alkyle (hors programme), analogue à la réaction entre une amine et un chlorure d'acyle (mécanisme),
- β -élimination non classique (groupe nucléofuge mésityle), (hors programme),
- formation d'un acétal à partir d'un hémiacétal (ose, mécanisme), hydrolyse (mécanisme),
- protection d'un alcool par un étheroxyde,
- oxydation d'un hémiacétal en lactone, (hors programme),
- protection d'une amine primaire par $TMSCl$, déprotection en milieu acide aqueux (mécanisme), (hors programme),
- schéma de LEWIS, méthode V.S.E.P.R.,
- addition d'un organomagnésien sur une lactone (mécanisme), (hors programme),
- activation d'un alcool par le bore, (mécanisme), (hors programme),
- hydrogénolyse d'éther benzylique (déprotection).

Extrait du rapport du jury

Une immense majorité de candidats traite **préférentiellement la chimie organique**, présentée en premier dans l'ordre du sujet. Néanmoins, la seconde partie, par la fréquence des questions de cours et la variété des thématiques abordées au sein de ses sous-parties, ne s'avérait **pas de difficulté supérieure**.

Le jury apprécie la **mise en valeur des résultats** mais rappelle que celle-ci doit être **parcimonieuse** car la mise en relief de trop d'informations nuit à la lisibilité de la copie. Trop de copies à la graphie **difficilement déchiffrable** sont à déplorer ; le jury rappelle que même si une écriture peu soignée n'est pas en soi pénalisée, il ne lui appartient pas de deviner ce que le(la) candidat(e) voulait écrire en cas de défaut de lisibilité, ceci s'appliquant aussi bien pour les explications rédigées que pour les représentations de structures chimiques.

Extrait du rapport du jury

Dans cette première partie, les candidat(e)s sont confronté(e)s à la synthèse du remdesivir, mettant en jeu des réactions classiques des programmes de PCSI et de PC. Comme à l'accoutumée, des questions demandant des **conditions expérimentales précises** ont également été posées. On rappelle en particulier aux candidat(e)s que la donnée de conditions expérimentales ne se limite pas au réactif utilisé : le solvant ainsi que les conditions de température doivent être précisées. Il était rappelé en début de sujet qu'un soin particulier était attendu sur l'écriture des mécanismes réactionnels (doublets non liants et lacunes électroniques pour les structures de Lewis, formes mésomères pour les intermédiaires réactionnels) et proposé d'utiliser les symboles R, R', R'' pour représenter des groupements complexes de molécules. **Attention néanmoins à bien préciser sur la copie les formules correspondantes** (par exemple en les entourant ou en les écrivant d'une couleur différente) et à respecter les valences des centres réactionnels mis en jeu. Le jury souhaite attirer l'attention des candidat(e)s sur la distinction entre les questions demandant une structure et celles demandant un mécanisme réactionnel.

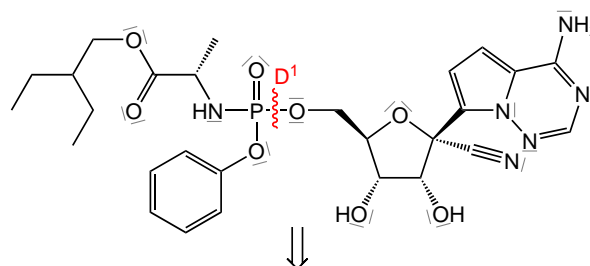
1. Analyse rétrosynthétique

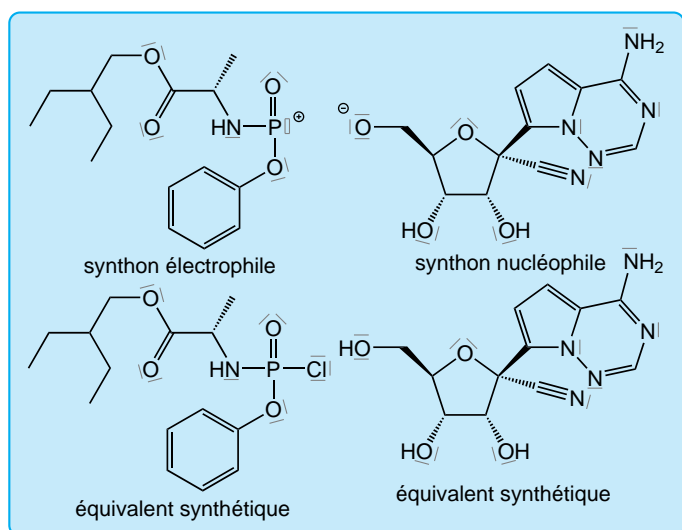
Remarque des rédacteurs

L'énoncé confond ici « synthon » et « équivalent synthétique ». (Il n'y a toutefois pas d'entrée « synthon » dans le Gold Book .)

Q 40 – Déconnexion D¹

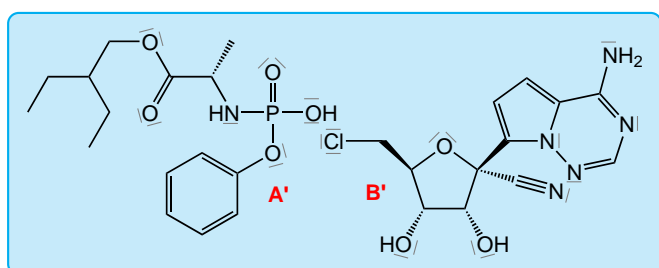
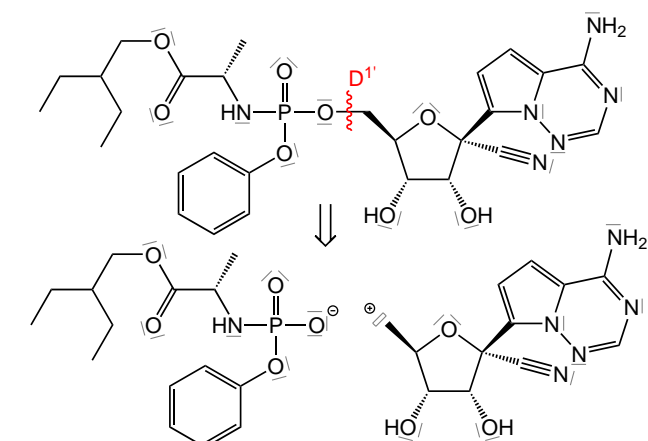
Le phosphore est moins électronégatif que l'oxygène (voir les données de l'énoncé). La déconnexion D¹ la plus naturelle conduit donc aux synthons présentés **figure 1**.



Figure 1 – Déconnexion D¹

Q 41 – Déconnexion alternative

La déconnexion alternative la plus naturelle semble être entre l'atome d'oxygène lié à l'atome de phosphore et l'atome de carbone (figure 2).

Figure 2 – Déconnexion D^{1'}

Quelques arguments qui rendent cette déconnexion moins favorable :

- l'espèce chimique chlorée **B'** nécessite sûrement une étape de préparation de plus que **B** qui est probablement obtenue facilement à partir du *pool* naturel ;
- un chlorophosphate est peut-être plus électrophile qu'un chloroalcane et alcool plus nucléophile qu'acide phosphorique (hypothèses...);
- ...

Q 42 – Déconnexion D²

De toute évidence, l'espèce chimique **C**, un organomagnésien mixte, est l'espèce nucléophile, tandis que l'espèce **B** présente un atome de carbone d'un groupe carboxy, donc électrophile.

B : électrophile, **C** : nucléophile.

Extrait du rapport du jury

Malgré les questions intermédiaires attirant l'attention des candidats sur les pK_a des différentes espèces mises en jeu dans les réactions, nombreuses sont les copies où la pyridine permet une réaction acide-base quantitative avec un alcool ou encore la triéthylamine avec une amine primaire.

2. Synthèse de la partie phosphorée

Q 43 – Nomenclature

L'alcool **1** se nomme :

2-éthylbutan-1-ol.

Q 44 – Dichlorure de thionyle

Le nombre d'électrons de valence de SOCl_2 est :

$$6 + 6 + 2 \times 7 = 26$$

Les treize doublets de valence se répartissent sur le schéma de LEWIS de la figure 3, en exploitant la possibilité d'hypervalence de l'atome de soufre.

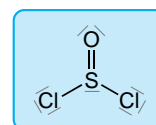


Figure 3 – Schéma de LEWIS du chlorure de thionyle

Les atomes d'oxygène et de chlore sont plus **électronégatifs** que l'atome de soufre (voir table fournie en fin d'énoncé), ce qui rend l'atome de soufre électrophile dans SOCl_2 .

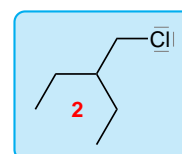
Q 45 – Rôle de la pyridine

La table de données fournit pK_a (ion pyridinium / pyridine) = 5,21. Or le pK_a du couple alcool / ion alcoolate est de l'ordre de 16 :

la réaction entre l'alcool (l'acide) et la pyridine (la base) est extrêmement peu avancée. La pyridine ne peut pas initier de réaction acide-base avec l'alcool **1**.

Q 46 – Formation de **2**

L'espèce **2** est le chloroalcane présenté figure 4.

Figure 4 – Structure de l'espèce chimique **2**

L'atome d'oxygène de l'alcool **1** étant nucléophile et l'atome de soufre du chlorure de thionyle étant électrophile et engagé dans une double liaison, il est possible d'envisager une addition nucléophile suivie d'une élimination, présentée figure 5.

Un peu de bibliographie (voir J. DROUIN) montre que la pyridine a un rôle d'assistance qui permet au milieu d'être plus riche en ion chlorure et donc de favoriser la substitution nucléophile finale.

Extrait du rapport du jury

Les questions portant sur l'écriture d'un nouveau mécanisme conduisent bien souvent à l'écriture de mécanismes farfelus, souvent une unique étape élémentaire faisant intervenir l'intégralité des réactifs proposés et de multiples flèches mécanistiques. Les mécanismes classiques du programme, en particulier sur les réactions d'acétalisation, de rétroacétalisation et d'estérification, ont laissé une impression particulièrement décevante. La moitié des candidats propose des substitutions nucléophiles d'ordre 2 pour l'ensemble de ces réactions. Rare sont ceux qui envisagent la possibilité d'une substitution nucléophile d'ordre 1.

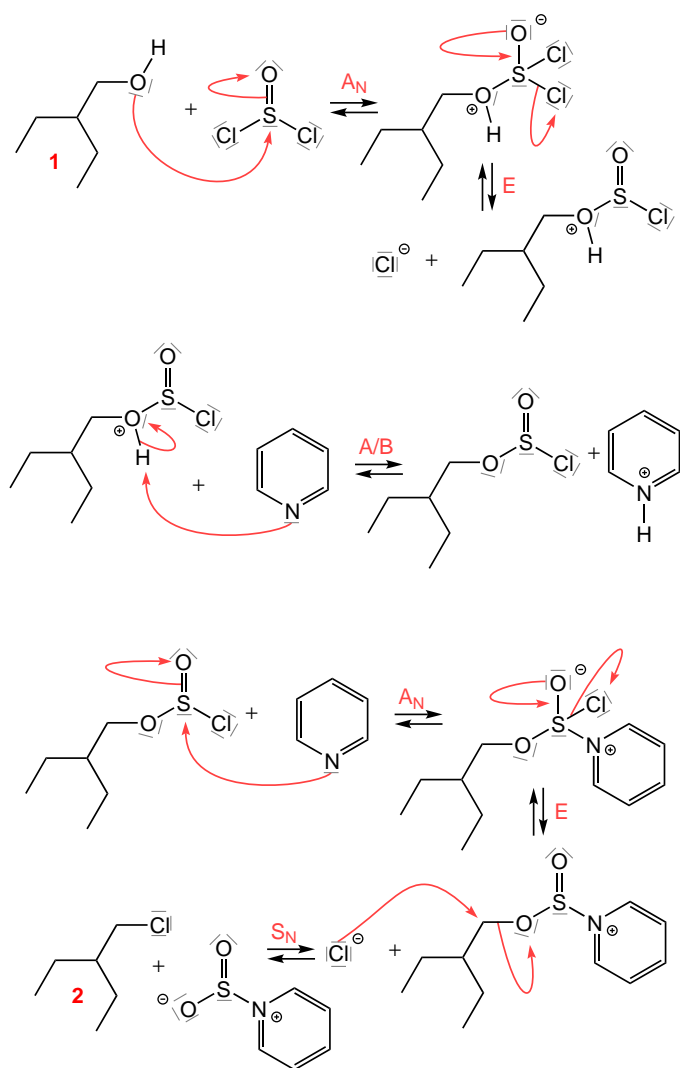


Figure 5 – Mécanisme de formation de l'espèce chimique 2

Q 47 – « Régiosélectivité » de la formation de 2

À un pH de 7, le groupe carboné doit être sous forme d'ion carboxylate tandis que le groupe azoté doit être sous forme d'ion ammonium (figure 6).

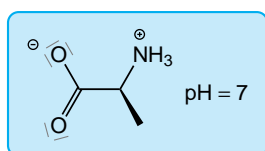


Figure 6 – Structure de la L-alanine à un pH de 7

Pour cette valeur de pH, l'azote n'est pas du tout nucléophile, or la réaction avec l'espèce chimique 2 est visiblement une substitution nucléophile.

Remarque des rédacteurs

Le terme de **chimiosélectivité** aurait peut-être été plus approprié que *régiosélectivité*.

Q 48 – Spectre de RMN de 3

Une représentation schématique du spectre est proposée **figure 7**.

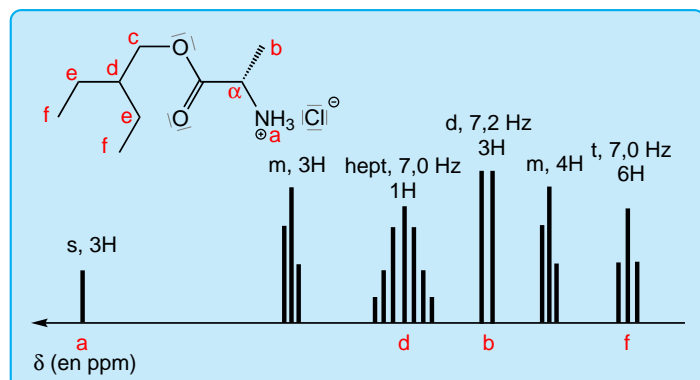


Figure 7 – Représentation schématique du spectre de RMN

Un tableau récapitulatif des observations sur le spectre en vis-à-vis de l'attribution et des couplages (**tableau 1, page 7**) permet de justifier les attributions.

Remarque des rédacteurs

La table des déplacements chimiques et des constantes de couplage n'est pas adaptée à ce spectre (pas de déplacement chimique pour le groupe NH_3^+ , couplage plus petit que celui proposé dans la fourchette...)

Extrait du rapport du jury

L'exploitation des spectres RMN du proton a été très bien réussie dans l'ensemble. Le jury aimerait cependant rappeler que la **présentation** de l'exploitation d'un spectre RMN doit être la plus claire possible (par exemple sous **forme de tableau**, en **veillant à la correspondance** entre la numérotation utilisée sur le schéma de structure et les lignes du tableau) afin que les attributions soient évidentes par lecture de la copie.

Q 49 – Formation de 5

La réaction est analogue à celle de la formation d'un ester par réaction entre un chlorure d'acyle et une amine.

Dans un premier temps, la triéthylamine, une base faible, permet de déprotoner l'espèce **3** afin de rendre l'atome d'azote nucléophile (**figure 8**).

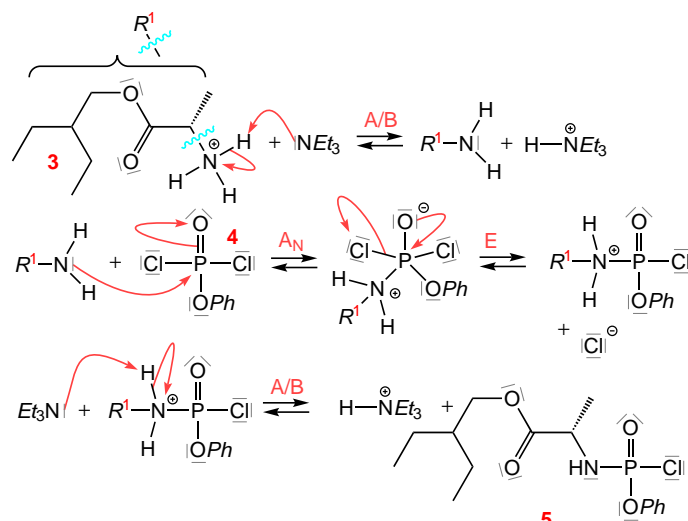


Figure 8 – Mécanisme de formation de **5**

La triéthylamine joue le rôle de base ; deux équivalents sont nécessaires car le réactif **3** puis un intermédiaire de réaction libèrent chacun un équivalent d'ion H^+ .

Remarque

La triéthylamine, une amine tertiaire, réagit probablement beaucoup moins vite que **3**, une amine primaire après déprotonation, avec le dichlorophosphate de phényle pour des raisons d'encombrement de l'atome d'azote.

3. Synthèse de la partie pyrrolotriazinamine

Q 50 – Caractère nucléophile et électrophile de 7

- L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que l'atome d'azote, le groupe $\text{Mes-S(=O)}_2\text{-O-}$ a un effet inductif attracteur sur l'atome d'azote (**figure 9**) ; l'atome d'azote est donc potentiellement électrophile.
- Le schéma de LEWIS de l'espèce **7** présente un doublet libre sur l'atome d'azote ; l'atome d'azote est donc potentiellement nucléophile.

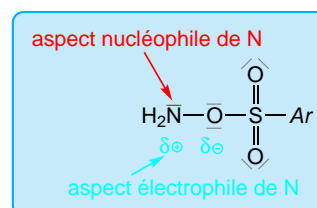


Figure 9 – Aspect nucléophile et électrophile de l'atome d'azote de **7**

Q 51 – Formation de 8

Les formules moléculaires des réactifs sont $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ pour **6** et $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ pour **7** ; ceci est à comparer à $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ pour **8**.

- Pour le carbone, $14 = 9 + 5$: il faut considérer l'addition d'un seul équivalent de **7**. Pour l'oxygène, $1 + 3 = 4$; il y en a un de plus que dans **8** : il est probable qu'il y ait eu élimination d'une molécule d'eau.
- Les trois atomes d'azote de **8** ainsi que la question précédente suggèrent qu'un groupe électrophile NH_2 s'est aussi

additionné grâce à une deuxième équivalent de **7**.
Le mécanisme proposé est présenté **figure 10**.

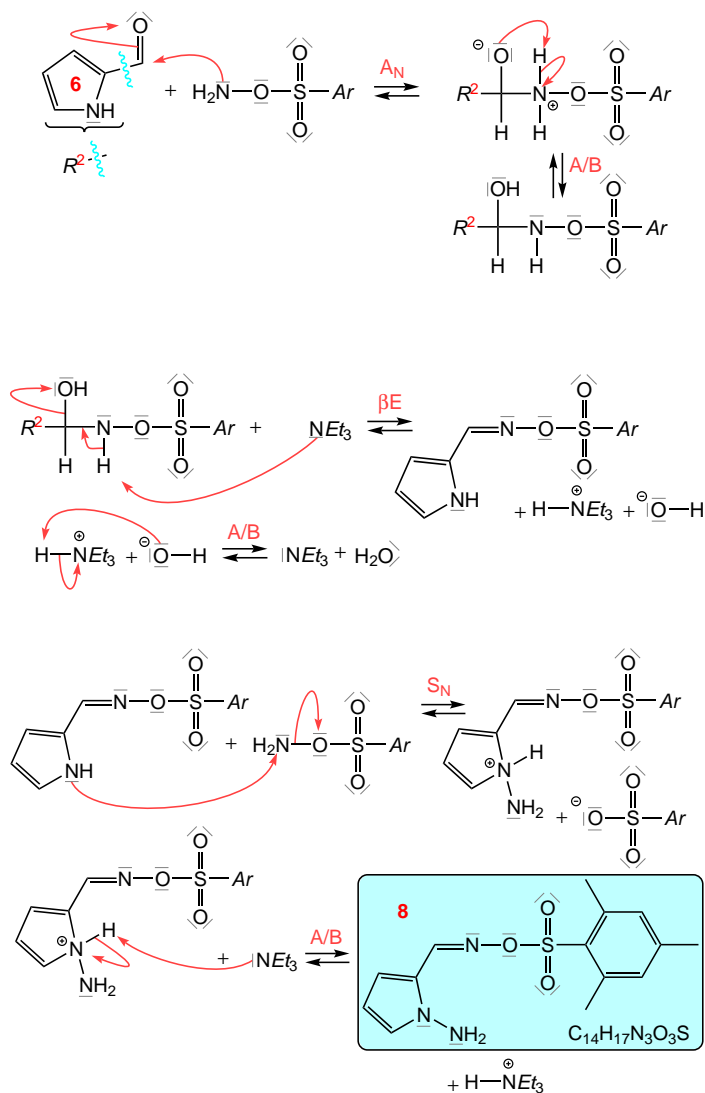


Figure 10 – Mécanisme de formation de **8**

Q 52 – Formation de **9**

La réaction de formation de **9** est une β -élimination. Un mécanisme plausible de type E2 est présenté **figure 11**.

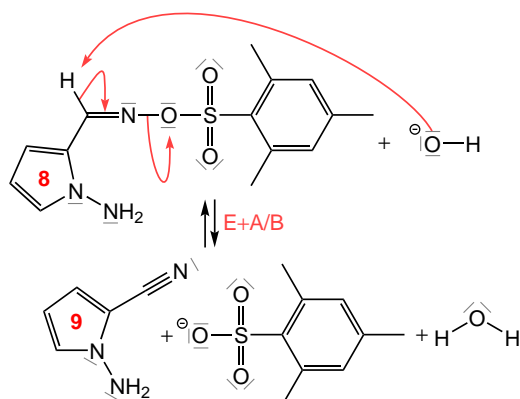


Figure 11 – Mécanisme de formation de **9**

4. Synthèse de la partie ribose

Q 53 – Formation de **11**

• Les groupes caractéristiques du D-ribose (qui s'appelle en fait le ribofurranose) sont entourés **figure 12**.

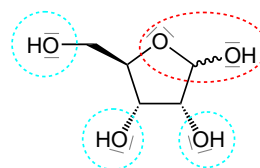


Figure 12 – Groupes caractéristiques du ribose

• Les familles fonctionnelles correspondant à ces groupes caractéristiques sont :

alcool (primaire et secondaires) ; hémiacétal.

• La transformation du D-ribose en **11** est la transformation d'un hémiacétal en acétal en milieu acide. Le mécanisme est une substitution nucléophile d'ordre un présenté **figure 13** (le carbocation secondaire formé est stabilisé par conjugaison).

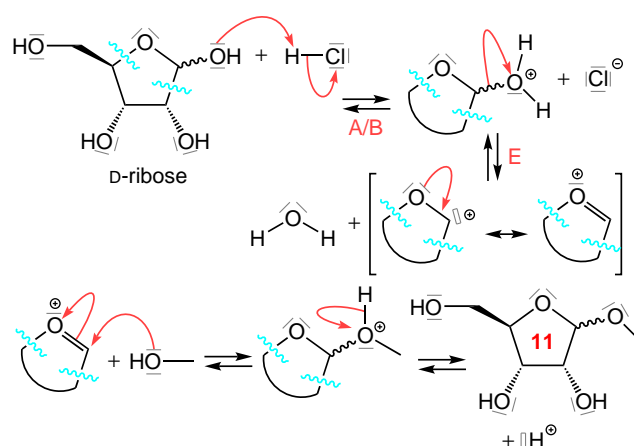


Figure 13 – Mécanisme de formation de **11**

• L'étape de création de la nouvelle liaison C–O se fait par une addition sur une face ou sur l'autre du carbocation. Elle n'est donc pas stéréosélective.

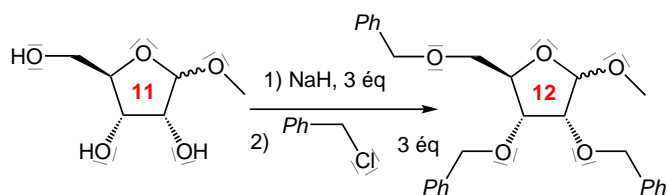
Remarque

En fait la transformation est diastéréosélective car les deux faces du carbocation ne sont pas équivalentes en raison de la présence d'atomes de carbone asymétriques. Par contre la transformation n'est pas stéréospécifique.

Q 54 – Formation de **12**

La transformation des groupes –OH en groupe –OBn s'apparente à une synthèse d'étheroxyde de WILLIAMSON. En milieu basique, l'acétal n'est pas modifié (**figure 14**).

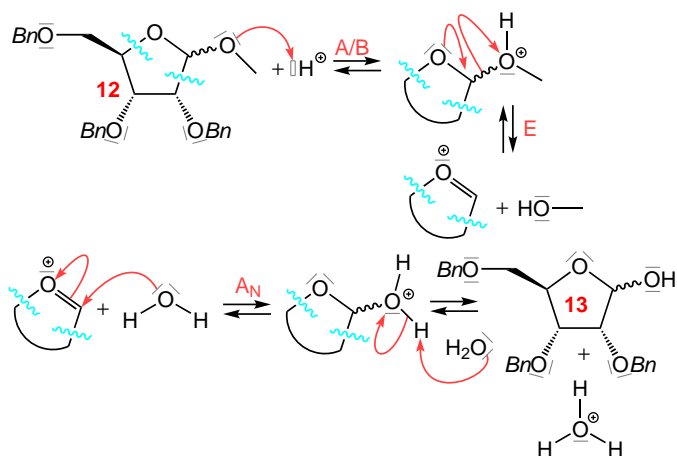
Chlorure de benzyle, hydruure de sodium.

Figure 14 – Transformation de **11** en **12**

Cette étape permet de protéger les groupes -OH vis-à-vis de l'oxydation mise en œuvre de lors de la transformation de **13** à **14**.

Q 55 – Formation de **13**

• La formation de **13** est une hydrolyse en milieu acide de l'acétal en hémiacétal. Le mécanisme est exactement celui de la figure 13 en sens inverse (et présenté figure 15).

Figure 15 – Mécanisme de formation de **13**

• Différence et similitude de la transformation du ribose en **11** avec la transformation de **12** en **13** :

- similitude : catalyse par le chlorure d'hydrogène,
- différence : présence ou absence d'eau.

La formation de **11** doit se faire préférentiellement en absence d'eau. Il est préférable de faire barboter du chlorure d'hydrogène gazeux dans le méthanol plutôt que d'ajouter une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique.

Q 56 – Formation de **14**

La transformation de **13**, un hémiacétal (même état d'oxydation qu'un aldéhyde) en **14**, un ester (même état d'oxydation qu'un acide carboxylique) est une

oxydation.

14 appartient à la famille fonctionnelle lactone (ester).

5. Synthèse du nucléoside

Q 57 – Réactivité comparée silicium/carbone

La table de données fournit les électronégativités : Cl (3,16) ; C (2,55) ; Si (1,9).

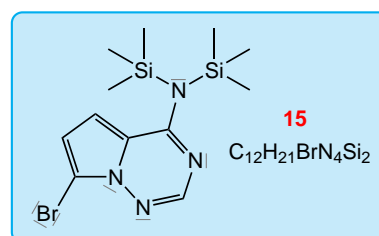
Le chlorotriméthylsilane est plus réactif que la molécule carbonée équivalente vis-à-vis d'un nucléophile azotée car :

- il y a une plus grande différence d'électronégativité entre le chlore et le silicium qu'entre le chlore et le carbone (la liaison est plus polarisée) ;
- la longueur de la liaison Si-Cl est plus grande que de celle de la liaison C-Cl , donc *a priori* la liaison Si-Cl est plus « fragile ».

Q 58 – Formation de **15**

Les formules moléculaires des réactifs sont $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrN}_4$ pour **10** et $\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$ pour le chlorure de triméthylsilyle ; ceci est à comparer à $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{BrN}_4\text{Si}_2$.

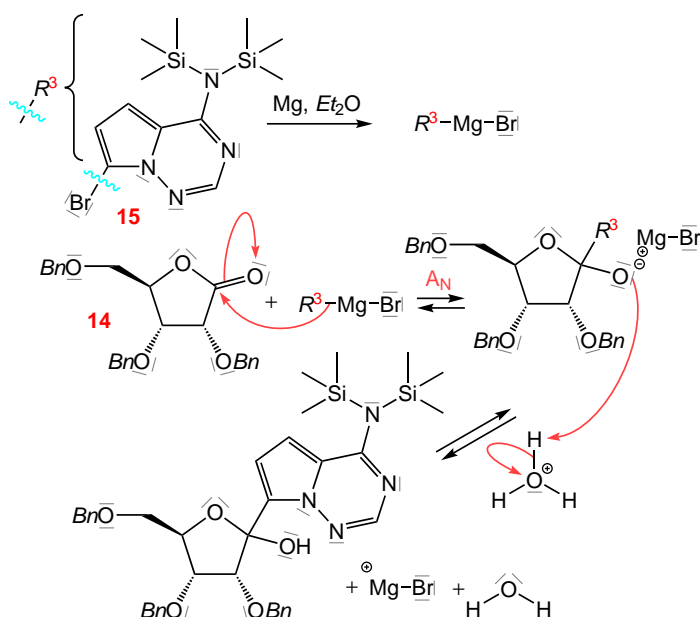
$12 = 6 + 2 \times 3$ pour C et $21 = (5 - 2) + 2 \times 9$ pour H : il est possible de penser à une substitution de deux atomes d'hydrogène par deux groupes triméthylsilyle sur l'espèce chimique **10** lors de deux substitutions nucléophiles (figure 16).

Figure 16 – Formule topologique de **15**

Q 59 – Mécanisme de formation de **16**

La première étape consiste à former un organomagnésien mixte à partir de **15**. Cet organomagnésien réalise une addition nucléophile sur l'atome de carbone du groupe oxycarbonyle de **14**, présentée figure 17.

L'étape d'hydrolyse en milieu acide réalise deux transformations : formation du groupe -OH à partir du groupe -O^- , déprotection du groupe -NH_2 .



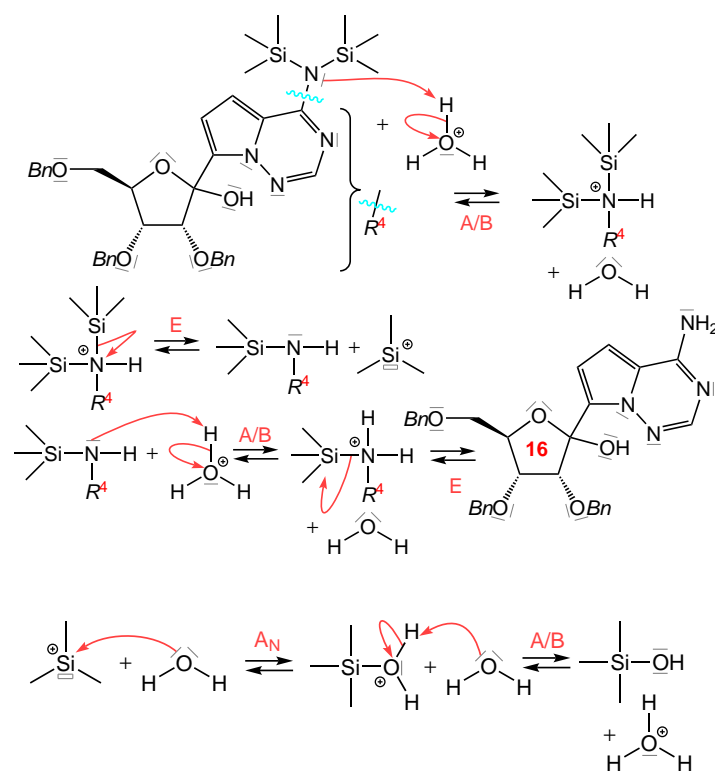


Figure 17 – Mécanisme de formation de 16

Q 60 – Rôle de *TMSCl*

La formation d'un organomagnésien, une base très forte, ne peut pas se faire en présence d'une espèce chimique même faiblement acide car il se produirait une **réaction acide-base non désirée**. Il est donc ici nécessaire de **protéger l'amine primaire** en substituant les deux atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote par d'autres atomes. Ceci est efficacement réalisé par les deux groupes triméthylsilyle.

Q 61 – Formation de 17

• Les nombres d'électrons de valence de l'ion cyanure et du trifluorure de bore sont respectivement :

$$4 + 5 + 1 = 10$$

$$3 + 3 \times 7 = 24.$$

Les schémas de LEWIS de ces deux espèces sont présentés **figure 18**.

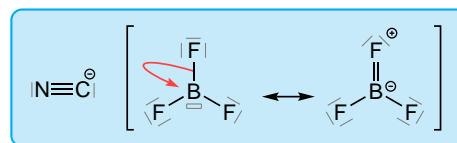


Figure 18 – Schémas de LEWIS

• Les structures de LEWIS montrent le **caractère nucléophile de l'ion cyanure** et le **caractère électrophile du trifluorure de bore**.

Un mécanisme de substitution nucléophile est probable, avec activation de l'alcool par formation d'une espèce borée (**figure 19**). Le mécanisme S_N1 semble envisageable (carbocation tertiaire stabilisé par conjugaison) mais n'explique pas la stéréosélectivité de la transformation.

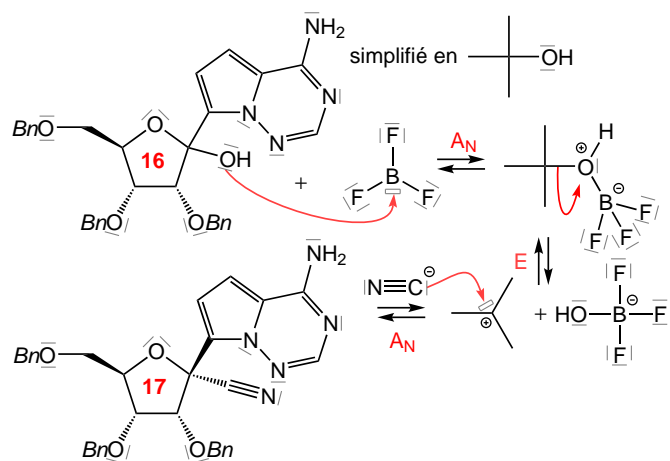


Figure 19 – Mécanisme de formation de 17

Q 62 – Formation de 18

La réaction est une hydrogénolyse de l'ethoxyde benzylique. Les conditions usuelles sont :



Observation sur le spectre			Attribution sur la structure	
déplacement chimique δ (en ppm)	multiplicité (constante de couplage, en Hz)	intégration	groupe d'atomes d'hydrogène attribué	couplé avec
0,88 ppm	t (7,0 Hz)	6 H	$6 \times \text{H}^f$	$2 \times \text{H}^e$
1,44 ppm	d (7,2 Hz)	3 H	$3 \times \text{H}^b$	$1 \times \text{H}^{a'}$
1,53 ppm	hept (7,0 Hz)	1 H	$1 \times \text{H}^d$	$2 \times \text{H}^c$ et $4 \times \text{H}^e$
8,59 ppm	s	3 H	$3 \times \text{H}^a$	–

Tableau 1 – Tableau permettant de justifier les attributions des signaux du spectre de R.M.N. de la **question 48**

Problème 3

Les oxydes d'azote NO_x : des polluants troposphériques

D'après X-ENS-ESPCI, 2018

Thèmes abordés

Chimie générale

- Mécanisme réactionnel complexe,
- mécanisme présenté en cycle,
- intermédiaire de réaction, catalyseur,
- approximation de l'état quasi-stationnaire,
- évolution de la constante de vitesse avec l'altitude,
- calculs sans calculatrice.

Extrait du rapport du jury

La cinétique chimique est bien maîtrisée par de nombreux candidats, mais les questions de cette sous-partie ont été traitées de façon clairsemée et opportuniste. Les rares candidats ayant essayé, et souvent réussi, à enchaîner une suite logique de questions dans cette section, ont été récompensés.

Q 63 – Rapport r_{NO_x}

- Le mécanisme, puis la loi de VAN'T HOFF sur les actes élémentaires permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &\stackrel{\text{déf}}{=} -r_1 + r_3 \\ &= -k_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}][\text{O}_3] \end{aligned}$$

- À l'état photostationnaire :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= 0 \\ k_1[\text{NO}_2] &= k_3[\text{NO}][\text{O}_3] \end{aligned}$$

$$r_{\text{NO}_x} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k_3}{k_1} \times [\text{O}_3].$$

Extrait du rapport du jury

Bien traitée dans l'ensemble.

Q 64 – Durée de vie des oxydes d'azote

En appliquant la définition proposée :

$$\begin{aligned} \tau &\stackrel{\text{déf}}{=} \frac{[\text{NO}_x]}{r_4} \\ &= \frac{[\text{NO}] + [\text{NO}_2]}{k_4[\text{NO}_2][\text{HO}][M]} \\ &= \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} + 1 \\ &= \frac{1}{k_4[\text{HO}][M]} \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{1}{k_4[\text{HO}][M]} + 1$$

Extrait du rapport du jury

Bien traitée dans l'ensemble.

Q 65 – Évolutions avec l'altitude

- Selon la loi d'ARRHENIUS, la constante de vitesse est une fonction croissante de la température, or la température diminue avec l'altitude.

La diminution de k_3 avec l'altitude est expliquée par la loi d'ARRHENIUS.

- En altitude, le rayonnement UV provenant du soleil est moins filtré par l'atmosphère.

L'augmentation de k_1 avec l'altitude est expliquée par la moindre filtration du rayonnement UV par l'atmosphère.

Extrait du rapport du jury

La dépendance de la constante de vitesse avec la température est très mal justifiée pour la plupart des candidats. Il ne suffit pas de dire que la constante de vitesse est un facteur cinétique qui est favorisé quand la température augmente.

Q 66 – Valeurs numériques (sans calculatrice)

- Au sol

$$\begin{aligned} r_{\text{NO}_x} &= \frac{2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \times 10^{12} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= \frac{1}{3} \times 10 \\ &= 3,3. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\frac{3}{10} + 1}{10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^7 \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}} \\ &= \frac{13}{10} \times 10^4 \text{ s} \\ &= 1,3 \times 10^4 \text{ s} \\ &= \frac{13\,000 \text{ s}}{3\,600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} \\ &\approx 3,5 \text{ h}. \end{aligned}$$

- Dans la haute troposphère

$$\begin{aligned} r_{\text{NO}_x} &= \frac{5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{10^{-2} \text{ s}^{-1}} \times 10^{12} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= 5 \times 10^{-1} \\ &= 0,50 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{2 + 1}{10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}} \\ &= 3 \times 10^5 \text{ s} \\ &= \frac{300\,000 \text{ s}}{3\,600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} \\ &\approx 100 \text{ h} \\ &\approx 4 \text{ jours.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{\text{NO}_x, \text{sol}} &= 3,3 \\ r_{\text{NO}_x, \text{tropo}} &= 0,50 \\ \tau_{\text{sol}} &= 1,3 \times 10^4 \text{ s} \approx 3,5 \text{ h} \\ \tau_{\text{tropo}} &= 3 \times 10^5 \text{ s} \approx 4 \text{ jours.} \end{aligned}$$

Q 67 – Causes de la pollution

La combustion du kérosène provoque la formation des oxydes d'azote, dont la durée de vie dans la haute troposphère est élevée; ils subsistent longtemps. C'est mal selon TZ.

Extrait du rapport du jury Calcul et conclusion bien effectués quand abordés.

Q 68 – Mécanisme sous forme cyclique

Le mécanisme est présenté figure 20.

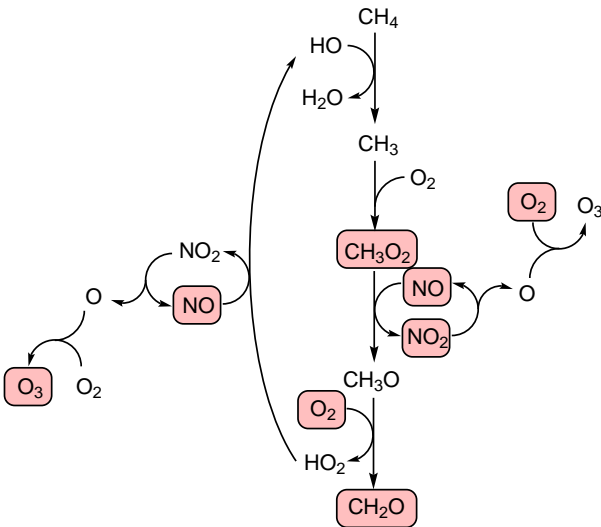


Figure 20 – Mécanisme de formation de l'ozone

Q 69 – Intermédiaire réactionnels et catalyseurs

Les intermédiaires réactionnels sont formés puis consommés en cours de processus. Les IR sont :

$$\text{CH}_3; \text{CH}_3\text{O}_2; \text{CH}_3\text{O}; \text{HO}_2; \text{O} \text{ et } \text{NO}_2.$$

Remarque La première partie du problème pourrait laisser penser que NO₂ est un catalyseur dans le processus, ce qui n'est pas absurde. Toutefois, si on s'en tient au mécanisme proposé, il apparaît bien comme un intermédiaire de réaction.

Un catalyseur est consommé lors du cycle, mais reformé à la fin.

Le catalyseur n'est pas formé par le cycle mais est régénéré. Ici, seuls NO et HO sont dans cette situation.

Extrait du rapport du jury M est parfois incorrectement cité comme intermédiaire. Pour le reste, bien justifié.

Q 70 – Équation de réaction de formation de l'ozone

Les réactifs sont les espèces chimiques qui entrent dans le cycle sans être reformées : CH₄ et O₂.

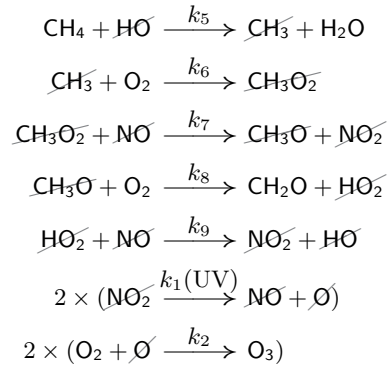
Les produits sont les espèces chimiques qui sortent du cycle sans avoir été consommées : O₃, CH₂O et H₂O.

L'équation de la réaction s'écrit :



Remarque

L'équation de la réaction peut aussi se retrouver par combinaison linéaire des actes élémentaires :



$$R_5 + R_6 + R_7 + R_8 + R_9 + 2R_{10} + 2R_{11}$$

Extrait du rapport du jury La bonne réponse est trouvée par une moitié des candidats ayant abordé la question.

Q 71 – Vitesse de formation de l'ozone

Par définition, la vitesse de formation de l'ozone est :

$$r_{f, \text{O}_3} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$$

Par analyse du mécanisme :

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = r_2$$

En considérant que O et NO₂ sont des intermédiaires de réaction qui se forment difficilement et qui sont consommés facilement, il est possible de leur appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}]}{dt} &\stackrel{\text{déf}}{=} r_1 - r_2 \approx 0 \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &\stackrel{\text{déf}}{=} r_7 + r_9 - r_1 \approx 0 \end{aligned}$$

ce qui conduit directement à $r_{f, \text{O}_3} \approx r_7 + r_9$. L'application de la loi de VAN'T HOFF aux actes élémentaires permet donc d'établir directement la relation demandée :

$$r_{f,O_3} = (k_7 \times [CH_3O_2] + k_9 \times [HO_2]) \times [NO].$$

Extrait du rapport du jury

La justification donnée est le plus souvent vague ou incorrecte. Les candidats semblent mélanger les différentes approximations possibles en cinétique chimique.

Q 72 – Approximation des états quasi-stationnaires

L'approximation des états quasi-stationnaire aux autres intermédiaires (CH_3 ; CH_3O_2 ; CH_3O ; HO_2) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d[HO_2]}{dt} &\stackrel{\text{déf}}{=} r_8 - r_9 \approx 0 \\ \frac{d[CH_3]}{dt} &\stackrel{\text{déf}}{=} r_5 - r_6 \approx 0 \\ \frac{d[CH_3O_2]}{dt} &\stackrel{\text{déf}}{=} r_6 - r_7 \approx 0 \\ \frac{d[CH_3O]}{dt} &\stackrel{\text{déf}}{=} r_7 - r_8 \approx 0. \end{aligned}$$

L'ensemble de ces relations conduit directement à :

$$r_5 = r_6 = r_7 = r_8 = r_9.$$

Extrait du rapport du jury

Bien traitée pour les candidats l'ayant abordé.

Q 73 – Autres expressions de r_{f,O_3}

D'après ce qui précède :

$$\begin{aligned} r_{f,O_3} &= r_7 + r_9 \\ &= 2r_5 \\ &= 2k_5[CH_4][HO]. \end{aligned}$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} r_{f,O_3} &= r_7 + r_9 \\ &= 2r_9 \\ &= 2k_9[HO_2][NO]. \end{aligned}$$

$$r_{f,O_3} = 2k_5[CH_4][HO] = 2k_9[HO_2][NO].$$

Q 74 – Prédominance du terme A

- Si le terme A prédomine :

$$\begin{aligned} P_{HO_x} &\approx 2k_{10} \times [HO_2]^2 \\ [HO_2] &\approx \sqrt{\frac{P_{HO_x}}{2k_{10}}}. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} r_{f,O_3} &\approx 2k_9[HO_2][NO] \\ &\approx 2k_9 \sqrt{\frac{P_{HO_x}}{2k_{10}}} \times [NO]. \end{aligned}$$

$$\text{terme A : } r_{f,O_3} \approx k_9 \times \sqrt{\frac{2P_{HO_x}}{k_{10}}} \times [NO].$$

- La vitesse de formation de O_3 est donc imposée par la concentration $[NO]$, d'où le terme de « NO_x limitant ».

Q 75 – Prédominance du terme B

- Si le terme B prédomine :

$$\begin{aligned} P_{HO_x} &\approx k_4 \times [NO_2] \times [HO] \times [M] \\ [HO] &\approx \frac{P_{HO_x}}{k_4 \times [NO_2] \times [M]}. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} r_{f,O_3} &\approx 2k_5[CH_4][HO] \\ &\approx 2k_5[CH_4] \times \frac{P_{HO_x}}{k_4 \times [NO_2] \times [M]}. \end{aligned}$$

$$\text{terme B : } r_{f,O_3} \approx \frac{2k_5}{k_4} \times \frac{[CH_4]}{[NO_2] \times [M]} \times P_{HO_x}.$$

- La vitesse de formation de O_3 est donc imposée par la concentration $[CH_4]$, un composé organique volatil, d'où le terme de « COV limitant ».

Extrait du rapport du jury

Ces dernières questions ont été abordées dans un nombre restreint de copies, mais ne présentaient pas de difficulté majeure. Ainsi, les candidats qui sont allés jusque-là l'ont globalement fait avec succès, et en ont été récompensés.