

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

CONCOURS D'ADMISSION 2015

FILIÈRE PC

COMPOSITION DE CHIMIE - B - (U)

(Durée : 6 heures)

L'utilisation des calculatrices électroniques est autorisée.

* * *

1 Première partie - Vers une pompe à chaleur chimique

Les pompes à chaleur sont des dispositifs largement utilisés pour la climatisation domestique, que ce soit pour le chauffage ou la réfrigération. Si les premiers prototypes ont été mis en place dès les années 1930, c'est surtout à partir des chocs pétroliers de 1973 et 1979 que cette alternative aux énergies fossiles, désormais de plus en plus coûteuses, a pu devenir réellement économiquement viable pour les foyers cherchant à s'équiper. Leur développement s'est ensuite nettement accéléré à partir des années 1990 avec la volonté de réduire l'impact environnemental de la consommation d'énergie.

Relativement onéreux, ces appareils sont désormais couramment installés dans les habitations, mais basés sur la vaporisation et la liquéfaction de fluides caloporteurs de type chlorofluorocarbures (CFC), comme le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane ou le trichlorotrifluoroéthane, gaz notoirement responsables de la destruction de la couche d'ozone, ils font encore l'objet d'intenses recherches. Ainsi, l'équipe japonaise d'Atsushi Kanzawa a examiné la faisabilité d'une pompe à chaleur chimique fondée sur l'énergie thermique absorbée ou libérée lors d'une transformation chimique particulière : l'équilibre de dépolymérisation du paraldéhyde.

Données à $T = 298 \text{ K}$:

Élément chimique :	H	B	C	N	O	S
Numéro atomique	1	5	6	7	8	16
Masse atomique	1,0	11	12	14	16	32

▪ Constantes d'acidité :

$pK_A(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,85$; $pK_A(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,20$; $pK_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,99$.

La première acidité de l'acide sulfurique est forte.

• Potentiels standard :

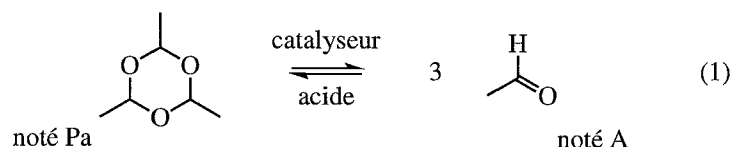
$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -0,94 \text{ V}$.

On prendra $(RT/F)\ln(10) \approx 0,060 \text{ V}$ à 298 K .

- Électronégativités sur l'échelle de PAULING : H (2,20) ; C (2,55) ; O (3,44) ; Ni (1,91).
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1.1 Étude cinétique de l'équilibre chimique de dépolymérisation du paraldéhyde

En présence d'un catalyseur acide, solide ou soluble, le 2,4,6-triméthyl-1,3,5-trioxane, couramment appelé paraldéhyde réagit spontanément et rapidement pour former l'éthanal. Cette réaction est totalement renversable et ne se fait dans la gamme de température étudiée qu'en présence du catalyseur.



Pour des raisons pratiques, le catalyseur mis en œuvre dans le cas d'une pompe à chaleur doit être sous forme solide. De nombreuses espèces peuvent ainsi catalyser cette réaction : des solides ioniques comme le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4(\text{s})$ ou le sulfate de nickel $\text{NiSO}_4(\text{s})$, des solides inorganiques comme les catalyseurs alumine-silice ou encore certains polymères comme la résine amberlite ont montré au cours des années leur efficacité.

Lors d'études thermodynamiques, il a été constaté que la pression atteint dans tous les cas sa valeur d'équilibre en moins de 30 minutes. Cette rapidité réactionnelle est une des conditions nécessaires à son application dans le cadre d'une pompe à chaleur. La cinétique de cet équilibre a pu être étudiée en phase liquide, afin d'en extraire des indications mécanistiques quant à l'action catalytique.

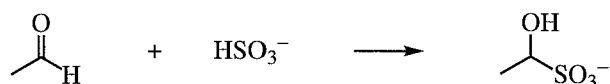
Les expériences cinétiques sont effectuées de la manière suivante : 50 mL d'une solution de paraldéhyde de concentration variable dans le benzène sont placés dans un erlenmeyer de 100 mL, puis environ 0,50 g de sulfate de nickel $\text{NiSO}_4(\text{s})$ sont ajoutés. La température du système est maintenue à 30 °C. Au bout d'un temps défini, la solution est refroidie dans un bain d'eau froide, le catalyseur est filtré, et une prise d'essai de 5,0 mL est ajoutée à un bécher contenant une solution d'hydrogénosulfite de potassium KHSO_3 en excès ainsi que quelques gouttes d'empois d'amidon.

Le titrage calorimétrique de l'éthanal formé est alors entrepris par l'ajout, sous agitation vigoureuse, d'une solution aqueuse de diiode à la concentration de 0,05 mol.L⁻¹, jusqu'à décoloration totale. Environ 1 g d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 sont ensuite ajoutés et la solution se recoloré instantanément. Après quelques minutes d'agitation, le sulfite SO_3^{2-} formé est titré par la même solution de diiode, l'équivalence est détectée par décoloration définitive de la solution.

1.1.1 Pourquoi est-il nécessaire d'agiter vigoureusement la solution lors de l'ajout de la solution aqueuse de diiode ?

1.1.2 Pourquoi refroidir la solution avant de prélever la prise d'essai ?

L'éthanal réagit de façon quantitative et rapide avec les ions hydrogénosulfite selon la réaction :



1.1.3 Proposer une structure de Lewis pour l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- .

1.1.4 Proposer un mécanisme rendant compte de cette transformation.

1.1.5 Sachant que le pH de la solution reste proche de 7, écrire le bilan de la réaction se produisant entre les ions hydrogénosulfite et le diiode et calculer sa constante à 298 K.

1.1.6 Le produit de la réaction de la question 1.1.4. réagit en milieu basique (solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$) pour reformer de l'éthanal, du dioxyde de carbone et du sulfite. Proposer un bilan pour cette réaction.

1.1.7 Pourquoi ne peut-on pas utiliser une base plus forte, comme une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH ? Quelle autre réaction parasite pourrait-on éventuellement observer ?

Une expérience réalisée à différents temps à partir d'une solution de paraldéhyde dans le benzène, à la

concentration $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ a donné les résultats suivants :

Temps de réaction / min	15	30	45
Volume ajouté de solution titrante / mL	11,8	24,0	32,0

1.1.8 En déduire la concentration molaire en éthanal dans chacun des échantillons prélevés à 15, 30 et 45 minutes.

1.1.9 Pourquoi réaliser deux ajouts de solution de diiode ? Quel problème se poserait si on titrait directement l'hydrogénosulfite restant à l'issue de son ajout ?

1.1.10 Ce titrage aurait pu être suivi de façon potentiométrique. Quel aurait alors été le montage à réaliser ? On précisera la nature du matériel utilisé et on dessinera l'allure de la courbe représentant l'évolution du potentiel de la solution. Quelle méthode serait la plus précise ?

Cette expérience a été réalisée avec des solutions de paraldéhyde à différentes concentrations. L'évolution temporelle de la concentration molaire en éthanal est présentée figure 1 :

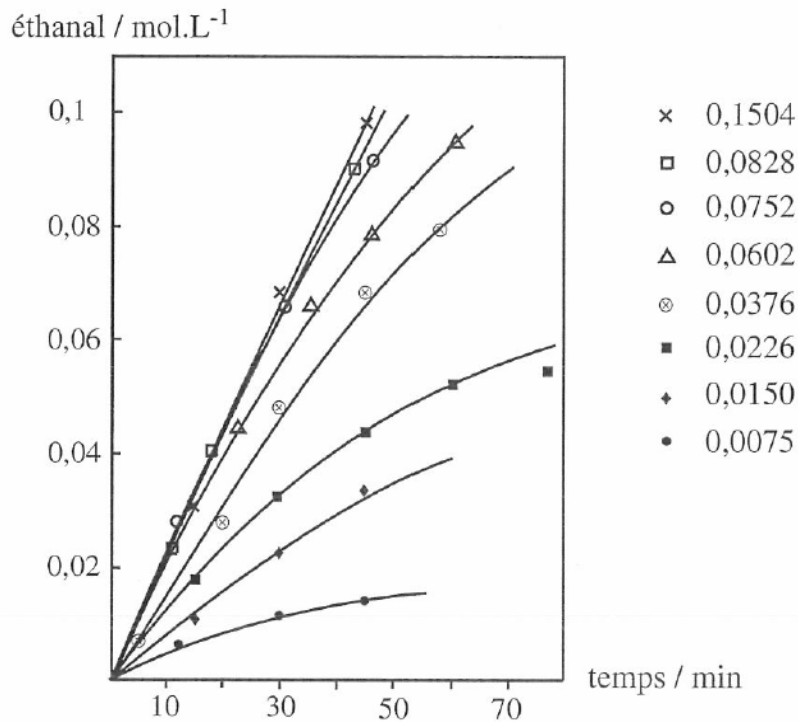


FIGURE 1 - Évolution temporelle de la concentration en éthanal pour différentes concentrations initiales en paraldéhyde

1.1.11 Définir la vitesse volumique initiale de disparition du paraldéhyde, notée v_0 . Quel est le lien avec la vitesse d'apparition initiale en éthanal ?

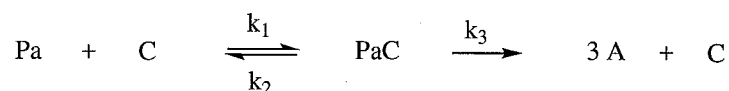
1.1.12 Comment la déterminer graphiquement ? Déterminer sa valeur dans le cas d'une concentration initiale en paraldéhyde de 0,0150 mol.L⁻¹.

1.1.13 Commenter l'effet de l'augmentation de la concentration initiale en paraldéhyde sur la vitesse initiale.

1.1.14 De quel type de catalyse s'agit-il ? En déduire une interprétation du comportement limite observé lorsque la concentration initiale en paraldéhyde tend vers les valeurs élevées.

1.1.15 *A priori*, le sulfate de nickel peut-il catalyser la réaction d'oligomérisation de l'éthanal vers le paraldéhyde ?

Ce comportement limite à haute concentration en paraldéhyde peut-être rapproché de celui observé lors de la catalyse enzymatique. Dans le modèle étudié, le paraldéhyde Pa réagit réversiblement avec le catalyseur C pour former un adduit très réactif, noté PaC, qui évolue ensuite irréversiblement vers la formation de l'éthanal et la libération du catalyseur :



Le catalyseur C étant solide, on lui étend la notion de concentration molaire en lui attribuant une concentration en sites catalytiques, exprimée en moles de sites par gramme de catalyseur (mol.g^{-1}), qui intervient exactement comme les autres concentrations dans les lois de vitesse. La réaction n'étant étudiée que peu de temps après son initiation, l'éthanal ne s'est pas accumulé de façon significative et la réaction retour peut être négligée. De plus, la formation de l'adduit PaC est supposée être le fruit d'un prééquilibre rapide.

1.1.16 Dans le cadre d'une catalyse enzymatique, pour quelle raison le phénomène constaté aux hautes concentrations en substrat est-il également observé ? Quel site est analogue aux sites catalytiques du sulfate de nickel ?

1.1.17 A quelles conditions peut-on appliquer l'approximation des états quasi stationnaires à un intermédiaire réactionnel ? Peut-on l'appliquer ici ? Montrer que la vitesse de disparition initiale v_o , peut se mettre sous la forme :

$$v_o = \frac{1}{3} \cdot \frac{k_3 [\text{Pa}]_o \cdot [\text{C}]_o}{K_{cat} + [\text{Pa}]_o}$$

On exprimera, K_{cat} en fonction des constantes k_1 , k_2 , k_3 et des concentrations initiales en paraldéhyde $[\text{Pa}]_o$, et en sites catalytiques $[\text{C}]_o$. On pourra écrire l'équation traduisant la conservation de la concentration en sites actifs. En déduire l'expression de $v_{\max}$, vitesse initiale maximale pouvant être atteinte en faisant varier $[\text{Pa}]_o$.

Expérimentalement la vitesse de disparition initiale du paraldéhyde est mesurée pour différentes concentrations initiales et les résultats présentés tableau 1 :

Concentration initiale $[\text{Pa}]_o / \text{mol.L}^{-1}$	Vitesse initiale $v_o / \text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$
0,0075	$1,5.10^{-4}$
0,0150	$2,9.10^{-4}$
0,0226	$4,0.10^{-4}$
0,0376	$5,3.10^{-4}$
0,0602	$6,7.10^{-4}$
0,0752	$7,3.10^{-4}$

TABLEAU 1 - Vitesse de disparition initiale du paraldéhyde en fonction de la concentration initiale en paraldéhyde

1.1.18 En déduire la valeur des constantes K_{cat} et $v_{\max}$. Que dire de la pertinence du modèle ? Pourquoi n'est-il valable qu'initialement ?

La nature du catalyseur est évidemment importante. La même série d'expériences réalisée en utilisant un mélange silice-alumine ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) comme catalyseur, et pour une même concentration de sites catalytiques, a permis de montrer que le mécanisme cinétique proposé est toujours valide, avec une constante k_3 de $1,0.10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Avec le sulfate de nickel, une expérience a donné une constante k_3 de $2,5.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

1.1.19 Dans quel cas l'activité catalytique du solide est-elle la plus importante ? Lequel des deux catalyseurs semble le plus acide ?

L'acidité d'un catalyseur acide solide peut se mesurer par un titrage colorimétrique en ajoutant à une suspension de catalyseur dans le benzène anhydre une solution de *n*-butylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$) à la concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le benzène jusqu'au virage d'un indicateur coloré bien choisi. Une expérience réalisée à partir d'une masse $m = 0,57 \text{ g}$ de sulfate de nickel dans 20 mL de benzène anhydre a donné un volume équivalent égal à $12,0 \text{ mL}$.

1.1.20 Pour quelle raison pratique ce titrage ne peut-il en aucun cas avoir lieu dans l'eau ?

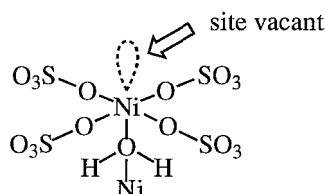
1.1.21 Quelle est l'équation bilan de la réaction de titrage ? On pourra noter C un site catalytique. Quelle est la nature de cette réaction de titrage ? En déduire la concentration massique en sites catalytiques du sulfate de nickel étudié.

1.1.22 Une autre expérience menée à partir du mélange silice-alumine a conduit à une concentration en sites catalytiques égale à $0,5 \text{ mmol.g}^{-1}$. Quel solide est-il le plus acide ? Est-ce cohérent avec les résultats de la question **1.1.19** ?

1.1.23 Quel paramètre cinétique semble donc déterminer l'activité catalytique du solide ?

1.1.24 D'un point de vue catalytique, mieux vaut-il avoir un catalyseur formé de grains de petite taille ou bien de grande taille ?

Expérimentalement, on constate que l'eau présente dans le sulfate de nickel hydraté $\text{NiSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ présente une acidité très supérieure à celle de l'eau pure. D'un point de vue moléculaire, la surface du catalyseur peut être représentée de la façon suivante :



1.1.25 A la lumière de cette représentation schématique, comment expliquer les propriétés catalytiques du sulfate de nickel solide ?

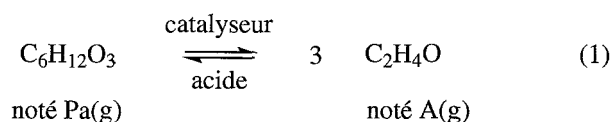
1.1.26 Proposer une interprétation à cette augmentation accrue de l'acidité de l'eau. Dans la pratique, la silice SiO_2 est qualifiée d'acide. En quoi est-ce paradoxal ?

1.1.27 Expérimentalement, on constate que le sulfate de nickel voit son activité catalytique diminuer à mesure que son état d'hydratation augmente. Proposer une interprétation.

1.1.28 Le chauffage prolongé à haute température provoque également une diminution drastique de cette activité catalytique associée à une modification de sa structure. Proposer une interprétation.

1.2 Étude thermodynamique de l'équilibre chimique de dépolymérisation du paraldéhyde. Application au concept d'une pompe à chaleur chimique

Dans un premier temps, l'équilibre (1) est considéré uniquement en phase gaz.



Expérimentalement, l'équilibre est étudié de la manière suivante : le paraldéhyde fraîchement distillé est placé dans un réacteur thermostaté de volume constant égal à 50 mL et contenant 0,5 % en masse de trifluorure de bore gazeux $\text{BF}_3(\text{g})$. Initialement, aucune trace d'éthanal n'est détectée par chromatographie en phase gazeuse. Une sonde mesure la pression d'équilibre au sein du système, dont l'évolution en fonction de la température est représentée figure 2.

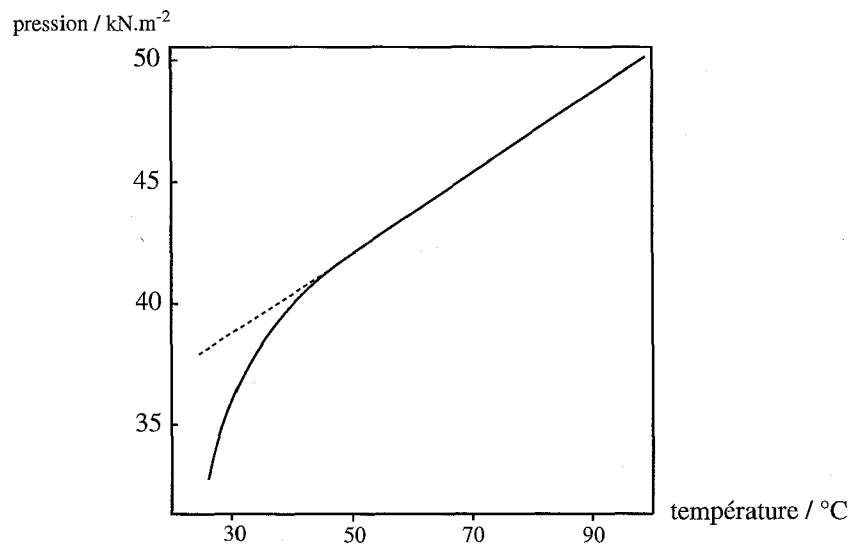


FIGURE 2 - Pression d'équilibre p en fonction de la température

L'analyse chromatographique montre qu'à 100 °C, le système ne contient plus que de l'éthanal, le paral-déhyde n'étant présent qu'à l'état de traces. La phase gazeuse est modélisée comme un mélange parfait de gaz parfaits.

1.2.1 Que peut-on dire de l'évolution de la pression d'équilibre à haute température ? En déduire une estimation de la quantité de matière de paral-déhyde initialement contenue dans le réacteur et de celle d'aldéhyde finalement obtenue.

1.2.2 Que dire de l'influence de la température sur l'équilibre (1) ?

1.2.3 Comment interpréter le comportement de la pression d'équilibre à plus basse température ?

On note p_A^* la pression du système contenant uniquement de l'éthanal (la quantité de matière trouvée à la question 1.2.1.), à la température T et en l'absence de catalyseur.

1.2.4 Où peut-on lire la pression p_A^* sur la figure 2 ?

1.2.5 Le trifluorure de bore est qualifié d'acide, et est introduit en quantité catalytique. De quel type de catalyse s'agit-il ? De quel type d'acidité s'agit-il ?

1.2.6 Montrer que la constante d'équilibre de l'équilibre (1) peut se mettre sous la forme :

$$K_1^\circ = \frac{(3p - p_A^*)^3}{4(p_A^* - p) \cdot (p^\circ)^2}$$

En déduire la valeur de K_1° à 40 °C. Que peut-on dire de la précision de cette méthode ?

Pour une température inférieure à 35 °C, on observe une liquéfaction du système, qui devient diphasique. Pour étudier l'équilibre dans ces nouvelles conditions, une autre série d'expériences est réalisée. Ainsi, 2,0 mL de paral-déhyde ainsi que 0,5 % en masse de trifluorure de bore gazeux $\text{BF}_3(\text{g})$ sont à présent placés dans le réacteur et la pression d'équilibre à nouveau mesurée. L'éthanal et le paral-déhyde liquides forment un mélange liquide idéal. On note $p_{A,\text{sat}}$ (resp. $p_{Pa,\text{sat}}$) la pression de vapeur saturante de A pur (resp. Pa pur) à la température considérée. Les différents résultats pour la constante d'équilibre K_1° associée à la réaction (1) en fonction de la température sont rassemblés tableau 2.

Température / K	Constante d'équilibre K_1°
303,4	0,88.10 ⁵
304,8	1,18.10 ⁵
307,8	2,12.10 ⁵
296,9	0,27.10 ⁵
299,0	0,38.10 ⁵
300,7	0,51.10 ⁵
311,0	3,47.10 ⁵
313,0	4,83.10 ⁵
292,7	0,14.10 ⁵

TABLEAU 2 - Constantes d'équilibre en fonction de la température du thermostat

Pour une solution idéale, la loi de RAOULT relie la pression partielle de A(g), notée p_A à la pression de vapeur saturante $p_{A,\text{sat}}$ et à la fraction molaire du composé A en phase liquide :

$$p_A = p_{A,\text{sat}} \cdot x_A^\ell.$$

1.2.7 Exprimer la pression partielle de Pa(g), notée p_{Pa} , en fonction de $p_{Pa,\text{sat}}$ et x_A^l .

1.2.8 Exprimer la pression partielle de A(g), notée p_A en fonction de $p_{A,\text{sat}}$, $p_{Pa,\text{sat}}$ et p . Exprimer à l'aide des mêmes variables la pression partielle de Pa(g), notée p_{Pa} et en déduire l'expression de la constante K_1° .

Les pressions de vapeur saturante $p_{A,\text{sat}}$ et $p_{Pa,\text{sat}}$ (en kPa) varient en fonction de la température T (en K) suivant les deux relations empiriques suivantes :

$$\log p_{A,\text{sat}} = 6,57 - \frac{1,34 \cdot 10^3}{T} \quad \log p_{Pa,\text{sat}} = 7,46 - \frac{2,17 \cdot 10^3}{T}.$$

1.2.9 Commenter l'évolution de ces deux pressions de vapeur saturante en fonction de la température.

Sur la courbe d'ébullition, la variation de pression de vapeur saturante d'un corps pur en fonction de la température suit la relation de CLAPEYRON (avec $\Delta_{\text{vap}}H_m$ l'enthalpie molaire de vaporisation du corps pur, v_m^g et v_m^l les volumes molaires du corps pur en phase gaz et liquide) :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T(v_m^g - v_m^l)}.$$

1.2.10 À l'aide de la relation de Clapeyron, en déduire la valeur des enthalpies molaires de vaporisation de l'éthanal et du paraldéhyde, supposées indépendantes de la température. Comparer avec les valeurs tabulées : $\Delta_{\text{vap}}H_m(A) = 26,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_{\text{vap}}H_m(Pa) = 44,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.2.11 Dans le cadre d'une approximation que l'on précisera, en déduire la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_1$ pour la réaction (1). Les signes de ces deux valeurs étaient-ils prévisibles ?

1.2.12 À partir de quelle température la réaction est-elle thermodynamiquement favorisée ?

Munis de ces données thermodynamiques et cinétiques, cet équilibre d'oligamérisation a été étudié dans le cadre de la faisabilité d'une pompe à chaleur. Ce système est constitué de quatre parties : un réacteur endothermique, un réacteur exothermique, un compresseur et un détendeur. Le paraldéhyde liquide mène à l'éthanal gazeux dans le réacteur endothermique en présence d'un catalyseur solide, la résine amberlyte et le mélange gazeux comprimé est conduit vers le réacteur exothermique où l'oligomérisation a lieu et le paraldéhyde liquide régénéré. Le mélange liquide est ensuite réinjecté au réacteur endothermique via le détendeur pour boucler le cycle. On note W le travail massique fourni au mélange gazeux lors du passage dans le compresseur, Q_F et Q_C les transferts thermiques échangés respectivement avec le réacteur endothermique et le réacteur exothermique. Le schéma de fonctionnement de la pompe est donné figure 3.

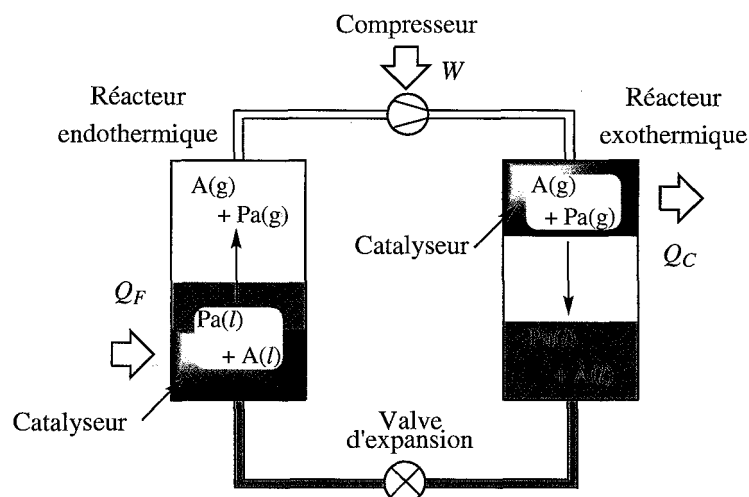


FIGURE 3 - Schéma de fonctionnement de la pompe à chaleur chimique

Les hypothèses de travail sont les suivantes : le système fonctionne en régime permanent et est à l'équilibre physico-chimique dans les deux réacteurs, les pertes thermiques sont négligeables, la détente est isenthalpique et la compression adiabatique et réversible. La pompe à chaleur peut indifféremment servir à réchauffer une pièce ou à la refroidir. Le système est biphasique dans les deux réacteurs, liquide dans le détendeur et gazeux dans le compresseur. Les deux réacteurs sont thermostatés et indéformables.

1.2.13 Quel est l'effet de la vaporisation de l'éthanal formé dans le réacteur endothermique sur l'efficacité de la pompe à chaleur pour refroidir une pièce ?

Une étude thermodynamique analogue à celle entreprise plus haut a permis de déterminer l'évolution des fractions molaires en éthanal dans chacune des deux phases en fonction de la température de chacun des deux réacteurs (figure 4). Les réacteurs ont chacun une capacité de 80 mL, un volume de 25 mL de paraldéhyde pur et 2,0 g de résine amberlyte ont été initialement placés dans le réacteur endothermique. Les fractions molaires ont été déterminées par chromatographie en phase gaz. Les pressions d'équilibre dans les réacteurs valent respectivement 17 kPa dans le réacteur endothermique, de température $T_1 = 286$ K, et 80 kPa dans le réacteur exothermique, de température $T_2 = 313$ K.

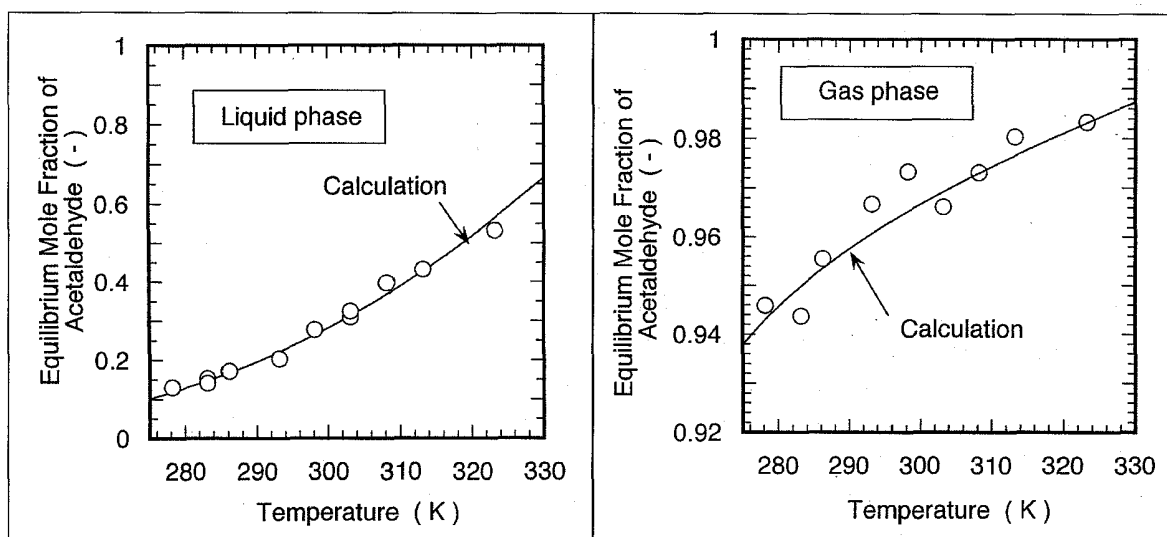


FIGURE 4 - Évolutions de la fraction molaire en éthanal en phase liquide et en phase gaz en fonction de la température des réacteurs

1.2.14 Que peut-on dire de l'influence de la température sur la fraction molaire en éthanal ? Était-ce prévisible ?

1.2.15 Déterminer les fractions molaires en éthanal gazeux et liquide à l'équilibre dans chacun des deux

réacteurs. En déduire la composition de chacune des phases gazeuses des deux réacteurs à l'équilibre.

Une étude plus poussée de cet équilibre permet de tracer l'évolution de la pression d'équilibre dans chacun des réacteurs en fonction de l'enthalpie massique du système (figure 5).

1.2.16 Reproduire sommairement la figure 5 et y placer le point 2. Le liquide réinjecté dans le réacteur endothermique est-il à l'équilibre chimique ? En présence de catalyseur, dans quel sens la réaction avancerait-elle alors ?

1.2.17 Comment définir l'efficacité de la pompe à chaleur, notée e_{pc} , en tant que dispositif réfrigérateur d'une pièce ? On utilisera les notations de la figure 5 et les transferts thermiques et/ou mécaniques appropriés. En déduire une expression de l'efficacité e_{pc} en fonction des enthalpies massiques des différents points du système. Calculer sa valeur.

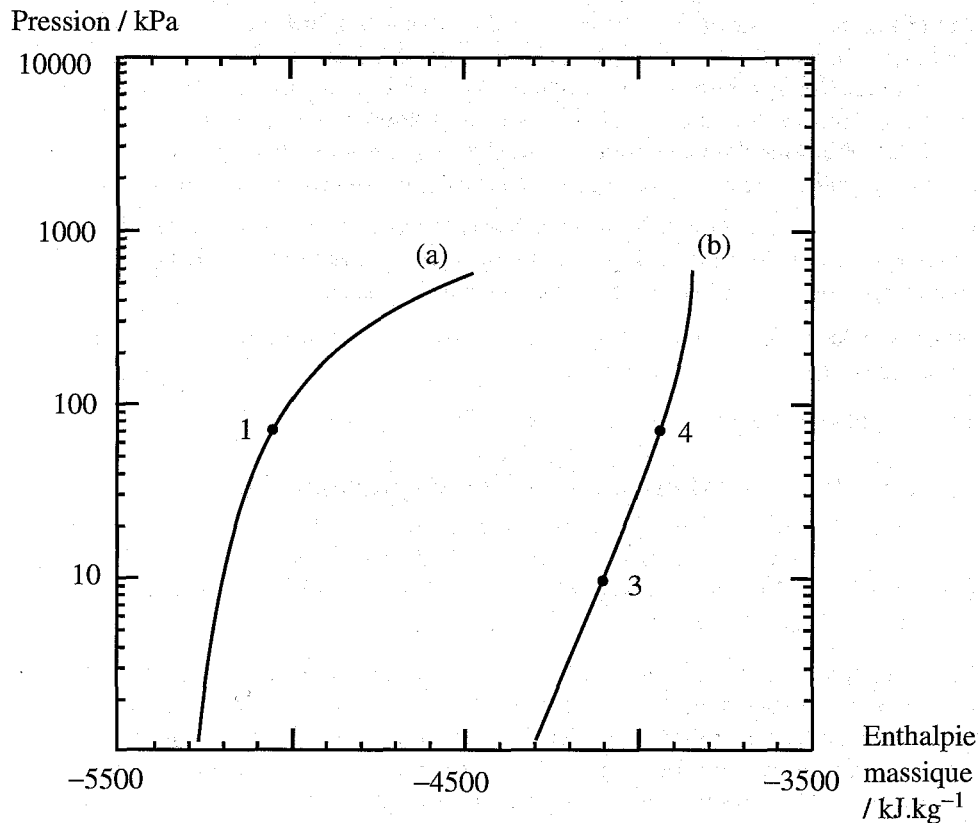


FIGURE 5 - Évolution de la pression d'équilibre du système en fonction de son enthalpie massique pour une température $T_1 = 283$ K (courbe a) et $T_2 = 313$ K (courbe b)

1.2.18 Que vaut-elle au maximum pour un système évoluant réversiblement ? Calculer la valeur de l'efficacité e_{pc} pour la pompe à chaleur utilisée dans les conditions précédemment décrites ($T_1 = 286$ K et $T_2 = 313$ K). Commenter.

À titre de comparaison, la courbe représentant l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température du réacteur est donnée figure 6 pour différents fluides caloporteurs (et donc différentes technologies de pompes à chaleur).

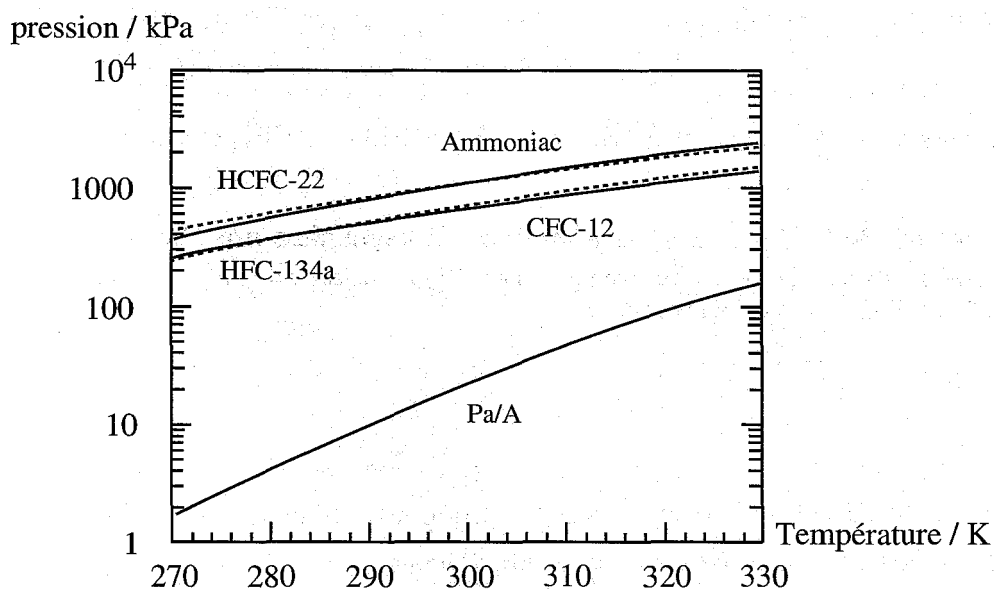


FIGURE 6 - Évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température du réacteur pour différents fluides caloporteurs (attention, l'échelle verticale est logarithmique)

1.2.19 Quel problème pratique risque de se poser dans le cas de l'équilibre d'oligomérisation ?

1.2.20 Cette efficacité présente une valeur tout à fait dans la même gamme que celle des fluides caloporteurs « classiques » ce qui ferait de cette pompe à chaleur chimique basée sur une réaction organique un concurrent sérieux des systèmes à vaporisation/liquéfaction. Néanmoins, l'examen de la composition des deux réacteurs déterminée plus haut montre que cette pompe ne peut pas être réalisée si on cherche à atteindre l'équilibre chimique dans le réacteur endothermique et dans le réacteur exothermique. Proposer une interprétation. Quelle solution pourrait-on apporter pour rendre ce système viable ?

Une alternative réaliste à cette pompe à chaleur chimique existe déjà sur le marché. Il s'agit d'un système basé sur l'adsorption et la désorption de l'eau sur un matériau poreux appelé zéolithe. Ces solides sont des aluminosilicates dont la structure est proche de celle des argiles.

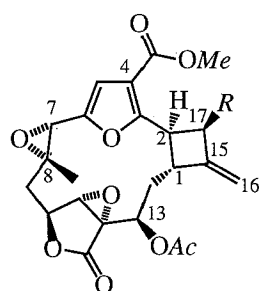
1.2.21 Quelles sont les interactions en jeu lors de l'adsorption ou la désorption de l'eau sur la zéolithe ? Quel serait alors le processus endothermique ?

1.2.22 Citer une application de cette affinité des zéolithes vis-à-vis de l'eau.

2 Deuxième partie - Synthèse de la 17-déoxyprovidencine

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées dans les réponses aux questions de cette partie portant un astérisque () après le numéro devront obligatoirement être des formules de LEWIS et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu.*

En 2003, la 17-déoxyprovidencine a été isolée (les auteurs ont obtenu 20 mg de produit à partir d'un kilogramme d'animaux séchés !) de *Pseudopterogorgia kallos*, un cnidaire (animal de type polype ou anémone de mer vivant sur les récifs coralliens). Cette molécule, dont la biosynthèse reste inconnue, possède des propriétés anti-cancéreuses. En 2014, le groupe de J. Mulzer, de l'université de Vienne, a proposé une synthèse totale de cette molécule originale puisqu'elle possède une structure macrocyclique avec un cycle à 4 atomes de carbone (atomes 1-2-15-17) possédant une double liaison exocyclique (atomes 15-16) et un groupe époxyde de géométrie *trans* (atomes 7-8). L'objectif de cette partie est d'examiner cette synthèse : le travail du groupe de J. Mulzer a été publié dans *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, **2014**, 53, 3859.



$R = \text{OH}$: providencine

$R = \text{H}$: 17-déoxyprovidencine [1]

Les sigles *Me* et *Ac* correspondent respectivement à méthyle ($-\text{CH}_3$) et acétyle ($-\text{COCH}_3$).

2.1 Structure de la 17-déoxyprovidencine - Biosynthèse possible du cyclobutane

Les signaux observés dans le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton de la 17-déoxyprovidencine [1] sont rassemblés dans le tableau suivant :

déplacement chimique δ	multiplicité	constantes de couplage	intégration
6,53	d	$J = 0,8 \text{ Hz}$	1H
5,47	d <i>large</i>	$J = 9,4 \text{ Hz}$	1H
4,81	m <i>large</i>		1H
4,79	s <i>large</i>		1H
4,77	dd	$J = 2,8 \text{ Hz}, J = 3,8 \text{ Hz}$	1H
4,35	m <i>large</i>		1H
4,03	s		1H
4,01	s		1H
3,80	s		3H
3,43	dd	$J = 8,2 \text{ Hz}, J = 9,2 \text{ Hz}$	1H
3,14	dd	$J = 9,7 \text{ Hz}, J = 13,8 \text{ Hz}$	1H
2,94	s <i>large</i>		1H
2,76	m <i>complexe</i>		1H
2,46	dd	$J = 2,8 \text{ Hz}, J = 15,2 \text{ Hz}$	1H
2,08	s <i>large</i>		3H
2,06	dd <i>large</i>	$J = 3,8 \text{ Hz}, J = 15,2 \text{ Hz}$	1H
1,78	dd	$J = 11,9 \text{ Hz}, J = 13,5 \text{ Hz}$	1H
1,19	s		3H

2.1.1 Assigner les signaux d'intégration 3H aux atomes d'hydrogène de la 17-déoxyprovidencine.

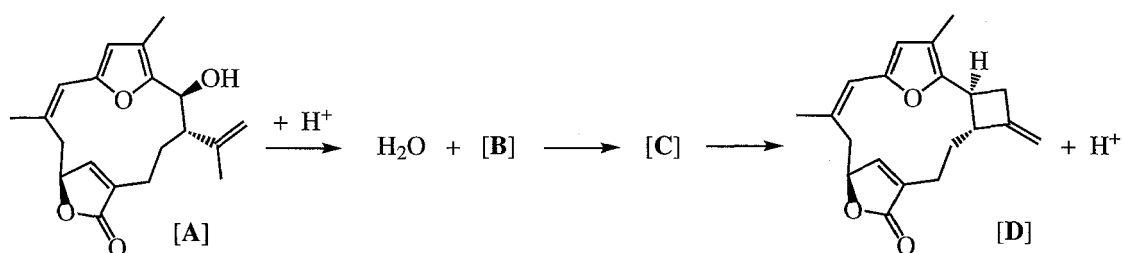
Les auteurs de la publication ont identifié le signal à 4,77 ppm comme étant celui du proton porté par l'atome de carbone 10 et le signal à 4,01 ppm comme étant celui du proton porté par l'atome de carbone 11.

2.1.2 Pour quelle raison le signal à 4,77 ppm apparaît-il avec la multiplicité indiquée dans le tableau ? (on précise que l'absence de couplage $\text{H}^{10}\text{-H}^{11}$ est liée à une valeur particulière de l'angle dièdre entre les liaisons $\text{C}^{10}\text{-H}$ et $\text{C}^{11}\text{-H}$).

2.1.3 Identifier les signaux correspondant aux protons portés par l'atome de carbone 9 et expliquer leur multiplicité.

2.1.4 Combien la 17-déoxyprovidencine possède-t-elle de stéréoisomères ? Donner, en les justifiant, les descripteurs stéréochimiques des atomes de carbone 11, 12 et 13.

Les auteurs de l'article proposent d'expliquer la biosynthèse du cycle à quatre atomes de carbone présent dans la 17-déoxyprovidencine par une série de réactions à partir de la bipinnatine [A].



2.1.5 * Écrire le mécanisme de la formation de [B].

2.1.6 * Expliquer l'origine de la stabilité de l'espèce [B] issue de la réaction de l'acide avec [A].

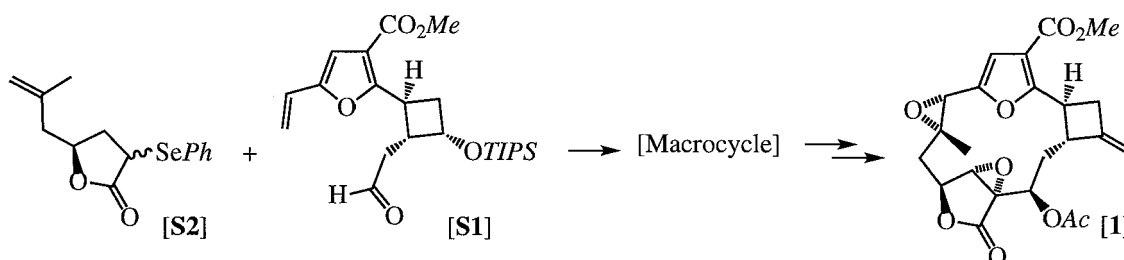
2.1.7 * [C] résulte d'une réaction de cyclisation. Écrire le mécanisme de la réaction ([B] → [C]).

2.1.8 * Indiquer la nature de la dernière étape ([C] → [D]). Écrire son mécanisme.

2.1.9 Sur la base de la stéréochimie de la bipinnatine [A], de la stéréochimie du système cyclobutanique de [D] et de la nature des mécanismes de la séquence ([A] → [B] → [C] → [D]), préciser la géométrie adoptée par l'intermédiaire [B] pour former [C].

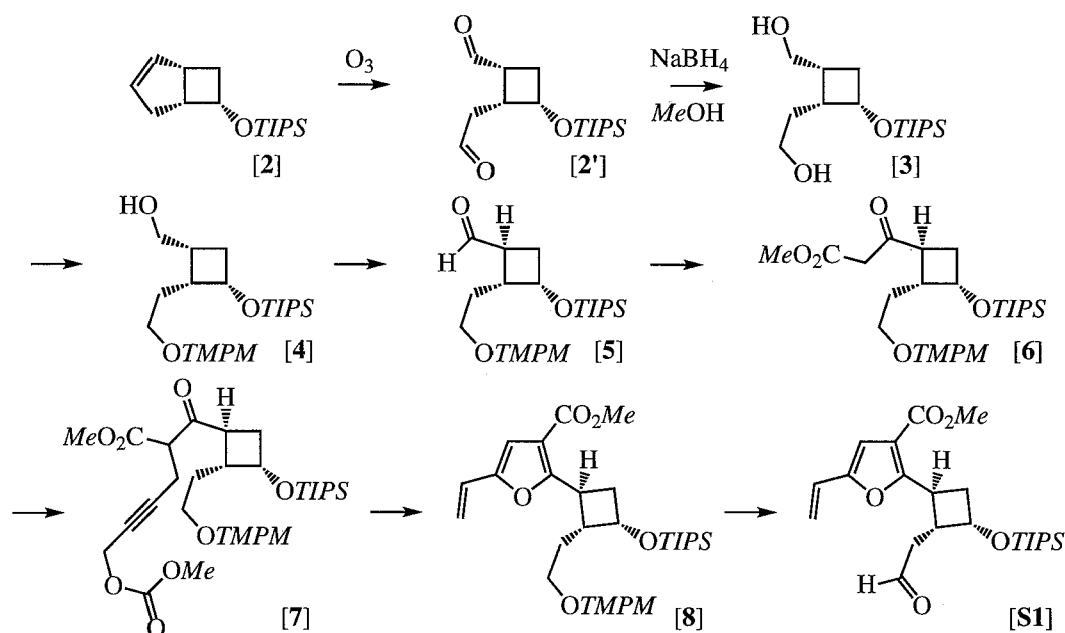
2.2 Construction des synthons [S1] et [S2]

La synthèse de la 17-déoxyprovidencine est basée sur la construction en parallèle de deux synthons [S1] et [S2] qui sont ensuite assemblés pour former le macrocycle. Ce macrocycle subit des modifications fonctionnelles et le déblocage des groupes protégés pour donner la molécule-cible [1].



Elaboration du synthon [S1]

Le synthon [S1] est obtenu en 7 étapes à partir d'un composé bicyclique selon la séquence suivante :



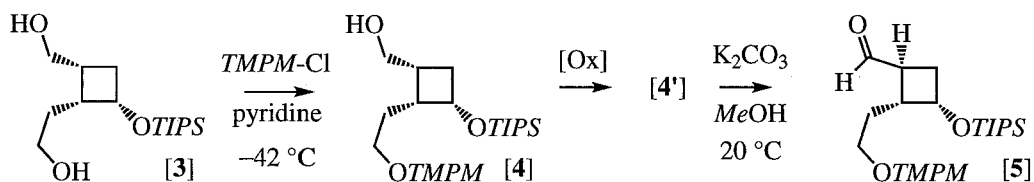
Le sigle *TIPS* correspond au groupe triisopropylsilyle ($[(CH_3)_2CH]_3Si-$) et le sigle *TMPM* correspond au groupe tris(4-méthoxyphényl)méthyle ($[CH_3O-C_6H_4]_3C-$)

Les auteurs ont utilisé l'ozone pour oxyder la double liaison de **[2]**. Le dial intermédiaire **[2']** est ensuite réduit par le tétrahydruoborate de sodium ($NaBH_4$) pour donner **[3]**.

2.2.1 Quelle autre méthode peut-on employer pour former le dial **[2']** à partir de **[2]** ? (seuls les réactifs sont demandés)

2.2.2 * Donner le mécanisme de la réduction du dial **[2']** par le tétrahydruoborate de sodium.

Le groupe protecteur *TMPM* est fixé sur **[3]** en utilisant le chlorure de tris(4-méthoxyphényl)méthyle en présence de pyridine puis **[4]** est oxydé en aldéhyde **[5]**.



2.2.3 Sur la base de la structure des réactifs engagés dans la réaction (**[3]** $\rightarrow$ **[4]**), indiquer la nature probable de la réaction employée pour fixer le groupe *TMPM* sur **[3]**.

2.2.4 Préciser la loi de vitesse de cette réaction et donner son mécanisme.

2.2.5 Donner la structure de l'intermédiaire réactionnel issu du chlorure de tris(4-méthoxy-phényl)méthyle durant cette réaction de fixation du groupe protecteur. Indiquer l'origine de la stabilité de cet intermédiaire.

2.2.6 **[3]** possède deux groupes alcools primaires. Dans les conditions de l'expérience, on observe la formation sélective de **[4]**. Proposer une explication pour cette sélectivité. Pour quelle raison les auteurs réalisent-ils la réaction à $-42^\circ C$?

2.2.7 **[4]** est oxydé en aldéhyde **[4']** en utilisant un composé iodé oxydé comme réactif. Pour quelle raison l'anhydride chromique en milieu acide ne peut-il pas être utilisé pour réaliser cette oxydation ?

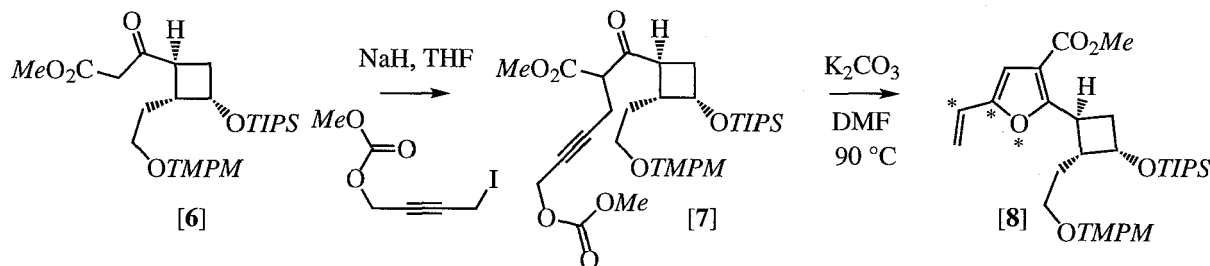
2.2.8 Quelle est la stéréochimie attendue de **[4']** produit de l'oxydation de **[4]** ? Préciser la relation stéréochimique entre **[4']** et **[5]**.

2.2.9 * Quelle est la réaction utilisée dans la transformation (**[4']** $\rightarrow$ **[5]**) et selon quel mécanisme

probable ?

[5] est transformé en [6] par une réaction de REFORMATZKY suivie d'oxydation qui ne sont pas examinées ici.

2.2.10 [6] est mis à réagir avec NaH puis un composé iodé est ajouté dans le milieu. Quel est le rôle de NaH ? Donner la structure du produit obtenu par réaction de [6] avec NaH et justifier sa formation.



2.2.11 Quelles sont la nature et les principales caractéristiques de la réaction du produit de [6] avec NaH sur le dérivé iodé ?

La formation du cycle à 5 atomes de [8] comprenant un atome d'oxygène est une cyclisation de WIPF, formée de trois étapes élémentaires : réaction acide/base, substitution intramoléculaire puis isomérisation.

2.2.12 En comparant les structures de [7] et de [8], identifier dans la molécule [7] l'origine des atomes marqués d'un astérisque dans le dessin ci-dessus. Préciser quelle liaison doit se former durant la réaction de WIPF pour former le cycle à 5 atomes.

2.2.13 * Le carbonate de potassium est utilisé comme base dans cette réaction. Indiquer la structure de l'intermédiaire [7'] issu de la réaction de [7] avec l'ion carbonate.

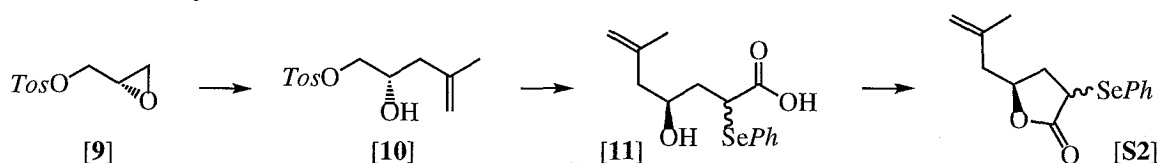
Le groupe carbonate de méthyle (-O-CO-OMe) de [7'] intervient dans cette réaction comme un groupe partant.

2.2.14 * Après avoir identifié les centres nucléophiles et les centres électrophiles dans [7'], proposer un mécanisme de substitution intramoléculaire permettant d'obtenir un cycle à 5 atomes (noté [7'']), isomère structural de [8]).

[7''] est isomérisé en [8] par une réaction dont le mécanisme n'est pas examiné : la transformation est totale.

2.2.15 Proposer une raison expliquant la stabilité de [8] par rapport à [7''].

Élaboration du synthon [S2]



le symbole $\sim$ indique que la stéréochimie du centre n'est pas précisée

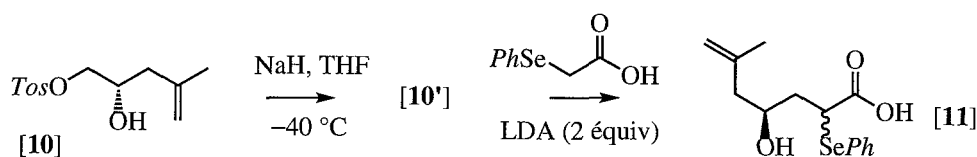
Le synthon [S2] est préparé en 3 étapes à partir de [9]. Durant la première étape, un réactif organométallique (organocuvieux) est mis à réagir avec [9]. Cet organocuvieux est préparé à partir d'un organomagnésien mixte.

2.2.16 Identifier la structure carbonée nécessaire pour obtenir [10] à partir de [9]. Donner la formule topologique d'un réactif permettant de former l'organomagnésien mixte.

2.2.17 * Écrire le mécanisme de la réaction de formation de [10] et justifier le sens d'ouverture de l'époxyde [9] (un organomagnésien mixte (R-MgX) et un organocuvieux (R-Cu) ont une réactivité semblable vis-à-vis de [9], l'organocuvieux possédant une plus grande nucléophilie et une basicité plus faible que l'organomagnésien mixte. On écrira le réactif de manière générique R-M, en précisant la

structure de R.)

[10] est mis à réagir en présence d'hydruide de sodium dans le THF à -40 °C pour donner un produit [10'] qui n'est pas isolé mais mis à réagir *in situ* avec l'acide phénylsénoacétique ($PhSe-CH_2-CO_2H$) et 2 équivalents de diisopropylamidure de lithium. Après hydrolyse et extraction, on obtient [11].



2.2.18 * Comment l'hydruide de sodium réagit-il avec [10] ? Donner la structure de l'intermédiaire [10'] et le mécanisme de sa formation.

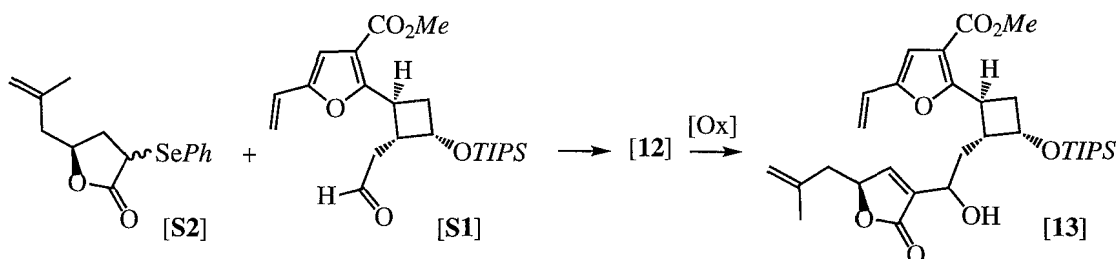
2.2.19 * Le diisopropylamidure de lithium réagit avec l'acide phénylsénoacétique pour former un dianion qui réagit avec [10']. Sur la base de la structure de [11], proposer une structure pour ce dianion et un mécanisme pour la formation de [11].

2.3 Formation et modification du macrocycle

Formation du macrocycle

La formation du macrocycle est réalisée en deux temps : une réaction entre les synthons [S1] et [S2] pour former [12] (lequel est oxydé puis acétylé pour fournir [14]) suivie d'une réaction de métathèse cyclisante de [14] en présence d'un catalyseur de GRUBBS pour donner [15].

La première étape est réalisée en faisant réagir le synthon [S2] avec le diisopropylamidure de lithium à -78 °C puis en ajoutant le synthon [S1] dans le milieu à la même température. Après hydrolyse et extraction, le produit [12] est traité par l'eau oxygénée et fournit, par une réaction qui n'est pas examinée ici, le composé [13], lequel est acétylé par l'anhydride acétique en présence de pyridine pour donner [14].



2.3.1 * Quelle est la nature de la réaction qui conduit à [12] ? Donner son mécanisme.

2.3.2 * Expliquer l'intérêt d'utiliser l'anhydride acétique pour réaliser l'acétylation de [13] en [14] au lieu de la méthode de Fischer. Donner le mécanisme de la réaction d'acétylation. La structure de la pyridine est :



2.3.3 Donner l'équation bilan de la transformation [14] → [15] en précisant la nature de tous les produits (dans la réponse, on utilisera une représentation simplifiée du macrocycle).

Les auteurs de l'article ont choisi d'effectuer la réaction de métathèse après avoir accroché les synthons [S1] et [S2]. Il est possible de concevoir une synthèse au cours de laquelle l'ordre de la séquence est inversé, la réaction de métathèse étant réalisée en premier.

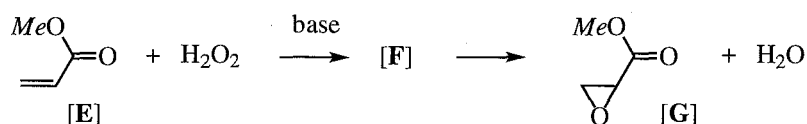
2.3.4 Exposer brièvement l'intérêt de l'ordre retenu par les auteurs de l'article pour la synthèse du macrocycle.

Problème (et solution) pour l'oxydation

Le macrocycle obtenu [15] doit être oxydé pour former les deux époxydes avec les configurations requises sur les atomes de carbone stéréogènes formés.

2.3.5 Quelle différence de réactivité peut-on attendre entre les deux doubles liaisons de [15] (C⁷-C⁸ et C¹¹-C¹²) qui doivent être transformées en époxyde ? Justifier soigneusement la réponse.

Pour réaliser l'oxydation de la double liaison C¹¹-C¹² de [15] les auteurs ont utilisé de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène H₂O₂) en milieu basique selon une réaction présentée sur la molécule [E] ci-dessous.



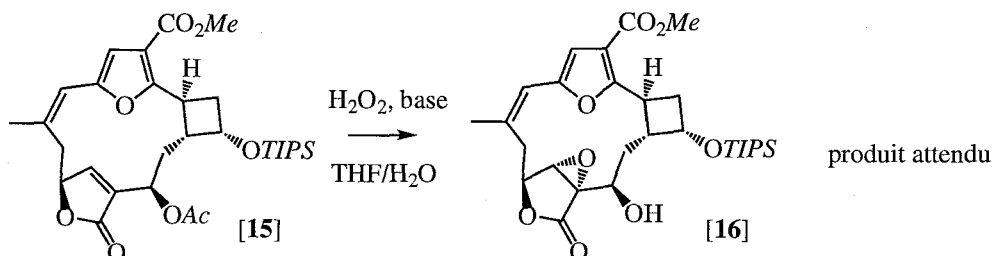
La séquence mécanistique de la réaction d'époxydation commence par une étape d'addition de l'ion hydroperoxyde (HO₂⁻) sur [E] pour donner un intermédiaire réactionnel [F].

2.3.6 * Quel centre réactionnel de [E] subit la réaction d'addition ? Proposer une structure pour l'intermédiaire réactionnel [F]. Par quel mécanisme est-il possible de transformer cet intermédiaire [F] en époxyde [G] ?

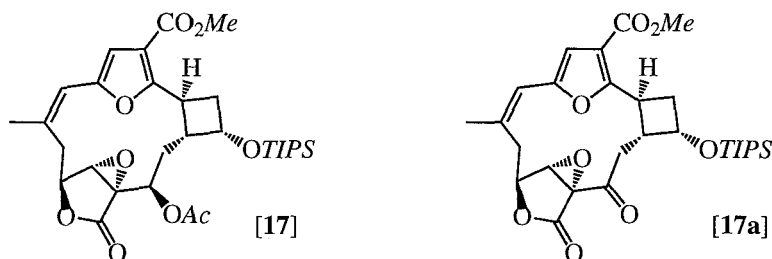
2.3.7 Expliquer l'intérêt d'employer cette réaction pour effectuer une époxydation chimiosélective.

Les auteurs de la publication ont observé un comportement étonnant du macrocycle [15] vis-à-vis de l'oxydation par l'eau oxygénée rapporté comme suit dans la publication :

"Treatment of [15] with hydrogen peroxide under basic conditions gave a diastereomerically pure compound, which was thought to be epoxy alcohol [16].

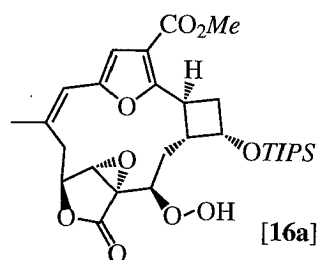


Treatment with acetic anhydride, however, failed to produce the expected epoxy acetate [17] and furnished ketone [17a] instead, which was unambiguously characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy."



(les numéros des espèces chimiques mentionnées dans l'article ont été adaptés au problème).

Les auteurs de l'article supposent que le produit obtenu par oxydation de [15] n'est pas alcool [16] mais un hydroperoxyde [16a] dans lequel le groupe hydroxy -OH de [16] est remplacé par le groupe hydroperoxy -O-OH (voir la structure dans le dessin suivant).



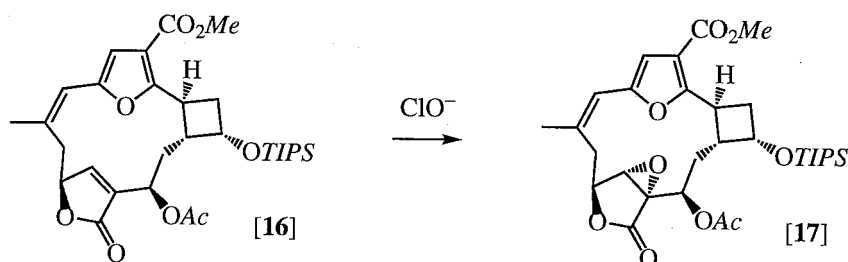
2.3.8 Pour quelle raison la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton n'a-t-elle pas permis aux auteurs de la publication d'identifier sans ambiguïté l'alcool [16] ?

2.3.9 La spectroscopie infrarouge permettrait-elle de différencier [16] de [16a] ? Quelle méthode d'analyse permettrait de différencier le produit attendu [16] et le produit obtenu [16a] ?

2.3.10 * Proposer un mécanisme approprié permettant d'expliquer la formation de la cétone [17a] lors de l'acétylation de [16a] (le mécanisme de l'acétylation n'est pas demandé).

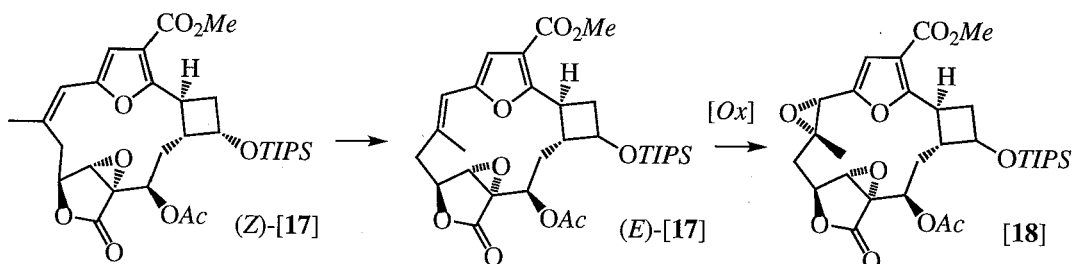
2.3.11 * En considérant que la première étape du mécanisme d'époxydation de [15] est une addition de l'ion hydroperoxyde ($\text{HOO}^\cdot$), proposer une évolution de l'intermédiaire au moyen d'une séquence mécanistique qui rende compte de la formation de l'hydroperoxyde [16a].

Les auteurs ont trouvé qu'en remplaçant le peroxyde d'hydrogène en milieu basique par l'ion hypochlorite (ClO^-), la réaction conduit à l'époxy ester attendu [17].



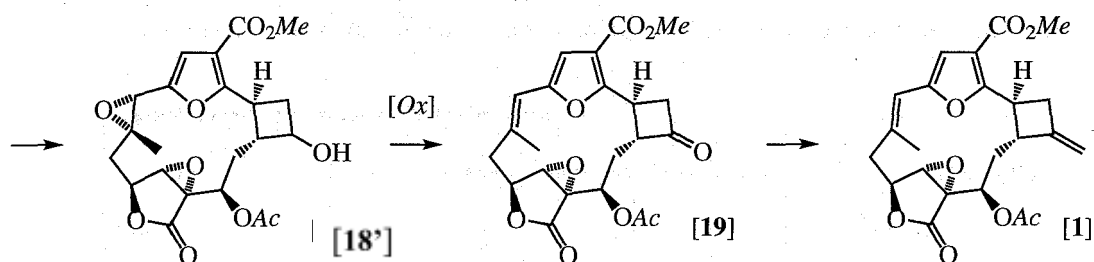
2.3.12 Sachant que la séquence mécanistique de l'époxydation par l'ion hypochlorite reste identique à celle déterminée dans le cas du peroxyde d'hydrogène en milieu basique, proposer une ou plusieurs raisons permettant d'expliquer la différence de comportement entre l'ion hydroperoxyde et l'ion hypochlorite vis-à-vis de [16].

Par une réaction photochimique qui n'est pas examinée ici, la double liaison $\text{C}^7\text{-C}^8$ (Z) de [17] est isomérisée en double liaison (E) puis oxydée en époxyde [18].



2.3.13 Proposer un réactif capable d'effectuer la transformation (E)-[17] → [18].

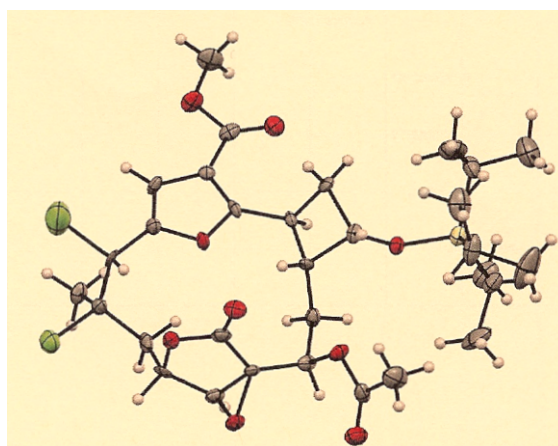
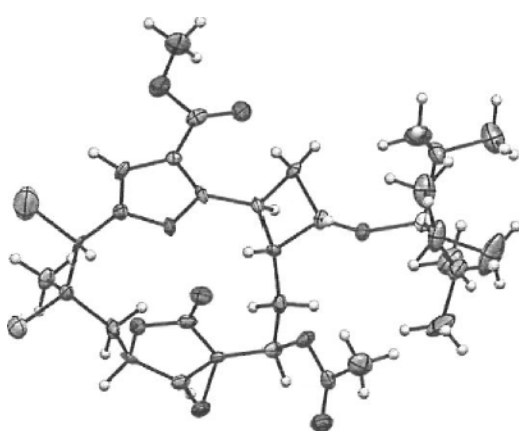
L'alcool protégé de [18] est débloqué et oxydé en cétone [19], laquelle est transformée en 17-déoxyprovidencine [1] par une dernière réaction.



2.3.14 Quel réactif peut-on proposer pour transformer la cétone [19] en 17-déoniprovindencine [1] ? Donner la méthode de préparation de ce réactif.

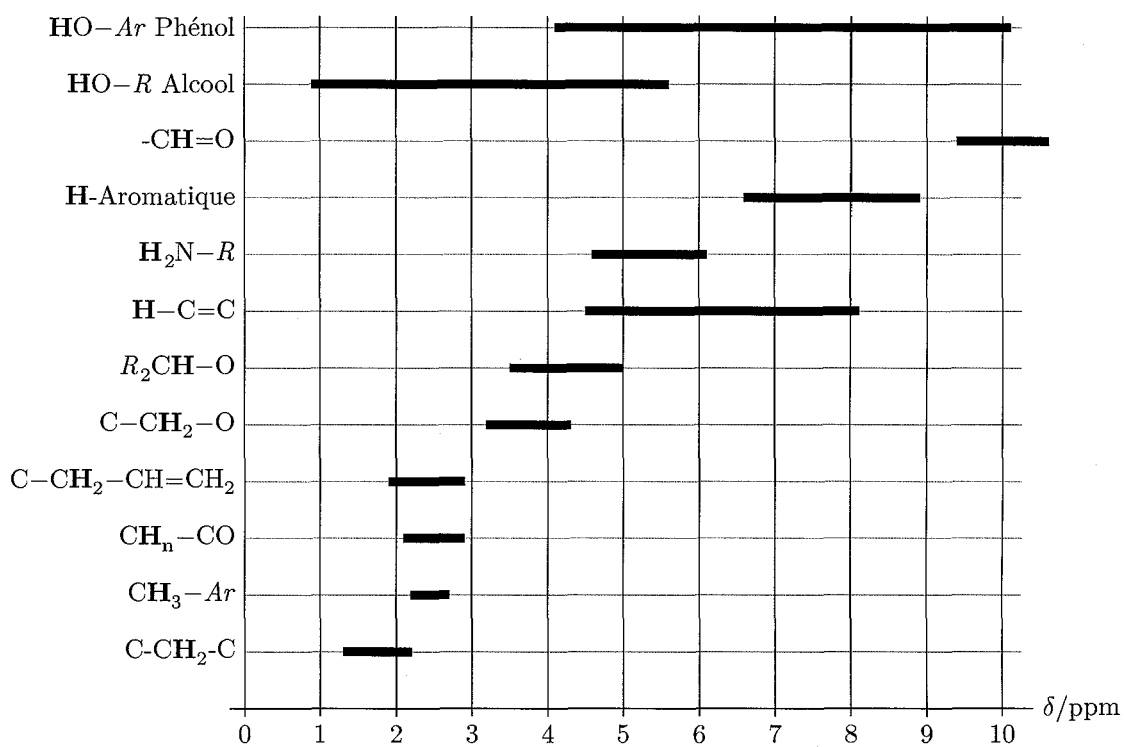
L'analyse par diffraction des rayons X d'un dérivé dihalogéné de [17] est donné figure ci-dessous avec le code couleur suivant pour les atomes de la structure.

blanc : hydrogène ; noir : carbone; rouge : oxygène; vert : chlore ; jaune : silicium.



2.3.15 En considérant que la conformation du macrocycle de la cétone [19] est pour l'essentiel conservée par rapport à la conformation obtenue par diffraction des rayons X du dérivé dihalogéné de [17], représenter le système cyclobutanique de la cétone [19] avec ses substituants. Prévoir la zone d'approche préférentielle du réactif utilisé dans la transformation ([19] → [1]). Ce paramètre est-il essentiel dans le cas présent ? Dans quelles situations ce paramètre doit-il être pris en considération ?

Déplacements chimiques en RMN du proton par rapport au tétraméthylsilane



Constantes de couplage

La table indique la plage de valeurs extrêmes et, entre crochets, la valeur couramment rencontrée pour la constante de couplage.

	CH-CH (rot. lib.)	H ₂ C=C	HC=CH <i>cis</i>	HC=CH <i>trans</i>
<i>J</i> / Hz	6-8 [7]	0-3 [1]	6-12 [10]	12-18 [17]

★ ★

★