



Thermodynamique
Chimie organique
Oxydo-réduction (E-pH)

Soyez concis dans vos réponses et aérez vos copies.

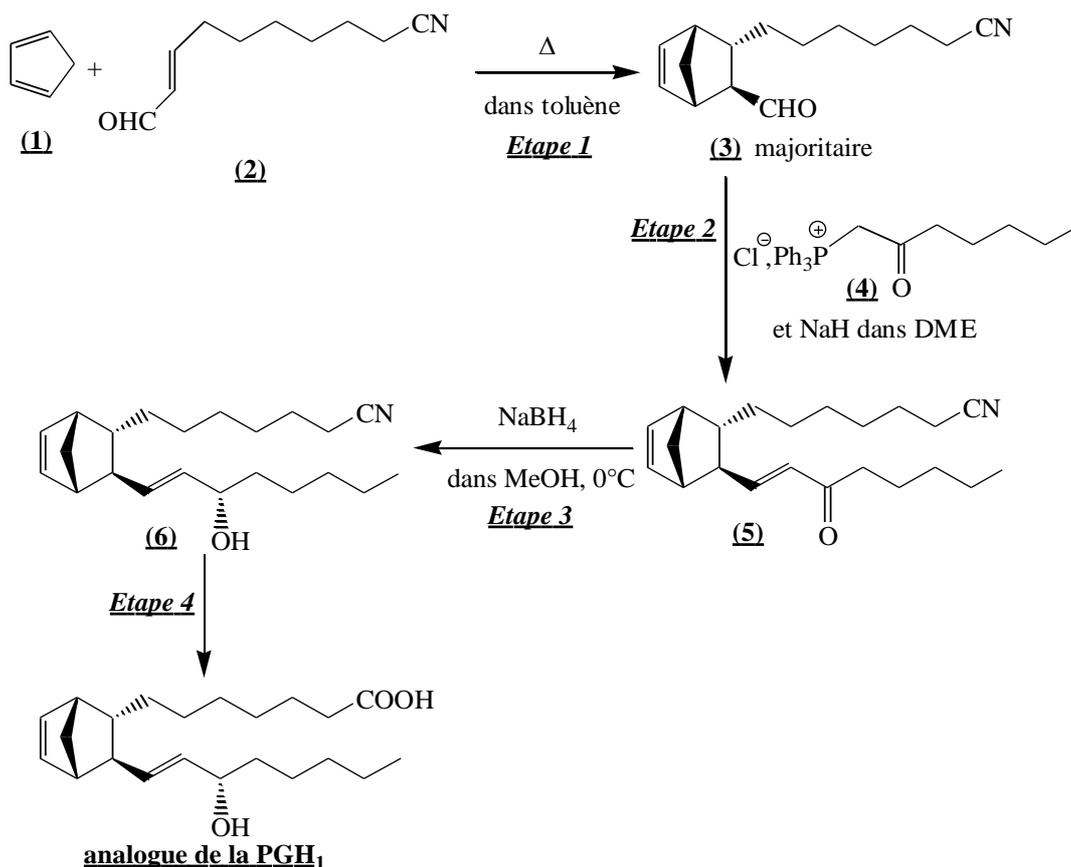
1. Réaction de Diels-Alder

En 1990, E. J. COREY reçoit le Prix NOBEL de chimie pour son apport au développement de la théorie et de la méthodologie en synthèse organique.

Grâce à ses méthodes originales, il a pu synthétiser plus d'une centaine de produits naturels importants. Les synthèses totales les plus intéressantes concernent des produits d'intérêts médicaux comme par exemple les prostaglandines et leurs analogues.

Nous nous intéressons ici à la synthèse d'un analogue de la prostaglandine PGH₁ publiée en 1971.

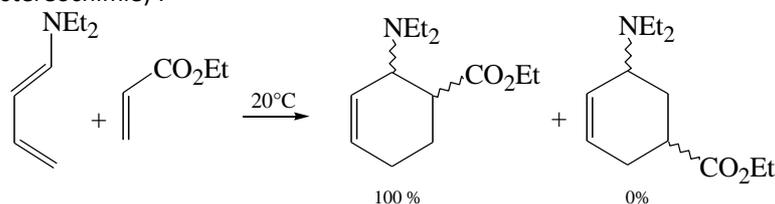
La synthèse (légèrement simplifiée) se déroule de la façon suivante :



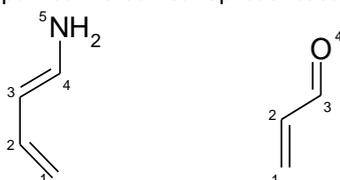
La première étape met en jeu une réaction de DIELS-ALDER. Cette réaction entre un diène et un alcène fut découverte en 1928 par O. DIELS et K. ALDER. L'importance de cette réaction en synthèse fut saluée par l'attribution du Prix NOBEL de chimie en 1950 à ces deux chercheurs.

- 1.** On s'intéresse aux produits obtenus lors de l'addition de deux alcènes isomères de configuration sur le buta-1,3-diène.
- Lorsque l'on fait réagir le buta-1,3-diène sur le (*E*)-pent-2-ène, on obtient un mélange racémique. Quels sont les produits obtenus ?
 - Quel(s) produit(s) obtient-on si l'on part du (*Z*)-pent-2-ène ?
 - Quelle relation de stéréoisomérisie y a-t-il entre les produits obtenus à la question 1a et ceux obtenus à la question 1b. Conclure.

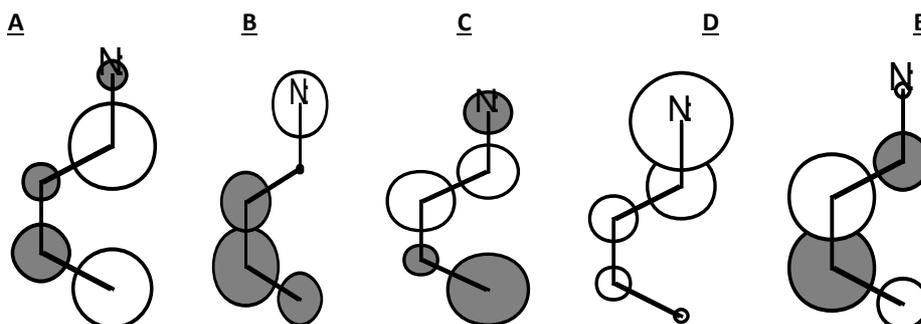
2. Cette réaction est aussi fortement régiosélective. On souhaite justifier la régiosélectivité observée dans la réaction suivante (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie) :



On modélise les deux molécules précédentes par les molécules représentées ci-dessous :



a. Les orbitales moléculaires de l'aminobutadiène issues de recouvrements π sont représentées ci-dessous selon une vue de dessus.



Classer ces orbitales par ordre d'énergie croissante.

b. Les énergies et coefficients dans les orbitales frontalières de l'aminobutadiène et du propenal sont reproduits ci-après :

Diène	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	N(5)
- 12,3 eV	-0,5964	-0,2585	0,4843	0,4685	-0,3514
- 9,51 eV	0,5732	-0,4170	-0,2699	0,6133	-0,2203

Diénophile	C(1)	C(2)	C(3)	O(4)
- 13,8 eV	- 0,5774	- 0,5774	0	- 0,5774
- 10,4 eV	- 0,6565	0,2280	0,5774	- 0,4285

Prévoir le régioisomère majoritaire formé sous contrôle frontalier de la réaction. Le résultat est-il concordant avec le résultat expérimental ?

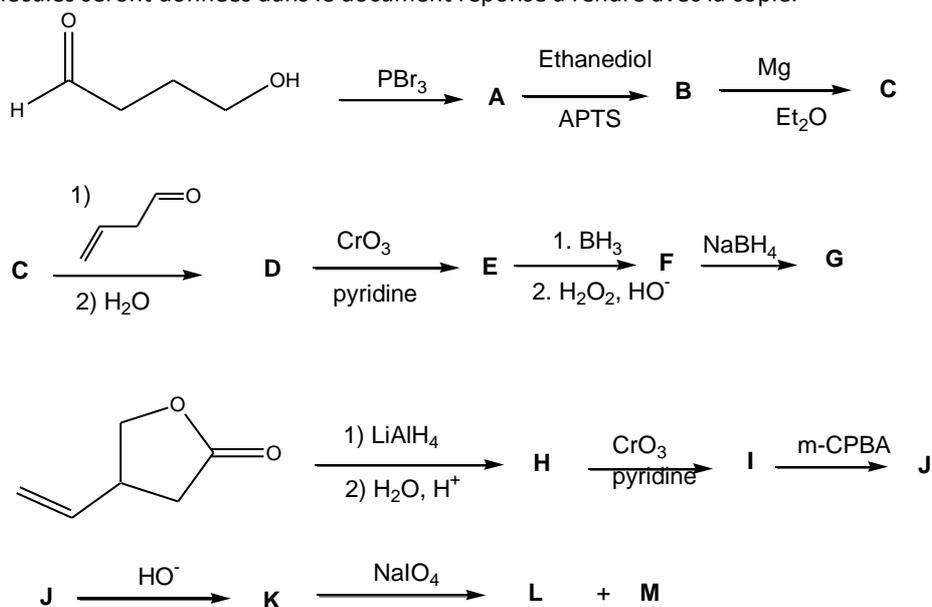
c. Quels sont les effets électroniques (inductifs et mésomères) des groupements $-\text{NEt}_2$ et $-\text{CO}_2\text{Et}$? La présence de ces groupes présente-t-elle un intérêt pour la réaction par rapport au cas impliquant le buta-1,3-diène et l'éthène.

4. Dans la première étape de la synthèse de PGH_1 proposée par Corey, peut-on dire si le groupement $-\text{CHO}$ est issu d'une approche endo ou exo ? Faire un schéma clair de l'approche des deux réactifs conduisant à ce produit. On pourra résumer par un « R » la chaîne carbonée terminée par le groupement nitrile $-\text{CN}$.

2. Diagnostic « Bilan des réactions »

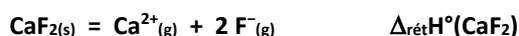
Identifier les composés de **A** à **M**. Il n'est pas demandé de justifier les réponses.

Les formules des molécules seront données dans le document réponse à rendre avec la copie.



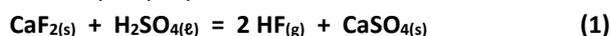
3. Thermodynamique chimique

1. L'énergie réticulaire du difluorure de calcium $\text{CaF}_{2(s)}$ est assimilée à l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



- a) Déterminer l'énergie réticulaire $\Delta_{\text{rét}}\text{H}^{\circ}(\text{CaF}_2)$ à 298 K en fonction des enthalpies standard de réaction fournies à la fin de l'énoncé. Les équations des réactions associées à des grandeurs dont la connaissance n'est pas exigée dans le programme sont précisées à la fin de l'énoncé.
- b) Comparer la valeur obtenue à celles de CaCl_2 , CaBr_2 et CaI_2 . Proposer une explication.
2. L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique liquide pur. Ces deux réactifs, préalablement préchauffés à la température de 573 K sous un bar, sont introduits dans un four maintenu à cette même température par un chauffage externe. Le four est cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre).

La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire :

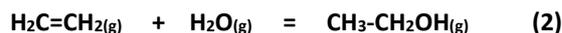


Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. Commenter.

Dans la suite, on supposera que la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 573 K est la même que celle calculée à 298 K.

3. 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique, tous deux purs et initialement à 298 K, sont traités dans le réacteur présenté en 3. On donne à 573 K, la constante d'équilibre associée à (1) : $K^{\circ} = 1,75 \cdot 10^5$.
- a) Déterminer l'état final dans le réacteur, en négligeant le volume occupé par les phases condensées.
- b) Le chauffage des réactifs et du réacteur est réalisé par un chauffage externe au fuel ou au gaz naturel. Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer de 298 K à 573 K.
- c) Quelle est le transfert thermique mis en jeu par la réaction chimique ?
- d) Pourrait-on se passer d'un chauffage externe ?

4. Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre noté (2), de constante d'équilibre K_2° (400 K) = 0,236 :



On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On note α la fraction d'éthylène consommée.

- a) Calculer la valeur de α_{eq} à 400 K.
 b) On souhaite évaluer la variation de température maximale, ΔT_{max} , pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé **adiabatique**, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On suppose la réaction totale **dans cette question**.

La capacité thermique du réacteur a été déterminée préalablement : $C_{p,\text{réacteur}}$, vaut 500 J.K^{-1} .

Calculer la variation maximale de température ΔT_{max} .

- c) Pour optimiser le rendement de cette synthèse sous pression constante, est-il préférable de travailler (démontrer tous les résultats suivants) :
- A température haute ou basse ?
 - A pression élevée ou faible ?
 - En présence ou absence d'air ?

Données :

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les capacités thermiques molaires $C_{p,m}^\circ$ supposées indépendantes de T :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	$C_{p,m}^\circ$ (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
Éthylène gazeux	52,3	43,7
Éthanol gazeux	-235,1	65,0
Eau gazeuse	-241,8	33,5

Données relatives aux éléments chimiques

Élément (composé)	Symbole	Z	Masse atomique molaire (g.mol^{-1})	Rayon ionique (pm)
Azote	N	7	14,0	
Calcium	Ca	20	40,1	
Carbone	C	6	12,0	
Chlore	Cl	17	35,5	
Fluor	F	9	19,0	
Hydrogène	H	1	1,0	
Oxygène	O	8	16,0	
Sodium	Na	11	23,0	
ion fluorure	F^-			136
ion calcium	Ca^{2+}			99

Définition quelques grandeurs de réaction :

Energie de première ionisation	I_1	$\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$
Energie de seconde ionisation	I_2	$\text{X}^+(\text{g}) \rightarrow \text{X}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$
Affinité électronique	A	$\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{X}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$

Données thermodynamiques (à 298 K)

Élément (composé)	CaF _{2(s)}	Ca _(s)	HF _(g)	F _{2(g)}	H _{2(g)}	H ₂ SO _{4(l)}	CaSO _{4(s)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 1228,0	0	- 271,1	0	0	- 814,0	- 1430,0
Entropie molaire standard S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	68,5	41,6	173,7	202,8	130,7	156,9	108,5
Capacité calorifique molaire standard C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	67,0	25,9	29,1	31,3	28,8	138,9	100,0
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	78,1	40,1	20,0	38,0	2,0	98,0	136,0

Energie réticulaire

Composé	CaCl _{2(s)}	CaBr _{2(s)}	CaI _{2(s)}
Energie réticulaire $\Delta_{\text{rét}} H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	2258	2176	2074

Grandeurs atomiques

Élément	Energie de première ionisation I_1 (kJ.mol ⁻¹)	Energie de deuxième ionisation I_2 (kJ.mol ⁻¹)	Affinité électronique A (kJ.mol ⁻¹)
Ca	589,8	1145,0	
F	1681,0	3374,2	343,0

Energie de dissociation de la liaison F-F : $D = 155,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Enthalpie standard de sublimation du calcium : $L_S(\text{Ca}) = 177,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4. L'étain en solution

L'étain est un métal gris-argent, malléable, connu depuis l'antiquité. Il est majoritairement utilisé comme métal d'apport dans les alliages de brasure, dans la fabrication des bronzes et pour recouvrir les métaux afin de les protéger de la corrosion. Il est par ailleurs employé dans la mise en forme du verre plat ou incorporé dans des pièces de monnaie.

Le diagramme, présenté sur la [figure 1](#) (page suivante), a été établi à 25°C, en prenant en compte uniquement les formes suivantes de l'étain : Sn(s), SnO₂(s), HSnO₂⁻(aq), SnO₃²⁻(aq), Sn²⁺(aq) et Sn⁴⁺(aq). Le tracé des frontières a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes y est égale à $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes. Sur la même figure sont portées en traits pointillés les droites correspondant aux couples de l'eau : O_{2(g)}/H₂O et H⁺/H_{2(g)}.

L'étain est dans la 5^{ème} période et la 14^{ème} colonne de la classification périodique.

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V (à } 25^\circ\text{C)}$$

Masses atomiques molaires, en g.mol⁻¹ : H : 1,0 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16.

Potentils standard d'oxydoréduction (à 25°C et pH = 0)

Couple	Potentiel E°(V)	Couple	Potentiel E°(V)
Fe ²⁺ _(aq) / Fe _(s)	- 0,44	HSnO ₂ ⁻ _(aq) / Sn _(s)	0,33
Sn ²⁺ _(aq) / Sn _(s)	- 0,14	I _{2(aq)} / I _(aq) ⁻	0,62
S ₄ O ₆ ²⁻ _(aq) / S ₂ O ₃ ²⁻ _(aq)	0,09	Cr ₂ O ₇ ²⁻ _(aq) / Cr _(aq) ³⁺	1,33
SnO _{2(s)} / Sn _(aq) ²⁺	0,14	R(NO ₂) ₂ / R(NH ₃) ₂ ²⁺	1,4

Diagramme E-pH de l'étain

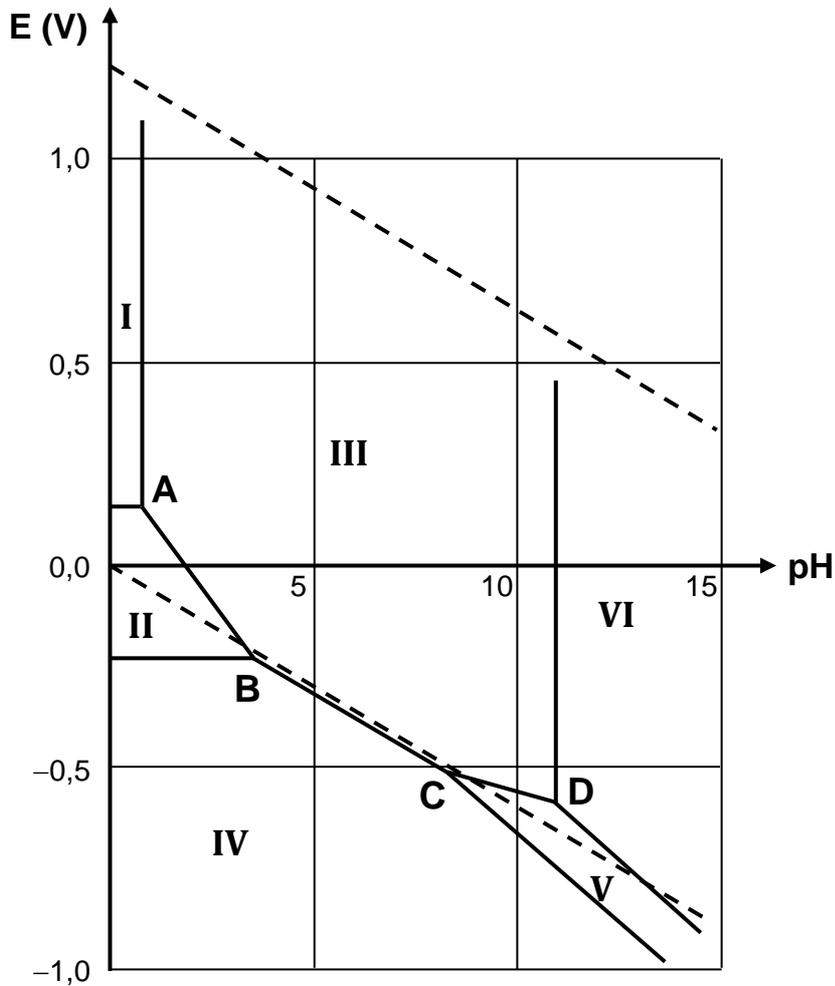


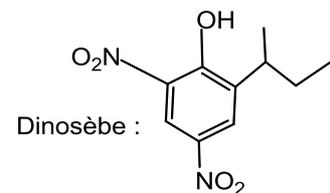
Figure 1

- A1.** Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (*reproduire l'allure du diagramme sur la copie pour répondre*)
- A2.** Quelle est l'équation de la réaction de dismutation de Sn^{2+} ? Déterminer sa constante d'équilibre de deux manières différentes :
- a. A partir des potentiels standard d'oxydo-réduction fournis
 - b. A partir de la convention de frontière et du pH associé au point B ($\text{pH}_B = 3,8$).

Dosage du dinosèbe par l'étain

Certains nitrophénols, tels le dinosèbe ($M = 240 \text{ g.mol}^{-1}$), ont une activité herbicide. L'étain permet de le doser dans un échantillon commercial. Le protocole expérimental est proposé comme suit :

Prélever une masse $m = 2,0 \text{ g}$ de produit commercial, puis l'introduire dans une fiole jaugée ; compléter le volume à 500 mL, avec de l'eau. Y prélever un volume de 10 mL, puis le verser dans un ballon rodé, surmonté d'un réfrigérant ; ajouter au contenu du ballon des volumes de 10 mL d'acide éthanoïque glacial, de 6 mL d'acide chlorhydrique concentré et de 20 mL d'une solution de chlorure stanneux (Sn^{2+} , 2Cl^-) acidifiée. La solution de chlorure stanneux est à $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Porter ce mélange à ébullition pendant 30 min.



- A3.** Etablir l'équation de la droite frontière entre les espèces $\text{R}(\text{NO}_2)_2$ et $\text{R}(\text{NH}_3)_2^{2+}$. Que vaut la pente de cette droite ? Tracer cette droite sur le diagramme tracé en A1.
- A4.** Le pH étant très proche de 0, utiliser le diagramme pour prévoir l'équation de la réaction entre le dinosèbe et les ions stanneux Sn^{2+} . Pourquoi chauffe-t-on le mélange pendant 30 minutes ?

Le protocole expérimental se poursuit ainsi : refroidir le système, y ajouter quelques millilitres d'iodure de potassium (K^+, I^-) et un peu d'empois d'amidon. Doser alors avec du dichromate de potassium ($2K^+, Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ jusqu'au virage au bleu-violet ; le volume de titrant versé est alors de 11,4 mL.

- A5.** Ecrire l'équation de la réaction du dosage de l'excès d'ions stanneux par les ions dichromates.
- A6.** Proposer une explication à l'apparition d'une coloration bleu-violet à l'équivalence du titrage.
- A7.** En déduire la quantité de matière de dinosèbe dans l'échantillon, puis le pourcentage massique de dinosèbe.

5. Synthèse du phaséate de méthyle

Le phaséate de méthyle est un métabolite de l'acide abscissique, hormone favorisant les dormances des graines et des bourgeons l'hiver et intervenant dans la protection des plantes contre différents stress (fermeture des stomates lors de sécheresse). On étudie ici sa synthèse à partir du ℓ - β -pinène, isomère du d - α -pinène, qui est également une espèce chimique rencontrée dans de nombreux végétaux odorants.

Les structures des espèces chimiques utiles pour la résolution de cette partie sont toutes fournies en **figure 2**.

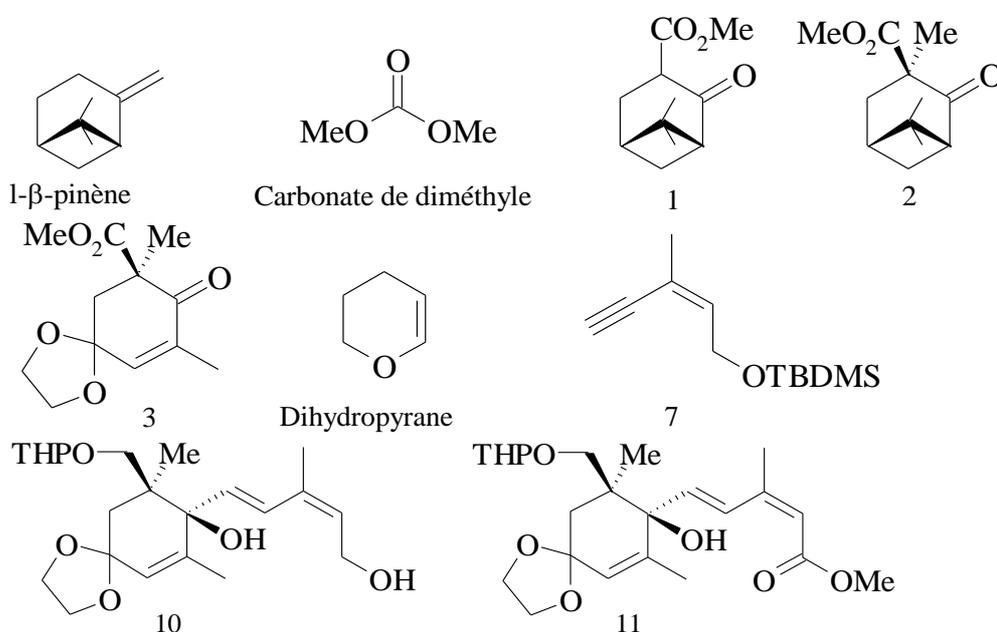


Figure 2

- 1) Donner la structure de la d -nopinone, obtenue par traitement du ℓ - β -pinène par tétraoxyde d'osmium puis le périodate de sodium.
- 2) Justifier l'acidité de l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone adjacent au groupe carbonyle $C=O$.
- 3) La d -nopinone mise en présence de l'hydrure de sodium (base forte) réagit sur le carbonate de diméthyle pour conduire au céto-ester **1**. Proposer un mécanisme pour la réaction de formation de **1**, en notant la d -nopinone de façon simplifiée.

En présence de carbonate de potassium K_2CO_3 (base) et d'iodométhane, **1** est alkylé en **2**. L'ouverture d'un cycle, puis une suite de réactions non étudiées ici conduisent à **3**.

- 4) Le traitement de **3** par le tétrahydroaluminat de lithium $LiAlH_4$, suivi d'hydrolyse prudente, conduit à **4** qui réagit à son tour avec le dioxyde de manganèse MnO_2 pour conduire à **5**, de formule brute $C_{11}H_{16}O_4$, dont le spectre infrarouge comporte, entre autres, une bande large vers 3400 cm^{-1} et une bande fine et intense à 1678 cm^{-1} . Le spectre de RMN 1H montre que le composé **5** n'est pas un aldéhyde. En déduire les structures de **4** et **5**, en les justifiant brièvement à l'aide des données spectroscopiques ci-dessous.

Gammes de nombres d'onde (exprimés en cm^{-1}) caractéristiques de vibration de quelques liaisons en spectroscopie IR.

O-H	3300 — 3500	C=O (cétone non conjuguée)	1700 — 1730
C=O (cétone conjuguée)	1670 — 1700	C O (ester conjugué)	1700 — 1730

- 5) Par réaction avec le dihydropyrane en milieu acide, le méthanol conduit à un acétal noté *MeOTHP*.
- Identifier le site le plus basique du dihydropyrane.
 - Expliciter la structure de l'acétal *MeOTHP* et proposer un mécanisme pour sa synthèse.
 - Le groupe hydroxyle de **5** est ainsi protégé grâce au DHP. La molécule obtenue par protection est notée **6**. Représenter la formule topologique de **6**.

En cas de non réussite à la question 5, vous pouvez continuer en remplaçant le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ par la notation $-\text{OTHP}$.

- 6) L'atome d'hydrogène terminal d'un alcyne de type $R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ a des propriétés acides. L'espèce **7** (où le sigle *TBDMS* représente un groupe protecteur du groupe hydroxyle $-\text{OH}$) réagit avec une base forte dans le solvant *THF* à une température de $-20\text{ }^\circ\text{C}$, puis une solution de **6** dans le solvant *THF* est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est ensuite hydrolysé. Écrire la structure de l'espèce **8** ainsi obtenue, sachant qu'elle comporte un seul groupe hydroxyle $-\text{OH}$.

Le groupe $-\text{OTBDMS}$ est transformé en groupe hydroxyle $-\text{OH}$ permettant ainsi d'obtenir l'alcool **9**.

- 7) L'espèce **9** est ensuite transformée en espèce **10** par réaction avec un hydruure d'aluminium encombré, $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Montrer que la transformation d'un alcyne ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) en alcène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) est une réduction.
- 8) Proposer un enchaînement réactionnel (sans spécifier les mécanismes) permettant d'obtenir **11** à partir de **10**.
- 9) Le traitement de l'espèce **11** par un mélange de tétrahydrofurane *THF* et d'acide chlorhydrique permet d'aboutir au phaséate de méthyle. Ce composé a pour formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$, son spectre infrarouge traduit la présence d'un unique groupe hydroxyle $-\text{OH}$, d'un ester conjugué et d'une cétone non conjuguée. Son spectre de RMN ^1H montre qu'il n'a que trois protons éthyléniques ; par ailleurs ce spectre présente quatre singulets correspondant à des groupes méthyle.
- Expliciter le mécanisme de déprotection du cétal conduisant à une cétone, en notant la molécule de façon simplifiée.
 - Déterminer la structure du phaséate de méthyle.

DOCUMENT REPOSE

A	B	C
D	E	F
G	H	I
J	K	L
M		