

Données relatives à l'ensemble du sujet

Constantes physiques

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

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante du gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques et masses molaires (g.mol^{-1})

Elément	H	O	S	Cl	K	Cr	Ag	I
Numéro atomique	1	8	16	17	19	24	47	53
Masse molaire	1,0	16,0	32,1	35,5	39,1	52,0	107,9	126,9

Données thermodynamiques à 298 K

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard S° :

Espèce	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	0	-296,8	0	-32,6	-31,1
$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	205	248	42,5	144	121

Température de fusion de l'argent : 1235 K

Température de fusion du sulfure d'argent : 1110 K

Enthalpie molaire de fusion de l'argent $\Delta H_f^\circ (\text{Ag}) = 11,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Constantes d'équilibre à 298 K :

a) Constantes d'acidité

Acide sulfhydrique H_2S : $\text{pK}_{a1} = 7,0$; $\text{pK}_{a2} = 13,0$

Dioxyde de carbone CO_2 , H_2O : $\text{pK}_{a1} = 6,4$; $\text{pK}_{a2} = 10,3$

b) Produits de solubilité :

Espèce	AgCl	Ag_2S	Ag_2CrO_4
pKs	9,7	49,2	11,9

Potentiels standard à pH = 0 et à 298 K

Remarque : tous les ions sont en solution aqueuse, et l'indice (aq) pourra donc être omis.

couple	I_3^-/I^-	$\text{S}(\text{s})/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
E°/V	0,54	0,14	0,08	0,00	1,23

On

prendra $\ln 10 =$
RMN ^1H : table

déplacements
de quelques

Type de proton	Structure	Déplacement chimique (ppm)
Cyclopropane	C_3H_6	0,1-0,2
Primaire	R-CH_3	0,8-1,1
Secondaire	R_2CH_2	1,0-1,3
Tertiaire	R_3CH	1,4-1,8
Vinyle	C=C-H	4,6-8,0
Allylique	C=C-CH_3	1,7
Alcool	H-COH	1,0-5,0
Composé carbonyle	H-C-C=O	2,0-2,7
Hydroxylique	R-C-OH	1,0-5,5

0,06 V à 298 K
de
chimiques (δ)
protons

Aldéhydique	R-(H)C= O	9,0-10,0
Énolique	C=C-OH	15,0-17,0
Éther	H-C-OR	3,3-5,0

Ce problème aborde quelques aspects de la séparation des constituants d'un mélange :

- *au laboratoire du lycée, dans le cadre de la gestion des déchets ;*
- *au lycée ou dans l'industrie, lors d'une distillation ;*
- *au cours d'une synthèse organique.*

Les trois parties de ce problème sont indépendantes.

I Recyclage de l'argent au laboratoire

Les laboratoires de lycées utilisent des quantités importantes de sels d'argent (par exemple dans le dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr) qui peuvent être collectés dans des bidons récupérateurs. L'argent peut être recyclé selon une méthode que nous étudions ici.

I.1. La méthode de Mohr au lycée

Le dosage des ions chlorure peut être réalisé selon la méthode de Mohr : quand on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de chlorure de sodium à laquelle on a rajouté du chromate de potassium (indicateur de fin de réaction), deux précipités sont susceptibles de se former : AgCl(s) , blanc, et $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$, rouge brique.

I.1.1. Au niveau d'une classe de terminale, comment présenter, dans une séance de travaux pratiques, le principe du dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr ?

I.1.2. Proposer une rédaction du protocole opératoire (on supposera que la verrerie nécessaire est sur la paillasse). Les solutions disponibles sont :

- AgNO_3 de concentration $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$
- K_2CrO_4 à 50 g.L^{-1}
- NaCl de concentration environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ à doser

La rédaction de cette partie ne doit pas excéder une page.

I.1.3. La même manipulation peut être proposée à des élèves connaissant la notion de produit de solubilité. Comment expliquer que l'ordre des pKs ne correspond pas forcément à l'ordre de précipitation (les valeurs des pKs sont fournies en première page) ?

I.1.4. On admettra dans la suite que la précipitation du chlorure d'argent est effectivement prépondérante sur celle du chromate d'argent. Rédiger un énoncé d'exercice au niveau des classes préparatoires permettant de montrer que la concentration de l'indicateur importe peu : en effet, si la concentration de l'indicateur est comprise dans une large gamme (que l'on fera calculer aux élèves) l'apparition de la couleur rouge se fera toujours pour le même volume à l'équivalence, si l'on tolère une incertitude relative de 1 % sur ce volume.

I.1.5. Rédiger la solution de cet exercice.

I.2. Précipitation des sels d'argent

Le bidon récupérateur contient du nitrate d'argent, du chlorure d'argent AgCl(s) , ainsi que du chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$. Ces sels précipités sont filtrés sur Büchner puis séchés : on supposera dans un premier temps que l'on dispose d'un solide constitué de AgCl et de Ag_2CrO_4 .

La première opération consiste à utiliser une solution de sulfure de sodium pour transformer ces sels en sulfure d'argent précipité $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ que l'on récupérera par filtration.

I.2.1. Pour cela, on utilise une solution (S) de sulfure de sodium Na_2S .

- a) Pourquoi cette solution doit-elle être fraîchement préparée ?
- b) Calculer le pH d'une solution de sulfure de sodium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour vérifier la concentration C de la solution (S) de sulfure de sodium, il existe plusieurs méthodes de dosage. Une de ces méthodes consiste à opérer en milieu acide : l'acide sulfhydrique H_2S formé est lentement transformé en soufre sous l'action du diiode, l'excès de diiode étant dosé par les ions thiosulfate.

Le protocole opératoire est le suivant : on commence par diluer 10 fois la solution (S) : on obtient une solution (S_1). Dans un erlenmeyer, on introduit $v_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de diiode de concentration $c_0 = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$, 100 mL d'eau, 10 mL d'acide chlorhydrique à 10 % en masse, puis, goutte à goutte et sous agitation, $v = 20 \text{ mL}$ de la solution de sulfure de sodium (S_1) de concentration c, à doser. On observe la précipitation du soufre.

L'excès de diiode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Au voisinage de l'équivalence on ajoute 1 mL d'empois d'amidon. Le volume v' relevé à l'équivalence est égal à 11,4 mL.

I.2.2. La solution de diiode est préparée en réalité non pas dans l'eau pure, mais dans une solution d'iodure de potassium (en excès par rapport à I_2). Il se forme alors le complexe triiodure :



Le couple rédox à considérer est donc I_3^-/I^- .

- a) Comparer les valeurs relatives du potentiel rédox standard du couple I_3^-/I^- et du couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$ (aucun calcul n'est demandé).
- b) Pourquoi n'utilise-t-on pas de solutions de diiode dans l'eau pure ?
- c) Écrire l'équation de la réaction de l'ion triiodure avec l'acide sulfhydrique ; calculer la constante de cet équilibre.
- d) Déterminer la relation liant c_0 , v_0 , c, v, c' , v' . En déduire la concentration c en ions sulfure de la solution (S_1), puis la concentration C de la solution (S).
- e) Pourquoi réalise-t-on un dosage indirect, plutôt qu'un dosage direct ?
- f) Pourquoi travaille-t-on en milieu acide ?
- g) Il peut arriver que, après avoir atteint l'équivalence, on observe une réapparition lente de la couleur bleue : pourquoi ?
- h) Il est recommandé de verser le sulfure dans la solution de diiode acidifiée, et pas l'inverse (c'est à dire verser la solution acidifiée de sulfure dans la solution de diiode) : pourquoi ?

I.2.3. On introduit le solide que l'on supposera être formé de 8,00 g de chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$ et de 2,00 g de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ dans la solution (S) de sulfure de sodium.

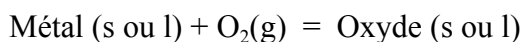
- a) Écrire les équations des réactions attendues lors de l'introduction du solide dans la solution. Ces réactions sont-elles quantitatives ?

- b) Quel volume minimum de (S) faut-il utiliser pour transformer tout le chlorure d'argent et tout le chromate d'argent en sulfure d'argent ?

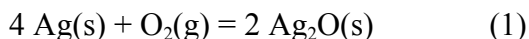
I.3. Obtention de l'argent métallique

La deuxième étape consiste à traiter le sulfure d'argent filtré, séché, par du dioxygène à haute température.

Les diagrammes d'Ellingham permettent d'étudier les aspects thermodynamiques de la réaction d'oxydation d'un métal par le dioxygène. La réaction de référence est la réaction d'oxydation d'un métal rapportée à une mole de dioxygène :



Soit dans le cas de l'argent :



I.3.1. On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : en quoi consiste-t-elle ?

I.3.2. À l'aide des données thermodynamiques fournies, donner l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_1$ en fonction de la température T pour la réaction (1). On considérera les deux domaines de température : [298 K-1235 K] et [1235 K-2000 K] ; on rappelle que 1235 K est la température de fusion de l'argent. L'oxyde d'argent reste solide dans les domaines de température étudiés.

I.3.3. On considère que la pression totale est égale à 1,00 bar, l'air contenant 20 % de dioxygène. Déterminer la température T_e d'équilibre entre l'argent et l'oxyde d'argent à l'air libre.

I.3.4. Dans quel domaine de température pourra-t-on transformer tout l'oxyde d'argent en argent métallique à l'air libre ? Justifier.

I.3.5. L'argent, comme le mercure, correspond à une enthalpie libre standard d'oxydation faiblement négative à température ordinaire (ils sont tous deux situés très haut dans le diagramme d'Ellingham), contrairement à la plupart des autres métaux : comment relier cette remarque à l'histoire de la découverte de ces deux métaux ?

Le sulfure d'argent préparé précédemment est introduit dans un four en présence de dioxygène. Il se produit la réaction (2) : $\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ Ag} + \text{SO}_2(\text{g})$

I.3.6. Calculer la constante de réaction à 298 K.

I.3.7. Dans la pratique, on travaille à 1060 °C : pourquoi ?

I.3.8. On désire récupérer l'argent contenu dans 9,607 g de sulfure d'argent. Cette masse est introduite dans un four à 1060 °C avec une quantité suffisante d'air, la pression totale étant fixée à 1,00 bar.

- a) Quelle masse maximale d'argent espère-t-on récupérer dans ces conditions ?
- b) Il est conseillé d'aérer convenablement le four : pourquoi ?
- c) Comment pourrait-on piéger le dioxyde de soufre dégagé ?

I.4. Pureté de l'argent obtenu

À la sortie du four on obtient des pépites métalliques dont on voudrait estimer la pureté. L'argent pur cristallise dans une structure cubique à faces centrées (c.f.c).

I.4.1. Donner la configuration électronique de l'élément argent ($Z = 47$) dans son état fondamental.

I.4.2. Représenter la maille conventionnelle du système c.f.c. S'agit-il d'une maille élémentaire ?

I.4.3. Le rayon métallique de l'argent est égal à 144 pm. Calculer la densité de l'argent pur.

I.4.4. L'argent obtenu à la suite de cette opération de recyclage a une densité mesurée de 10,34. Commenter ce résultat.

I.4.5. Proposer une méthode pour déterminer la densité de ce solide.

II Étude d'une distillation

Une technique couramment utilisée pour séparer des constituants est la distillation.

II.1 Distillation au lycée

II.1.1. En classe de 1^{ère}, comment montrer expérimentalement la différence entre distillation simple et distillation fractionnée ?

II.1.2. Dresser la liste du matériel nécessaire pour réaliser une distillation fractionnée.

II.1.3. Quelles consignes générales de sécurité donnera-t-on aux élèves pour le montage et le démontage ? Que doit-on surveiller au cours de la distillation ?

II.1.4. En classe de TS-spécialité, un élève en fin d'année demande quelle est la différence de principe entre hydrodistillation et distillation fractionnée : quelle réponse lui donner ?

II.2. Étude d'un diagramme binaire

Soit un mélange binaire de deux constituants A et B, totalement miscibles à l'état liquide. On pose :

x_A : fraction molaire de A dans la phase liquide ; x_B : fraction molaire de B dans la phase liquide.

y_A : fraction molaire de A dans la phase vapeur ; y_B : fraction molaire de B dans la phase vapeur.

P_A^* : pression de vapeur saturante de A ; P_B^* : pression de vapeur saturante de B (à T donnée)

T_A^* : température d'ébullition de A ; T_B^* : température d'ébullition de B (à P donnée)

Le diagramme binaire isobare ($P = 1,0$ bar) est fourni en annexe I.

II.2.1. Nommer les courbes $T = f(x_A)$ et $T = f(y_A)$, donner la signification des différents domaines.

II.2.2. Quel est le composé le plus volatil ? En déduire une comparaison des pressions de vapeur saturante de A et B à une température T donnée.

II.2.3. On considère que le mélange est idéal : rappeler les lois qui permettent de tracer les courbes $P = f(x_A)$ et $P = f(y_A)$ dans un diagramme isotherme.

II.2.4. Donner les équations de ces courbes. Tracer *l'allure* de ce diagramme isotherme.

On réalise au laboratoire la distillation d'un mélange de A et B de composition initiale $x_A = 0,8$:

II.2.5. On suppose que la colonne a un pouvoir séparateur suffisant : que récupère-t-on dans le distillat ?

II.2.6. Comment évolue la température en tête de colonne ? Pour cela on tracera *l'allure* de la courbe $T = f(\text{nombre de moles distillées})$ en supposant que l'on distille le mélange jusqu'au bout.

II.2.7. Parallèlement, comment évolue la température dans le bouilleur ?

II.2.8. Sachant que, à partir d'un mélange initial $x_A = 0,8$, on récupère un distillat de composition $y_A = 0,10$, déterminer à partir du diagramme fourni en annexe I (à rendre avec la copie) le nombre de plateaux théoriques de la colonne.

II.3. Application au mélange méthanol-butanone

On s'intéresse ici au mélange binaire de **méthanol** (composé 1) et de **butanone** (composé 2). L'installation de distillation est schématisée de façon simplifiée ci-dessous et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions différentes. Les pressions totales seront considérées comme constantes et égales à 1,0 bar dans la première colonne, et 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes binaires isobares sont fournis en annexes II et III.

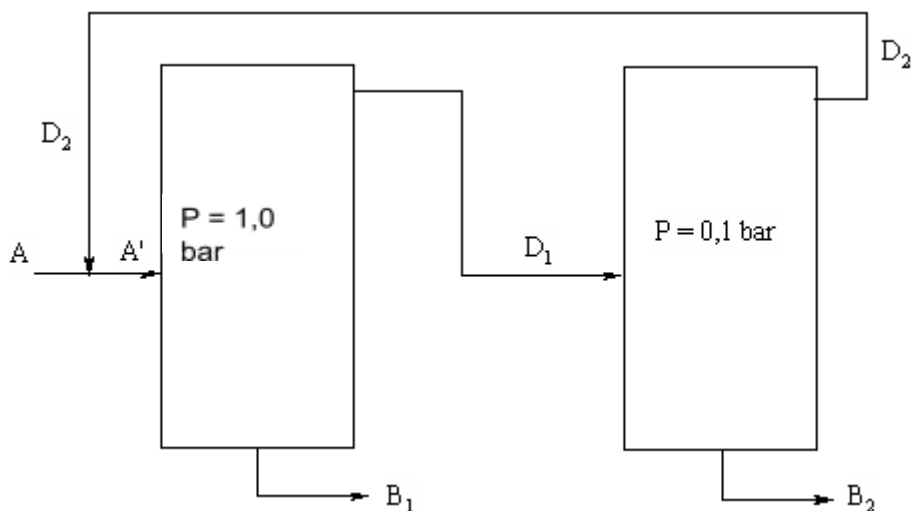
II.3.1. Au vu des diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvait-on le prévoir ?

II.3.2. Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes ? Calculer la variance d'un système constitué de ce mélange particulier en équilibre avec sa vapeur et commenter la valeur obtenue.

II.3.3. Commenter le fait que l'abscisse du minimum n'est pas la même dans ces deux diagrammes.

L'alimentation de l'ensemble a un débit **A**. Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit **D₁** et une fraction molaire **x_{D1}** en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit **B₁** et une fraction molaire **x_{B1}** en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit **D₂** et une composition **x_{D2}** en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

Installation de distillation à deux colonnes à pressions différentes



II.3.4. En vous basant sur les diagrammes binaires fournis en annexe **II** et **III**, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu B_1 et du distillat D_1 , si l'alimentation A a une fraction molaire proche de 0,5 ?

II.3.5. De même, quelles seront les compositions du résidu B_2 et du distillat D_2 ? Quel est l'intérêt de cette installation à deux colonnes par rapport à une distillation classique à une colonne ?

II.3.6. Le débit D_2 est égal à $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D2} = 0,67$. L'alimentation de la deuxième colonne a un débit $D_1 = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D1} = 0,80$. Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global et en méthanol), calculer le débit de sortie B_2 ainsi que sa composition en méthanol x_{B2} .

II.3.7. L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit A égal à 100 kmol.h^{-1} et une composition $z_A = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne x_{B1} ainsi que le débit B_1 . Conclure sur l'efficacité de la séparation.

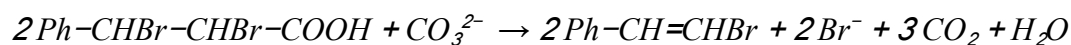
III Chimie organique

Dans cette partie, on traite quelques aspects de deux synthèses organiques, l'une réalisable dans un laboratoire de lycée général, l'autre correspondant à la synthèse d'un médicament.

III.1 Analyse d'un protocole opératoire

Dans un ouvrage de chimie organique expérimentale, édité en 1986, on lit le protocole opératoire de la synthèse du β -bromostyrène :

« L'acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque est soumis à une réaction d'élimination-décarboxylation sous l'influence d'un agent alcalin, le carbonate de sodium :



(Ph désigne le groupement phényle C_6H_5)

Durée approximative : 6 heures

Matières premières :

Acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque: 30,8 g

Carbonate de sodium : 16 g

Éther diéthylique : 50 mL.

Mode opératoire :

- *Dans un réacteur de 250 cm^3 équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant ascendant, introduire 30,8 g d'acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque et une solution de 7,5 g de carbonate de sodium dans 60 mL d'eau. Chauffer doucement jusqu'à ce que la température atteigne 80°C .*
- *Vérifier le dégagement de dioxyde de carbone.*
- *Lorsque le dégagement cesse, ajouter une solution constituée de 8,5 g de carbonate de sodium dans 20 mL d'eau. Maintenir à 80°C pendant 15 minutes.*
- *Equiper l'appareil pour une hydrodistillation, effectuer cette hydrodistillation.*
- *Séparer la phase organique par décantation. Il peut être nécessaire d'ajouter du chlorure de sodium pour faciliter la séparation des deux phases.*
- *Epuiser la couche aqueuse par deux extractions avec chaque fois 25 mL d'éther diéthylique.*

- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Distiller l'éther à température ambiante, puis le β -bromostyrène sous pression réduite. ($t_{eb,20}$: 108 °C) »

On propose une analyse de ce protocole en vue de l'adapter pour des élèves de lycée général.

III.1.1. Quelles données de la littérature recherchera-t-on (ou fera-t-on rechercher aux élèves) avant de commencer le TP ?

III.1.2. Renommer les composés organiques selon la nomenclature officielle actuellement en vigueur.

III.1.3. Que penser des quantités de réactifs proposées dans ce protocole ? Comment les adapter au lycée général ?

III.1.4. Le dégagement de dioxyde de carbone peut être vérifié par le trouble de l'eau de chaux : comment modifier le montage pour le mettre en évidence ? Que se passe-t-il si le dioxyde de carbone barbote longtemps dans l'eau de chaux ? Comment relier ce phénomène au danger d'une accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère et donc dans les océans ?

III.1.5. Pourquoi la séparation des deux phases est-elle meilleure en présence de chlorure de sodium ?

Pour justifier les deux extractions successives, on peut raisonner sur un exemple : soit V_0 le volume de phase aqueuse, et V le volume de solvant organique utilisé à chaque extraction.

On appelle n_0 la quantité initiale(en moles) de composé A à extraire dans la phase aqueuse, n_1 la quantité de A passant en phase organique à la première extraction, n_2 la quantité de A passant en phase organique à la deuxième extraction.

La constante de partage est $K = \frac{C_s}{C_E}$, avec C_s : concentration de A dans la phase organique, C_E : concentration de A dans la phase aqueuse (on assimile ici activité et concentration).

III.1.6.

- Exprimer la fraction de A restant en solution aqueuse après la première extraction, soit en fonction de K , V_0 , V .
- Exprimer de même la fraction de A restant en solution aqueuse après la deuxième extraction, soit
- On prendra $V_0 = V = 25$ mL, $K = 10$. Comparer le résultat d'une seule extraction à l'aide d'un volume $2V$ avec le résultat de deux extractions avec le volume V . Conclure.

III.1.7. Que signifie : « équiper l'appareil pour une hydrodistillation » ? Pourquoi cette méthode est-elle adaptée ici ?

III.1.8. Proposer une méthode accessible aux élèves pour identifier le produit obtenu.

III.1.9. Si on réalise une chromatographie en phase gazeuse on observe deux pics très proches l'un de l'autre. Interpréter.

III.1.10. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

III.2. Synthèse organique d'une molécule à activité antibiotique

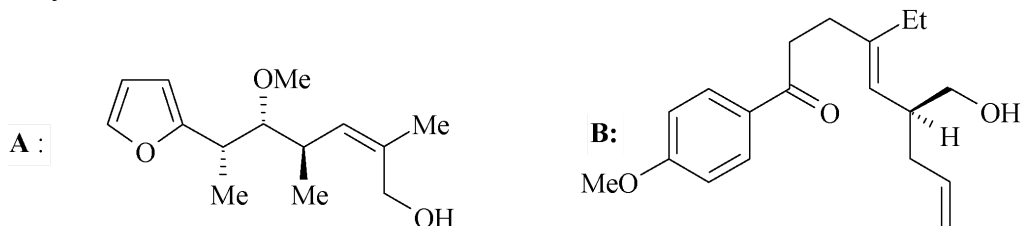
Dans une synthèse organique se pose le problème de la séparation des énantiomères. Il est souvent préférable de réaliser une synthèse stéréosélective, ou de partir d'un composé naturel énantiomériquement pur.

III.2.1 Définitions préalables

- Définir : chiralité, énantiomérisation, diastéréoisomérie.
- Dans le cadre d'une opération « science en fête », proposer une illustration expérimentale mettant en évidence les propriétés différentes de deux énantiomères.
- Le non-dédoublement d'énantiomères dans un médicament a eu des conséquences dramatiques dans les années 1960 : les deux énantiomères de la molécule active ont un effet sédatif, mais l'énantiomère (*S*) a en plus un effet tératogène : rappeler le nom de ce médicament et la signification du mot tératogène.
- Le mot « racémique » vient du latin racemus qui signifie grappe de raisin. Le premier dédoublement d'un mélange racémique a été réalisé par Pasteur : rappeler en quelques lignes comment il a réalisé cette séparation. Quel est le rapport avec la grappe de raisin ? Situer l'époque de cette séparation.

La monensine possède des propriétés antibiotiques intéressantes pour lutter contre les infections coccidiennes (maladies du bétail). Nous étudions ici partiellement la synthèse de deux fragments (**A**) et (**B**) nécessaires à la synthèse totale de la monensine, qui fut réalisée par Y. Kishi en 1979.

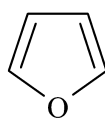
Rappel : Me- désigne le groupement méthyle, Ph- désigne le groupement phényle (C_6H_5-), et Et- le groupement éthyle.



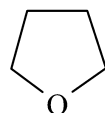
III.2.2 Étude des spectres RMN

La synthèse de **A** part d'un dérivé du furane.

Les spectres RMN 1H du furane et du tétrahydrofurane (ou THF) sont fournis en annexe **IV**.



furane



tétrahydrofurane

- Comment interpréter les valeurs élevées des déplacements chimiques des protons du furane par rapport au tétrahydrofurane ? Attribuer les pics dans chaque spectre.
- Deux isomères **I**₁ et **I**₂ du THF ont des spectres caractérisés par les signaux ci-dessous. Identifier **I**₁ et **I**₂ (une table de déplacements chimiques est fournie en début de texte)

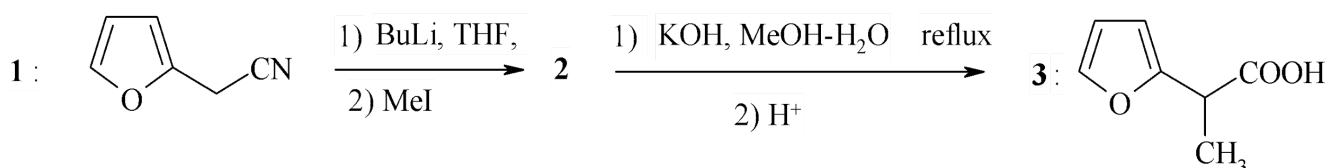
III.2.3.

Le butyllithium est opposé à composé solvant

I_1	δ/ppm	multiplicité	intégration
	1,06	triplet	3H
	2,14	singulet	3H
	2,45	quadruplet	2H
I_2	δ/ppm	multiplicité	intégration
	1,06	doublet	6H
	2,39	multiplet	1H
	9,57	singulet	1H

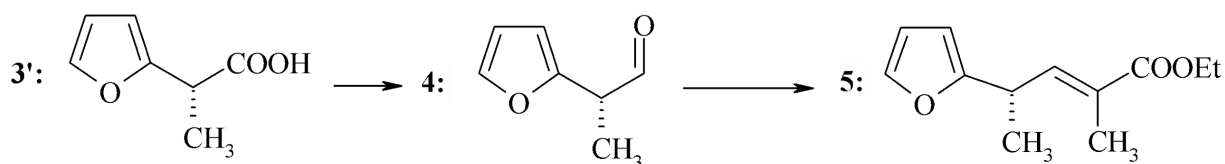
Quelques aspects de la synthèse de A

2-furylacétonitrile **1** est traité par du (BuLi) dans le tétrahydrofurane (THF), puis l'iodure de méthyle MeI : on obtient le **2**. Celui-ci est ensuite chauffé à reflux dans un méthanol-eau pour obtenir le composé **3**.



- Le composé **1** possède un atome d'hydrogène légèrement acide : justifier en écrivant les formules mésomères de la base conjuguée.
- Proposer un schéma réactionnel pour le passage **1** $\rightarrow$ **2**.
- Quelle réaction a lieu dans la deuxième étape **2** $\rightarrow$ **3** ?
- Le composé **3** possède un atome de carbone asymétrique : obtient-on les deux énantiomères ? Justifier la réponse.

La suite de la synthèse est réalisée avec un seul des deux énantiomères, **3'** :

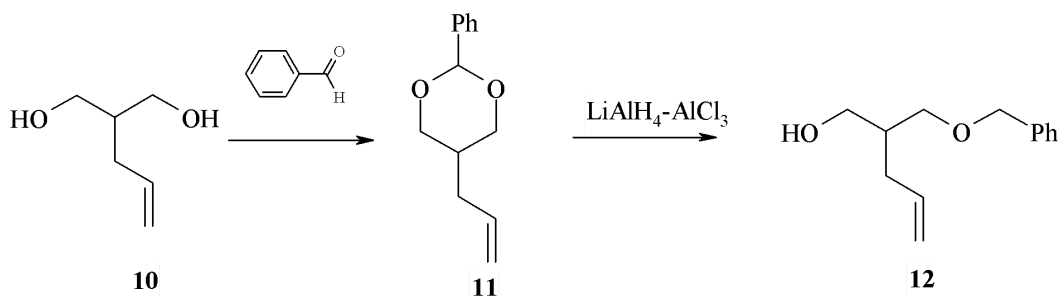


- Donner la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de **3'**, en justifiant la réponse.
- Le passage **4** $\rightarrow$ **5** est une réaction de Wittig : quel est le réactif utilisé pour réaliser cette transformation (on ne cherchera pas à justifier la stéréochimie) ?

On obtient A en plusieurs étapes que l'on n'étudiera pas ici.

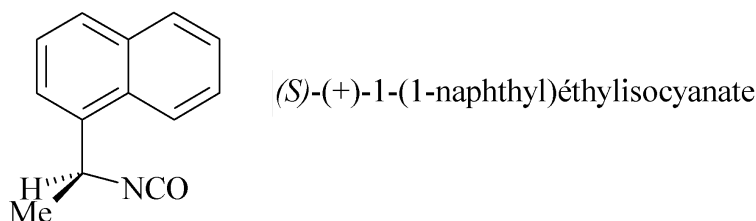
III.2.4. Quelques aspects de la synthèse de B

Le composé **10** est traité en milieu acide par du benzaldéhyde Ph-CHO pour obtenir le composé **11** ; celui-ci, traité par un mélange $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ dans l'éthoxyéthane (diéthylique) conduit au monoéther **12** racémique :



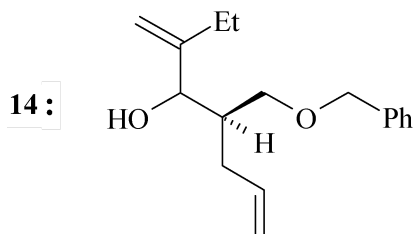
- a) Quelle fonction chimique a-t-on créée dans le composé **11** ? Proposer un mécanisme pour le passage **10** $\rightarrow$ **11** en milieu acide.

Afin de séparer les deux énantiomères de **12**, on le traite par du (*S*)-(+)-1-(1-naphthyl)-éthylisocyanate :



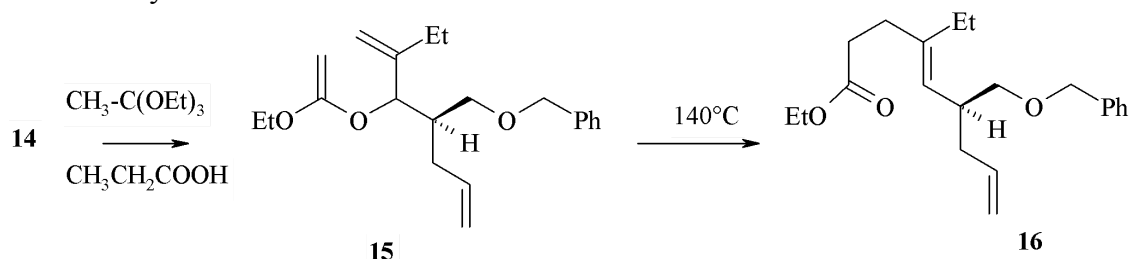
- b) Sachant qu'un isocyanate R-N=C=O réagit avec un alcool R'OH pour donner un uréthane R-NH-COOR' , et que cet uréthane peut ensuite être réduit par LiAlH_4 pour régénérer R'OH , expliquer comment ce traitement permet la séparation des énantiomères de **12**.

Un énantiomère de **12** ainsi isolé subit alors une oxydation douce pour donner un aldéhyde **13**, qui réagit ensuite avec un organomagnésien dans le THF à 0 °C. On obtient, après hydrolyse, le composé **14** :



- c) Donner une représentation spatiale du composé **13**. Donner la formule de l'organomagnésien utilisé.
- d) De quel énantiomère de **12** est-on parti ? Montrer que **14** est un mélange de stéréoisomères, en précisant leur relation de stéréoisométrie.

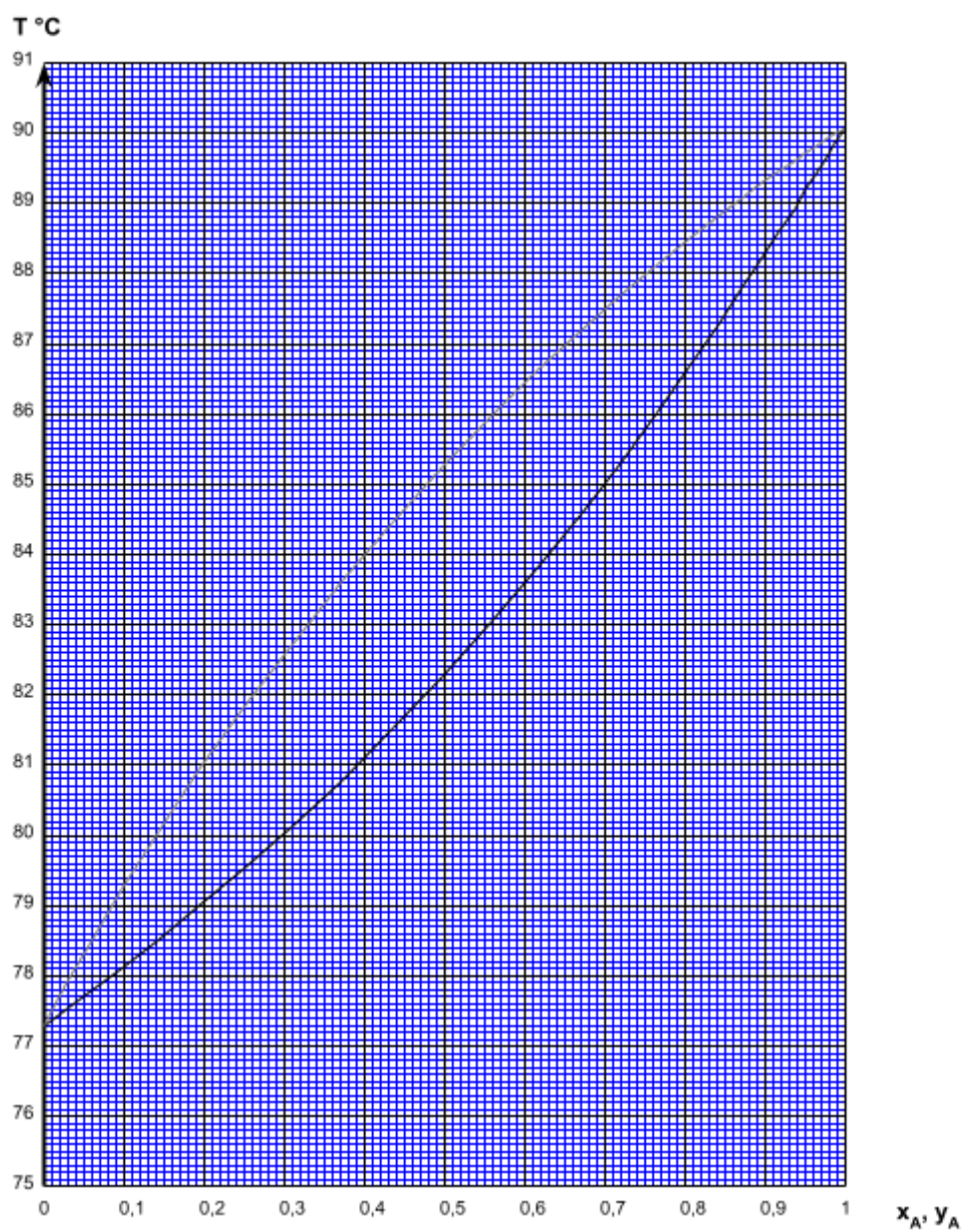
La suite de la synthèse se déroule comme suit :

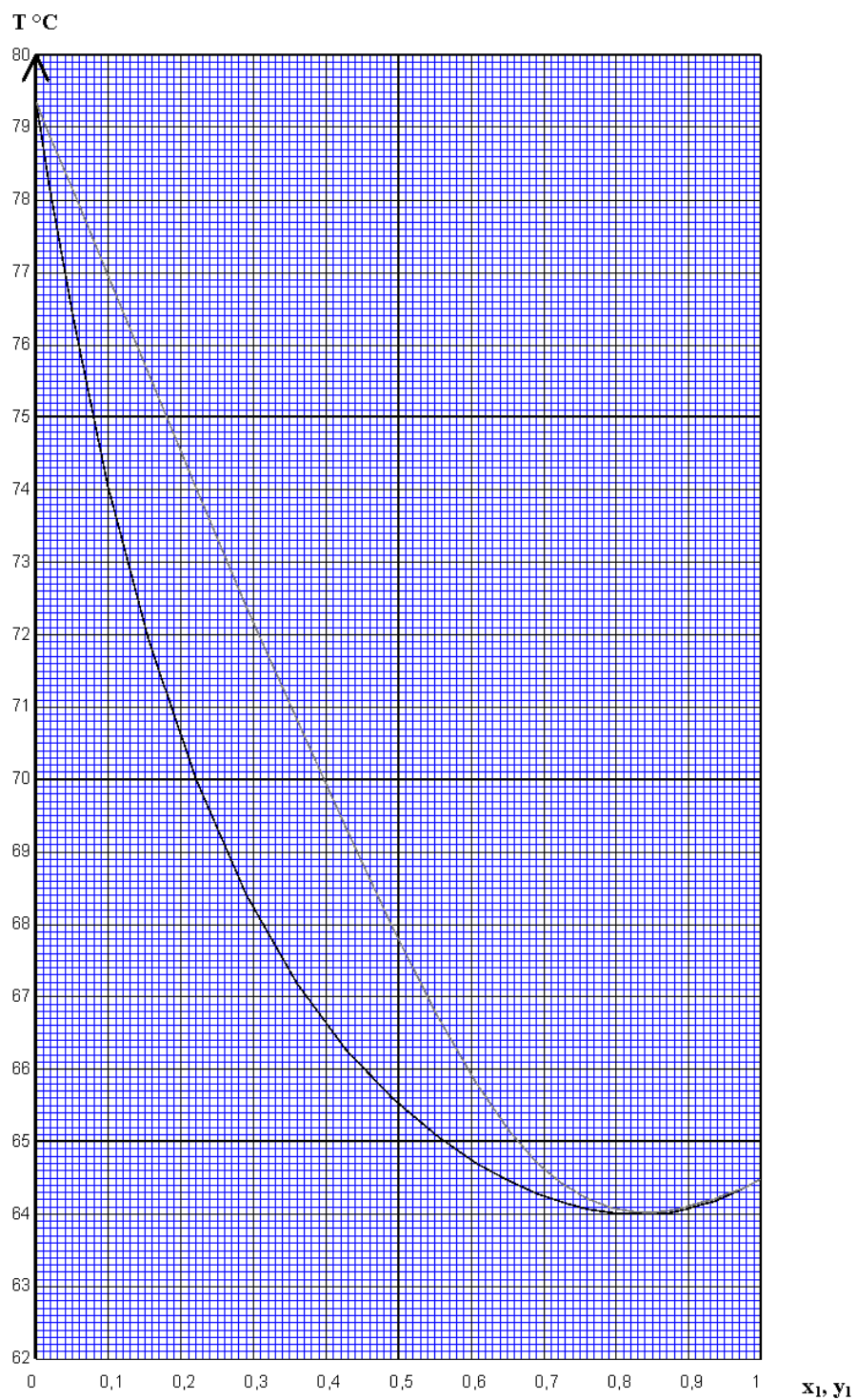


- e) Le composé **15** n'est pas isolé et un réarrangement thermique conduit au composé **16**. Représenter le mouvement des électrons lors de cette transposition sigmatropique.
- f) Pourquoi n'était-il pas nécessaire de séparer les stéréoisomères de **14** ?

Fin de l'épreuve.

Annexe I
Diagramme binaire isobare A-B ($P = 1$ bar)





x_1 : fraction molaire de méthanol dans la phase liquide

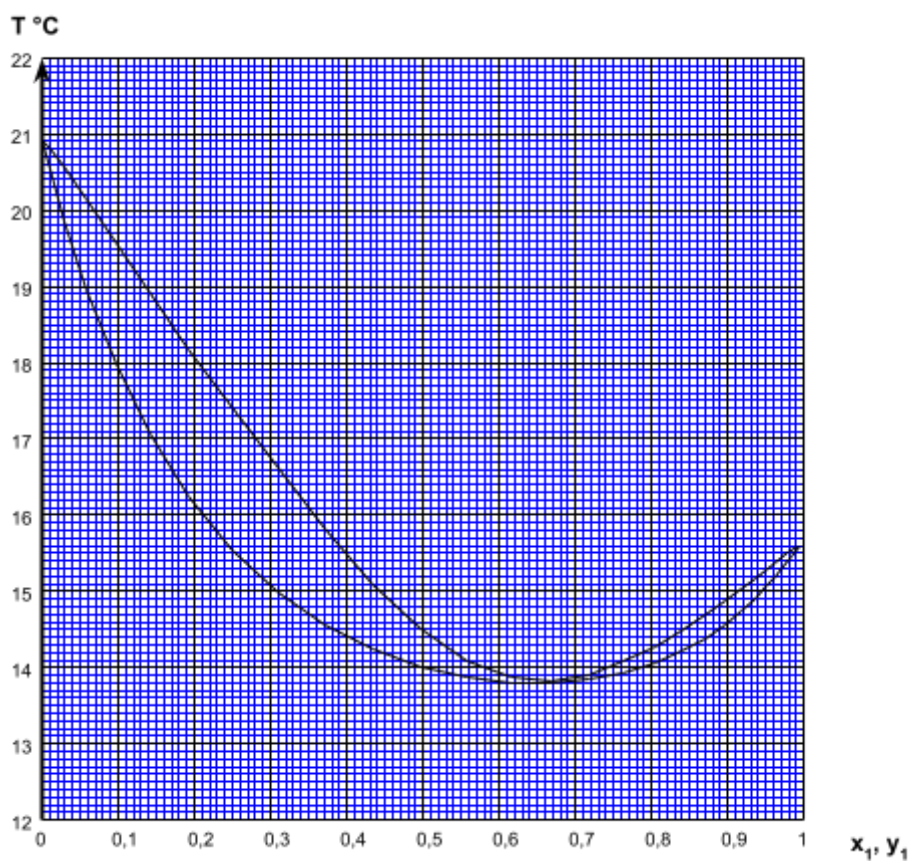
y_1 : fraction molaire de méthanol dans la phase gazeuse

Annexe II

Diagramme isobare méthanol-butanone ($P = 1,0$ bar)

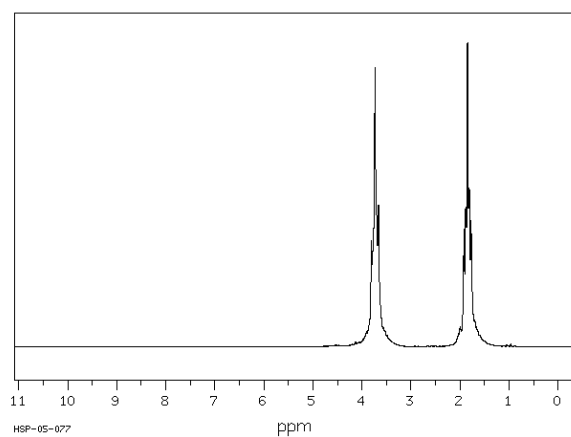
Annexe III

Diagramme isobare méthanol-butanone ($P = 0,1$ bar)



Annexe IV

Spectre RMN du THF



Spectre RMN du furane :

