

**RÉVISIONS DE FIN D'ANNÉE**  
pour le 28/03/2025**Problème I - Procédés de production du sel**

Le chlorure de sodium, de formule brute NaCl, est constitué d'ions sodium  $\text{Na}^+$  et d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et se présente sous forme d'un solide cristallin dans les conditions usuelles de température et de pression. Il est naturellement abondant dans des gisements salifères de la croûte terrestre se situant à des profondeurs accessibles à des fins d'exploitation minière.

Ce problème propose l'étude de la structure cristallographique du sel ainsi que d'une technique d'extraction : la méthode par dissolution du sel gemme contenu dans les gisements salifères. Des données permettant cette étude sont disponibles en fin de problème.

**Partie A - Structure cristallographique du chlorure de sodium**

Le chlorure de sodium cristallise sous forme d'halite dans un système cubique. Les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  sont agencés dans un empilement cubique à faces centrées et les ions sodium  $\text{Na}^+$  en occupent les sites octaédriques.

**I.A.1.** Écrire la configuration électronique du sodium et du chlore dans leur état fondamental. Justifier la stabilité des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

**I.A.2.** Représenter la maille NaCl.

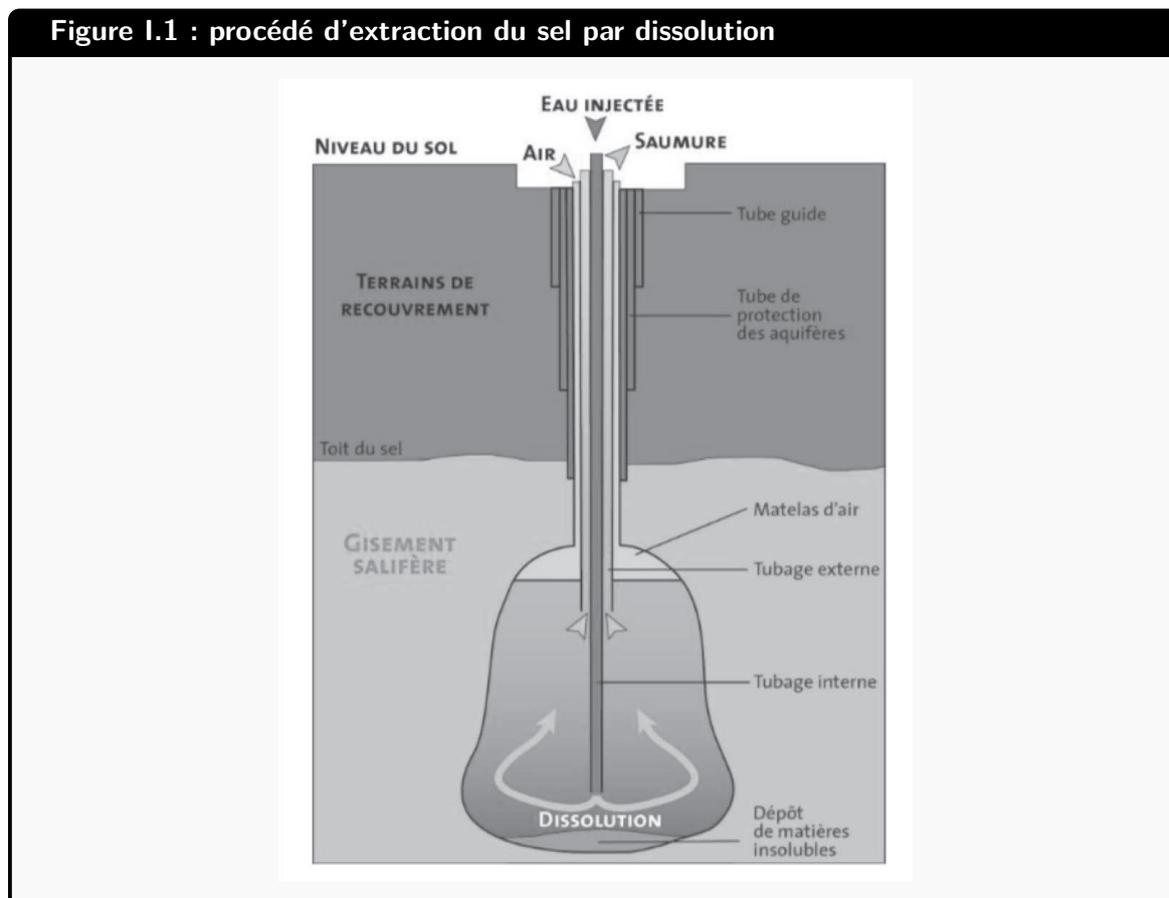
**I.A.3.** Exprimer la condition de contact entre les ions de la maille. En déduire la valeur du paramètre de maille  $a$ .

**I.A.4.** Montrer que la masse volumique du chlorure de sodium vaut  $2144 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . En déduire le volume qu'occuperait un gisement contenant une masse  $m$  égale à 500 tonnes de chlorure de sodium.

**Partie B - Production de sel par dissolution**

Une partie de la production française de sel est assurée par le procédé de dissolution. Lorsqu'un gisement salifère est identifié (à une profondeur de l'ordre de 1 000 m à 2 000 m), un forage est réalisé et un double tubage est introduit dans la cavité formée. Le tubage interne permet d'injecter de l'eau déminéralisée à l'intérieur du gisement salifère et le tubage externe permet d'aspirer la saumure, c'est-à-dire la solution saturée résultant de la dissolution du sel dans l'eau. L'extraction s'opère en deux temps : l'eau pure est d'abord injectée dans la cavité puis, après un certain temps, la saumure obtenue est pompée vers l'extérieur de la cavité pour être stockée dans une cuve en attendant d'être traitée.

Le procédé d'extraction du sel par dissolution peut être résumé par le schéma de la figure I.1 suivante :



**I.1.** Écrire l'équation modélisant la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau pure à 25 °C.

**I.B.1.** Calculer l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ$  à 298 K. Commenter son signe.

**I.B.2.** En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K et déterminer si la dissolution est favorable thermodynamiquement.

**I.B.3.** Déterminer s'il est plus judicieux d'injecter de l'eau à 60 °C ou de l'eau à 25 °C dans la cavité afin de favoriser la dissolution du sel. *Détailler le raisonnement.*

D'autres ions sont présents dans la saumure extraite tels que le calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , présent à la concentration en masse de  $6,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , et le magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ , présent à la concentration en masse de  $8,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; c'est pourquoi elle doit être traitée afin de retirer ces impuretés. Pour ce faire, le pH de la solution est augmenté par l'ajout de soude. Le calcium précipite alors sous forme d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  et le magnésium sous forme d'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ .

**I.B.4.** Tracer le diagramme d'existence de l'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$  et déterminer le pH à la frontière.

**I.B.5.** Déterminer le pH auquel il faut porter la solution afin de faire précipiter 99 % des ions magnésium.

L'hydroxyde de calcium précipite à partir de pH = 11,8 et 99 % des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ont précipité à pH = 12,8. Par hypothèse, ce sont les deux seules espèces qui précipitent.

**I.B.6.** En déduire le pH auquel il faut porter la saumure pour retirer 99 % des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  qu'elle contient.

## Problème II - Synthèse totale du longifolène

Le longifolène est un hydrocarbure tricyclique de formule moléculaire  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  appartenant à la catégorie des sesquiterpènes et est présent dans la résine de certains pins. Il constitue un intermédiaire de synthèse utile dans la préparation d'un agent d'hydroboration chiral.

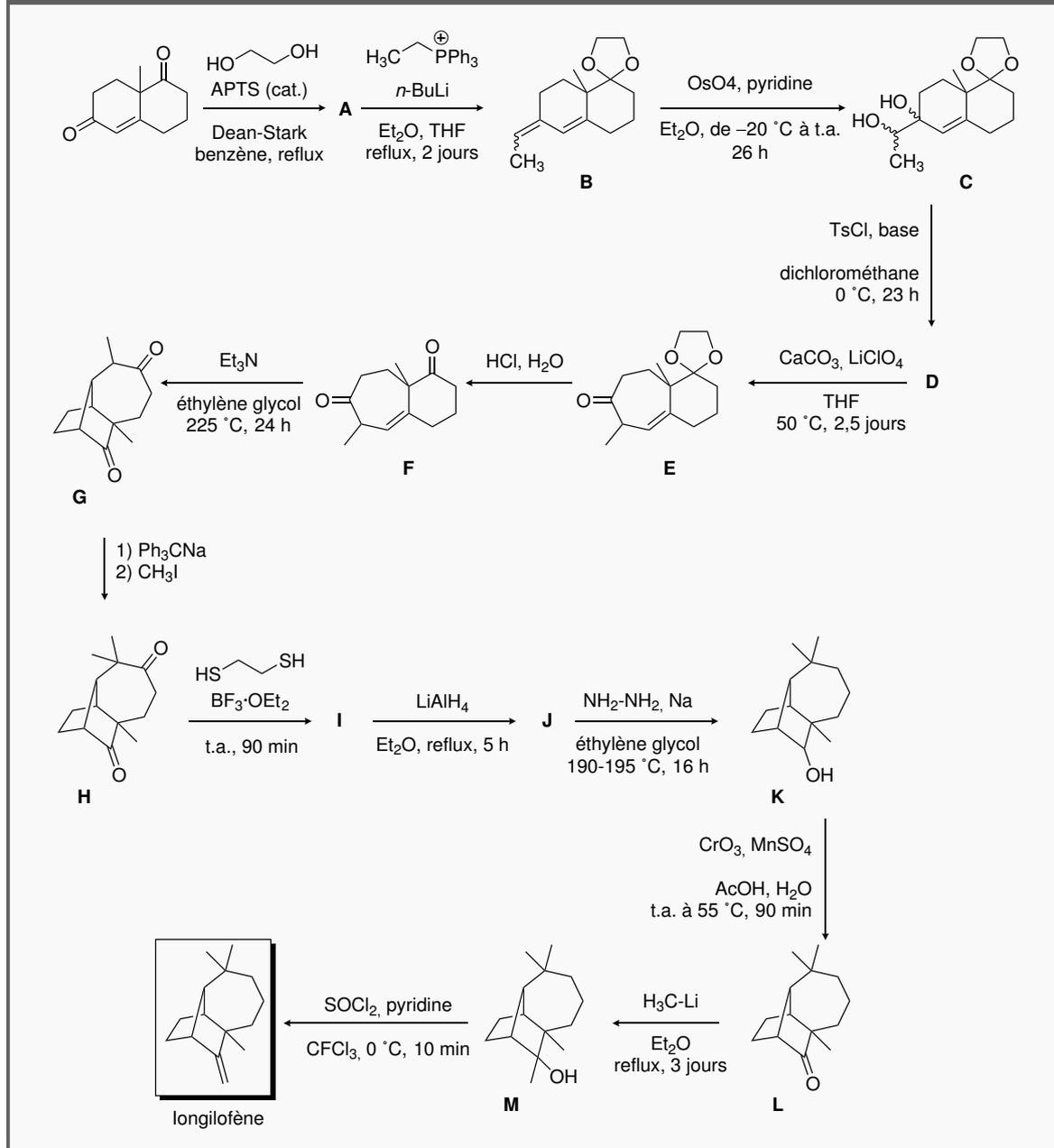
Sa synthèse totale a été réalisée pour la première fois par E.J. COREY et son équipe (1961) à partir de la cétone de WIELAND-MIESCHER, un intermédiaire couramment utilisé dans la synthèse de terpènes à cette époque.

Ce problème propose d'étudier la synthèse historique au cours de laquelle une grande variété de réactifs sont utilisés. Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté au document II.1 et les abréviations permettant d'éclaircir les notations employées au tableau suivant.



abréviation	nom	formule	abréviation	nom	formule
APTS	acide <i>p</i> -toluènesulfonique		Ph	phényle	
n-BuLi	n-butyllithium		pyr	pyridine	
Ts	tosyle		AcOH	acide éthanoïque	/
THF	tétrahydrofurane		TA	température ambiante	/
Et <sub>3</sub> N	triéthylamine				

## Document II.1 : synthèse totale du longifolène



### Partie A - Augmentation de la taille du cycle

La première partie de la synthèse concerne les molécules **A** à **E** et vise à augmenter le nombre d'atomes de carbone du cycle.

**II.A.1.** Schématiser le montage DEAN-STARK utilisé lors de la première étape et expliquer son intérêt.

**II.A.2.** Indiquer la structure du produit **A** et le mécanisme de sa formation.

Le produit **C** obtenu est mis en réaction avec du chlorure de toyle, noté TsCl, en présence

d'une base. C'est ici le groupement hydroxyle le moins encombré qui réagit et on suppose que la base utilisée est de la pyridine.

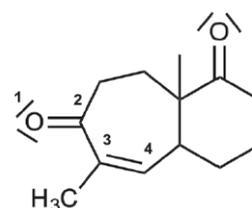
**II.A.3.** Indiquer la structure du produit **D** et proposer un mécanisme pour sa formation en tenant compte du fait que le mécanisme est totalement analogue à celui de la réaction entre un alcool et un chlorure d'acyle.

La transformation de **E** en **F** est une hydrolyse de la fonction acétal de **E** par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

**II.A.4.** Expliquer l'utilité du passage par un acétal.

### Partie B - Cyclisation et transformation de groupements fonctionnels

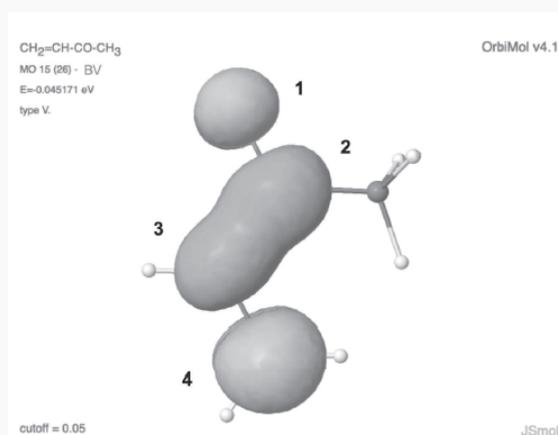
La transformation chimique de **F** en **G** est une cyclisation réalisée en présence d'une base, la triéthylamine, notée  $\text{Et}_3\text{N}$ . La transformation ne se fait pas directement à partir de **F** mais à partir d'un intermédiaire généré *in situ*, noté **F'** et de formule topologique ci-contre.



Pour expliquer sa réactivité, on peut modéliser la fonction  $\alpha$ -énone de l'intermédiaire **F'** par la molécule de but-3-èn-2-one qui présente un système conjugué similaire. Des informations complémentaires sont proposées dans le document II.2.

#### Document II.2 : orbitales frontalières de la but-3-èn-2-one

L'orbitale basse vacante (BV) de la but-3-èn-2-one est représentée ci-dessous. La numérotation sur le document correspond à la numérotation des atomes du système conjugué.



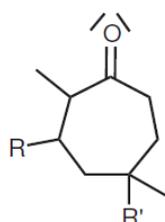
numéro de l'atome	1	2	3	4
nature de l'atome	O	C	C	C
coefficients	0,42	-0,48	-0,44	0,61

**II.B.1.** Identifier deux sites électrophiles possibles appartenant au système conjugué de **F'**. Justifier par l'écriture de formes mésomères.

**II.B.2.** Compte tenu de la structure du produit **G**, interpréter la régiosélectivité de la transformation à l'aide de la théorie des orbitales frontalières.

**II.B.3.** En déduire le mécanisme de la réaction de cyclisation du composé **F'**.

La transformation de **G** en **H** est une C-alkylation en  $\alpha$  de la fonction cétone. Cette réaction implique la formation d'un énolate grâce à l'action du carbanion trityle  $\text{Ph}_3\text{C}^-$  qui joue le rôle de base. Il est possible d'adopter la représentation suivante afin de simplifier l'écriture de la molécule **G**.



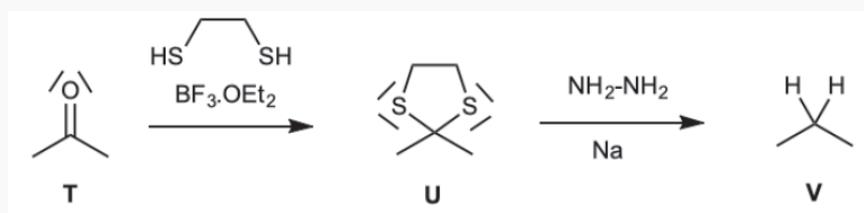
**II.B.4.** Écrire les structures des deux énolates possiblement formés lors de la transformation de **G** en **H** et indiquer, en justifiant, lequel est le plus stable. Indiquer si le produit **H** est issu de l'énolate le plus stable ou le moins stable et proposer une justification.

**II.B.5.** Écrire le mécanisme de la transformation conduisant au composé **H**.

Les propriétés voisines des atomes de soufre et d'oxygène permettent de réaliser des réactions analogues. La transformation de **H** vers **I** est une thioacétalisation qui fonctionne sur le modèle de la réaction d'acétalisation. La molécule **I** est ensuite mise en présence du tétrahydruroaluminat de lithium  $\text{LiAlH}_4$ , puis le produit **J** obtenu est ensuite mis en présence d'hydrazine  $\text{NH}_2-\text{NH}_2$  et de sodium métallique  $\text{Na}$  pour obtenir le composé **K**.

#### Document II.3 : variante de la réduction de Wolff-Kishner

Cette réaction est constituée d'un enchaînement de deux transformations chimiques. La première est une thioacétalisation et permet de former un thioacétal à partir d'un dérivé carbonylé. La deuxième est une réduction, adaptée de la réduction de WOLFF-KISHNER, qui permet de réduire le thioacétal en rompant les deux liaisons C-S avec la chaîne carbonée principale.



**II.B.6.** Montrer que la variante de la réaction de WOLFF-KISHNER présentée dans le document II.3 correspond à une réduction du groupement carbonyle de **T** en alcane **V**.

**II.B.7.** Déterminer la structure des molécules **I** et **J**.

**II.B.8.** Indiquer les deux objectifs de l'enchaînement des transformations chimiques conduisant de la molécule **H** à **K**. Justifier.

## Données

- Masses molaires et numéros atomiques :

élément	H	C	O	Na	Mg	Cl
numéro atomique	1	6	8	11	12	17
masse molaire / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	16,0	23,0	24,3	35,5

- Rayons ioniques :  $r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$       $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$
- Constantes thermodynamiques d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,6 \cdot 10^{-12}$       $K_e = 10^{-14}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Constante d'AVOGADRO :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Enthalpies standard de formation :

$$\Delta_f H_{\text{Na}^+(\text{aq})}^\circ = -240,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ = -167,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_f H_{\text{NaCl}(\text{s})}^\circ = -411,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Entropie standard de dissolution de  $\text{NaCl}(\text{s})$  :  $\Delta_r S^\circ = 43,37 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$