

CHIMIE

Durée : 2 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

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 problèmes totalement indépendants.

PROBLEME 1

L' α -IRONE

On peut obtenir à partir des rhizomes d'iris un extrait à odeur de violette constitué d'un mélange d'isomères dont l'un est l' α -irone.

Données : masses molaires atomiques des éléments (g. mol⁻¹)

Elément	H	C	N	O
<i>M</i>	1	12	14	16

I - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE L' α -IRONE

1. Formule brute

La microanalyse quantitative (oxydation totale par l'oxydation de cuivre II dans un courant de dioxygène), effectuée sur un échantillon de masse $m_o = 10,32$ mg, fournit $m_1 = 30,83$ mg de dioxyde de carbone CO₂ et $m_2 = 9,91$ mg d'eau.

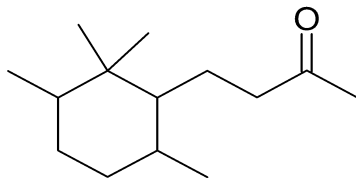
La masse molaire de l' α -irone est $M = 206$ g.mol⁻¹.

- a) En supposant que la molécule d' α -irone ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, déterminer la formule brute de l' α -irone.
- b) Déterminer le degré d'insaturation que présente la molécule.

2. Formule développée de l' α -irone

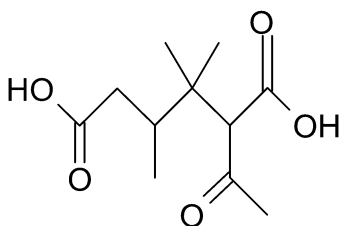
- a) L'hydrogénation de α -irone par le dihydrogène en présence de platine à température ambiante et sous la pression atmosphérique montre qu'une mole d' α -irone peut fixer deux moles de dihydrogène.

On obtient la tétrahydroirone de formule :



Interpréter cette donnée, compte tenu du résultat obtenu en 1.b).

- b) La réaction de l’ozone avec l’ α -irone suivie d’une hydrolyse en milieu oxydant donne :
- l’acide 2-oxopropanoïque $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ et
 - l’acide 2-acétyl-3,3,4-triméthylhexanedioïque.



Acide 2-acétyl-3,3,4-triméthylhexanedioïque

Écrire les équations-bilans correspondantes (détailler sur un seul groupe fonctionnel).
Qu’aurait-on obtenu si on avait effectué l’hydrolyse en milieu réducteur ?
Préciser la structure de l’ α -irone.

À combien de stéréoisomères de configuration différents correspond cette formule plane ?

II - SYNTHÈSE DE L’ α -IRONE

1. On traite le pinacol (2,3-diméthylbutane-2,3-diol) par un acide : le bromure d’anilinium : on obtient essentiellement un produit **A**, de formule brute C_6H_{10} .

- a) Donner la formule et le nom de **A**.
- b) Donner la formule développée du bromure d’anilinium. Quel autre réactif pourrait-on utiliser à la place du bromure d’anilinium ?

2. On traite **A**, à basse température ($-5^\circ\text{C} < t < 0^\circ\text{C}$) par un courant de bromure d’hydrogène sec. On obtient après distillation sous pression réduite le composé **B** qui est le 1-bromo-2,3-diméthylbut-2-ène.

- a) Quel corps monobromé **B’** aurait-on pu penser obtenir ?
- b) Proposer un mécanisme justifiant la formation de **B** (et de **B’**) à partir de **A**.

3. On condense **B** sur l’acétylacétate d’éthyle **C** (3-oxobutanoate d’éthyle) en présence d’éthanolate de sodium. L’action d’une solution d’hydroxyde de sodium sur le produit obtenu **D** conduit après acidification à un composé **E** qui, chauffé en milieu acide, subit une

décarboxylation. On obtient après distillation du brut réactionnel le composé **F** de formule brute $C_9H_{16}O$.

- a) Proposer une synthèse de **C** à partir de l'éthanoate d'éthyle. Quel est le nom de cette réaction ? En proposer un mécanisme.
 - b) L'action d'éthanolate de sodium sur l'acétylacétate d'éthyle se traduit par une réaction acido-basique quantitative. Par analogie avec l'acidité des atomes d'hydrogène portés par l'atome du carbone en α des composés carbonylés, justifier la relativement forte acidité de **C** (pK_A voisin de 12).
 - c) Écrire l'équation-bilan de la réaction entre la base conjuguée de **C** et le composé **B**. Proposer un mécanisme.
 - d) Quelle réaction subit **D** en présence d'hydroxyde de sodium ? Proposer un mécanisme pour cette réaction. Donner la formule semi-développée de **E**.
 - e) Dédurre des données et de ce qui précède la formule semi-développée et le nom systématique de **F**.
4. On prépare un organomagnésien à partir du chloroéthène. Cet organomagnésien réagit avec **F** pour conduire, après hydrolyse, à **G** de formule brute $C_{11}H_{20}O$. Donner la structure du composé **G**.
5. On traite **G** par un dérivé du chrome (VI) en milieu faiblement acide. On obtient un composé **H** de formule brute $C_{11}H_{18}O$.
- a) A priori, doit-on s'attendre à une oxydation de **G** ?
 - b) En milieu acide, **G** subit une isomérisation en **G'**. **G'** est oxydable. Écrire l'équation-bilan de cette isomérisation et proposer un mécanisme.
 - c) Quel groupe fonctionnel peut-on attribuer à **H** ?
 - d) Donner la formule semi-développée de **H**.
6. **H** réagit avec la propanone en milieu basique et on obtient le composé **I** de formule brute $C_{14}H_{22}O$.
- a) En chauffant la propanone en milieu basique, on obtient un composé de formule brute $C_6H_{10}O$. Quelle est la formule du composé obtenu ? Donner les noms usuels de cette transformation.
 - b) Indiquer la structure du composé **I**.
7. Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, **I** est cyclisé en donnant un mélange contenant de l' α -irone et deux autres isomères.
La cyclisation de **I** se fait en 3 étapes, selon un mécanisme mettant en jeu deux carbocations tertiaires successifs.

- a) Quels carbocations tertiaires peut-on obtenir lors de la première étape ? Montrer qu'un seul de ces carbocations conduit à la formation d'un cycle à 6 atomes de carbone pentasubstitué.
- b) La carbocation cyclique de 6 atomes de carbone étant formé, montrer que son évolution ultérieure peut conduire à trois composés dont l'un est l' α -irone. Identifier ces corps.

PROBLEME 2

Quelques propriétés de l'acide sulfurique et des sulfates

Données : *Constantes d'acidité :* $pK_a (NH_4^+/NH_3) = 9,2$

H_2SO_4 : première acidité forte et $pK_a (HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 2,0$

Produit de solubilité : $pK_s (CaSO_4) = 4,6$

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

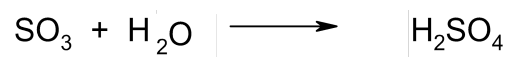
Masses molaires des éléments (g. mol⁻¹)

Elément	H	O	S
<i>M</i>	1	16	32

1-Analyse d'un oléum

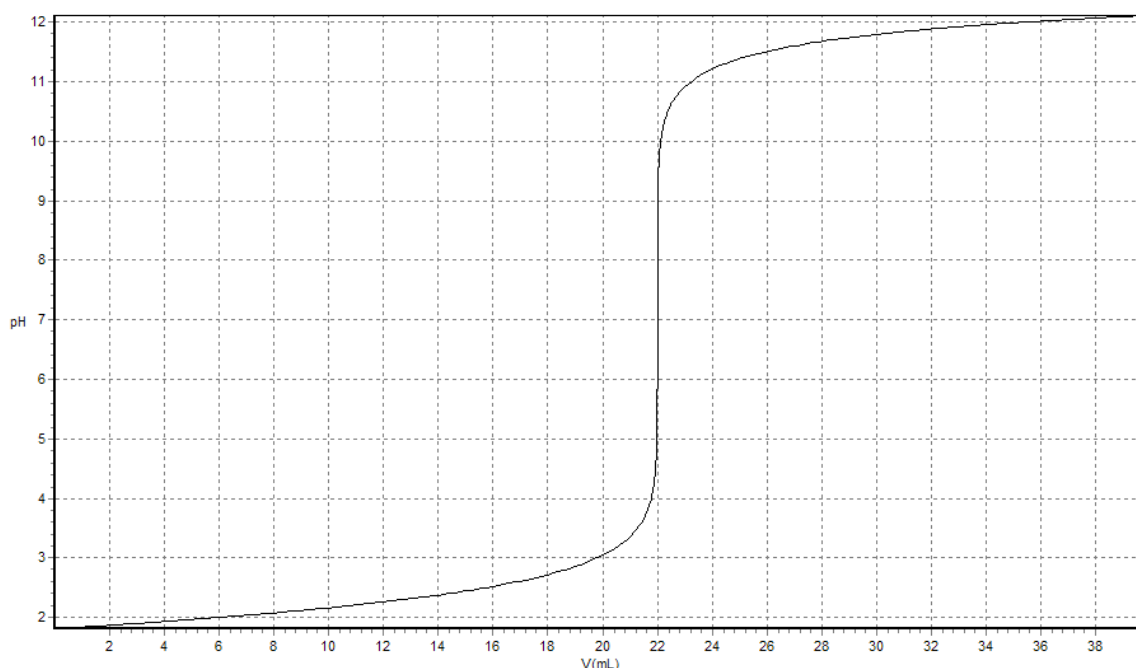
Le trioxyde de soufre se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 en formant des oléums de formule : $(SO_3)_x(H_2SO_4)_y$.

Afin de déterminer la composition d'un oléum, on en prélève 1,0 g que l'on dissout dans un litre d'eau. Le trioxyde de soufre réagit avec l'eau suivant la réaction :



On réalise ainsi une solution d'acide sulfurique de concentration C.

On dose 100 mL de cette solution par de la soude de concentration égale à 0,10 mol.L⁻¹, en suivant le dosage par pH-métrie. On obtient la courbe page suivante :



- Écrire une représentation de Lewis de l'acide sulfurique puis du trioxyde soufre. Quelle géométrie peut-on prévoir pour le trioxyde soufre ?
- Quel est le volume V_e de soude versé à l'équivalence ?
- Ecrire les équations des réactions de dosage.
- Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?
- Calculer la concentration C.
- En déduire les valeurs de x et y caractérisant la composition de l'oléum, sachant que l'on opte pour le couple de plus petites valeurs possibles.

2- Synthèse du sulfate d'ammonium

La dissolution de l'ammoniac NH_3 dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 permet de préparer une solution de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sel totalement soluble dans l'eau et utilisé comme engrais

- On dispose d'une solution d'acide sulfurique à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le pH de cette solution.
- Quelle quantité (exprimée en moles) d'ammoniac faut-il dissoudre par litre de solution précédente pour obtenir une solution de sulfate d'ammonium ?
- Calculer le pH de la solution obtenue. On supposera l'ajout d'ammoniac effectué sans variation de volume.

FIN DE L'ÉPREUVE