Banque « Agro-véto »
A - 0706

CHIMIE

Durée 3 heures 30 minutes

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.

Cette épreuve est constituée de deux problèmes indépendants.

Premier problème : Le chlorure d'hydrogène

Tous les gaz sont considérés comme parfaits, on donne $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}. On note $p°$ la pression standard (10^5 Pa).

1. Dosage acido-basique de la solution d'acide chlorhydrique

On dose un volume $V_0 = 50{,}0$ mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 1{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1} par de la soude de concentration $C = 1{,}00.10^{-1}$ mol.L^{-1}. On note V le volume de soude introduit.

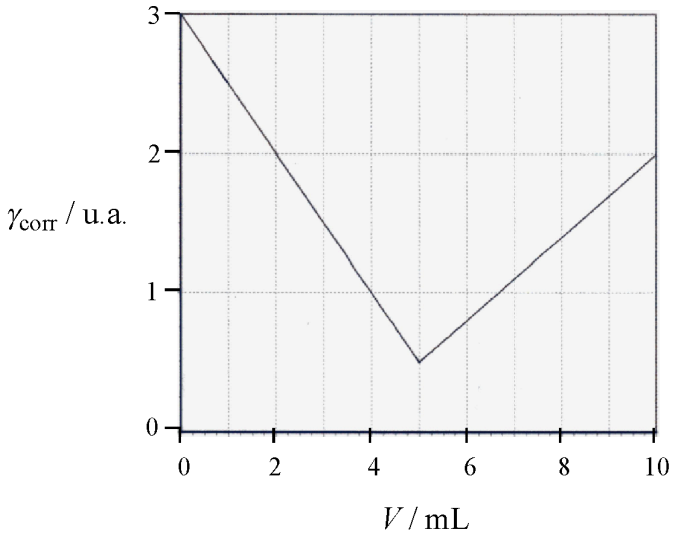
1.1. *Suivi pH-métrique*

1.1.1. Calculer le volume V_e correspondant à l'équivalence du dosage.
1.1.2. Calculer le pH de la solution aux volumes $V = 0$; $0{,}9\ V_e$; V_e ; $1{,}1\ V_e$; $2\ V_e$.
1.1.3. En utilisant le quadrillage normal de la copie, tracer l'allure de la courbe de dosage.

1.2. *Suivi conductimétrique*

On donne les conductivités molaires (supposées indépendantes des concentrations) à 298 K :
λ / mS.m^2.mol^{-1} $\quad H^+ : 35{,}0 \quad Na^+ : 5{,}0 \quad HO^- : 19{,}8 \quad Cl^- : 7{,}6$

1.2.1. Pour $V < V_e$, exprimer la conductivité γ de la solution en fonction de données utiles.
1.2.2. Même question pour $V > V_e$.
1.2.3. On fournit ci-dessous la courbe donnant l'évolution de la « conductivité corrigée de la dilution » γ_{corr}, en unités arbitraires (u.a.), en fonction de V. Proposer une définition de la « conductivité corrigée de la dilution » et quel est l'intérêt de cette grandeur ?



1.2.4. Interpréter la courbe (signe des pentes dans les deux domaines) et indiquer comment retrouver V_e à partir de cette courbe.

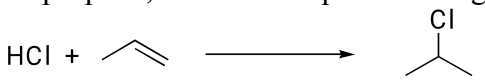
2. Dissolution de l'or

On donne :
$E°$ (Au^{3+} (aq)/ Au (s)) = 1,52 V $E°$ (H^+ (aq) / H_2 (g)) = 0,00 V
$E°$ (NO_3^- (aq) / NO (g)) = 0,96 V
log β_4 ($AuCl_4^-$) = 26 ; β_4 est la constante de formation globale de $AuCl_4^-$.
On prendra ln 10 . RT/F = 0,06 V
Les concentrations envisagées par la suite sont les concentrations molaires volumiques exprimées en mol.L^{-1}.

2.1. Écrire l'équation-bilan et calculer la constante thermodynamique de la réaction d'oxydation de l'or métallique (Au) par les ions hydrogène H^+. Conclure.
2.2. Calculer le potentiel d'oxydoréduction standard $E°$ du couple $AuCl_4^-$ / Au.
2.3. L'or métallique peut-il être oxydé par une solution d'acide chlorhydrique ? Par une solution d'acide nitrique ? Justifier brièvement.
2.4. On constate expérimentalement que l'or métallique se dissout dans « l'eau régale », mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés dans les proportions 1/3 – 2/3.
2.4.1. Justifier qualitativement ce résultat par rapport aux conclusions de la question **2.3.**.
2.4.2. Écrire l'équation-bilan et calculer la constante thermodynamique de la réaction d'oxydation de l'or métallique (Au) dans l'eau régale.
2.4.3. On considère une eau régale obtenue par mélange d'acides nitrique et chlorhydrique dans laquelle la concentration en ions nitrate est x, celle en ions chlorure $2x$. En considérant que le gaz formé au cours de la réaction avec l'or métallique est libéré sous pression $p°$, calculer x pour obtenir une concentration en or dissous dans l'eau régale $C_{Au} = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

3. Cinétique d'addition sur le propène

Cette partie est consacrée à l'étude cinétique de la réaction entre le chlorure d'hydrogène et le propène pour donner le 2-chloropropane, tous les composés étant gazeux :



On notera A le chlorure d'hydrogène, B le propène et P le 2-chloropropane. La réaction étudiée peut donc s'écrire :

$$A\,(g) + B\,(g) \rightarrow P\,(g)$$

La mention (g) rappelle que les constituants sont gazeux.

L'étude est effectuée dans un réacteur de volume constant, à température constante 292 K, sauf mention contraire.

On note respectivement a, b et p les concentrations en phase gazeuse en espèces A, B et P à l'instant t et a_0, b_0 et $p_0 = 0$ leurs concentrations initiales.

La vitesse de cette réaction en phase gaz, notée r, s'écrit donc :

$$r = -\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$$

On suppose que cette réaction admet des ordres partiels, m et n respectivement par rapport à A et B. On note q l'ordre global de la réaction, $q = m + n$. On appelle k (292 K) la constante cinétique de la réaction à 292 K.

3.1. *Cas des ordres q = 1 et 2*

3.1.1. Que peut-on dire des concentrations a et b à un instant donné si les concentrations initiales a_0 et b_0 sont identiques ?

3.1.2. Dans le cas où $a_0 = b_0$, exprimer la concentration a en fonction du temps si la réaction est d'ordre global $q = 1$.

3.1.3. Dans le cas où $a_0 = b_0$, exprimer la concentration a en fonction du temps si la réaction est d'ordre global $q = 2$.

3.2. Montrer que, pendant les premiers instants de la réaction, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{p}{a} = ka^{m-1}b^n t$$

3.3. *Détermination de m*

On étudie la réaction d'addition du chlorure d'hydrogène sur le propène pour différentes concentrations initiales a_0 en chlorure d'hydrogène, avec une concentration initiale en propène fixe, $b_0 = 0{,}20$ mol.L^{-1}.

1ère expérience, $a_0 = 0{,}20$ mol.L^{-1} :

t / h	100	200	300
p / mol.L^{-1}	4.10^{-4}	8.10^{-4}	$1{,}2.10^{-3}$

2e expérience, $a_0 = 0{,}30$ mol.L^{-1} :

t / h	100	200	300
p / mol.L^{-1}	$1{,}4.10^{-3}$	$2{,}7.10^{-3}$	$4{,}1.10^{-3}$

3e expérience, $a_0 = 0{,}40$ mol.L^{-1} :

t / h	100	200	300
p / mol.L^{-1}	$3{,}2.10^{-3}$	$6{,}4.10^{-3}$	$9{,}6.10^{-3}$

En utilisant le quadrillage normal de la copie, tracer le rapport p/a en fonction du temps sur le même graphe pour ces trois expériences. La relation de la question **3.2.** est-elle vérifiée ?

En déduire la valeur de m.

3.4. *Détermination de la valeur de n*

On effectue cette fois des expériences pour différentes concentrations initiales b_0 en propène, en fixant la concentration initiale en chlorure d'hydrogène fixe, $a_0 = 0{,}200$ mol.L^{-1}.

Cette fois, le tracé de p/b en fonction du temps (aux temps initiaux de la réaction) donne une droite de coefficient directeur $2{,}0.10^{-5}$ h^{-1}, indépendante de b_0.

En déduire la valeur de n.

3.5. Déduire des expériences précédentes la valeur de k (292 K).

3.6. Déduire des résultats précédents que le mécanisme de la réaction ne peut pas être un acte élémentaire A (g) + B (g) → P (g).

3.7. On étudie dans cette question l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène décrit par l'équation-bilan : 2 HCl (g) = $(HCl)_2$ (g), abrégée 2 *A* (g) = A_2 (g), notée (I).

3.7.1. Rappeler le lien entre les pressions partielles à l'équilibre, $p°$ et la constante de la réaction $K_I°$ (T).

3.7.2. Dans l'hypothèse où tous les gaz sont parfaits, établir le lien entre la pression partielle et la concentration d'un constituant gazeux. En déduire l'expression de la concentration de A_2 en phase gazeuse, notée $[A_2]$, en fonction de la concentration de *A* en phase gazeuse, notée $[A]$, $K_I°$ (T), R (constante des gaz parfaits), T et $p°$.

3.7.3. En supposant l'enthalpie standard de la réaction (I) $\Delta_r H_I°$ indépendante de la température, exprimer le rapport $K_I°$ (T_1) / $K_I°$ (T_2) des constantes $K_I°$ à deux températures T_1 et T_2 en fonction de $\Delta_r H_I°$, R, T_1 et T_2.

3.8. On propose le mécanisme suivant pour la réaction *A* (g) + *B* (g) → *P* (g) :

$$2\ A\ (g) = A_2\ (g) \qquad (I)$$

$$A\ (g) + B\ (g) = AB\ (g) \qquad (II)$$

$$AB\ (g) + A_2\ (g) \rightarrow P\ (g) + 2\ A\ (g) \qquad (III)$$

L'étape (I) est l'équilibre étudié à la question **3.7.**, quasi-instantané et toujours établi.

L'étape (II) est un équilibre quasi-instantané et toujours établi. L'espèce notée *AB* (g) est un complexe entre le chlorure d'hydrogène et le propène dont on ne cherchera pas à déterminer la structure. La constante de cet équilibre est notée $K_{II}°$ (T), son enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_{II}°$ est indépendante de la température.

L'étape (III) est un acte élémentaire de constante cinétique notée k_{III} (T), obéissant à la loi d'ARRHÉNIUS, avec une énergie d'activation notée E_A.

3.8.1. Exprimer r, vitesse de formation de *P* (g) à la température T, à l'aide de ce mécanisme en fonction des concentrations en *A* et *B*, des constantes $K_I°$ (T), $K_{II}°$ (T), k_{III} (T), de R, T et $p°$.

3.8.2. Cette expression est-elle compatible avec les résultats expérimentaux des questions **3.3.** et **3.4.** ?

3.8.3. On note T_1 = 292 K. Relier la constante k (T_1) calculée en **3.5.** à $K_I°$ (T_1), $K_{II}°$ (T_1), k_{III} (T_1) et aux données utiles.

3.8.4. On note T_1 = 292 K et T_2 = 343 K. On mesure k (T_1) / k (T_2) = 3,0. Ce type de résultat est-il habituel ? Commenter brièvement.

3.8.5. Exprimer le rapport k_{III} (T_1) / k_{III} (T_2) en fonction de E_A, R, T_1 et T_2.

3.8.6. On donne $\Delta_r H_I° = \Delta_r H_{II}° = -15$ kJ.mol^{-1}. En déduire la valeur numérique de E_A.

3.8.7. Interpréter alors qualitativement le fait que k (T_1) / k (T_2) soit supérieur à 1.

Deuxième problème : Synthèse de l'isopétasine

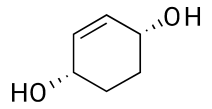
Spectroscopie infra-rouge : fréquences de vibrations caractéristiques de liaisons
O–H (lié) : 3 400 cm^{-1} environ
C=O : 1 700 cm^{-1} environ

Résonance magnétique nucléaire du proton : déplacements chimiques de protons (indiqués en gras)
H_3C–C : δ = 1 ppm environ
H_3C–C=O : δ = 2 à 3 ppm environ
H_3C–O : δ = 4 ppm environ
C–**H**C=C**H**–C : δ = 5 à 6 ppm environ
H aromatique : δ = 6 à 8 ppm environ

L'isopétasine, terpène de formule brute $C_{20}H_{28}O_3$, est un des composés physiologiquement actifs d'une plante de rivage, le pétasite commun, dont les extraits étaient utilisés par les Romains comme remède contre les spasmes et les inflammations. Elle est aujourd'hui employée comme anti-convulsif et antalgique et possèderait une activité anticancéreuse. Ce problème est consacré à l'étude d'une synthèse énantiosélective de cette molécule.

1. La synthèse utilise comme molécule de départ le diol **1** :

1

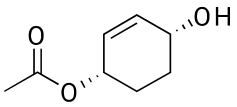


1.1. La molécule **1** a-t-elle un pouvoir rotatoire ? Justifier.
1.2. Indiquer, en justifiant brièvement, le descripteur stéréochimique (configuration) des éventuels atomes de carbone asymétriques.
1.3. Combien d'isomères de configuration possède en tout la molécule **1** ? Les représenter de façon claire en précisant les liens entre eux.
1.4. Nommer la molécule **1** en nomenclature officielle.

2. La molécule **1** réagit avec le chlorure d'éthanoyle (ou chlorure d'acétyle). Identifier le produit de formule brute $C_{10}H_{14}O_4$ ainsi formé, que l'on notera **2**, et préciser le mécanisme de sa formation (on se contentera de la réaction sur un seul des groupes caractéristiques de **1** et on pourra utiliser une forme abrégée pour **1**).

3. Traité par une solution aqueuse à pH 7 contenant une enzyme (lipase de *Candida cylandrea*), le composé **2** conduit au seul produit **3**.

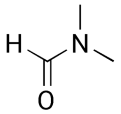
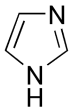
3



3.1. Quel(s) produit(s) obtient-on si on traite **2** par de l'eau ? Préciser les proportions relatives de certains d'entre eux. Cette réaction serait-elle rapide ?
3.2. En déduire les deux avantages d'utilisation d'une enzyme pour effectuer cette réaction.

4. Le produit **3** est transformé en un composé ($C_{15}H_{18}O_3$) que l'on notera **4** par le mode opératoire suivant.

*À une solution de 16,2 g de **3** dans 70 mL de diméthylformamide sont ajoutés 17,9 g (0,259 mol) d'imidazole et 15,7 g (0,124 mol) de chlorure de benzyle (chlorophénylméthane). Le mélange est agité pendant 15 heures à 37 °C. Après refroidissement à température ambiante, 400 mL d'eau sont ajoutés et le mélange homogène obtenu est extrait par trois fois 400 mL de diéthyléther (Et_2O). Les phases organiques réunies sont lavées par deux fois 100 mL d'eau salée puis séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est éliminé à l'évaporateur rotatif, puis le résidu est distillé pour donner 21,0 g du composé **4**.*

Diméthylformamide  Imidazole 

4.1. Quel est le rôle du diméthylformamide dans cette réaction ?
4.2. L'imidazole (notée *Im*) est une base. Donner la structure de son acide conjugué (noté ImH^+) et montrer qu'il possède une stabilité particulière. On donne pK_A (ImH^+ / *Im*) = 7,0.
4.3. Identifier **4** et proposer un mécanisme de sa formation.
4.4. Pourquoi ne pas utiliser de la soude comme base à la place de l'imidazole ?
4.5. Expliquer le but de l'extraction. Préciser les composés présents dans chaque phase lors des traitements par le diéthyléther. Justifier brièvement pourquoi l'extraction est effectuée par trois fois 400 mL d'éther plutôt que par une fois 1,2 L.
4.6. Expliquer le but du lavage.
4.7. Quel est le rôle du séchage sur sulfate de sodium anhydre ?
4.8. Représenter un montage classique de distillation utilisé au laboratoire. Quel est le but de cette opération ?

5. Le composé **4** est traité par de la soude dans le méthanol pour conduire au composé **5**.
5.1. Identifier **5**.
5.2. Comment différencier simplement les composés **4** et **5** à l'aide d'une technique spectroscopique ?

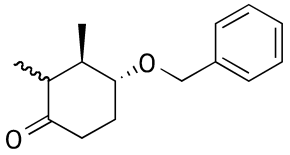
6. Le composé **5** est ajouté à un mélange de trioxyde de chrome dans la pyridine et le dichlorométhane. Après traitement, le composé organique **6** ($C_{13}H_{14}O_2$) est isolé.
6.1. Identifier **6**. Quel type de réaction est effectué ici ?
6.2. Le spectre infra-rouge du composé **6** comporte, entre autres, une bande fine et intense à 1 675 cm^{-1}. À quoi correspond-elle ?
6.3. Dans le spectre infra-rouge du composé **7** (de structure donnée ci-dessous) cette bande est située à 1 705 cm^{-1} : interpréter la différence avec le composé **6**.
6.4. Le spectre de RMN du proton de **6** fait apparaître, entre autres, les signaux suivants :
- un multiplet intégrant pour 2H de déplacement chimique δ = 2,00 ppm (noté *a*)
- un triplet intégrant pour 2H de déplacement chimique δ = 2,50 ppm (noté *b*)
- un multiplet intégrant pour 1H de déplacement chimique δ = 4,53 ppm (noté *c*)
- un multiplet mal résolu intégrant pour 1H de déplacement chimique δ = 5,92 ppm (noté *d*)
- un doublet intégrant pour 1H de déplacement chimique δ = 6,83 ppm (noté *e*)
- un massif intégrant pour 5H de déplacement chimique entre 6,9 et 7,2 ppm (noté *f*)

Identifier les protons correspondant à ces six signaux dans la molécule **6**.

6.5. La solution de trioxyde de chrome dans la pyridine et le dichlorométhane est initialement brun-rouge. Après réaction avec **5**, le mélange réactionnel est vert. Interpréter ce changement de couleur (on précise que les composés **5** et **6** sont incolores).

7. Le composé **6** réagit avec du bromure de méthylmagnésium à – 30 °C pendant 90 minutes puis le mélange réactionnel est traité par de l'iodométhane, toujours à – 30 °C, pendant trois heures. Après traitement et purification, le composé **7** est isolé.

7

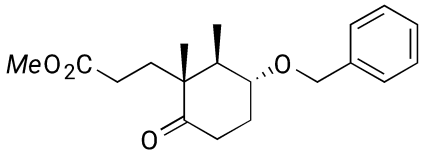


La notation ∿∿ signifie que la stéréochimie de l'atome porteur du groupe méthyle n'est pas précisée.

7.1. Montrer que deux sites fortement électrophiles sont présents dans la molécule **6**.
7.2. En déduire les deux intermédiaires réactionnels susceptibles de se former par réaction de **6** avec le bromure de méthylmagnésium en précisant le mécanisme de leur formation (sans chercher à justifier la stéréochimie).
7.3. Un de ces deux intermédiaires réactionnels, formé majoritairement, réagit avec l'iodométhane pour donner **7**. Proposer un mécanisme de cette étape.

8. Traité par du 3-iodopropanoate de méthyle en présence de carbonate de potassium, **7** conduit à **8** :

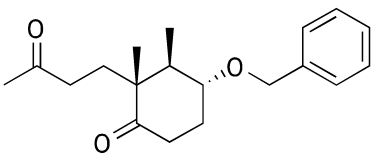
8



8.1. Montrer que, en milieu basique, **7** peut conduire à deux énolates isomères de position. Lequel est le plus stable thermodynamiquement ? Justifier.
8.2. Proposer un mécanisme de formation de **8** à partir de cet énolate.

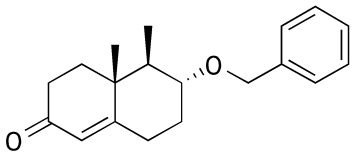
9. À – 78 °C dans le tétrahydrofurane, le chlorure de méthylmagnésium réagit avec le chlorure de butanoyle pour donner la pentan-2-one.
9.1. Proposer un mécanisme pour cette réaction. Quel est l'intérêt d'effectuer cette transformation à très basse température ?
9.2. En déduire un enchaînement réactionnel (sans préciser les mécanismes) pour obtenir la dicétone **9** à partir de **8**.

9



10. Du sodium métallique est introduit dans de l'éthanol anhydre : il se produit un dégagement gazeux. On ajoute à la solution limpide obtenue une solution de **9** dans l'éthanol anhydre. Après réaction, on obtient le composé **10** :

10

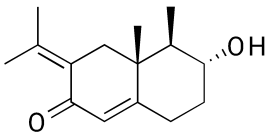


10.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanol et le sodium.
10.2. Proposer un mécanisme pour l'obtention du composé **10**.

11. 10 est traité par le diisopropylamidure de lithium (LDA, base organique très forte), puis par de la propanone pour conduire, après hydrolyse, à un composé que l'on notera **11** dont le spectre infra-rouge présente une bande large et intense centrée à 3 460 cm^{-1}. Celui-ci est traité par une quantité catalytique d'acide sulfurique pour donner le produit que l'on notera **12**, de formule brute $C_{22}H_{28}O_2$.
Identifier **11** et **12**.

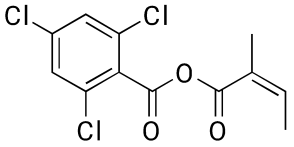
L'éther **12** est transformé en alcool **13** par une méthode que l'on n'étudiera pas ici.

13



12. Par réaction avec le composé **14**, **13** conduit à l'isopétasine $C_{20}H_{28}O_3$. En déduire la formule semi-développée de l'isopétasine. Quelle est la réaction effectuée dans cette dernière étape ?

14



FIN DE L'EPREUVE