

SESSION 2024

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	101	0386

Chimie des alcanes et de la liaison C–H

Les alcanes, par leur relative inertie chimique, sont parfois désignés comme les « gaz nobles de la chimie organique ». Mis à part leur rôle de combustible, ils sont communément pensés comme des espèces chimiques non réactives dont la principale application est de servir de solvant. Pourtant, depuis les années 1990, le nombre de publications de recherche traitant de la fonctionnalisation de la liaison C–H a augmenté de manière exponentielle, faisant de cette thématique, par le potentiel des applications qu'elle présente, un domaine très en vue de la recherche mondiale.

Dans ce sujet, on propose d'illustrer quelques aspects de la physico-chimie des alcanes et de la liaison C–H, et de leur ambivalence entre inertie chimique et voies de synthèse prometteuses pour la chimie durable.

Plan du sujet

Partie A : Les alcanes, des espèces chimiques inertes ?

- A.1. Les alcanes : première famille chimique rencontrée dans la scolarité d'un élève*
- A.2. La combustion : transformation support pour travailler sur l'application du premier principe de la thermodynamique en chimie*
- A.3. Fonctionnalisation radicalaire des hydrocarbures*
- A.4. Énergie de la liaison C–H*
- A.5. Inertie chimique des liaisons C–H dans des mécanismes ioniques*

Partie B : Activation des liaisons C–H par les métaux de transition

- B.1. Mise en évidence de l'activation de la liaison C–H*
- B.2. Modélisation orbitale de la réaction de Shilov*
- B.3. Étude cinétique de l'activation d'une liaison C–H sur un cycle aromatique*

Des questions considérées comme relevant d'un socle fondamental de connaissances et de compétences sont repérées par un astérisque (*).

Des données sont regroupées à la fin de l'énoncé.

Plusieurs questions nécessitent une prise d'initiative du candidat. Toute proposition cohérente et argumentée, même non aboutie, sera valorisée dans le barème.

Le candidat attachera une grande importance à la clarté, la précision et la concision des réponses qui devront être justifiées avec soin. L'écriture symbolique et la schématisation seront réalisées elles aussi avec la plus grande rigueur.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur ou une imprécision dans l'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Partie A : Les alcanes, des espèces chimiques inertes ?

A.1. Les alcanes : première famille chimique rencontrée dans la scolarité d'un élève

Souvent considérés inertes, la réactivité des alcanes est pourtant l'un des premiers exemples de transformations chimiques proposés aux élèves dès le cycle 4, avec l'étude de la combustion. En première générale, l'octane est souvent utilisé comme modèle de l'essence pour calculer le pouvoir calorifique de cette dernière et la comparer à d'autres carburants.

On rappelle que le pouvoir calorifique est le transfert thermique libéré au milieu extérieur lors de la combustion du carburant par unité de masse de ce dernier.

1. (*) Définir l'énergie de liaison.

Sur le site institutionnel de l'ADEME¹, on trouve la phrase suivante : « L'énergie contenue dans un Nm³ de biogaz contenant 60 % de méthane sera de 21,6 MJ ou 6 kWh, équivalent à environ 0,7 L d'essence ou 0,6 L de fuel. »

On rappelle qu'un normo mètre cube (1 Nm³) correspond à la quantité de matière contenue dans un mètre-cube de gaz pris dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273 \text{ K}$ et $P = 1,013 \text{ bar}$).

2. Expliquer en quoi la phrase du site de l'ADEME peut créer des conceptions erronées sur la notion d'énergie de liaison.
3. Reformuler la phrase de manière à améliorer la rigueur scientifique du propos tout en restant accessible au citoyen dans une démarche de vulgarisation scientifique.

A.2. La combustion : transformation support pour travailler sur l'application du premier principe de la thermodynamique en chimie

Un client achète une cartouche de gaz de la marque Campingaz® en prévision d'un Road Trip en Scandinavie où le camping en pleine nature est autorisé. Il opte pour le modèle 470+ qui contient 450 g de gaz assimilé à du butane. Son objectif est de réaliser un certain nombre de repas composés de nouilles asiatiques dont la cuisson est quasi instantanée dans l'eau bouillante. Il évalue à 1L le volume d'eau nécessaire pour préparer un repas.

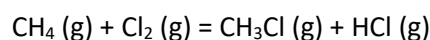
4. Déterminer le nombre de repas que le campeur peut assurer avec une cartouche de gaz.
On attend du candidat qu'il formule explicitement et qu'il commente les hypothèses qu'il est amené à poser pour mettre en œuvre cette résolution.

A.3. Fonctionnalisation radicalaire des hydrocarbures

Les alcanes peuvent être fonctionnalisés par voie radicalaire ce qui implique la rupture homolytique d'une liaison C–H.

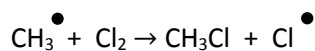
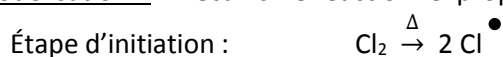
Considérons la chloration du méthane, transformation supposée sous contrôle cinétique. Plusieurs éléments de modélisation de cette transformation sont proposés ci-dessous.

Élément de modélisation 1 : équation de la réaction modélisant la chloration du méthane



¹ ADEME : Agence de la transition écologique

Élément de modélisation 2 : mécanisme réactionnel proposé pour la chloration du méthane



Élément de modélisation 3 : profil énergétique des étapes de propagation du mécanisme réactionnel de la chloration du méthane

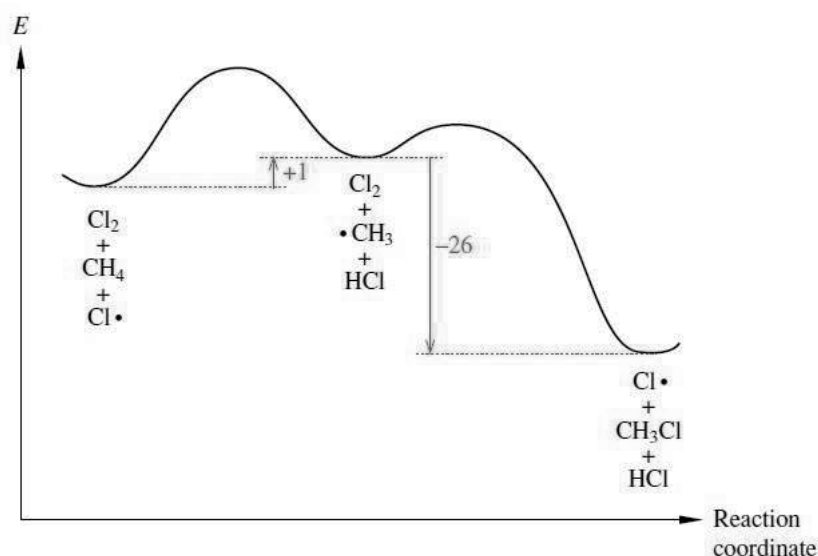


Figure 1 : profil énergétique des étapes de propagation du mécanisme réactionnel de la chloration du méthane. Les différences d'énergie sont données en kcal·mol⁻¹.

(Advanced Organic Chemistry – Reaction Mechanism; Bruckner, 2002)

5. (*) Indiquer pour chacun des éléments de modélisation s'il appartient au registre macroscopique ou microscopique.

On considère la chloration de l'isopentane. On obtient les résultats expérimentaux suivants :

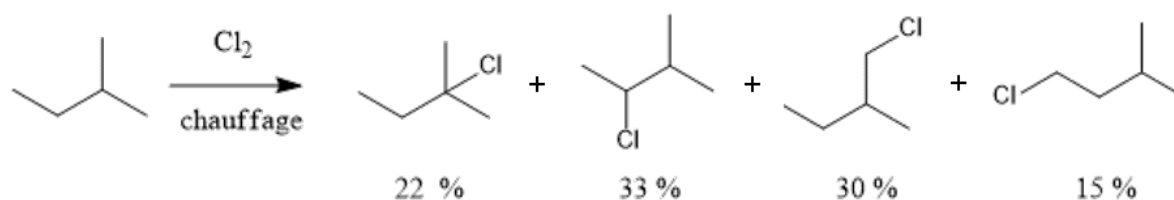


Figure 2 : résultats expérimentaux de la chloration de l'isopentane.

Les auteurs concluent aux valeurs suivantes des constantes de vitesses relatives pour la chloration des liaisons C-H suivant la classe de l'atome de carbone.

Classe de l'atome de carbone	primaire	secondaire	tertiaire
Constante de vitesse relative	1	3,3	4,4

On considère la chloration du propène. On obtient les résultats suivants :

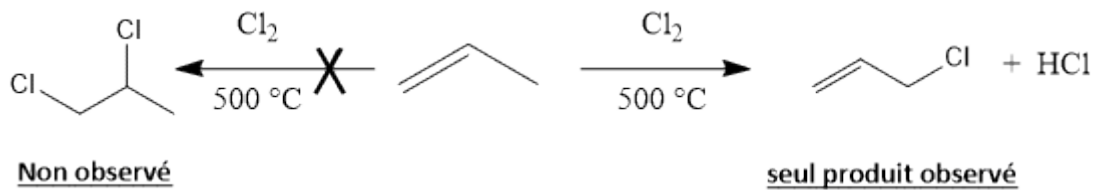


Figure 3 : résultats expérimentaux de la chloration du propène.

6. (*) À partir d'une analyse des informations apportées, identifier les types de sélectivités observées dans les exemples proposés sur les figures 2 et 3, puis en donner une définition.
7. (*) Citer une technique expérimentale permettant de déterminer le pourcentage de chaque isomère obtenu à l'issue de la transformation chimique présentée dans la figure 2.
8. Montrer comment les valeurs des constantes de vitesses relatives ont pu être déterminées à partir des pourcentages de chloration des différentes positions présentés dans la figure 2.
9. Conclure sur la concordance de la modélisation réalisée (mécanisme réactionnel) avec les observations expérimentales (valeurs des constantes de vitesse relatives). *Les énergies de la liaison C-H selon la classe de l'atome de carbone sont fournies dans les données.*

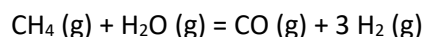
A.4. Énergie de la liaison C–H

L'étude de la partie précédente a permis d'identifier que l'énergie de la liaison C–H est déterminante pour comprendre la réactivité de la liaison C–H par voie radicalaire. On propose dans cette partie :

- de retrouver la valeur tabulée de l'énergie de la liaison C–H indirectement à partir d'une activité conçue par un professeur en classe de PC (2^{ème} année CPGE),
- de déterminer expérimentalement par spectroscopie la valeur de cette énergie de liaison.

A.4.1 Étude d'une activité autour du vaporeformage du méthane

Le vaporeformage du méthane sert de situation d'étude dans de nombreuses activités en lien avec l'application du deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes sièges de transformations physico-chimiques. L'équation de réaction modélisant le vaporeformage du méthane est la suivante :



À l'état initial, le système contient 1 mole de méthane et 10 moles d'eau. La pression P est fixée.

On représente l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de l'avancement, ξ , de la réaction pour différentes températures et pressions, supposées constantes tout au long de la transformation. Pour des raisons graphiques, on représente l'enthalpie libre corrigée de sa valeur initiale, autrement dit :

$$G_{\text{corrigée}} = G(\xi) - G(\xi = 0).$$

Le graphique obtenu correspond à la figure 4 ci-dessous.

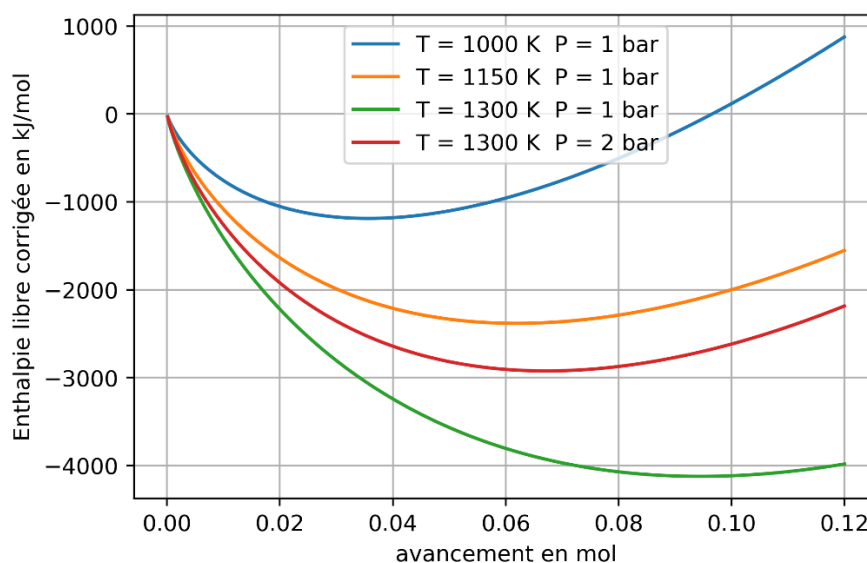


Figure 4 : évolution de l'enthalpie libre corrigée de sa valeur initiale en fonction de l'avancement, ξ , pour diverses températures et pressions.

10. (*) Donner le critère d'évolution spontanée d'un système chimique subissant une évolution monotherme et monobare fondé sur la différentielle de la fonction enthalpie libre.
11. (*) Rappeler la loi de Van't Hoff en thermodynamique. Le candidat s'attachera à donner une formulation mathématisée de cette loi.
12. (*) Exploiter le graphique pour déterminer dans chaque situation l'avancement à l'état final et préciser s'il s'agit ou non d'un état d'équilibre chimique du système.
13. Conclure sur le caractère endothermique ou exothermique de la transformation étudiée.
14. À partir de l'exploitation graphique réalisée précédemment déterminer la valeur numérique approchée de l'enthalpie standard de la réaction modélisant le vaporeformage du méthane.
15. À l'aide des données et des résultats obtenus aux questions précédentes, déterminer la valeur de l'énergie de la liaison C–H.
16. (*) Expliquer l'effet du changement de pression sur la position de l'état d'équilibre.

Un professeur en classe de PC (2^{ème} année CPGE) demande d'expliquer l'effet du changement de pression sur la position de l'état d'équilibre. Un élève répond de la sorte :

« D'après les expressions utilisées dans les questions précédentes, on voit que si P augmente, la constante d'équilibre K° augmente. L'avancement à l'équilibre devrait donc augmenter. Je ne retrouve pas le résultat attendu. J'ai dû me tromper ».

Dans les questions précédentes, l'élève avait écrit :
$$K^\circ = \frac{n(\text{CO})n(\text{H}_2)^3 P^2}{n(\text{CH}_4)n(\text{H}_2\text{O})n_{\text{tot gaz}}^2 P^{\circ 2}}$$

Pour la question qui suit le candidat se mettra dans une situation professionnelle c'est-à-dire qu'il y répondra comme s'il était l'enseignant en charge de la classe.

17. Analyser la réponse de l'élève afin d'expliquer son erreur, puis formuler des conseils à donner à l'élève pour remédier à son erreur sur ce type de question.

A.4.2 Détermination de la valeur de l'énergie de liaison C–H par spectroscopie

18. Expliquer ce que sont les modes normaux de vibrations pour une molécule. Exemplifier sur la molécule de chloroforme (CH_3Cl) en représentant un mode normal de vibration d'élongation symétrique, d'élongation antisymétrique et de déformation angulaire.

On considère une molécule diatomique constituée de deux atomes de masses respectives m_A et m_B que l'on modélise par un oscillateur quantique harmonique de constante de force k .

19. Exprimer la fréquence propre de vibration ν_0 de cet oscillateur en fonction de la constante de force k et de la masse des atomes.
20. Exprimer l'énergie des différents niveaux vibrationnels associés au mode propre de vibration de cet oscillateur.

Dans un article de *Journal of Chemical Education* (*J. Chem. Ed.*, 2008, 85, 1276 – 1278), les auteurs ont réalisé une expérience de spectroscopie IR sur du chloroforme. On peut considérer que dans les conditions de l'expérience, le mode de vibration étudié est celui de la liaison C–H « pure ». Les valeurs des nombres d'ondes enregistrés sur le spectre sont les suivants :

$$3019,9 \text{ cm}^{-1} ; 5909,9 \text{ cm}^{-1} ; 8674,4 \text{ cm}^{-1} ; 11324,5 \text{ cm}^{-1} ; 13848,5 \text{ cm}^{-1}$$

21. Montrer que le modèle de l'oscillateur harmonique quantique n'est pas concordant avec les résultats expérimentaux.

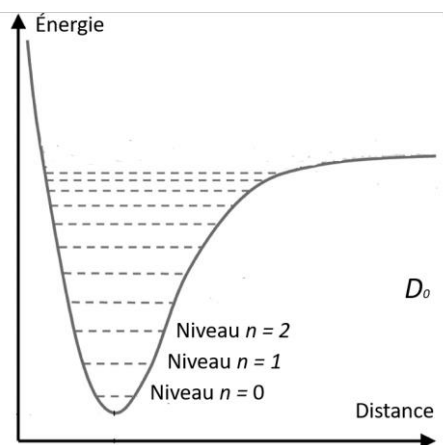
En exploitant ces résultats expérimentaux avec la méthode de Birge – Sponer, il est possible d'accéder à une estimation de la valeur de l'énergie de liaison C–H. La méthode est présentée dans le document 1.

Document 1 : méthode de Birge – Sponer pour l'exploitation de résultats obtenus par spectroscopie vibrationnelle.

Dans le cadre d'un modèle plus évolué, les nombres d'onde, σ , des niveaux vibrationnels peuvent s'exprimer selon :

$$\sigma(n) = \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_0 x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}$$

Dans le cadre de ce modèle, la courbe d'énergie potentielle de la molécule et les niveaux d'énergie accessibles sont représentés ci-dessous :



22. Définir l'origine physique du paramètre x_e et le sens physique de la grandeur D_0 .

À l'aide d'une exploitation des données non détaillée ici les auteurs concluent à une valeur de l'énergie de liaison de $458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec une incertitude type de $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans la littérature, la valeur usuelle admise de l'énergie de la liaison C–H dans le chloroforme est de $401 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

23. (*) Conclure sur la compatibilité entre ces deux valeurs, puis conclure quant à la modélisation réalisée.

A.5. Inertie chimique des liaisons C–H dans des mécanismes ioniques

Afin d'évaluer la réactivité d'une liaison C–H par rupture hétérolytique, c'est-à-dire impliquant un mécanisme ionique, on fournit ci-dessous quelques données orbitales issues du site Orbimol.

Molécule	Énergie de la HO (en eV)	Énergie de la BV (en eV)
BH_4^-	-3,99	11,56
CH_4	-13,30	4,66
NH_4^+	-24,77	-4,80
CH_3Br	-10,80	0,90

24. (*) En utilisant un modèle de réactivité fondé sur les orbitales frontalières et en réalisant des comparaisons que l'on justifiera, justifier la faible réactivité de la liaison C–H (faible nucléophilie et faible électrophile).

Partie B : Activation des liaisons C–H par les métaux de transition

B.1. Mise en évidence de l'activation de la liaison C–H

25. Expliquer en quelques phrases l'intérêt de l'activation de la liaison C–H en synthèse organique ainsi que les difficultés (autres que les éventuelles inerties chimiques) qui peuvent être rencontrées lorsqu'un schéma de synthèse utilise une fonctionnalisation de liaison C–H.

Un premier exemple historique est la « chimie de Shilov ». On donne sur la figure 5 le cycle catalytique modélisant la transformation du méthane en méthanol.

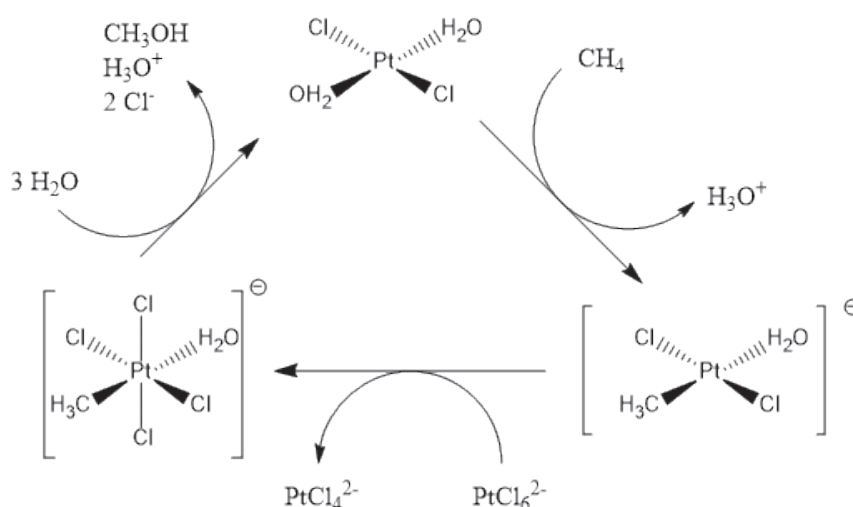


Figure 5 : cycle catalytique de la réaction de Shilov, extrait de Liu et al., *Molecular Catalysis*, 463, 2019, 16–19.

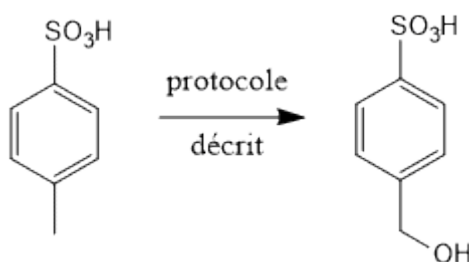
26. (*) Écrire l'équation de la réaction modélisée par ce cycle catalytique et identifier l'étape du cycle permettant l'activation de la liaison C–H.
27. Identifier un inconvénient de la réaction historique de Shilov en matière de chimie durable.
28. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément platine dans chaque structure moléculaire où il est présent.

Une autre approche consiste à suivre le protocole suivant. Dans une cellule électrochimique, on place une solution contenant du tétrachloroplatinate(II) de sodium à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de l'acide phosphomolybdique à $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de l'acide paratoluènesulfonique (APTS) à $0,22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La cellule électrochimique est un montage classique dit « à trois électrodes » comprenant :

- une électrode de travail en feutre de carbone,
- une électrode de référence AgCl/Ag saturée en chlorure de potassium (KCl),
- une contre-électrode en platine.

On applique à l'électrode de travail un potentiel de 0,563 V par rapport à l'électrode de référence. La molécule d'intérêt est l'APTS dont la transformation observée à l'échelle macroscopique à l'issue de la procédure peut être schématisée comme :



29. (*) Après avoir donné une expression littérale du potentiel de Nernst de l'électrode de référence AgCl/Ag saturée en KCl, expliquer pourquoi son potentiel de Nernst est constant.

Ce type d'électrode de référence est parfois utilisé avec une allonge de protection contenant une solution aqueuse de nitrate de potassium.

30. (*) Détailler un cas où l'utilisation de cette allonge est indispensable pour utiliser cette électrode de référence, en expliquant la raison.
31. (*) Schématiser la cellule électrochimique permettant d'imposer un potentiel à l'électrode de travail (montage dit à 3 électrodes).
32. Expliquer le rôle de la cellule électrochimique dans cette transformation chimique, puis identifier quelle étape du cycle catalytique elle rend possible.

Application : on propose de réaliser la transformation suivante :



33. (*) Proposer une séquence réactionnelle dont l'une des étapes est une réaction de Shilov, puis écrire le mécanisme de l'étape de cyclisation.

B.2. Modélisation orbitale de la réaction de Shilov

Les orbitales moléculaires de CH_4 peuvent être obtenues en étudiant les interactions orbitales entre le fragment « C » et le fragment « H_4 » tétraédrique. Pour construire le diagramme orbitalaire, on se sert de la théorie des groupes en utilisant la table de caractère du groupe ponctuel de symétrie T_d .

On donne sur la figure 6 les orbitales du fragment H_4 tétraédrique.

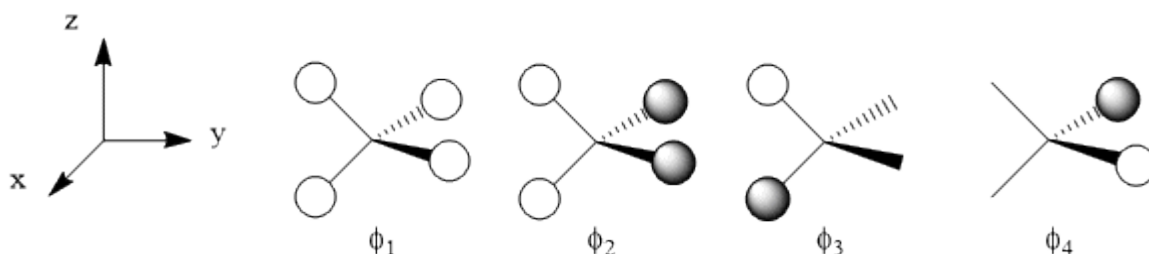


Figure 6 : orbitales du fragment H_4 tétraédrique.

34. Rappeler ce que représentent mathématiquement les caractères de la représentation d'un groupe ponctuel de symétrie dans une base donnée.
35. Associer à chaque orbitale du fragment H_4 une étiquette de symétrie dans le groupe T_d .
36. En utilisant la table de caractères du groupe T_d , donner pour chaque orbitale de valence de l'atome de carbone une étiquette de symétrie dans le groupe T_d .

On donne dans la figure 7 une ébauche de diagramme orbitalaire pour CH_4 .

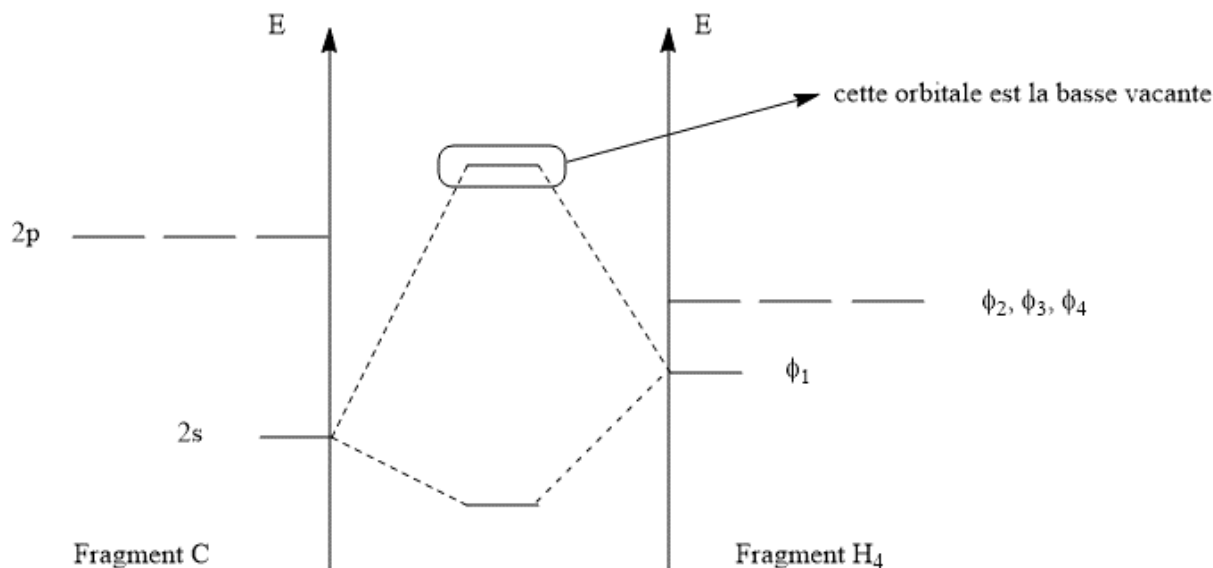


Figure 7 : ébauche du diagramme orbitalaire du méthane.

37. (*) Reproduire et compléter le diagramme d'orbitales moléculaires du méthane en proposant un remplissage électronique à l'état fondamental.
38. (*) Représenter l'orbitale basse vacante du méthane.

Pour comprendre l'activation de la liaison C-H du méthane par le platine au nombre d'oxydation +II, on considère un modèle simplifié dans lequel l'ion Pt^{2+} interagit par ses cinq orbitales atomiques 5d

(portant 8 électrons) avec une HO et la BV du méthane. La géométrie d'approche entre le méthane et l'ion Pt^{2+} est donnée sur la figure 8.

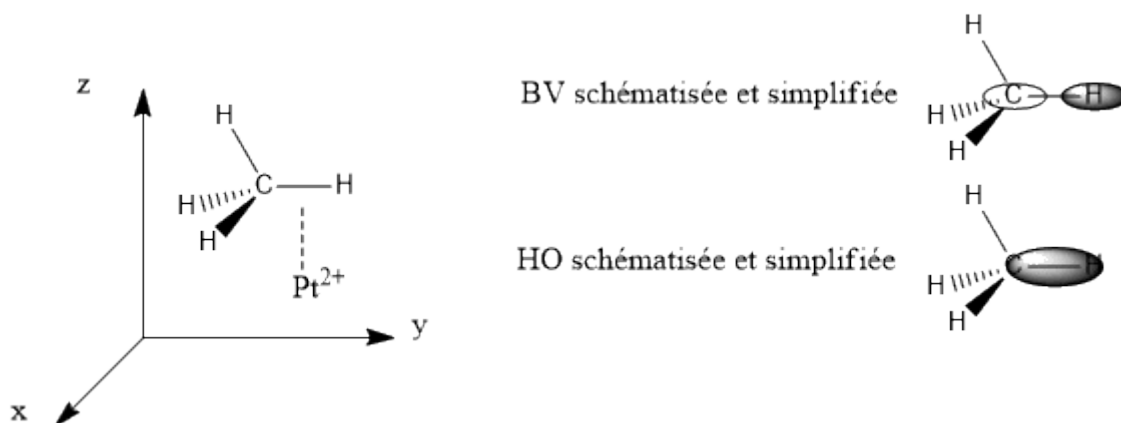


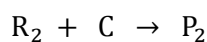
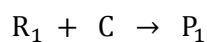
Figure 8 : modèle d'interaction entre un complexe de platine et le méthane.

39. (*) Construire le diagramme orbitalaire modélisant la complexation entre l'ion Pt^{2+} considéré comme initialement isolé et le méthane. *La représentation des orbitales moléculaires n'est pas exigée.*
40. En convoquant la notion de rétrodonation, expliquer l'activation de la liaison C–H du méthane par complexation avec le platine(II).

B.3. Étude cinétique de l'activation d'une liaison C–H sur un cycle aromatique

B.3.1. Développement de modèles cinétiques

On considère un système dans lequel deux réactifs peuvent réagir de manière compétitive avec un troisième. Les deux réactions non réversibles modélisant les transformations se produisant dans le système sont :



La transformation est conduite de manière à ce que C soit en large défaut devant R_1 et R_2 . À l'instant initial, on mélange les réactifs R_1 , R_2 et C. On suppose que la réaction est d'ordre 1 par rapport à C. On définit deux constantes de vitesse apparentes $k_{app,1}$ et $k_{app,2}$.

41. (*) À l'état final du système, établir l'expression du rapport $\frac{[\text{P}_1]}{[\text{P}_2]}$ en fonction des constantes de vitesse apparentes $k_{app,1}$ et $k_{app,2}$ dont on précisera l'expression.

Dans une publication de *Organometallics* de 2017, les auteurs Vana et *al.* ont utilisé une technique originale de détermination des constantes de vitesse apparentes.

Document 2 : méthode cinétique développée dans la publication de Vana et *al.*

Les réactifs R_1 et R_2 sont introduits avec un temps de décalage que l'on note t_D . L'exploitation du graphique représentant $\frac{[P_1]_\infty}{[P_2]_\infty}$ en fonction de t_D permet d'avoir accès aux valeurs des constantes de vitesse apparentes $k_{app,1}$ et $k_{app,2}$. $[P_1]_\infty$ et $[P_2]_\infty$ représentent les concentrations en quantité de matière des produits issus de R_1 , respectivement R_2 , à l'état final d'évolution du système. On considère qu'à l'état final, l'espèce chimique C est entièrement consommée. Les réactifs R_1 et R_2 sont en large excès devant l'espèce C.

Protocole

On introduit dans le milieu réactionnel, à l'origine des temps, le réactif R_1 et la moitié de l'espèce chimique C qui sera finalement engagée dans l'expérience. Puis, à la date $t = t_D$, on introduit la deuxième moitié de l'espèce chimique C et le réactif R_2 . La concentration apportée en espèce chimique C sur l'ensemble de l'expérience est notée $[C]_0$. Conformément au protocole décrit, la concentration en quantité de matière de C à l'origine des temps vaut $[C](t = 0) = \frac{[C]_0}{2}$.

Une fois la transformation terminée, on analyse le milieu réactionnel pour déterminer les concentrations en quantité de matière de chaque espèce présente.

42. (*) Établir la relation entre la concentration en quantité de matière de l'espèce chimique C au temps t_D que l'on notera $[C](t_D)$, la concentration en quantité de matière de l'espèce chimique C apportée sur l'ensemble de l'expérience, notée $[C]_0$, et la constante de vitesse apparente $k_{app,1}$.
43. (*) En supposant que la conversion de l'espèce C est totale au bout d'une durée infinie, établir une relation entre $[C]_0$, $[P_1]_\infty$ et $[P_2]_\infty$.
44. (*) Établir les équations différentielles associées à $[C]$, $[P_1]$ et $[P_2]$ qui régissent l'évolution temporelle du système entre les temps $t = t_D$ et $t \rightarrow +\infty$.
45. Montrer que $\frac{[P_1]_\infty}{[P_2]_\infty} = \frac{k_{app,1}}{k_{app,2}} + \left(1 + \frac{k_{app,1}}{k_{app,2}}\right) \times \frac{1 - e^{-k_{app,1} \times t_D}}{1 + e^{-k_{app,1} \times t_D}}$.

Dans le cas où $k_{app,1} = k_{app,2} = 0,1 \text{ min}^{-1}$, on obtient le graphique simulé ci-dessous :

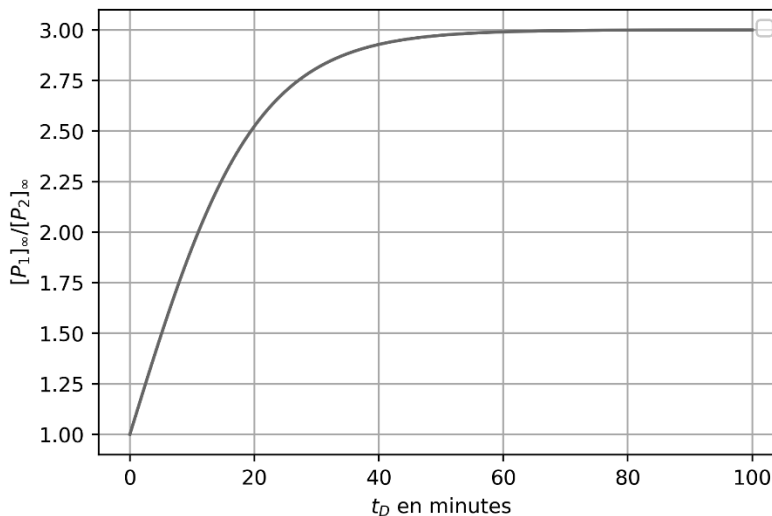


Figure 9 : graphique simulé.

46. Justifier qualitativement, en analysant les valeurs des constantes de vitesse apparentes utilisées pour la simulation et la stratégie expérimentale mise en œuvre, la valeur obtenue pour le rapport $\frac{[P_1]_\infty}{[P_2]_\infty}$ lorsque $t_D \rightarrow +\infty$. Le candidat n'utilisera donc pas d'argument fondé sur des considérations mathématiques liées à l'étude de la fonction $\frac{[P_1]_\infty}{[P_2]_\infty} = f(t_D)$.
47. À l'aide d'une étude mathématique de la fonction $\frac{[P_1]_\infty}{[P_2]_\infty} = f(t_D)$, expliquer comment extraire de la courbe simulée les valeurs de $k_{app,1}$ et $k_{app,2}$.

B.3.2. Application du modèle cinétique à l'activation d'une liaison C–H aromatique

Dans la publication de Vana et al. « *Palladium-Catalyzed C–H Activation: Mass Spectrometric Approach to Reaction Kinetics in Solution* » parue dans *Organometallics* en 2017, la stratégie expérimentale décrite dans le document 2 a été appliquée à l'étude cinétique de l'activation d'une liaison C–H aromatique par un complexe de palladium.

On réalise la transformation en introduisant dans le milieu réactionnel deux réactifs R_1 et R_2 présentant des substituants différents sur le cycle aromatique. Le complexe de palladium $Pd(OAc)_2$ constitue le réactif C (document 2). La transformation mise en œuvre est schématisée dans la figure 10. OAc représente le ligand acétate.

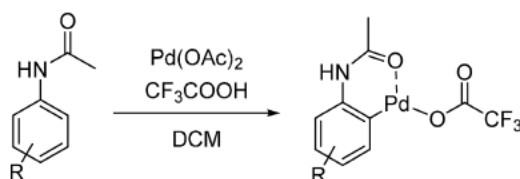


Figure 10 : schématisation de la transformation mise en œuvre dans l'étude de Vana et al.

48. (*) Nommer le complexe $Pd(OAc)_2$.

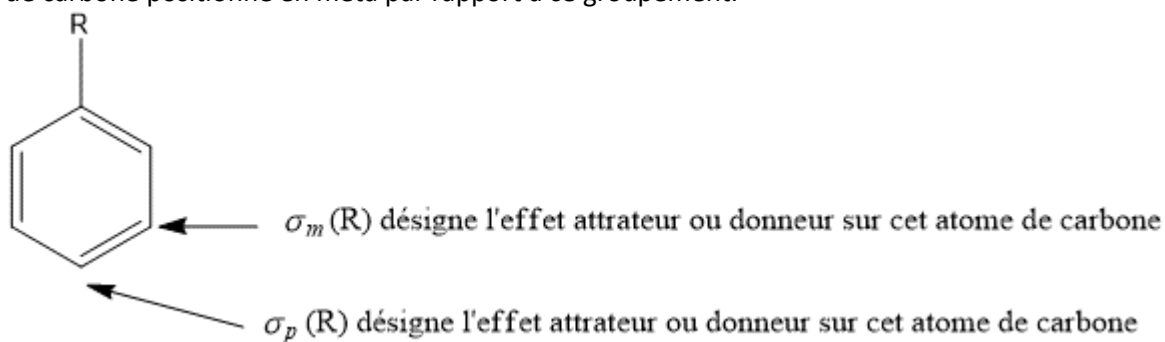
Une fois que la transformation est achevée, le système à l'état final est analysé par spectrométrie de masse.

49. (*) Expliquer en quelques lignes le principe de cette méthode, et indiquer ce qui est usuellement porté en abscisse et en ordonnée d'un spectrogramme de masse.
50. (*) Indiquer en justifiant les caractères donneurs ou accepteurs (inductifs et mésomères) des substituants suivants : $-CH_3$, $-OMe$, $-Br$, $-CO_2Me$. On conseille au candidat de présenter les résultats sous forme de tableau.

Document 3 : constantes de Hammet.

Les constantes de Hammet permettent de quantifier de manière empirique les effets donneurs ou attracteurs des substituants sur un cycle aromatique.

On désigne par $\sigma_p(R)$ la constante de Hammet qui quantifie l'effet donneur ou accepteur d'un groupement R sur l'atome de carbone positionné en para par rapport à ce groupement, et $\sigma_m(R)$ la constante de Hammet qui quantifie l'effet donneur ou accepteur d'un groupement R sur l'atome de carbone positionné en méta par rapport à ce groupement.



Si le groupement R a un effet globalement donneur alors la constante de Hammet est négative. S'il a un effet attracteur, la constante de Hammet est positive.

On donne les valeurs suivantes pour les constantes de Hammet.

	OMe	CH ₃	Br
σ_m	0,12	-0,17	0,39
σ_p	-0,27	-0,07	0,24

51. Expliquer les différences observées dans les valeurs de σ_m et de σ_p pour le groupe méthoxy.

Lorsqu'une corrélation de Hammet existe, on constate que la constante de vitesse est reliée à la constante de Hammet par une relation de la forme :

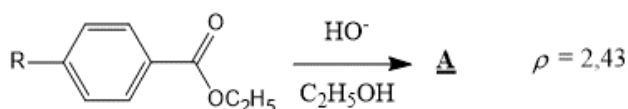
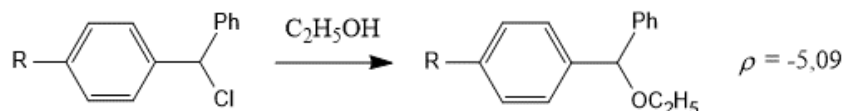
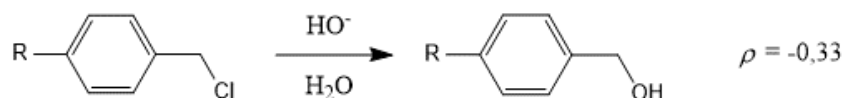
$$\log k = \rho \sigma$$

avec k la constante de vitesse de la réaction considérée.

Par exemple pour une réaction se produisant sur un cycle aromatique en para du groupement R dont on étudie l'effet, on a $\log k_{para} = \rho \sigma_p(R)$.

ρ permet d'obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel et de valider ou d'invalidier des hypothèses faites sur ce dernier. ρ quantifie la corrélation qui existe entre la constante de vitesse de la réaction et la constante de Hammet, c'est-à-dire l'effet du caractère donneur ou accepteur du groupement R sur la valeur de la constante de vitesse de la réaction étudiée.

Pour illustrer cela, on donne trois exemples ci-après.

Exemple 1Exemple 2Exemple 3

52. (*) Représenter l'espèce chimique **A** et écrire le mécanisme réactionnel de sa formation.

53. Proposer une explication à la valeur positive de ρ pour la transformation présentée dans l'exemple 1.

On s'intéresse à présent à l'exemple 2.

54. Montrer que la valeur de ρ permet d'identifier le mécanisme limite majoritairement adopté par le système lors de la transformation se produisant dans l'exemple 2.

55. Justifier *a posteriori* le caractère prévisible de ce résultat en analysant la structure des réactifs engagés.

On s'intéresse à présent à l'exemple 3.

56. Analyser la valeur de ρ puis formuler une conclusion mécanistique sur cette transformation.

57. Expliquer la différence observée quand on compare les transformations de l'exemple 2 et de l'exemple 3.

Pour l'activation de la liaison C-H présentée dans la publication de Vana et *al.*, les auteurs concluent à une valeur expérimentale $\rho_{exp} = -1,5$.

Un travail de modélisation par DFT² a été réalisé afin de simuler le chemin réactionnel suivi lors de la transformation. Ce travail a permis de déterminer, pour différents substituants, la constante de vitesse de la réaction et de proposer une corrélation de Hammett avec une valeur $\rho_{simulé} = -1,7$.

Le très bon accord entre ces valeurs tend à valider le chemin réactionnel obtenu par simulation présenté dans la figure 11.

² DFT : Density Functional Theory

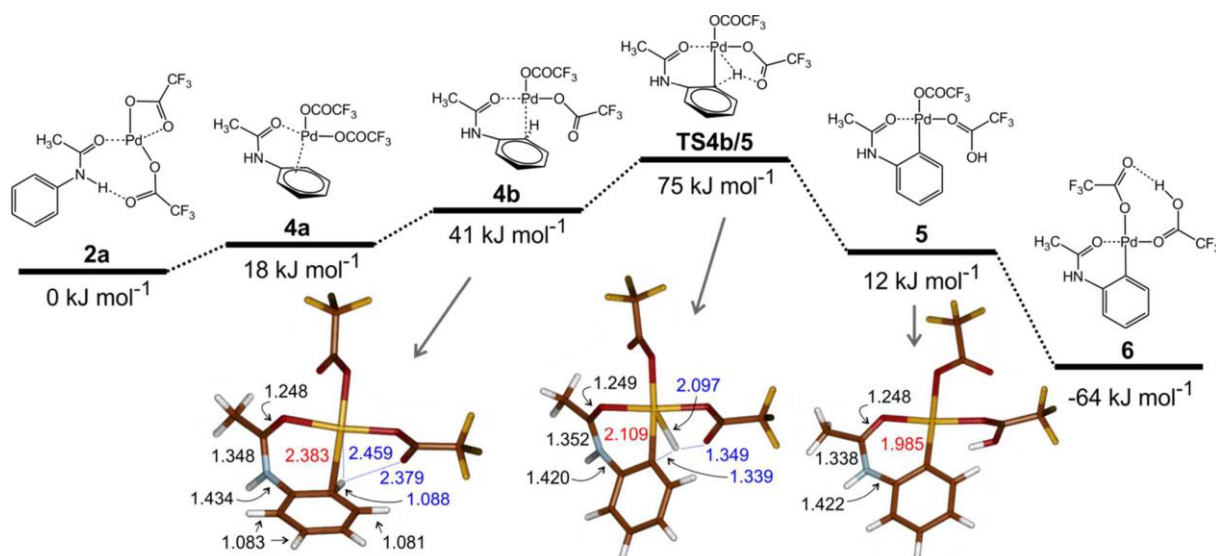


Figure 11 : chemin réactionnel simulé à 298 K pour l'activation d'une liaison C-H aromatique par le complexe $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Figure extraite de la publication Vana *et al.*, *Organometallics*, 2017, 36, 11, 2072–208.

58. (*) Écrire la relation d'Eyring en précisant ses hypothèses de validité.
59. Calculer la valeur de la constante de vitesse obtenue par simulation pour l'exemple d'activation présenté dans la figure 11. Les valeurs indiquées dans la figure 11 sont les enthalpies libres molaires de chaque structure moléculaire
60. À partir d'une analyse de la figure 11, expliquer le signe de la constante de Hammet pour la réaction étudiée.

Données**Constantes fondamentales**

Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires moléculaires

$M(\text{butane}) = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de formation à 298 K

Espèce	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-125,5	-395,5	-241,8

Énergies de liaison

	CO (triple)	O-H	H-H
Énergie de liaison en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1060	463	436

Classe de l'atome de carbone	primaire	secondaire	tertiaire
Énergie de liaison C-H en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	412	397	385

Capacité thermique massique

pour l'eau : $4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)