DS 3a (e3a/CCINP)

CHIMIE ORGANIQUE ET THERMODYNAMIQUE

30/11/2024

L'utilisation de la calculatrice est AUTORISÉE *pour cette épreuve.*

⋆ ⋆ ⋆

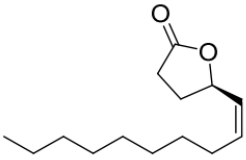
Toute affirmation doit être rigoureusement justifiée. La précision, la clarté et la concision des réponses seront particulièrement appréciées.
Tous les résultats littéraux doivent être encadrés ; les application numériques, les phrases conclusives et les mots clés soulignés.

⋆ ⋆ ⋆

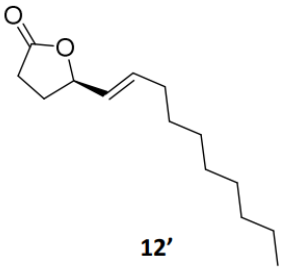
Ce sujet comporte 10 pages et deux problèmes indépendants.

Problème I : synthèse de la japonilure

Ce problème s'intéresse à la synthèse totale de la Japonilure **12** dont la dernière étape utilise le dihydrogène comme réactif. Il s'agit d'une produite par le scarabée japonais femelle (*Popillia japonica*, voir photo ci-dessous). Cette phéromone présente un intérêt pour les industriels qui souhaitent s'en servir comme piège pour attirer les scarabées responsables de nombreux dégâts sur les arbres et les cultures. L'effet de cette phéromone étant inhibé en présence de l'un de ses stéréoisomères **12'**, la dernière étape d'hydrogénation doit être hautement sélective.



12



12'

I.1. **Indiquer** le nombre de stéréoisomères que possède la Japonilure **12**. Les **représenter**. **Indiquer** les relations de stéréoisomérie qui relient tous les composés représentés.

I.2. Étape 1⟶2

Le spectre RMN ^{1}H du composé **1** donne les signaux suivants à 400 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) : δ 1,65 (quint., 2H), 2,46 (t, 2H), 2,93 (s, 1H), 3,35 (t, 2H).

I.2.a. **Nommer** la fonction créée lors de l'étape **1** ⟶ **2**.

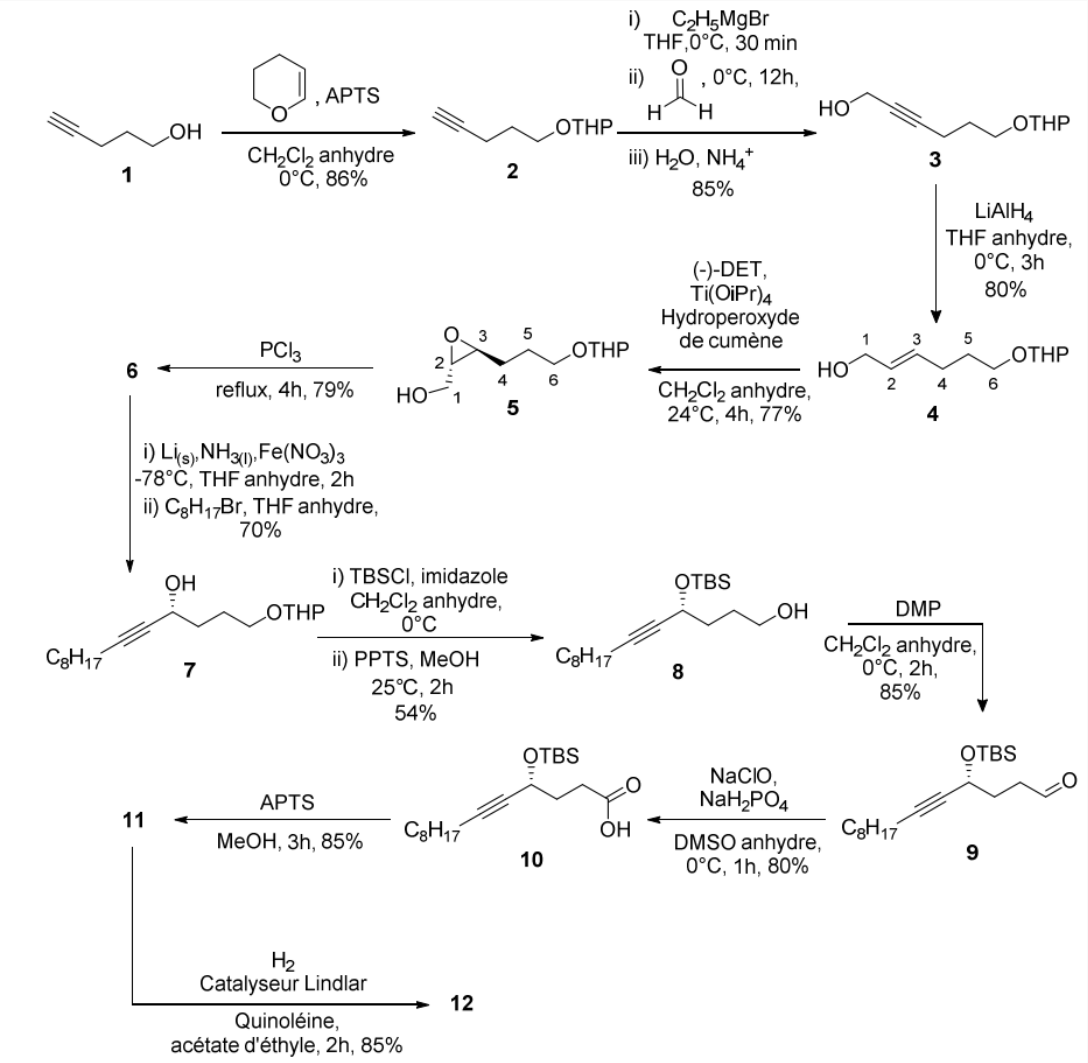
I.2.b. La première étape du mécanisme de l'étape **1**⟶**2** consiste en la protonation du dihydropyrane (DHP). **Identifier** le site le plus favorable de protonation du DHP en justifiant la réponse.

I.2.c. En **déduire** le mécanisme complet pour l'étape **1**⟶**2**.

I.2.d. **Expliquer** la raison pour laquelle il est préférable d'utiliser l'APTS plutôt que l'acide sulfurique au cours de cette étape.

I.2.e. **Attribuer** les signaux du spectre RMN ^{1}H au protons de la molécule **1**.

Figure I.1 : schéma de synthèse de la Japonilure



I.3. Étape 2⟶3

La synthèse du composé **3** nécessite d'utiliser un organomagnésien C_2H_5MgBr.

I.3.a. **Écrire** l'équation de la réaction associée à la synthèse magnésienne de C_2H_5MgBr à partir du bromoéthane.

I.3.b. **Préciser** les réactivités possibles de C_2H_5MgBr. Conclure sur l'intérêt de la synthèse d'un organomagnésien de façon générale.

I.3.c. Préciser les précautions opératoires pour réaliser cette synthèse. *Une explication précise est attendue pour chaque précaution citée.*

I.3.d. Représenter le mécanisme réactionnel complet de la transformation de **2** en **3**.

I.3.e. Représenter le produit qui aurait été obtenu si le précurseur **1** avait été placé dans les conditions de réaction {C_2H_5MgBr, THF, 0 °C}. **Justifier** en utilisant des considérations thermodynamiques. **Conclure** sur l'intérêt de l'étape **1**⟶**2**.

I.4. Étape 3⟶4

I.4.a. Représenter le schéma de LEWIS de l'ion tétrahydruroaluminate AlH_4^-. **Proposer** une explication quant au fait que sa réactivité puisse être assimilée à celle d'un ion hydrure.

I.4.b. Écrire et **ajuster** la demi-équation électronique associée au couple rédox **3**/**4**. En **déduire** la nature de la transformation subie par le composé **3**.

I.5. Étape 4⟶5

La transformation de **4** en **5** est une époxydation de SHARPLESS : elle est sélective des alcools allyliques et est catalysée par un complexe de titane. L'énantiosélectivité de cette réaction d'époxydation est rendue possible par la présence d'un composé chiral, le (−)-tartrate de diéthyle ((−)-DET).

I.5.a. Préciser la signification du signe (−) devant le nom de (−)-tartrate de diéthyle. Déterminer les stéréodescripteurs du (−)-DET.

I.5.b. Calculer le nombre d'oxydation des carbones C^2 et C^3 avant et après transformation de **4** en **5**. En **déduire** la nature de la réaction.

I.6. Étape 5⟶6

Le trichlorure de phosphore PCl_3 est une molécule dont la réactivité avec un alcool primaire est semblable aux conditions {$HCl_{(aq)}$, dilué} avec ce même alcool.

I.6.a. Représenter le schéma de LEWIS du trichlorure de phosphore PCl_3. **Indiquer** la géométrie autour de l'atome de soufre et si cet molécule est polaire.

I.6.b. En **déduire** la structure du composé **6**.

I.6.c. Représenter le mécanisme de la réaction entre le propan-1-ol et une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique.

I.6.d. Proposer une explication quant au fait que les conditions d'acide chlorhydrique n'aient pas été retenue et que l'utilisation du trichlorure de phosphore aie été préférée pour transformer **5** en **6**.

I.7. Étape 7⟶8

La formation du composé **7** est admise. La transformation de **7** en **8** fait intervenir une réaction de protection (*i*) d'un alcool sous forme d'éther silylé suivie d'une étape de déprotection (*ii*) par transacétalisation.

I.7.a. Discuter de l'intérêt de la transformation **7⟶8** dans le cadre de la stratégie de synthèse de la Japonilure.

I.7.b. Proposer un rôle pour l'imidazole lors de l'étape *i)* de la synthèse de **8** à partir de **7**.

I.8. Déterminer le rendement total de la synthèse de la Japonilure. **Commenter** ce résultat en portant un regard critique sur les étapes de protection/déprotection.

Problème II : chlore et eau de Javel

II.1. Classification périodique des éléments

II.1.a. Préciser la configuration électronique du chlore et celle du sodium à l'état fondamental. Préciser la position de ces deux éléments dans la classification périodique des éléments.

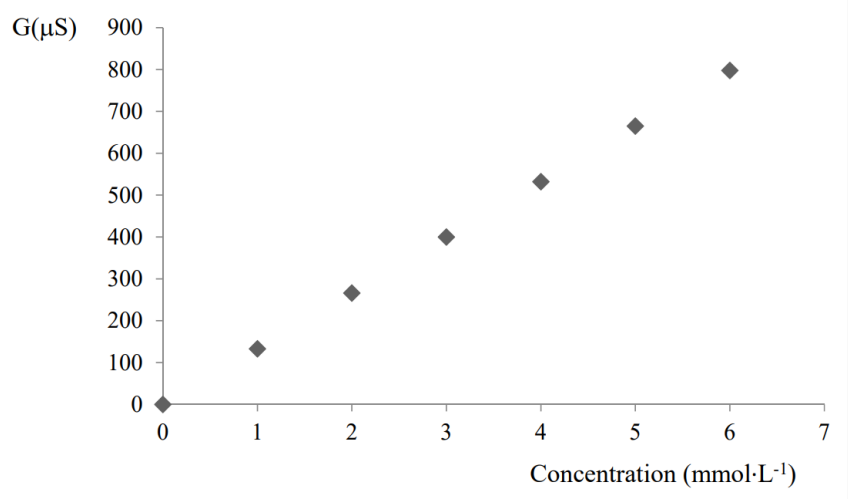
II.1.b. Nommer les familles auxquelles ces deux éléments appartiennent. Pour chacune d'elles, citer un autre élément y appartenant.

II.2. Solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse

Cette partie propose la détermination expérimentale de la solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse à température ambiante.

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, une masse $m_0 = 60$ g de chlorure de sodium est ajoutée. La solution est agitée. Après plusieurs minutes d'attente, une partie du solide ne s'est pas dissout. Ce solide est alors filtré et le filtrat est récupéré puis dilué au millième. La mesure de la conductance de cette solution diluée donne $G = 780$ μS. La courbe d'étalonnage $G = f(C)$, où C est la concentration en quantité de matière de chlorure de sodium, a été tracée. Le résultat est présenté en figure II.1.

Figure II.1 : courbe d'étalonnage

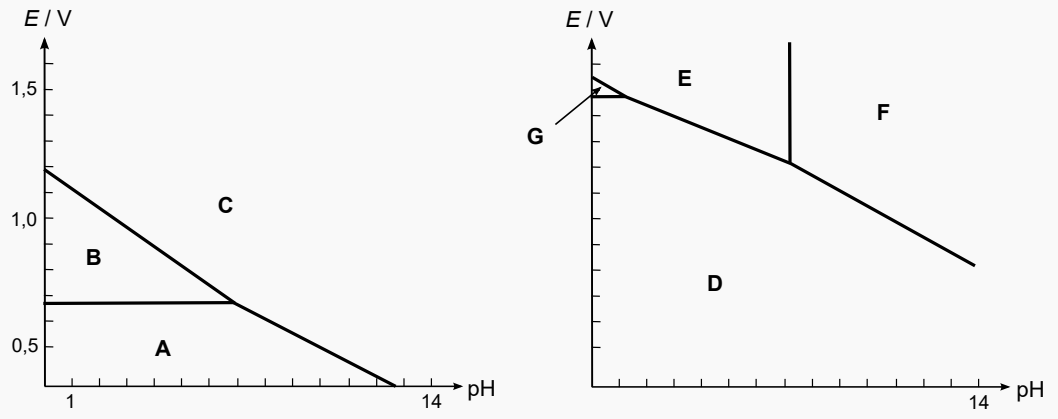


Déterminer la solubilité, notée *s*, du chlorure de sodium à température ambiante.

II.3. Diagrammes *E*-pH du chlore et de l'iode

Les diagrammes potentiel-pH de l'iode et du chlore sont représentés figure II.2. Le premier, à gauche de la figure, contient les espèces chimiques $I_{2(aq)}$, $IO^-_{3(aq)}$ et $I^-_{(aq)}$. Le second, à droite de la figure contient les espèces chimiques $ClO^-_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$, $Cl_{2(g)}$ et $HClO_{(aq)}$.

Figure II.2 : diagrammes *E*-pH de l'iode (à gauche) et du chlore (à droite)



II.3.a. Attribuer chaque domaine du diagramme *E*-pH de l'iode (**A**, **B** et **C**) en justifiant.

II.3.b. Attribuer chaque domaine du diagramme *E*-pH du chlore (**D**, **E**, **F** et **G**) en justifiant.

II.4. Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de $Cl^-_{(aq)}$ et de $ClO^-_{(aq)}$. Le but de cette partie est de vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en $ClO^-_{(aq)}$ ou $Cl^-_{(aq)}$ d'un produit commercial. Sur l'étiquette du berlingot d'eau de JAVEL titré, il est indiqué que l'eau de JAVEL est à 4,8 % c.a. (chlore actif).

Document II.1 : unité du pourcentage de chlore actif

L'unité de pourcentage de chlore actif est une unité de concentration des ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ dans la solution aqueuse d'eau de JAVEL. En effet, 1 % de chlore actif signifie qu'1 g de dichlore peut se former à partir de 100 g de la solution d'eau de JAVEL.

extrait de la page Wikipédia « eau de JAVEL *»*
`https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_de_Javel`

II.4.a. Par lecture du diagramme potentiel-pH de l'élément chlore en figure II.2, **décrire** le phénomène observé lorsqu'une solution d'eau de JAVEL est acidifiée. **Écrire** et **ajuster** l'équation de la réaction modélisant la transformation observée.

II.4.b. Calculer $C_0^{\text{théo}}$, la concentration en quantité de matière théorique en eau de JAVEL en supposant que la densité de la solution aqueuse est égale à celle de l'eau.

Document II.2 : protocole de dosage d'une eau de Javel

- *Étape n° 1 :* diluer par 100 le produit commercial. Prélever alors un volume $V_0 = 25$ mL de solution diluée.
- *Étape n° 2 :* ajouter de l'iodure de potassium KI en excès.
- *Étape n° 3 :* acidifier la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.
- *Étape n° 4 :* une faible quantité d'empois d'amidon est alors ajoutée. La solution prend alors une couleur bleue intense.
- *Étape n° 5 :* la solution est titrée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $(2Na^+_{(aq)}, S_2O^{2-}_{3(aq)})$ de concentration connue notée $C_1 = 2{,}50 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. Le volume équivalente est relevé et vaut $V_{éq} = 12{,}9$ mL. Il est repéré par le changement de couleur de la solution.

II.4.c. Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'*étape n° 2*. **Préciser** la raison pour laquelle l'iodure de potassium doit être ajouté en large excès.

II.4.d. Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'*étape n° 3*. **Préciser** le nom d'une telle transformation.

II.4.e. Indiquer la raison pour laquelle la solution doit être acidifiée après l'ajout d'iodure de potassium.

II.4.f. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu lors du titrage de la solution par le thiosulfate de sodium.

II.4.g. Exprimer la concentration C_0 en fonction de V_0, $V_{éq}$ et C_1. **Effectuer** l'application numérique. **Commenter**.

II.5. Une alternative à l'eau de Javel : le percarbonate de sodium

Le percarbonate de sodium de formule moléculaire $Na_2CO_3, 1{,}5\,H_2O_2$ est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH, ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de JAVEL, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes. L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $H_2O_{2\,(aq)}/H_2O_{(\ell)}$ et $O_{2\,(g)}/H_2O_{2\,(aq)}$. Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation de réaction suivante :

$$H_2O_{2\,(aq)} = H_2O_{(\ell)} + \frac{1}{2}\,O_{2\,(g)}$$

II.5.a. **Calculer** l'entropie standard de réaction de l'équilibre de dismutation du peroxyde d'hydrogène. **Commenter** la valeur obtenue.

II.5.b. **Indiquer** la valeur de l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux en justifiant.

II.5.c. **Calculer** l'enthalpie standard de réaction de l'équilibre de dismutation du peroxyde d'hydrogène. **Commenter** la valeur obtenue.

II.5.d. **Calculer** la constante thermodynamique de cet équilibre à 300 K. **Commenter** en précisant notamment si l'eau oxygénée est stable du point de vue de la thermodynamique.

II.5.e. **Décrire** l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre de dismutation du peroxyde d'hydrogène.

II.5.f. **Décrire** l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre de dismutation du peroxyde d'hydrogène.

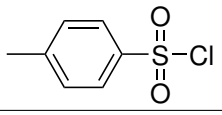
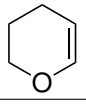
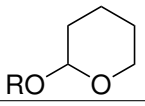
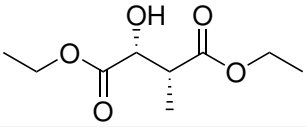
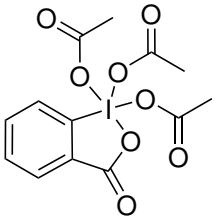
Une quantité de matière $n_0 = 1{,}5$ mol de peroxyde d'hydrogène est placée dans une masse $m_{eau} = 1$ kg d'eau initialement à $T_0 = 298$ K dans un calorimètre supposé parfait (de masse en eau nulle). Un volume négligeable d'une solution concentrée de chlorure ferreux est ajoutée de sorte à catalyser la réaction de dismutation. À la fin de la réaction, une température $T_f = 332$ K est relevée. Le dioxygène dégagé est supposé s'échapper du calorimètre et la masse d'eau formée lors de la réaction est négligée devant la masse initiale d'eau introduite

II.5.g. En **déduire** la valeur de l'enthalpie standard de réaction. **Comparer** avec le résultat trouvé en question **II.5.c** et **commenter**.

Fin de l'énoncé

Données

- *Espèces chimiques organiques utiles :*

APTS	acide paratoluènesulfonique	$CH_3-(C_6H_4)-SO_3H$
PPTS	paratoluènesulfonate de pyridinium	$CH_3-(C_4H_6)-SO_3(C_5H_5NH)$
TsCl	chlorure de 4-toluènesulfonyle	
THF	tétrahydrofurane	
DHP	dihydropyrane	
ROTHP	éther de tétrahydropyrane	
(−)-DET	(−)-tartrate de diéthyle	
TBSCl	chlorotertiobutyldiméthylsilane	$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$
-	imidazole	
DMSO	diméthylsulfoxyde	
DMP	periodinane de DESS-MARTIN	

- *Constante des gaz parfaits :* $R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- $\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln(10) \approx 0{,}06\ \text{V}$
- *Capacité thermique massique de l'eau liquide :* $c_{\text{eau}} = 4{,}18\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.
- *Potentiels rédox standard à 25 °C et pH nul :*

couple	$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$	$S_4O^{2-}_{6(aq)}/S_2O^{2-}_{3(aq)}$	$I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$	$Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$	$ClO^-_{(aq)}/Cl_{2(g)}$
E° / V	0,00	0,10	0,50	1,40	1,23	2,00

- *Enthalpies standard de formation à 25 °C :*

espèce	$H_2O_{2(aq)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol^{-1}	−190	?	−290
S°_m / J·K^{-1}·mol^{-1}	140	200	70

- *Masses molaires atomiques et numéro atomiques :*

élément ou espèce	symbole	Z	M / g·mol^{-1}
hydrogène	H	1	1,00
carbone	C	6	12,0
azote	N	7	14,0
oxygène	O	8	16,0
sodium	Na	11	23
silicium	Si	14	28,0
phosphore	P	15	31,0
soufre	S	16	37,1
chlore	Cl	17	35,5
zinc	Zn	30	65,4
fer	Fe	26	55,8
iode	I	53	126,9

- *Électronégativités (échelle de* PAULING*) :*

H 2,1							He 0
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,5	Ne 0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar 0

- *Données de sécurité relatives au dichlore :*

DICHLORE Cl_2

Danger

H270 - Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant
H315 - Provoque une irritation cutanée
H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
H331 - Toxique par inhalation
H335 - Peut irriter les voies respiratoires
H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du réglement CE n° 1272/2008.

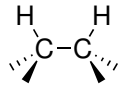
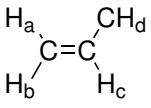
231-959-5

- *Données de spectroscopies RMN ^1H :*

Domaines de déplacements chimiques pour quelques types de protons par rapport au signal de référence des protons du tétraméthylsilane $(CH_3)_4Si$

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
$-CH-C$	0,8 à 1	$-CH-X$	2,5 à 4
$-CH-C-C-X$	0,8 à 1,2	$-CH-O-C=O$	3,7 à 4,8
$-CH-C=C-$	1,6 à 2,2	$H_2C=C^-$	4,5 à 5,3
$-CH-C-X$	1 à 1,8	$Ar-H$	6 à 8
$-CH-C-CN$	2 à 3	$R-NH^-$	1 à 5
$HC\equiv C^-$	2,3 à 3,2	$R-OH$	1 à 6
$-CH-C=O$	2 à 2,7	$CO-NH^-$	5,5 à 8,5
$-CH-Ar$	2,3 à 3	$H-CO-N$	8
$-CH-O$	3 à 4	$R-CHO$	9,5 à 9,9
$-CH-O-Ar$	3,7 à 4,3	$R-COOH$	10 à 13

Constantes de couplage

type de proton	constante de couplage
	$^1J = 6-8$ Hz
	$^2J_{ab} = 0-3$ Hz $^3J_{ac} = 12-18$ Hz $^3J_{bc} = 6-12$ Hz $^3J_{cd} = 5-10$ Hz