

CHIMIE

Durée : 2 heures

*L'usage d'une calculatrice est autorisé.
La feuille de papier millimétré fournie doit être jointe à la copie.*

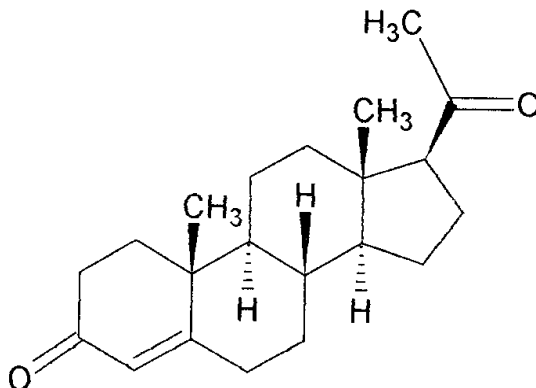
Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Le sujet comporte deux parties totalement indépendantes.

Partie I : Étude de la progestérone

*Lors de l'écriture des mécanismes, on peut utiliser des représentations simplifiées des molécules.
Lors des représentations des composés étudiés, les écritures topologiques sont acceptées.
Les parties A et B sont indépendantes.*

La progestérone est une hormone qui favorise la nidation de l'œuf fécondé. Sa formule est :

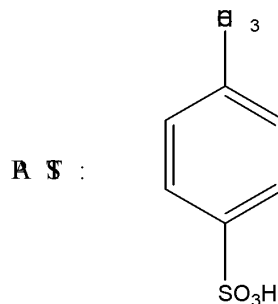
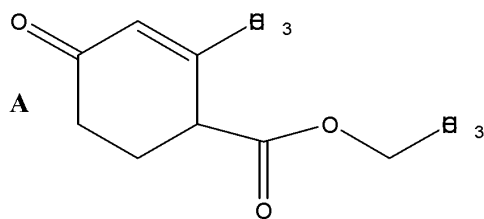


A- Synthèse d'un précurseur de la progestérone

De nombreuses synthèses de la progestérone ont été publiées. Nous étudions ici une partie de la synthèse proposée par Johnson en 1973.

- 1- La synthèse du précurseur débute par le chauffage à reflux d'un cétoester noté **A** qui réagit avec l'éthane-1,2-diol dans le toluène en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique (noté APTS). On obtient un produit **B**.

On donne les formules semi-développées de **A** et de l'APTS :

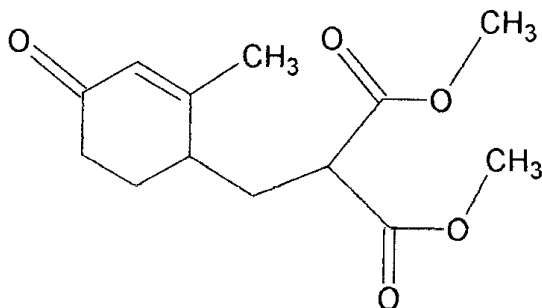


- Tracer un schéma annoté du montage de chauffage à reflux. Préciser l'intérêt d'un tel montage.
- Préciser les conditions opératoires nécessaires à l'obtention de l'APTS à partir du toluène (ou méthylbenzène). Indiquer le mécanisme de cette réaction et justifier la régiosélectivité observée.
- Donner une représentation du produit **B** et proposer un mécanisme de la réaction permettant de passer de **A** à **B**.
- En fait, **B** a tendance à se transformer in situ en un de ses isomères **B'**, plus stable. Donner la formule de **B'** et proposer un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

Pour simplifier, on considère que c'est **B** qui réagit dans la suite de la synthèse. Le produit obtenu par réaction de **B'** serait identique.

2- On réduit **B** par un excès de tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4 .

- Donner une représentation de **C** produit obtenu.
 - Qu'aurait-on observé par action de LiAlH_4 sur **A** ?
- 3- Le produit **C**, traité en milieu acide, donne un produit **D** de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Donner la formule topologique de **D** sachant que deux réactions sont mises en jeu lors de cette transformation.
- 4- **D** est transformé en un produit de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OBr}$ sur lequel on fait réagir le malonate de diméthyle de formule $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ en milieu basique. On obtient un produit **E** de formule :

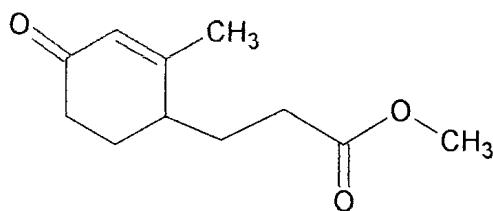


- Justifier le fait que le malonate de diméthyle possède des atomes d'hydrogène à caractère particulièrement acide.
- Quelle base et quel solvant peut-on utiliser ?

5- **E** est d'abord saponifié par une solution de soude puis chauffé en milieu acide. On observe un dégagement gazeux et on obtient un produit **F**.

- a- Proposer un mécanisme pour la saponification. Quel intérêt présente cette réaction par rapport à l'hydrolyse acide d'un ester ?
- b- Quel est le gaz qui se dégage ?
- c- Donner la formule de **F**.

6- On veut former, à partir de **F**, le composé **G** de formule :

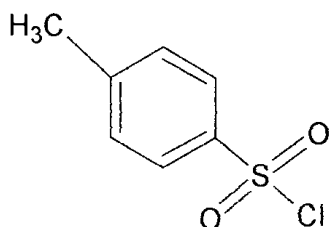


Préciser les conditions opératoires nécessaires à cette réaction.

7- Le composé **G** est opposé à l'éthane-1,2-dithiol de formule (HS-CH₂-CH₂-SH)) en présence de BF₃ dans l'éthoxyéthane.

- a- Justifier le fait que l'éthane-1,2-dithiol présente la même réactivité que l'éthane-1,2-diol vis-à-vis des fonctions cétones. En déduire la formule du produit **H** obtenu.
- b- Le bore B appartient à la première colonne du bloc p de la classification périodique. Combien possède-t-il d'électrons de valence ?
- c- Le fluor est un halogène. Combien possède-t-il d'électrons de valence ?
- d- Donner la structure de Lewis de BF₃. Préciser la géométrie de ce composé. Quelle particularité présente-t-il ? Pourquoi a-t-il tendance à former un complexe avec l'éthoxyéthane ?

8- Le composé **H** est réduit par un excès de tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH₄. On obtient **I** qui est traité par le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique noté TsCl :



On obtient le composé **J**. **J** est traité par une solution saturée d'iodure de potassium dans la propanone. On obtient **K**.

- a- Donner la formule de **I**.

- b- Par analogie avec la réaction d'un alcool sur un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme pour l'obtention de **J** à partir de **I**. Donner la formule de **J**.
- c- Sachant que le groupe TsO^- est un bon nucléofuge, donner la formule de **K** ainsi qu'un mécanisme probable de sa formation.
- d- L'obtention de **K** est-elle possible par action directe de l'iodure de potassium sur **I** ? Pourquoi ?

Pour obtenir la progestérone, on fait subir à **K** une suite de sept réactions non détaillées dans ce sujet.

9- La progestérone est un solide. Comment peut-on le caractériser ?

B- Étude stéréochimique de la progestérone

- 1- Indiquer les atomes de carbone asymétriques de la progestérone. En déduire le nombre de stéréoisomères de configuration possibles.
- 2- Donner le descripteur stéréochimique (ou configuration absolue) des atomes de carbone asymétriques portés par le cycle à 5 carbones.
- 3- La progestérone présente plusieurs cycles à six carbones.
 - a- Représenter le cyclohexane en perspective dans sa conformation la plus stable.
 - b- Donner une représentation de Newman de cette même conformation.
 - c- Deux des cycles à 6 carbones présentent une jonction trans. Indiquer quels sont ces cycles et montrer que dans ce cas l'équilibre d'interconversion de la chaise ne peut pas avoir lieu.

Partie II Autour de l'eau oxygénée

A- Structure et propriétés

- 1- Donner une représentation de Lewis du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .
- 2- Le peroxyde d'hydrogène est commercialisé sous forme de solution aqueuse nommée eau oxygénée.
 - a- Calculer, à 298 K, le potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.
 - b- Montrer que H_2O_2 a tendance à se dismuter.
 - c- Écrire l'équation de cette réaction de dismutation.
 - d- Pourquoi est-il possible de conserver des solutions d'eau oxygénée ?

- 3- Une eau oxygénée dite à « V volumes » est telle que 1 litre de cette eau oxygénée dégage par décomposition complète V litres de dioxygène. Ce volume V est mesuré à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous $P = 1\text{ bar}$. Calculer la concentration en peroxyde d'hydrogène d'une eau oxygénée à 110 volumes.

B- Cinétique de décomposition de l'eau oxygénée

On étudie la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur (l'ion fer(II) : Fe^{2+}).

1. Montrer que l'eau oxygénée peut réagir sur l'ion fer(II) puis sur l'ion fer(III) : Fe^{3+} . Expliquer le rôle de catalyseur de l'ion fer(II).

2- On réalise le protocole expérimental suivant :

- On prépare huit béchers contenant chacun $V_0 = 10,0\text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = C_0 = 5,8 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.
- On les place dans une enceinte thermostatée qui maintient la température à la valeur $\theta_1 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- À la date $t_0 = 0\text{ s}$, on ajoute dans chaque bécher quelques gouttes d'une solution contenant des ions Fe^{2+} .
- À la date t , on prend un des huit béchers. On ajoute une grande quantité d'eau glacée dans celui-ci. On acidifie le contenu de ce bécher en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
- À l'aide d'une solution aqueuse de permanganate de potassium fraîchement préparée, de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$, on dose le peroxyde d'hydrogène restant dans le bécher. On note V le volume versé de solution aqueuse de permanganate de potassium pour obtenir l'équivalence.

- a- Pourquoi ajoute-t-on une grande quantité d'eau glacée ?
- b- Écrire l'équation de la réaction de dosage de H_2O_2 par le permanganate MnO_4^- . Par un calcul de la constante d'équilibre de cette réaction montrer qu'elle est quantitative.
- c- Exprimer C_t , la concentration en H_2O_2 à l'instant t en fonction de V_0 , C et V .

Après calcul, on obtient les résultats suivants :

$t\text{ (min)}$	0	2	4	6	10,5	15,5	20,5
$C_t\text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	58,0	52,5	47,0	42,5	33,7	26,0	20,0

- d- Dans l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à H_2O_2 , exprimer C_t en fonction du temps, de C_0 et de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition d'une mole de H_2O_2 .
 - e- Vérifier graphiquement que les résultats expérimentaux sont compatibles avec cette hypothèse.
 - f- Déterminer k et calculer le temps de demi-réaction.
- 3- On répète l'expérience à $\theta_2 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et on trouve un temps de demi-réaction de 8 min. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

On donne, à 298 K :

- les potentiels standard des couples d'oxydo-réduction :

$$E_1^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$$

$$E_2^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E_3^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E_4^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

- les numéros atomiques : $Z(\text{O}) = 8$ $Z(\text{H}) = 1$

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

- la température en kelvin : $T = \theta (^\circ\text{C}) + 273$.

FIN DE L'ÉPREUVE