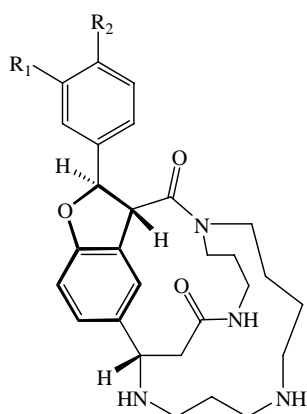


Les calculatrices ne sont pas autorisées.

N.B. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est appelé à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque partie est indépendante et, dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes. Toutes les données utiles sont rassemblées à la fin du sujet.



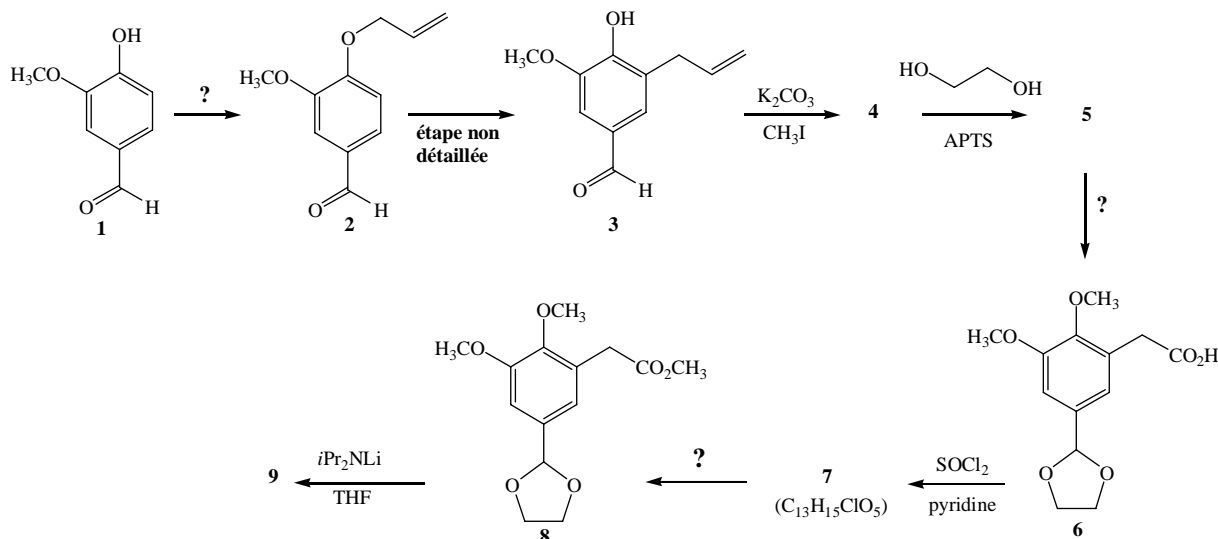
$R_1 = H; R_2 = OH$: éphédradine A
 $R_1 = OCH_3; R_2 = OH$: éphédradine B
 $R_1 = R_2 = OCH_3$: éphédradine C

De nombreux alcaloïdes faisant partie de la classe des éphédradines présentent comme point commun le motif « aryldihydrofurane », à savoir deux cycles aromatiques et un dihydrofurane (1-oxacyclopent-2-ène).

Nous nous intéressons ici à la synthèse de ce motif à partir de la vanilline.

1 Synthèse du composé 9 à partir de la vanilline 1

La vanilline **1** est transformée en composé **9** suivant le schéma réactionnel développé ci-dessous.



1.1 Indiquer la nature des réactifs permettant la formation du composé **2** à partir de **1**, ainsi que le mécanisme de sa formation.

L'aldéhyde **2** est ensuite transformé en composé **3** suivant un processus qui ne sera pas détaillé ici.

1.2 On traite ensuite **3** par l'iodométhane en présence de carbonate de potassium. Représenter la structure topologique du composé **4** obtenu.

1.3 Le composé **4** est ensuite traité en présence d'éthane-1,2-diol et d'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) pour conduire à **5**. Représenter la structure de **5** et le mécanisme de sa formation en utilisant des notations simplifiées. Quel avantage y-a-t-il à utiliser l'APTS lors de cette étape ?

1.4 Comment obtient-on le dérivé **6** à partir du composé **5** ? Indiquer le (ou les) réactif(s) nécessaire(s).

1.5 Le composé **6**, traité par le chlorure de thionyle (SOCl_2) en présence de pyridine conduit à la formation de **7** ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$). Représenter la structure du composé **7**.

1.6 Proposer un réactif permettant de former **8**. Quel est le nom de la fonction chimique formée ?

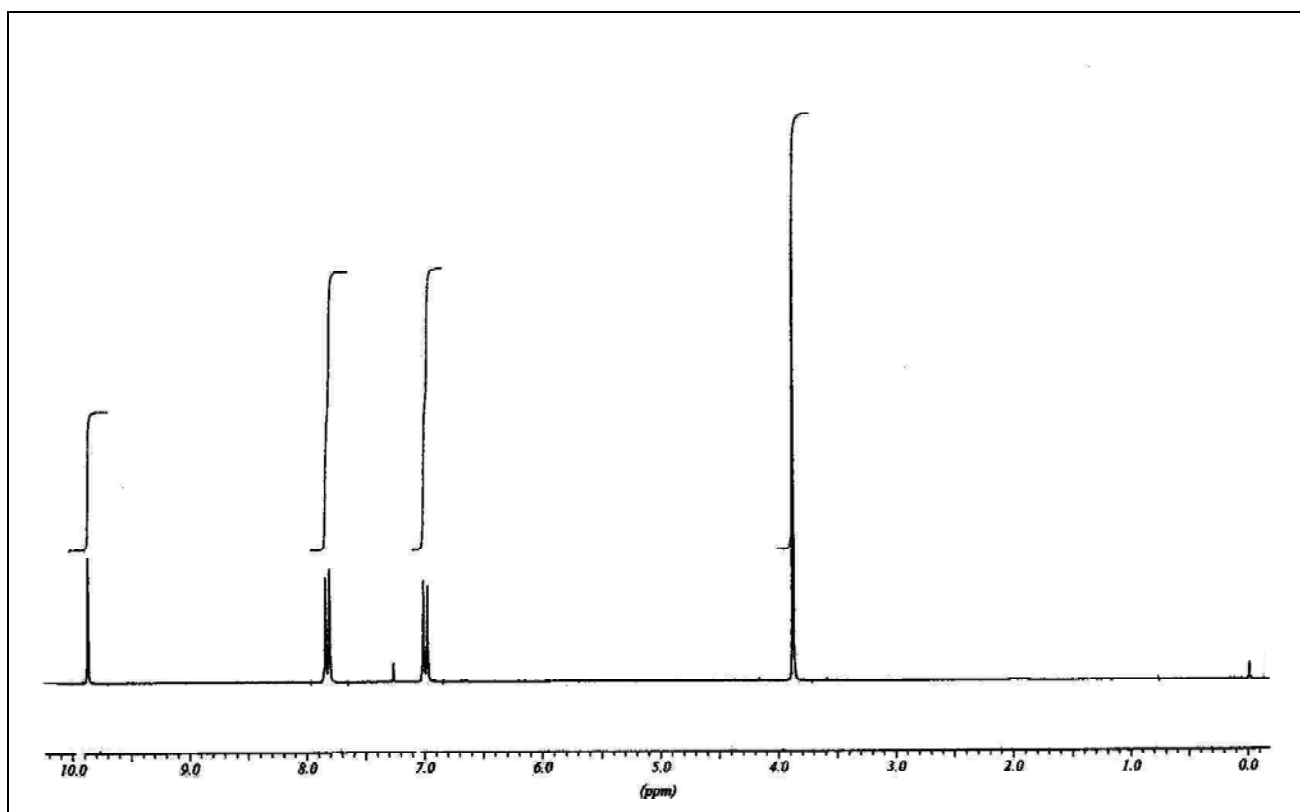
1.7 Le composé **8**, traité par du diisopropyle amidure de lithium (LDA) conduit au sel **9**. Quel(s) hydrogène(s) du composé **8** a (ont) des propriétés acides ? Justifier. En déduire la structure de **9**.

2 Détermination de la structure du produit 10

Le composé **9** est ensuite mis en réaction en présence de **10** de formule brute $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. La structure topologique de **10** peut être déterminée à l'aide des analyses RMN ^1H et IR ci-dessous.

2.1 Calculer le nombre d'insaturations du composé **10**.

Le spectre RMN ^1H (à 250 MHz) de **10**, effectué dans CDCl_3 est donné ci-dessous :



2.2 Analyser le spectre, en remplissant le tableau suivant **qui sera reproduit sur votre copie** :

déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration du signal	attribution

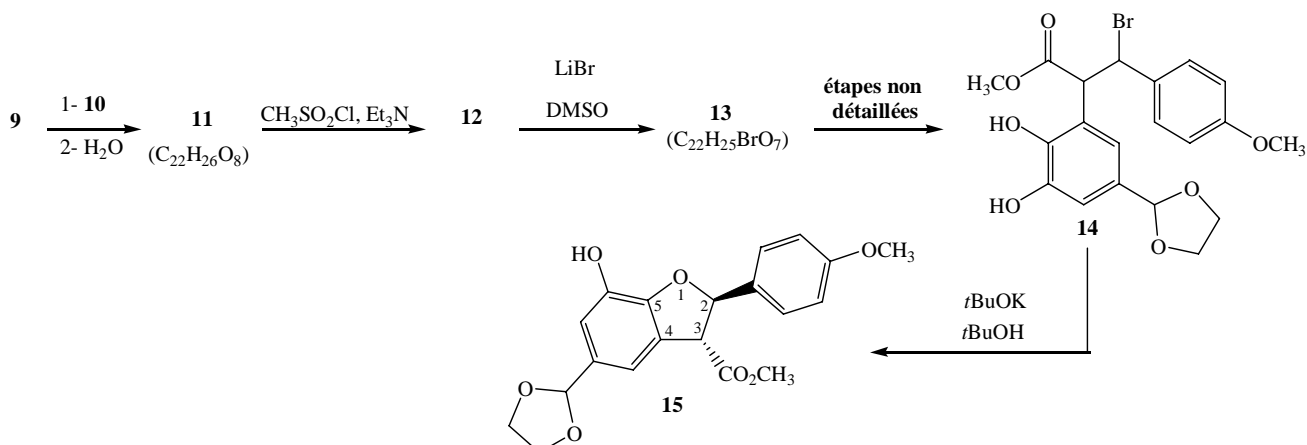
Le spectre IR du composé **10** présente les quatre bandes caractéristiques suivantes : 3035, 2911, 1702, 1601 cm^{-1} .

2.3 Attribuer les bandes de vibration correspondant à ces valeurs.

2.4 En déduire la structure du composé **10**.

3 Obtention du motif « aryldihydrofurane »

Le composé aryldihydrofurane **15** est obtenu selon la suite de réactions détaillée ci-dessous.

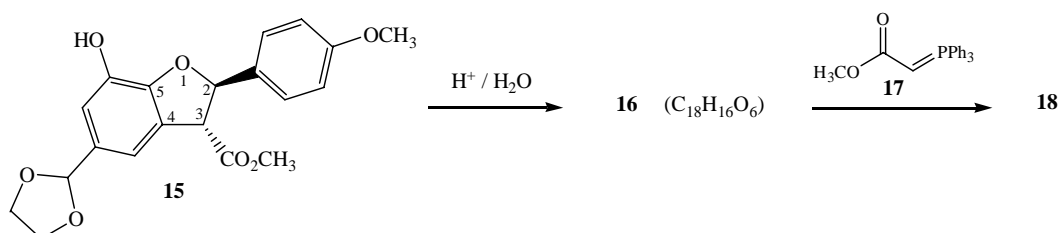


- 3.1** Représenter la structure de **11** ($C_{22}H_{26}O_8$). Expliciter le mécanisme de sa formation.
- 3.2** Le composé **11** ($C_{22}H_{26}O_8$) est mis en présence de chlorure de mésoxyle (CH_3SO_2Cl) et de triéthylamine pour conduire à **12**. Cette réaction est analogue à l'attaque d'un alcool sur un chlorure d'acide. Donner la structure de **12**. Proposer un mécanisme pour cette réaction en utilisant l'écriture simplifiée R-OH pour le composé **11**.
- 3.3** Le composé **12**, traité par une solution de LiBr dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) conduit à **13**. Ecrire la structure de **13** ($C_{22}H_{25}BrO_7$). Ecrire le mécanisme de sa formation.

Le composé **13** est transformé en composé **14** suivant des étapes non étudiées ici.

- 3.4** Le dérivé bromé **14** traité par le *tert*-butylate de potassium comme base conduit à **15**. Proposer un mécanisme pour cette transformation, sans tenir compte de la diastéréosélectivité observée.
- 3.5** La molécule **15** est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
- 3.6** Combien de centres asymétriques possède le composé **15** ? Donner la configuration absolue de ces centres en justifiant votre réponse.
- 3.7** Combien **15** possède-t-il d'énantiomères et de diastéréoisomères éventuels ? Les représenter en indiquant les relations de stéréoisomérisie ; on utilisera une représentation simplifiée.

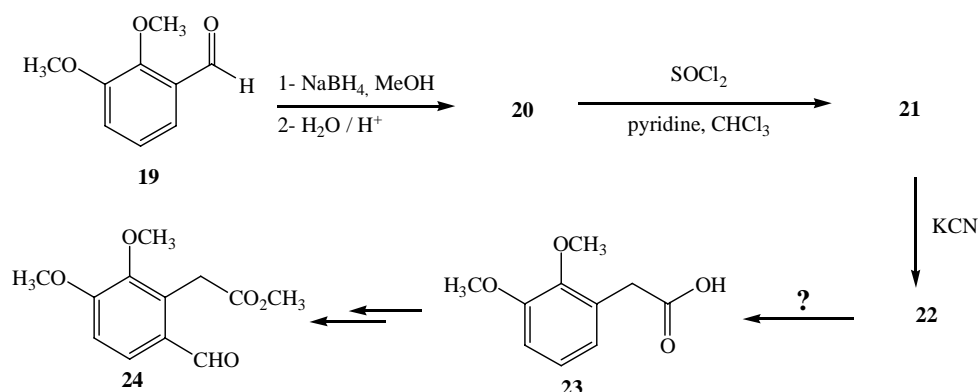
Le composé **15** est enfin traité de la façon suivante :



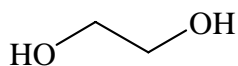
- 3.8** Représenter la structure du composé **16**. Quel est le rôle de cette étape ?
- 3.9** Le produit **16** est mis en réaction avec l'ylure de phosphore **17** pour conduire à **18**. Donner la structure de **18**.

4 Synthèse d'un nouvel aldéhyde aromatique dans le but d'obtenir des analogues de 15

D'autres structures de type aryldihydrobenzofurane peuvent être obtenues en modifiant la nature de l'aldéhyde aromatique mis en jeu lors de la synthèse. Pour cela la synthèse suivante a été menée :



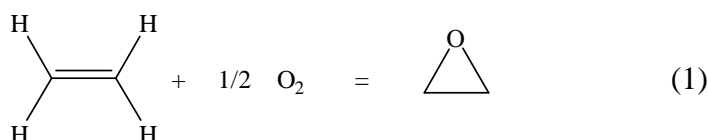
- 4.1 Représenter la structure des composés **20** et **21**.
- 4.2 Le composé **21** réagit avec du cyanure de potassium. Donner la structure du composé **22** obtenu. Quel est le nom de la fonction chimique ainsi formée ?
- 4.3 Préciser la nature des réactifs permettant la formation de l'acide carboxylique **23** à partir de **22**.



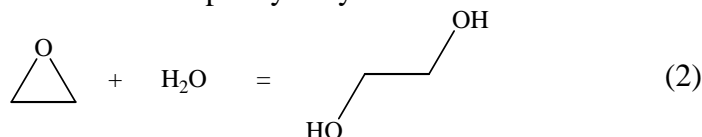
L'éthane-1,2-diol (ou glycol) est un liquide incolore, sirupeux, qui abaisse la température de fusion de l'eau et est employé comme antigel. Il a de nombreux autres emplois industriels : il est très utilisé comme solvant et peut également servir pour la synthèse de polymères. Au laboratoire, il est utilisé en synthèse organique comme nous l'avons vu précédemment lors de l'étape 4 → 5.

5 Obtention industrielle de l'éthane-1,2-diol

Dans l'industrie, l'éthane-1,2-diol est obtenu par une succession de deux réactions. Dans un premier temps, de l'éthylène est oxydé par le dioxygène de l'air en présence d'argent comme catalyseur. La réaction est menée sous pression 10 bar < P < 20 bar et à haute température T = 150 °C. On obtient l'oxacyclopropane, appelé aussi oxirane.



L'éthane-1,2-diol est ensuite obtenu par hydrolyse de l'oxirane.



- 5.1** Dans les conditions choisies de température et de pression, tous les constituants intervenant dans la réaction (1) sont gazeux.
- 5.1.1** Quel est l'effet de l'ajout d'un gaz inerte, à température et pression constante, sur cet équilibre ? Justifier votre réponse.
- 5.1.2** Y-a-t-il un inconvénient à utiliser l'air à la place de dioxygène pur ?
- 5.2** Quel est le réactif, utilisé couramment au laboratoire, qui permet d'obtenir un époxyde à partir d'un alcène ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.
- 5.3** Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène O₂, on ne prend en compte que les orbitales atomiques de valence de l'oxygène. On rappelle que dans le cas du dioxygène, il n'y a pas lieu d'envisager d'interaction entre une orbitale s développée sur un atome et une orbitale p développée sur l'autre atome (diagramme dit non corrélé).
- 5.3.1** Donner la structure électronique du dioxygène. Indiquer quels sont les électrons de valence.
- 5.3.2** Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O₂. Etablir la configuration électronique de O₂.
- 5.3.3** Représenter chaque orbitale moléculaire avec la convention suivante : une orbitale moléculaire est représentée par la schématisation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques qui la constitue.
- 5.3.4** Expliquer la grande réactivité du dioxygène.
- 5.3.5** Le dioxygène est-il paramagnétique ou diamagnétique ?
- 5.4** Le catalyseur utilisé pour la réaction d'oxydation est l'argent.
- 5.4.1** Donner la configuration électronique de l'argent, sachant qu'il s'agit (comme le cuivre) d'une exception à la règle de Klechkovski.
- 5.4.2** Pourquoi l'argent et le cuivre ont-ils des propriétés analogues ?
- 5.5** L'argent cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Le paramètre de la maille conventionnelle cubique est noté *a*.
- 5.5.1** En se limitant à une seule maille du réseau, faire trois schémas sur lesquels on représentera les centres des atomes effectivement présents :
- sur un plan correspondant à une face du cube
 - sur un plan parallèle à une face du cube et passant par le centre du cube
 - sur un plan contenant deux arêtes parallèles et n'appartenant pas à une même face du cube
- 5.5.2** Indiquer la multiplicité de la maille.
- 5.5.3** Exprimer le rayon métallique de l'argent R_{Ag} en fonction de sa masse volumique ρ_{Ag} et de sa masse molaire M_{Ag}. (**Ce calcul ne sera pas effectué**).
- 5.6** Le modèle de Slater permet d'estimer l'énergie d'ionisation d'un atome. Cette méthode prend en compte l'effet d'écrantage de la charge du noyau vue par un électron à cause de la présence des autres électrons. Dans ce modèle, l'énergie orbitalaire est :
- $$\epsilon_i = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \quad (\text{en eV})$$
- où Z* est la charge nucléaire effective et n* est le nombre quantique apparent associé à chaque valeur de n (nombre quantique principal).
- 5.6.1** Calculer la charge nucléaire effective ressentie par l'électron arraché lors de l'ionisation d'un atome d'argent.

5.6.2 Même question pour le cuivre.

5.6.3 Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation.

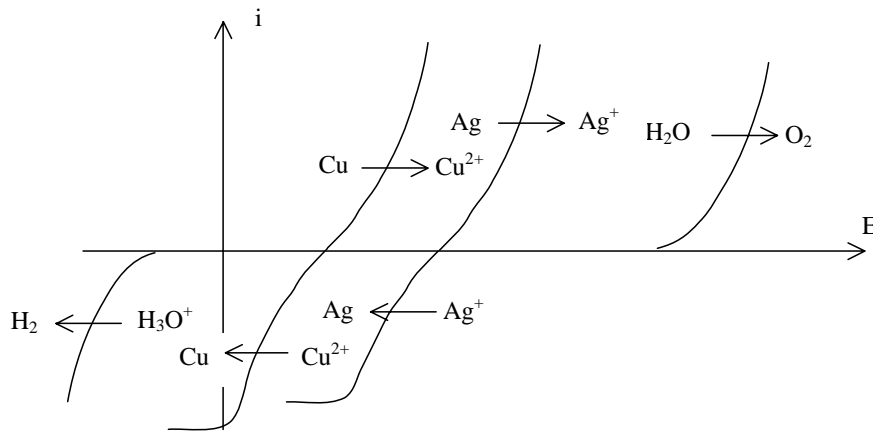
5.6.4 Exprimer l'énergie de première ionisation de l'argent (ou du cuivre) en fonction des énergies orbitales.

5.6.5 Comparer l'énergie de première ionisation du cuivre calculée dans le modèle de Slater à celle de l'argent (**aucun calcul n'est demandé dans cette question**). Ce résultat vous surprend-il ?

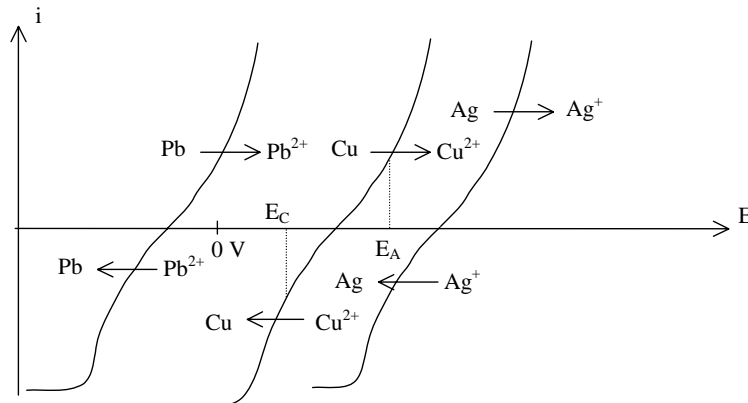
5.7 Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.

5.7.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter la valeur obtenue.

5.7.2 A l'aide des courbes intensité-potential, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).



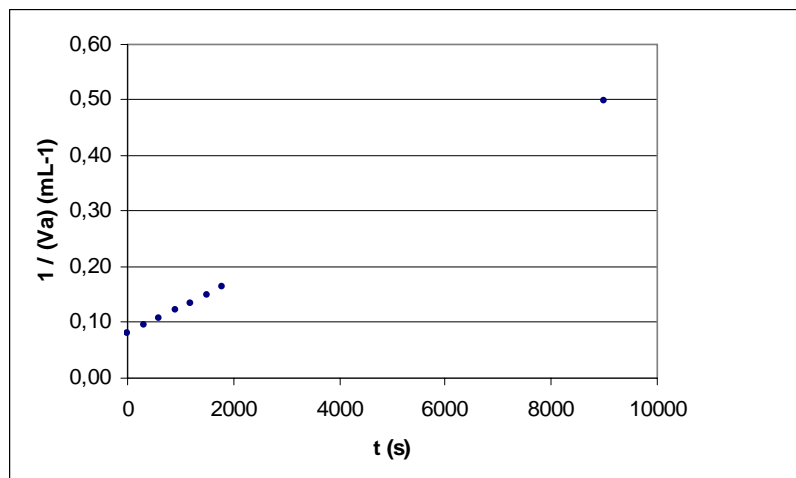
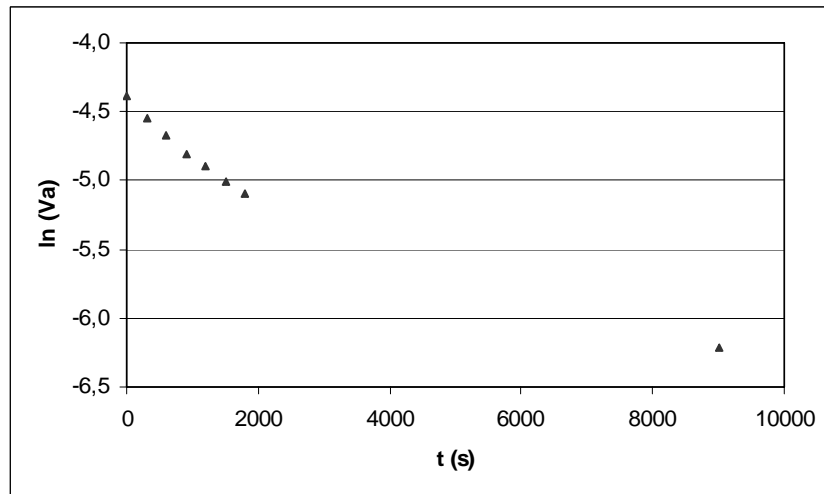
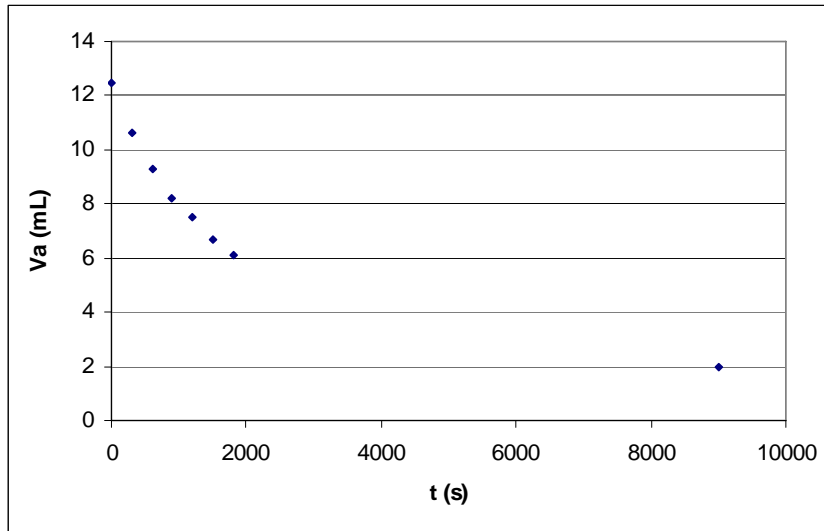
5.8 Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés qui seront considérées ici sont le plomb Pb et l'argent Ag. Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_C celui de la cathode.



5.8.1 Ecrire la (les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.

5.8.2 Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.

6.8 Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse k.



Afin de déterminer l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs, on modifie les conditions initiales. Une expérience (non décrite ici) est réalisée avec un large excès de chlorhydrique **B**.

6.9 Ecrire l'expression simplifiée de la loi de vitesse dans ces conditions.

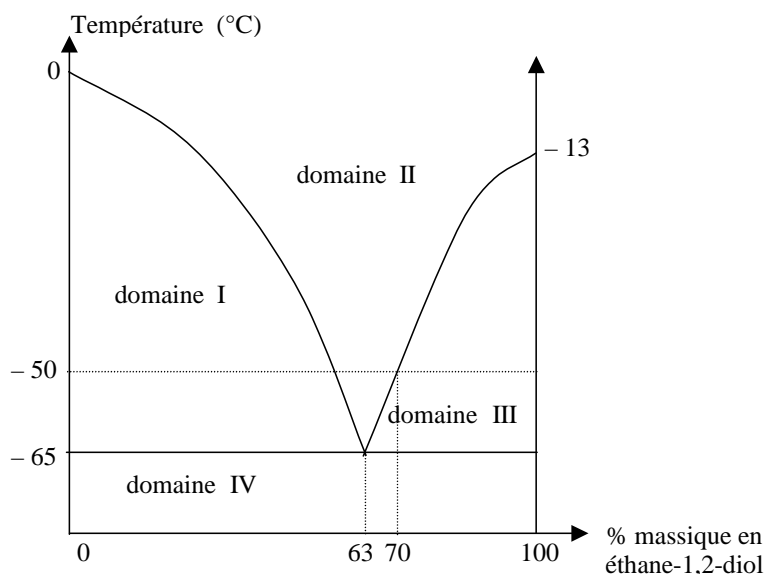
6.10 En sachant que l'étude de la variation de la concentration en ions hydroxyde montre que dans cette expérience, la fonction $\ln([\text{OH}^-])$ est une fonction affine du temps et en utilisant le résultat de la question 6.7, indiquer quels sont les ordres partiels vis à vis de chaque réactif. Justifier soigneusement votre réponse en détaillant le raisonnement.

6.11 Proposer un mécanisme en deux étapes, dont un équilibre rapide, pour la réaction de cyclisation.

6.12 La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation de l'époxyde **C**. A partir du mécanisme précédent, établir la loi de vitesse. Cette loi est-elle compatible avec la loi de vitesse expérimentale établie à la question 6.10 ?

7 Etude du mélange binaire éthane-1,2-diol – eau

Le diagramme binaire simplifié liquide-solide, sous une pression $p^\circ = 1$ bar, d'un mélange éthane-1,2-diol – eau est représenté à la figure ci-dessous.



7.1 D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale à l'état liquide. Même question à l'état solide.

7.2 Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines I à IV du diagramme.

7.3 Il apparaît sur le diagramme un point remarquable. Indiquer le nom donné à ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?

7.4 On considère à -50 °C, sous $p^\circ = 1$ bar, un mélange composé de 5 mol d'eau et 5 mol d'éthane-1,2-diol. Indiquer dans quel domaine du diagramme se trouve le point représentatif du système.

7.5 Une des principales applications courantes de l'éthane-1,2-diol est de servir d'antigel dans les radiateurs de voiture. Expliquer pourquoi en vous appuyant sur la lecture du diagramme binaire.

7.6 L'équation de la branche de liquidus pour l'équilibre entre un mélange liquide (composé d'eau (1) et d'éthane-1,2-diol (2)) et l'eau solide est la suivante :

$$\ln(x_1) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_1^0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus},1}^*} - \frac{1}{T} \right)$$

où x_1 désigne la fraction molaire de l'eau dans le mélange et $\Delta_{\text{fus}} H_1^0$ l'enthalpie standard de fusion de l'eau à la température de fusion de l'eau pure $T_{\text{fus},1}^*$.

7.6.1 Montrer que pour des solutions très diluées d'éthane-1,2-diol dans l'eau, considérée comme le solvant, x_2 s'écrit, à l'aide d'une approximation, sous la forme :

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_1^0}{R} \cdot \frac{\Delta T}{(T_{\text{fus},1}^*)^2} \text{ avec } \Delta T = T_{\text{fus},1}^* - T \text{ où } T \text{ est la température d'apparition des cristaux}$$

d'eau pure lors du refroidissement du mélange eau + éthane-1,2-diol de fraction molaire x_2 en éthane-1,2-diol.

La grandeur $K_{\text{cr}} = \frac{R \cdot (T_{\text{fus},1}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_1^0} \cdot M_1$ est appelée constante cryoscopique (M_1 désigne la masse molaire de l'eau). La constante cryoscopique de l'eau vaut $1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.6.2 Soient m_i la masse du constituant i dans le mélange et M_i sa masse molaire. Quelle est la relation entre x_2 , m_1 , m_2 , M_1 et M_2 ? Que devient cette relation quand il s'agit d'une solution diluée d'éthane-1,2-diol dans l'eau ?

7.6.3 Quelle est alors la relation entre $\Delta T = T_{\text{fus},1}^* - T$, K_{cr} , m_1 , m_2 et M_2 ?

7.6.4 En déduire la masse d'éthane-1,2-diol qu'il faut dissoudre dans 1 litre d'eau pour l'empêcher de geler à -10°C . Le calcul sera fait en considérant $K_{\text{cr}} \approx 2 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

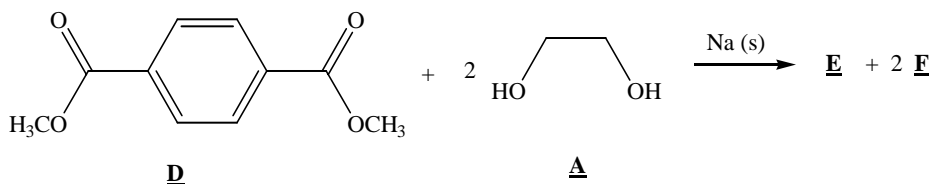
8 Utilisation de l'éthane-1,2-diol pour la synthèse de polymères

La principale utilisation industrielle de l'éthane-1,2-diol est la synthèse des polymères. Parmi eux, le polyéthylènetéréphtalate (PET) est un composé thermoplastique aux nombreux usages comme la fabrication de fibres textiles (Tergal[®]) et celle de fibres biomédicales, utilisées pour les valves cardiaques (Dacron[®]).

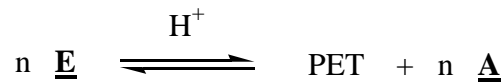
8.1 Rappeler la signification du terme thermoplastique.

8.2 Le PET peut s'obtenir par réaction du téréphtalate de diméthyle **D** et de l'éthane-1,2-diol **A** de façon analogue à l'attaque d'un alcool sur un dérivé d'acide.

La première étape est la suivante :



La deuxième étape est effectuée vers 270-280 °C :



8.2.1 Ecrire la formule des molécules E et F.

8.2.2 Quelle est l'action du sodium sur un alcool ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.

8.2.3 Proposer un mécanisme pour l'obtention de E en utilisant des notations simplifiées.

8.2.4 Ecrire la formule du motif du polymère.

8.2.5 Ecrire le mécanisme de la formation du PET.

9 Dosage de l'acide citrique dans la limonade.

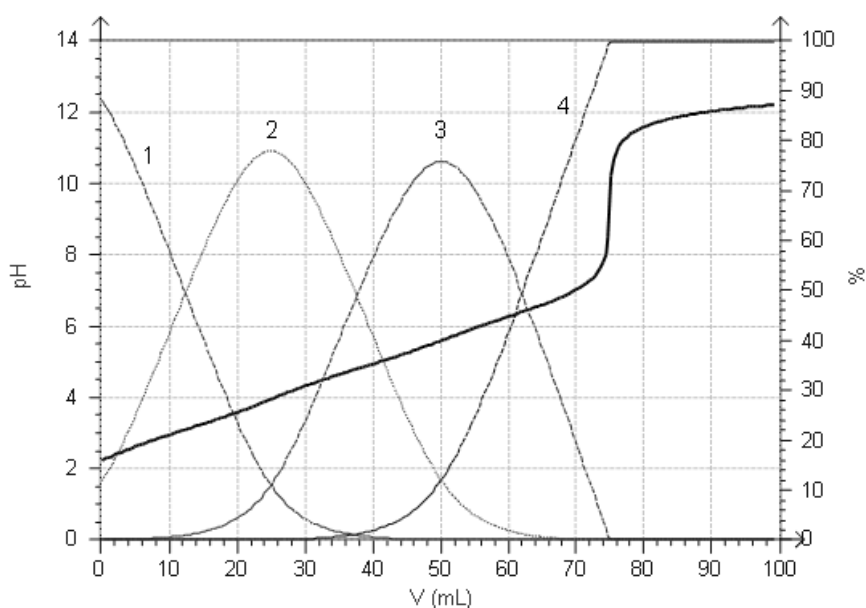
Le polyéthylènetéréphtalate (PET) est très utilisé pour la fabrication de bouteilles transparentes servant à contenir des boissons gazeuses, comme la limonade. La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme H₃A.

Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : « A l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50 mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire ».

9.1 A quoi sert le dégazage ?

9.2 Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50 mL de limonade ?

9.3 La simulation du dosage de 50 mL d'acide citrique H₃A de concentration 5,0.10⁻² mol.L⁻¹ par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H₃A, H₂A⁻, HA²⁻ et A³⁻) y sont également représentés.



- 9.3.1 Identifier les courbes 1 à 4.
- 9.3.2 Déterminer graphiquement les pK_a des différents couples.
- 9.3.3 Donner la (les) réaction(s) de dosage.
- 9.3.4 Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.

9.4 Lors du dosage des 50 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent $v_e = 12$ mL.

- 9.4.1 Ecrire la condition réalisée à l'équivalence.
- 9.4.2 En déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

Données

Données spectrales

RMN 1H : gamme de déplacements chimiques :

	CH_3-C	$-CH_2-CO-$	R-COOCH-	$-CH_2OR$	CH aromatique	R-CHO
δ ppm	0,9-1,1	2,0-3,0	3,7-4,5	4,7-6,2	6,8-7,9	9,5-10,2

INFRAROUGE : nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	OH libre	OH lié	CH aromatique	CH alcane	C=O aldéhyde conjugué
ν (cm^{-1})	3600	3300-3550	3075-3030	2970-2910	1700-1720

Groupe fonctionnel	C=O ester saturé conjugué	C=O cétone conjugué	C=C alcène	C=C aromatique
ν (cm^{-1})	1715-1730	1685-1705	1640-1690	1620-1565

Données

atome	H	C	N	O	S	Cu	Ag
numéro atomique	1	6	7	8	16	29	47

Masses molaires : H = 1,0 g.mol⁻¹

C = 12,0 g.mol⁻¹

O = 16,0 g.mol⁻¹

Données thermodynamiques à 298 K

$$\frac{R.T.\ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V (à 298 K)}$$

Potentils standard d'oxydoréduction à 298 K et à pH = 0

couple	Ag ⁺ / Ag _(s)	Cu ²⁺ / Cu _(s)	Pb ²⁺ / Pb _(s)	O ₂ (g) / H ₂ O
E° (en V)	0,80	0,34	- 0,13	1,23

Température de fusion de l'eau sous p° = 1 bar : T_{fusion} = 273 K

Température de fusion de l'éthane-1,2-diol sous pression p° = 1 bar : T_{fusion} = 260 K

Modèle de Slater

groupe de l'électron étudié	contribution des autres électrons						niveaux n+1, n+2,..
	niveaux n-2, n-3, ...	niveau n-1	autres électrons du niveau n				
			1s	s et p	d	f	
1s			0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

n	1	2	3	4	5
n*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0

Fin de l'énoncé