

Devoir en temps limité 6 – 15 février 2014 :

## Diagrammes E-pH, Cinétique Diagrammes binaires

### Orga PCSI + Carbonylés + Ac. carboxyliques + Double liaison C=C + Diels-Alder

---

Les données relatives aux parties 1 et 2 figurent après la partie 2.

#### 1. L'iode (CCP Chimie 1 - 2013)

L'iode, isolé d'algues destinées à la production de salpêtre lors des guerres napoléoniennes, est un élément chimique relativement rare dans le milieu naturel. C'est un oligo-élément important chez l'homme à divers égards :

- la carence en iode est associée à des troubles sévères de la croissance et divers désordres mentaux, observés autrefois chez les populations éloignées des régions maritimes ;
- les radio-isotopes de l'iode, notamment l'iode 131 produit de fission nucléaire, sont susceptibles de provoquer des cancers de la thyroïde en cas d'absorption par l'organisme ;
- des « comprimés d'iode » sont utilisés pour bloquer son absorption par la thyroïde en cas de contamination due à un accident nucléaire.

Enfin, la faible toxicité, la facilité avec laquelle l'iode se lie aux composés organiques et sa masse atomique élevée, en ont fait un agent de contraste très utilisé en radiographie.

#### 1.1 Atomistique

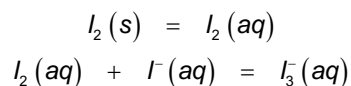
- 1.1.1 Ecrire la configuration électronique de l'iode, de numéro atomique  $Z = 53$ , dans son état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence de l'iode.
- 1.1.2 A quelle famille d'éléments appartient l'iode ?
- 1.1.3 Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes de l'iode. Justifier votre réponse.

#### ~~1.2 Etude du diiode solide (supprimée : la cristallographie n'a pas encore été abordée)~~

#### ~~1.3 Etude thermodynamique de la solubilité du diiode dans l'eau pure (déjà traité au DS1)~~

#### 1.4 Etude de la solubilité du diiode dans l'eau en présence d'ions iodure à 298 K

La solubilisation du diiode dans une solution contenant des ions iodure met en jeu deux équilibres :

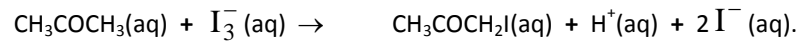


On note  $K_1$ , la constante du premier équilibre et  $K_2$ , celle du second équilibre. La solubilité du diiode dans une solution aqueuse contenant des ions iodure  $I^-$  sera notée  $S_{I_2}$ .

- 1.4.1 Proposer un schéma de Lewis de l'ion triiodure  $I_3^-$ , la charge étant portée par l'atome d'iode central. En déduire la géométrie autour de l'atome central.
- 1.4.2 Exprimer  $S_{I_2}$  en fonction des concentrations molaires des espèces chimiques iodées présentes à l'équilibre.
- 1.4.3 En déduire l'expression de  $S_{I_2}$  en fonction de la concentration en ions iodure  $I^-$  et des constantes d'équilibre nécessaires.

### 1.5 Etude cinétique d'une réaction mettant en jeu les ions triiodure

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone, menée en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique et d'équation suivante :



On suppose que la loi expérimentale de vitesse de cette réaction est de la forme :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha \cdot [\text{I}_3^-]^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma.$$

On mène trois expériences en vue de la détermination expérimentale, entre autre, des ordres partiels  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . On cherchera, dans la suite du problème, à ne déterminer que les valeurs de ces ordres partiels.

#### Expérience a :

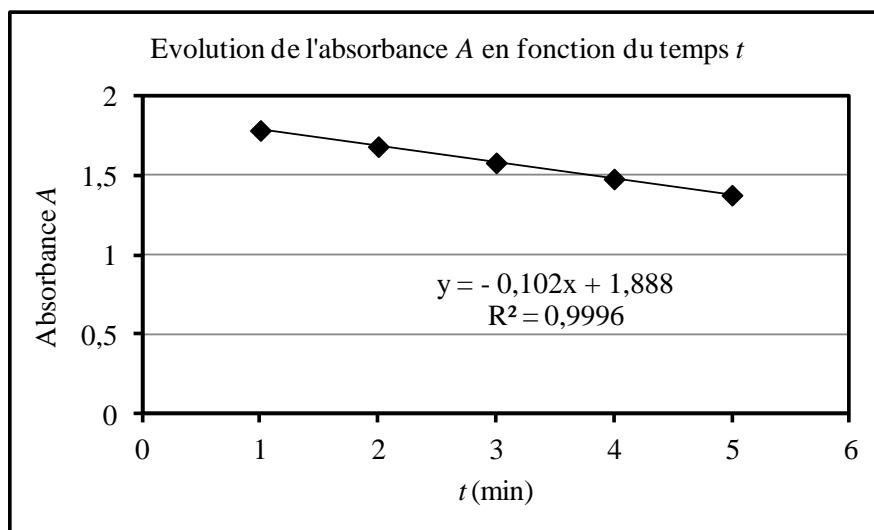
On prépare 200,0 mL d'une solution aqueuse acide de propanone à partir :

- de 20,0 mL de propanone pure ;
- de 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de concentration molaire  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , considéré comme un diacide fort dans l'eau ;
- d'une quantité d'eau distillée nécessaire pour compléter à 200,0 mL.

A l'instant  $t = 0$  est ajouté, à ces 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone, 1,0 mL d'une solution aqueuse de triiodure de potassium  $\text{KI}_3$ , de concentration molaire  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On suit, en fonction du temps  $t$ , l'évolution de la concentration en ions triiodure  $\text{I}_3^-$  par mesure d'absorbance  $A$ , en se plaçant à une longueur d'onde particulière où seuls les ions  $\text{I}_3^-$  absorbent.

Pour l'expérience a, la représentation graphique de l'évolution de l'absorbance  $A$  en fonction du temps  $t$  est modélisée par une droite d'équation  $y = -0,102x + 1,888$  représentée ci-dessous :



#### Expérience b :

La quantité de propanone est doublée par rapport à celle de l'expérience a, les autres quantités restant inchangées.

#### Expérience c :

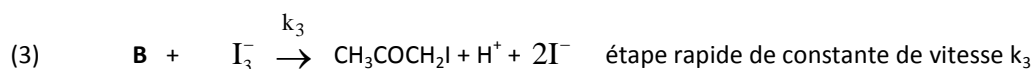
La quantité d'acide sulfurique est doublée par rapport à celle de l'expérience a, les autres quantités restant inchangées.

Pour les expériences b et c, l'allure des courbes représentatives de l'évolution de l'absorbance A en fonction du temps t est semblable à celle de l'expérience a. L'équation de la courbe de modélisation est néanmoins différente pour ces deux expériences b et c. Elle a pour expression :

$$y = -0,204x + 1,888.$$

- 1.5.1 Quelle verrerie faut-il utiliser pour préparer les 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone ?
- 1.5.2 Quelle est l'expression simplifiée de la loi de vitesse dans le cas de l'**expérience a** ?
- 1.5.3 Quelle grandeur peut être déduite de l'exploitation des résultats expérimentaux de l'**expérience a** ? Préciser sa valeur en détaillant votre raisonnement.
- 1.5.4 Quelles grandeurs peuvent être déduites de l'exploitation des résultats expérimentaux des **expériences b et c** ? Préciser leur valeur en détaillant votre raisonnement.
- 1.5.5 En déduire l'expression de la loi de vitesse.

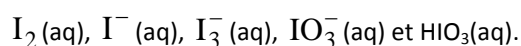
Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant, la propanone étant notée **A** :



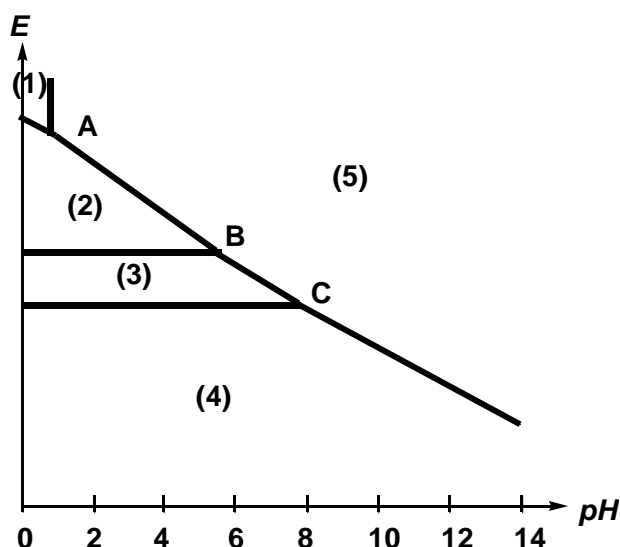
- 1.5.6 S'agit-il d'un mécanisme par stades ou en chaîne ? Justifier votre réponse.
- 1.5.7 L'équilibre (1) étant rapidement établi, écrire la relation entre les concentrations des espèces chimiques intervenant dans cet équilibre et les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$ .
- 1.5.8 Etablir la loi de vitesse de la réaction. Conclure quant à l'éventuelle validité du mécanisme proposé.
- 1.5.9 Ecrire la formule topologique de **B**, isomère de la propanone **A**. Nommer l'équilibre établi entre la propanone **A** et son isomère **B**.

## 1.6 Diagramme potentiel-pH de l'iode à 298 K

Les espèces chimiques prises en compte pour la construction du diagramme E-pH de l'iode sont les suivantes :



L'allure du diagramme E-pH de l'iode est représentée ci-dessous :



### Convention de tracé du diagramme E-pH :

A la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires **entre ces deux espèces**. On note C la concentration totale en **élément** iode dissous :  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1.6.1 Estimer la valeur de pH d'une solution aqueuse d'acide iodique  $\text{HIO}_3$  de concentration molaire  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Justifier vos hypothèses pour ce calcul.
- 1.6.2 Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.
- 1.6.3 Etablir l'équation de la droite frontière du couple redox  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}_3^-(\text{aq})$ . Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière du couple redox  $\text{HIO}_3(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})$ .
- 1.6.4 On ajoute de la soude à une solution aqueuse de diiode. Ecrire l'équation à pH = 6 de la réaction ayant lieu suite à cet ajout. Qualifier cette réaction.

Dans un litre d'eau, on introduit 1,0 mmol d'ions iodure  $\text{I}^-$ , 1,0 mmol d'ions iodate  $\text{IO}_3^-$  et 1,0 mmol d'hydroxyde de sodium.

- 1.6.5 Calculer la valeur du pH de cette solution aqueuse ainsi que la valeur du potentiel d'équilibre de la solution.

On acidifie progressivement le mélange précédent jusqu'à obtenir un pH final égal à 2.

- 1.6.6 Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu. On admet que seul  $\text{I}_2$  se forme dans ces conditions. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

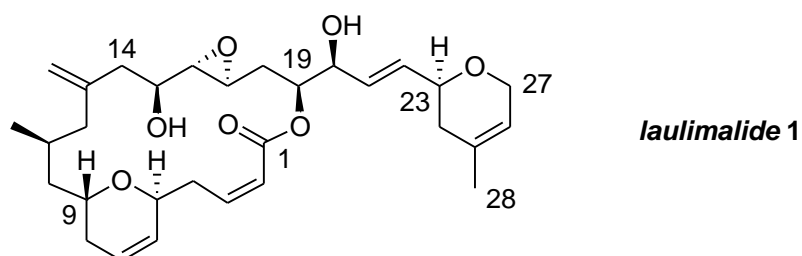
### 1.7 Formation des ions triiodure

On plonge, dans une solution aqueuse d'iodure de potassium KI, deux électrodes de platine entre lesquelles circule un courant d'intensité constante. Le pH de la solution est maintenu constant. On suppose que les systèmes sont rapides sur électrodes de platine et que toutes les espèces électro-actives sont dans leur état standard.

- 1.7.1 Quelle valeur limite de pH de point remarquable **A**, **B** ou **C**, du diagramme E-pH de l'iode faut-il fixer pour produire des ions triiodure  $\text{I}_3^-$  ? Justifier votre réponse sans chercher à calculer cette valeur.
- 1.7.2 A quelle électrode les ions triiodure  $\text{I}_3^-$  sont-ils produits ? Indiquer la polarité de cette électrode.
- 1.7.3 Quelle est la réaction électrochimique susceptible de se produire à l'autre électrode ?
- 1.7.4 Quelle différence de potentiel minimale doit-on appliquer pour produire des ions triiodure  $\text{I}_3^-$  ?

## 2. Le laulimalide (CCP Chimie 1 - 2013)

Dans un effort de recherche de nouveaux agents anti-cancéreux, le **laulimalide 1**, macrolide marin inhibiteur potentiel de prolifération de cellules, a été récemment identifié. Ce problème aborde une synthèse de l'un des principaux fragments du **laulimalide 1**, le fragment C1-C14 :



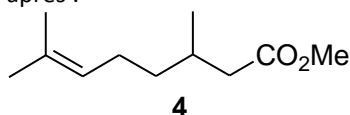
### 2.1 Etude stéréochimique du (-)-citronellol

Le fragment C1-C14 est formé à partir du (-)-citronellol ou (3S)-3,7-diméthyl-6-octène-1-ol, noté **2**, présent dans les essences de géranium ou de citronnelle.

- 2.1.1** Représenter le (-)-citronellol ou (3S)-3,7-diméthyl-6-octène-1-ol **2**. Justifier votre réponse.
- 2.1.2** A quelle propriété physique est liée ce signe (-) ? Pourquoi **2** présente-t-il une telle propriété physique ?

### 2.2 Transformation du (-)-citronellol

Le (-)-citronellol **2** est oxydé de façon « totale » par le réactif de Jones (Oxyde de chrome en milieu acide) en acide carboxylique **3**. Ce dernier, mis en solution dans le méthanol, est traité par de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ , pour conduire à l'ester **4**, dont la représentation topologique plane est donnée ci-après :



Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autre, une bande large centrée vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes plus fines à  $1735\text{ cm}^{-1}$  et  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)  $^1H$  de **4** présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous :

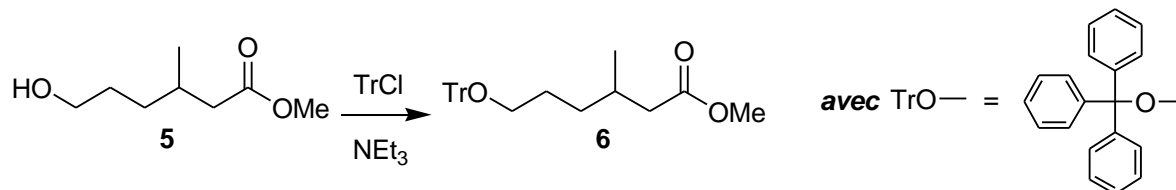
protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H <sub>a</sub>	1,1	doublet	3 H
H <sub>b</sub>	1,0 - 1,2	multiplet	3 H
H <sub>c</sub>	1,6	singulet	6 H
H <sub>d</sub>	2,2	doublet	2 H
H <sub>e</sub>	2,3	multiplet	2 H
H <sub>f</sub>	3,3	singulet	3 H
H <sub>i</sub>	5,1	triplet	1 H

- 2.2.1** Représenter les formules topologiques spatiales de **3** et **4** en adoptant la convention de Cram.
- 2.2.2** (5/2) Attribuer les signaux observés en RMN pour les différents protons notés H<sub>a</sub> - H<sub>i</sub> de **4**. Justifier la multiplicité des signaux à 1,1 ppm et 5,1 ppm.
- 2.2.3** Ecrire le mécanisme de la réaction **3** → **4**. Comment améliorer le rendement de cette réaction de synthèse de **4** à partir des réactifs cités ?

## 2.3 Ozonolyse et tritylation

L'action de l'ozone dans le méthanol à  $-78^{\circ}\text{C}$ , suivie de l'addition d'un excès de tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$ , transforme l'ester **4** en **5** représenté ci-dessous et en propan-2-ol, ce dernier étant éliminé lors de l'hydrolyse.

**5**, mis en solution dans la triéthylamine  $\text{NEt}_3$ , en présence de chlorure de triphénylméthane ou chlorure de trityle, noté  $\text{TrCl}$ , conduit à **6** :



**2.3.1** Expliquer la formation du composé **5**.

**2.3.2** Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **5** en **6**. Justifier votre réponse.

## 2.4 Action de l'hydrure de diisobutylaluminium

L'hydrure de diisobutylaluminium ou DIBAL-H, de formule semi-développée  $(\text{Me}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al-H}$ , permet de réduire de façon « ménagée » la fonction ester.

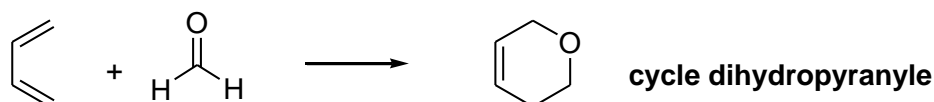
**6** est ainsi transformé en **7** par action du DIBAL-H.

**7** présente, entre autre, en spectroscopie IR (Infrarouge) une bande intense vers  $1720\text{ cm}^{-1}$  et, en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , un singlet vers 10 ppm.

**2.4.1** Sachant que **7** est un aldéhyde, représenter **7** et proposer un mécanisme pour l'action du DIBAL-H.

## 2.5 Formation du cycle dihydropyranyle

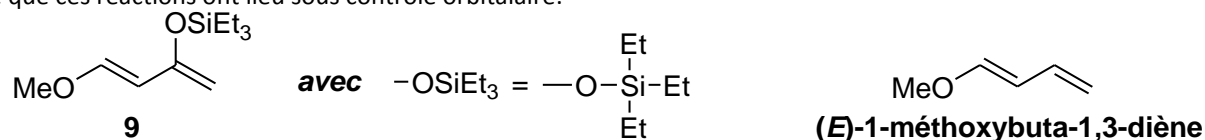
Le méthanal et le butadiène peuvent conduire à la formation d'un hétérocycle présentant un cycle dihydropyranyle représenté ci-après :



Ce même type de transformation, réalisé entre **7** et le diène **9** représenté ci-dessous et menant au composé **10**, est utilisé pour former le cycle dihydropyranyle présent dans le fragment C1-C14 du *laulimalide 1*.

Nous allons étudier cette réaction de formation du cycle dihydropyranyle sur une réaction modèle entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. On obtient alors les produits **11** et **11bis**.

Les orbitales moléculaires  $\pi$  du méthanal et du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène sont précisées dans les données en page 9. On suppose que ces réactions ont lieu sous contrôle orbitalaire.



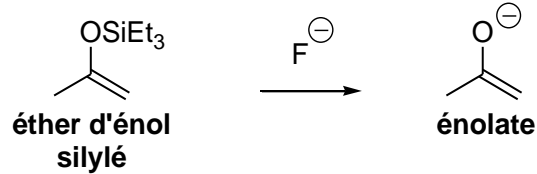
**2.5.1** Représenter les formules topologiques planes des deux produits **11** et **11bis**. Quel type d'isomérisation existe-t-il entre ces deux composés ?

**2.5.2** Prévoir, sous contrôle orbitalaire, lequel des deux composés **11** ou **11bis** est obtenu préférentiellement. Justifier votre réponse.

**2.5.5** Par analogie, en déduire la formule topologique plane du composé **10**, préférentiellement obtenu lors de la réaction entre le diène **9** et le composé **7** en supposant une même régiosélectivité que celle observée pour la réaction modèle.

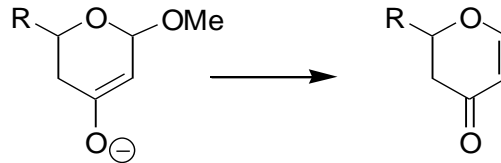
## 2.6 Ether d'énol silylé

L'action de sels de fluorure sur un éther d'énol silylé conduit à la formation d'un énolate :



**2.6.1** Proposer un mécanisme réactionnel, en deux étapes élémentaires, pour cette réaction sachant qu'un intermédiaire de réaction où le silicium est pentavalent est formé dans la première étape. Comment justifier qu'un tel intermédiaire puisse se former ?

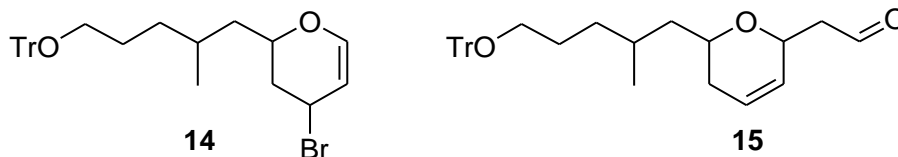
**2.6.2** Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation suivante :



**2.6.3** En déduire la structure plane du composé **12** obtenu par traitement de **10** par des sels de fluorure.

## 2.7 Réarrangement

L'action de tétrahydruroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  dans le méthanol en présence de chlorure de cérium  $\text{CeCl}_3$ , permet de réduire sélectivement la fonction carbonyle de **12**. On obtient alors le composé **13**. Celui-ci, traité par le tribromure de phosphore  $\text{PBr}_3$ , conduit à **14** représenté ci-dessous. Ce dernier est alors transformé en **15** par action de l'éthanal en présence d'une base forte :



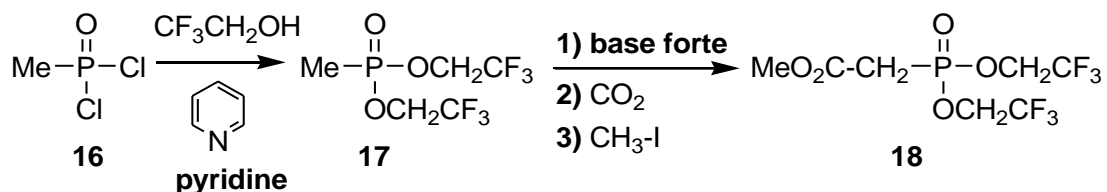
**2.7.1** Ecrire la formule topologique plane de **13**. Préciser l'équation de la réaction de transformation de **13** en **14**.

**2.7.2** Ecrire la structure de l'intermédiaire ionique formé à partir d'éthanal en milieu basique.

**2.7.3** Proposer un mécanisme pour le passage de **14** à **15** sachant que cette réaction est d'ordre 1. Justifier votre réponse.

## 2.8 Fonctionnalisation de chaîne

L'oxyde de dichlorométhylphosphine **16** est traité par un excès de 2,2,2-trifluoroéthanol en présence de pyridine. Le composé **17** alors obtenu est mis en présence d'une base forte, puis de dioxyde de carbone. En fin de réaction, l'ajout d'un excès d'iodométhane conduit à **18** :



**2.8.1** Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **16** en **17** en admettant que **16** est l'analogie d'un chlorure d'acyle.

**2.8.2** Proposer une structure de l'intermédiaire de réaction monoanionique alors formé par action d'une base forte sur **17**.





## Données des parties 1 et 2 à 298 K :

**Iode** : numéro atomique  $Z = 53$  ; **Silicium** : numéro atomique  $Z = 14$

**Propanone** : densité  $d \approx 0,8$  ; masse molaire  $M \approx 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Constante d'acidité** du couple  $\text{HIO}_3 / \text{IO}_3^-$  :  $K_a = 10^{-0,8}$

**Potentils standards redox :**

Couple redox	$\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{I}_3^- / \text{I}^-$	$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-$	$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}_3^-$	$\text{IO}_3^- / \text{I}^-$	$\text{IO}_3^- / \text{I}_2(\text{aq})$
<b><math>E^\circ</math> (en volt)</b>	0	0,5	0,6	0,8	1,1	1,2

**Valeurs numériques :**  $\ln 10 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$  ;  $\log 2 \approx 0,3$  ;  $\log 3 \approx 0,5$

**Données spectrales :**

**Données RMN  $^1\text{H}$**  : gamme de déplacements chimiques  $\delta$

Proton H	-CH-C-	-CH-CO-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
$\delta$ (ppm)	0,9 - 1,3	2,0 - 3,0	1,6 - 2,5	2,0 - 2,2	3,3 - 3,7	4,5 - 6,0	9,5 - 10,0

**Données INFRAROUGE** : nombres d'onde  $\sigma$  de vibration de quelques groupes fonctionnels

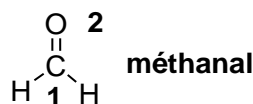
liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 - 1 620	1 710 - 1 780

**Orbitales moléculaires  $\pi$  du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène et du méthanal :**

On rappelle que le substituant **méthyle** est décrit, dans cette modélisation, comme un hétéroatome à deux électrons.



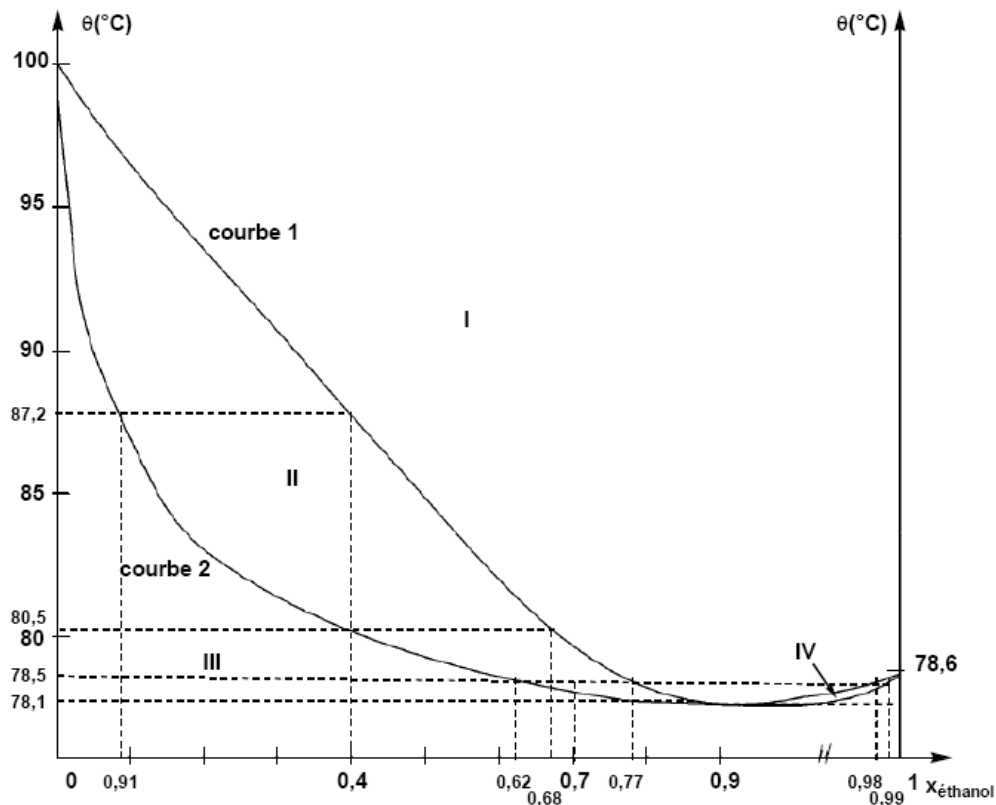
Energie	$\alpha + 2,72 \beta$	$\alpha + 1,75 \beta$	$\alpha + 1,43 \beta$	$\alpha + 0,47 \beta$	$\alpha - 0,71 \beta$	$\alpha - 1,65 \beta$
C(1)	0,26	0,37	0,02	0,50	0,61	0,41
C(2)	0,12	0,41	0,39	0,47	- 0,29	- 0,69
C(3)	0,05	0,35	0,54	- 0,28	- 0,41	0,58
C(4)	0,02	0,20	0,38	- 0,60	0,58	- 0,35
O(5)	0,75	0,30	- 0,46	- 0,30	- 0,19	- 0,09
$\text{CH}_3$ (6)	0,59	- 0,66	0,45	0,11	0,04	0,01



Energie	$\alpha + 1,62 \beta$	$\alpha - 0,62 \beta$
C(1)	0,53	0,85
O(2)	0,85	- 0,53

## C- Binaire eau-éthanol

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté ci-dessous sous une pression  $P^\circ = 1$  bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol,  $x_{\text{éthanol}}$ , et en ordonnée la température,  $\theta$ , exprimée en degré Celsius :



### Construction du diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

1. D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale. Justifier.
2. Le mélange liquide eau-éthanol peut-il être considéré comme idéal ? Justifier.
3. Nommer les courbes (1) et (2). Pour chacune de ces deux courbes, indiquer s'il s'agit d'une relation entre la température et la fraction molaire en éthanol liquide ou celle en éthanol vapeur.
4. Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines I à IV.
5. Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol,  $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ . Nommer ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?
6. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol respectivement de 0 ; 0,40 ; 0,90. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.

### Exploitation du diagramme binaire à l'étude de la séparation eau-éthanol

1. Pour un mélange de fraction molaire en éthanol,  $x_{\text{éthanol}} = 0,40$ , donner la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la première bulle de vapeur ainsi que celle de la dernière goutte de liquide.
2. Un mélange liquide eau-éthanol est constitué de 7,0 moles d'éthanol et de 3,0 moles d'eau. Ce mélange est porté à 78,5°C. Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases.
3. Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange à distiller.