

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

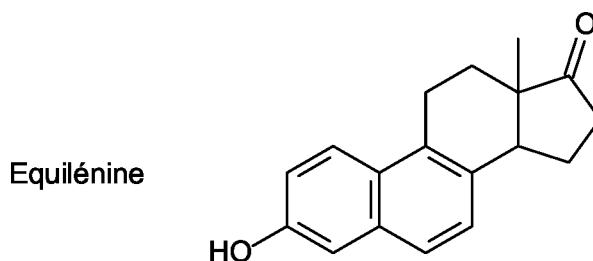
Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

Le sujet comporte deux parties totalement indépendantes, la première de chimie organique et la seconde de chimie inorganique.

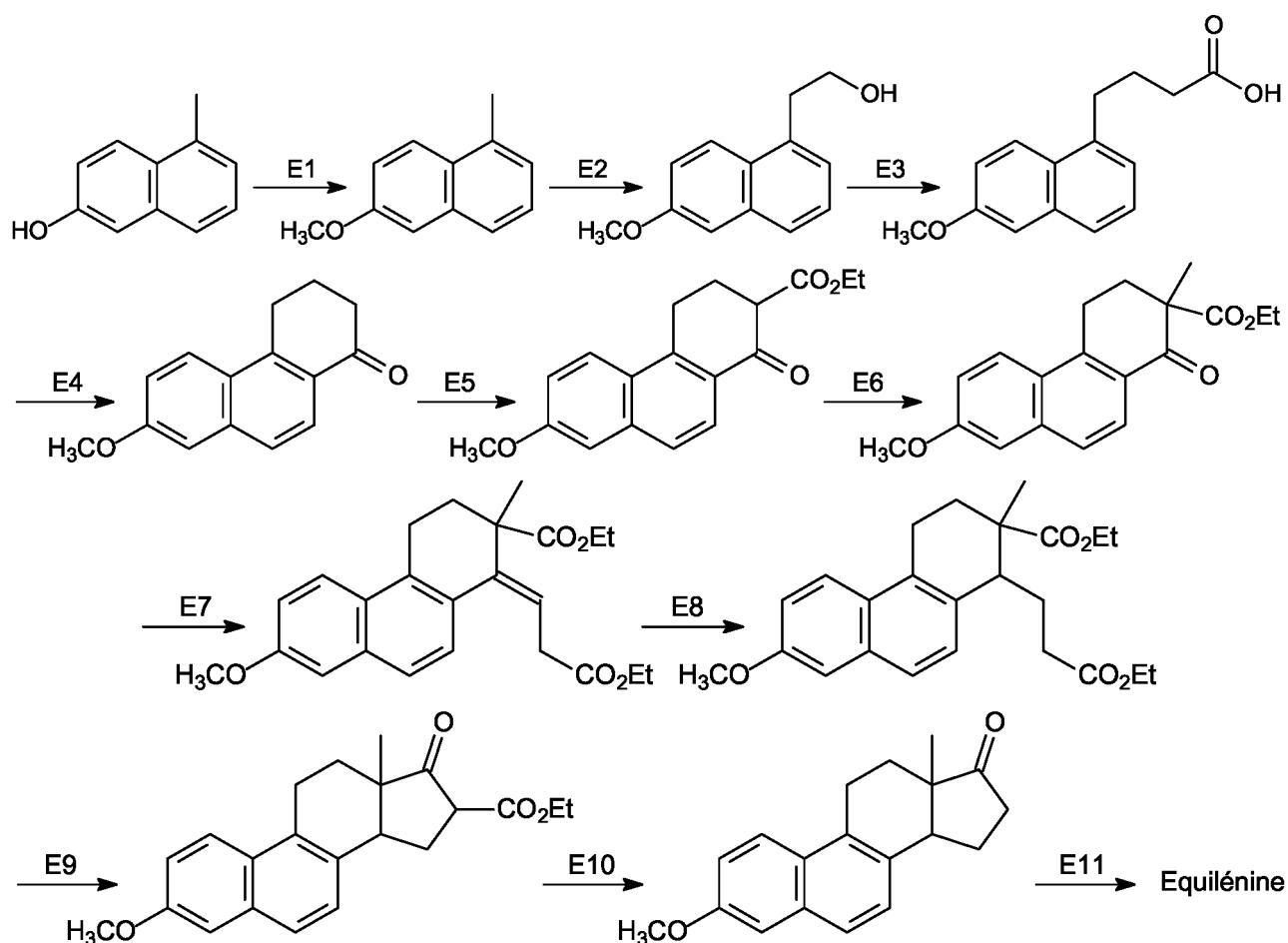
On admettra que toutes les solutions utilisées sont idéales et on confondra activité et concentration molaire.

1. SYNTHÈSE DE L'ÉQUILÉNINE

L'équilénine est une hormone œstrogène extraite de la jument gravide. Sa structure est donnée ci-dessous. Le but de ce problème est de réaliser une synthèse de cette molécule à partir d'un dérivé du naphthalène.



La synthèse proposée ici peut être écrite comme l'enchaînement des étapes Ei suivantes. On précise que chaque étape Ei peut contenir plusieurs réactions consécutives.



Certains éléments de la première partie peuvent aider à la résolution de la seconde partie.

1.1. Préliminaires

1.1.1. Le pK_A du phénol est 10 dans l'eau.

1.1.1.1. Que donne l'action de la soude sur le phénol ? Écrire l'équation de la réaction en précisant les couples acidobasiques impliqués.

1.1.1.2. Justifier la valeur du pK_A du phénol par comparaison avec la valeur du pK_A du cyclohexanol ($pK_A = 16$).

1.1.2. La réaction du dichlore, Cl_2 , en présence de lumière dans le toluène ou méthylbenzène conduit au monochlorométhylbenzène. On passe par un intermédiaire qui est un carboradical $PhCH_2^{\cdot}$. Justifier la stabilité de ce carboradical.

1.1.3. L'action d'un organomagnésien mixte, $RMgX$, sur l'époxyéthane ou oxirane, , conduit après hydrolyse à $R-CH_2-CH_2-OH$.

1.1.3.1. Proposer un schéma réactionnel interprétant cette réaction.

1.1.3.2. Décrire le déroulement expérimental de la préparation d'un organomagnésien mixte $RMgX$ en détaillant les aspects suivants : équation de la réaction, choix du solvant (justification attendue), schéma annoté du montage, précautions à prendre pour une synthèse réussie (préciser les réactions parasites éventuelles).

1.1.4. Le chloroformiate d'éthyle, $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OEt}$ est un excellent électrophile.

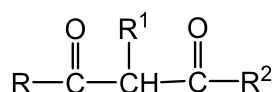
1.1.4.1. Qu'est-ce qu'un réactif électrophile ?

1.1.4.2. Quel est le site le plus électrophile de cette molécule ?

1.1.4.3. Quels sont les deux groupes caractéristiques que l'on peut reconnaître dans cette molécule? Lequel est le plus réactif vis-à-vis d'une attaque nucléophile ?

1.1.4.4. Une cétone du type $\text{R}^1-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^2$ réagit quantitativement avec une base forte telle l'amidure de sodium pour donner un anion particulièrement stable.
Justifier la stabilité de l'anion obtenu.

1.1.4.5. Cet anion réagit avec un dérivé d'acide $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Z}$ (où $\text{Z} = \text{Cl}$ ou OEt) pour donner le composé ci-dessous.

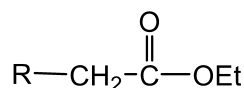


Proposer un mécanisme interprétant cette réaction.

1.1.5.1. Donner l'équation de la réaction d'aldolisation sur l'exemple du propanal. Écrire le mécanisme réactionnel associé pour une réaction effectuée en milieu basique.

1.1.5.2. L'aldol obtenu dans la question précédente subit une déshydratation (appelée crotonisation) en milieu basique. Donner la formule du composé obtenu et le mécanisme réactionnel correspondant.

1.1.6.1. L'ion éthanolate dans l'éthanol conduit à un anion noté **A** par réaction sur un ester schématisé par :

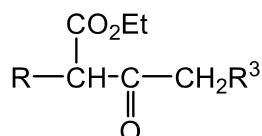


Donner la structure de **A**, expliquer sa formation et justifier le choix de la base utilisée. Pourquoi n'est-il pas conseillé d'utiliser l'ion hydroxyde ?

1.1.6.2. L'anion **A** réagit avec l'iodure de méthyle, CH_3I , pour donner $\text{R}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\text{OEt}$. Donner le mécanisme de cette étape en justifiant.

1.1.6.3. L'anion **A** réagit sur une cétone $\text{R}^1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^2$ pour donner $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}_2\text{Et}$. Par analogie avec les questions 1.1.5.1. et 1.1.5.2., proposer un mécanisme réactionnel.

1.1.6.4. Enfin l'anion **A** peut réagir sur l'ester $\text{R}^3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OEt}$ pour conduire au cétoester :



Proposer un mécanisme réactionnel expliquant la formation de ce composé.

1.2. Enchaînement synthétique de l'équilénine.

- 1.2.1. Pour les étapes E1 à E9 à l'exception de l'étape E7, donner les réactifs utiles pour réaliser le passage d'un composé à l'autre.
- 1.2.2. Donner le mécanisme de la réaction conduisant à la formation du cycle lors de l'étape E4.
- 1.2.3. Préciser les réactifs, les conditions opératoires et le mécanisme des réactions associées à l'étape E10. Le mécanisme de la réaction de décarboxylation n'est pas demandé.
- 1.2.4. L'étape E11 consiste en une réaction avec l'acide iodhydrique. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette étape. Pourquoi avoir méthylé le phénol en début de synthèse alors que le groupe méthyle n'est pas présent dans la molécule finale ?

2. ACIDOBASICITE DE L'ION DICHROMATE

Les données utiles à cette partie sont rassemblées à la fin du problème, en annexe page 6.

Dans un premier temps, une méthode d'étalonnage d'une solution d'hydroxyde de sodium ou soude est proposée, la soude étalonnée est alors utilisée lors de deux dosages d'une solution de dichromate de potassium.

Les trois dosages sont indépendants.

2.1. Principe de l'étalonnage de la soude par l'hydrogéoorthophtalate de potassium

L'étalon choisi est l'hydrogéoorthophtalate de potassium noté KHA.

- 2.1.1. Établir l'équation de la réaction support de l'étalonnage.
- 2.1.2. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.
- 2.1.3. L'hydrogéoorthophtalate de potassium KHA est obtenu par réaction de l'acide orthophtalique (ou acide benzène-1,2-dicarboxylique) avec la potasse ou solution d'hydroxyde de potassium en quantités équimolaires. Donner la formule semidéveloppée de l'hydrogéoorthophtalate de potassium et calculer sa masse molaire.
- 2.1.4. Calculer la masse d'hydrogéoorthophtalate de potassium solide à peser pour doser de la soude $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ avec un volume équivalent proche de 15 mL.
- 2.1.5. Pour réaliser le dosage, la masse précédemment calculée d'hydrogéoorthophtalate de potassium est dissoute dans 50 mL d'eau. Le dosage est réalisé en présence d'un des trois indicateurs colorés acidobasiques présentés en annexe.
 - 2.1.5.1 En se basant sur un raisonnement qualitatif simple, indiquer quel indicateur coloré peut être utilisé.
 - 2.1.5.2 Calculer le pH à l'équivalence de ce dosage et justifier à nouveau le choix de l'indicateur coloré.

2.2. Dosage d'une solution S de dichromate de potassium par la solution d'hydroxyde de sodium étalonnée

2.2.1. Premier dosage

Un volume $E_1 = 20,00 \text{ mL}$ de solution S de dichromate de potassium de concentration molaire $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ est prélevé dans un becher et est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium étalonnée de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Le dosage est suivi par mesure du pH en fonction du volume de solution titrante ajouté.

- 2.2.1.1. Donner l'équation de la réaction support du dosage rapportée à un équivalent de titrant. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.
- 2.2.1.2. Calculer le volume équivalent du dosage.
- 2.2.1.3. Calculer le pH à l'équivalence.
- 2.2.1.4. Vérifier que la quantitativité du dosage est satisfaisante en calculant la quantité d'ions dichromate non dosés à l'équivalence.
- 2.2.1.5. On utilise pour suivre ce dosage une électrode de mesure et une électrode de référence : une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium ou une électrode au chlorure d'argent saturée en chlorure de potassium.
Donner le principe sommaire de l'électrode de mesure.
Décrire l'électrode au calomel (ou dichlorure de dimercure(I)) à l'aide d'un schéma annoté et montrer en exprimant son potentiel qu'elle joue le rôle d'électrode de référence.
Répondre à la même question pour l'électrode au chlorure d'argent.

L'électrode au calomel est de moins en moins utilisée dans les laboratoires. Pourquoi ?

2.2.2. Second dosage

Un second dosage est réalisé en ajoutant à la solution S de dichromate de potassium, de concentration molaire $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, une solution S' de chlorure de baryum de concentration molaire $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Un volume $E_1 = 20,00 \text{ mL}$ de solution S puis un volume $E_2 = 50,00 \text{ mL}$ de solution S' sont prélevés dans un becher. La solution est dosée par la solution d'hydroxyde de sodium étalonnée de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

- 2.2.2.1. Donner la configuration électronique de l'atome de chrome.
Donner les formules de Lewis des ions chromate et dichromate et préciser la géométrie de ces ions. Dans l'ion dichromate un atome d'oxygène relie les deux atomes de chrome.
- 2.2.2.2. Écrire l'équation de la réaction prépondérante des ions dichromate avec l'eau en présence d'ions baryum. Calculer sa constante d'équilibre. On considérera cette transformation comme quasi-totale dans la suite.
- 2.2.2.3. Déterminer la composition de la solution dans le becher à l'équilibre avant le début du dosage en se limitant aux espèces prédominantes.
- 2.2.2.4. En déduire les équations des réactions support du dosage rapportées à un équivalent de titrant en présence d'ions baryum. Calculer les constantes d'équilibre correspondantes et conclure.
- 2.2.2.5. Déterminer les quantités de matière des espèces prédominantes pour un volume $V = 10,00 \text{ mL}$ de soude versée. Calculer le pH de la solution dans ces conditions.
- 2.2.2.6. Dans quel domaine de volume peut-on retrouver sur la courbe de dosage $\text{pH} = f(V, \text{volume de soude versée})$ le $\text{p}K_A$ du couple $(1/2)\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$?

Quelle relation doivent vérifier les concentrations molaires en ion chromate et dichromate en ce point ?

FIN

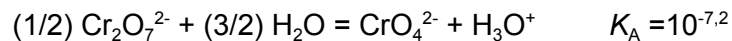
Données utiles à 25°C :

Constantes d'acidité :

- acide orthophtalique ou acide benzène-1,2-dicarboxylique :

$$K_A = 10^{-2,9} \text{ et } 10^{-5,5}$$

- couple $(1/2) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$ associée à l'équation :



Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Produit de solubilité du chromate de baryum $\text{BaCrO}_4(\text{s})$: $K_s = 10^{-9,9}$

Zone de virage d'indicateurs colorés acidobasiques :

rouge de méthyle :	4,2-6,3	(rouge-jaune)
bleu de bromothymol :	6,0-7,6	(jaune-bleu)
phénolphtaléine :	8,3-10,0	(incolore-rouge)

Potentiel standard du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{liq})$: $E^\circ = 0,27 \text{ V}$

Potentiel standard du couple $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$: $E^\circ = 0,224 \text{ V}$

Masses molaires atomiques :

$$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{K}) = 39,1 \text{ g mol}^{-1}$$

Numéros atomiques :

$$Z(\text{O}) = 8 \quad Z(\text{Cr}) = 24$$