

Sujet 1 :

Question ouverte :

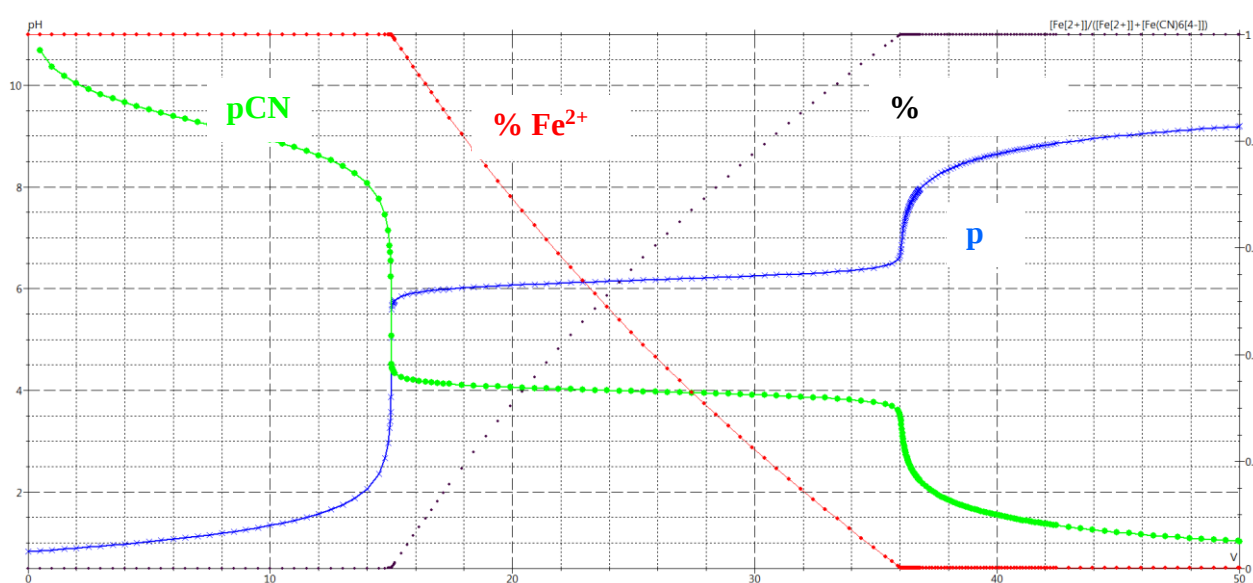
A l'issue du traitement acide d'un minerai ferreux, on se trouve en présence d'une solution contenant des ions Fe^{2+} et des ions H^+ . Le titrage d'un échantillon de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ est réalisé en introduisant progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution de cyanure de sodium (Na^+ , CN^-) de concentration $C = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Le graphe ci-dessous représente l'évolution du pH, de $\text{pCN} = -\log[\text{CN}^-]$ et des pourcentages de Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en fonction du volume v de la solution de cyanure de sodium versé.

Les pourcentages sont définis selon :

$$\% \text{Fe}^{2+} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad \text{et} \quad \% \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

Ces courbes font apparaître deux volumes particuliers : $V_{e1} = 15 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 36 \text{ mL}$



On note n_1 la quantité de matière en moles d'ions Fe^{2+} et n_2 la quantité de matière en moles d'ions H^+ présents dans l'échantillon dosé.

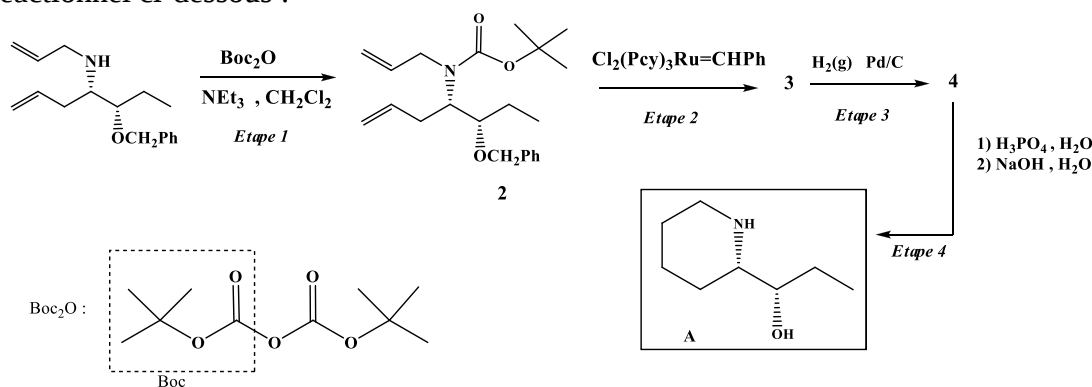
Ce titrage permet-il de déterminer les valeurs de n_1 et n_2 , de la constante d'acidité K_a du couple HCN/CN^- et de la constante globale de formation β de l'ion complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$?
Donner éventuellement ces valeurs.

Exercice :

On s'intéresse à la synthèse d'un isomère non naturel **A** de la conhydrine, alcaloïde très toxique, que l'on peut extraire des feuilles et des racines de la cigüe.

1. Proposer une méthode permettant d'extraire la conhydrine naturelle des feuilles de cigüe et en décrire succinctement le principe.

La voie de synthèse de l'isomère **A** étudiée ici part de l'amine chirale **1** et consiste en 4 étapes décrites dans le schéma réactionnel ci-dessous :



2. Indiquer la propriété chimique de l'amine **1** utilisée lors de l'étape 1 et justifier l'utilisation du réactif Boc_2O .

3. Indiquer le mécanisme de la réaction d'acylation de la méthylamine -introduite en excès- par l'anhydride éthanoïque.

Par analogie au mécanisme demandé à la question 3, proposer un mécanisme pour l'étape 1 pour laquelle on observe 2 sous produits : CO_2 et $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

4. Donner la formule du composé **3**.

5. L'exposition du composé **3** à température ambiante pendant 4 heures à une atmosphère de dihydrogène en présence de palladium divisé déposé sur charbon conduit au composé **4** de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ avec un rendement de 98%.

• Sur le spectre d'absorption IR du composé **4**, on relève les bandes à 3460 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , 1671 cm^{-1}
 • Le spectre de RMN¹H du composé **4**, enregistré en solution dans CDCl_3 à la fréquence de 300 MHz, on relève les signaux suivants :

- un triplet d'intégration 3H à $\delta = 1,01\text{ ppm}$, $J = 7,5\text{ Hz}$;
- un multiplet d'intégration 2H centré à $\delta = 1,32\text{ ppm}$;
- un singulet fin d'intégration 9H à $\delta = 1,46\text{ ppm}$;
- un multiplet large d'intégration 6H centré à $\delta = 1,61\text{ ppm}$;
- un singulet large d'intégration 1H centré à $\delta = 1,95\text{ ppm}$. Ce signal disparaît quand le spectre est réenregistré, une fois l'échantillon agité avec un peu d'eau lourde D_2O ;
- un multiplet d'intégration 1H centré à $\delta = 3,72\text{ ppm}$;
- un multiplet large d'intégration 3H centré à $\delta = 3,96\text{ ppm}$;

Par rapport au spectre de RMN du composé **3** on observe, entre autres, la disparition des signaux présents au delà de 5 ppm (un multiplet d'intégration 2H vers $\delta = 5,6\text{ ppm}$ et un multiplet d'intégration 5H vers $\delta = 7,2\text{ ppm}$).

À l'aide de toutes les données fournies, identifier le composé **4** en détaillant le raisonnement.

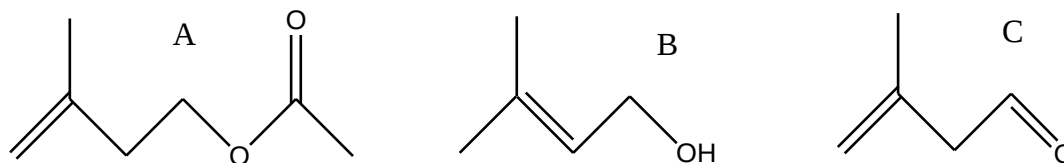
6. Lors de l'étape finale, on utilise une solution aqueuse très concentrée d'acide phosphorique H_3PO_4 . L'utilisation d'acide chlorhydrique est fortement déconseillé et une température moyenne à faible est préconisée pour réaliser l'hydrolyse acide, justifier.

Indiquer la nature de la (ou des) transformation(s) se produisant lors de cette étape finale.

Sujet 2 :

Question ouverte :

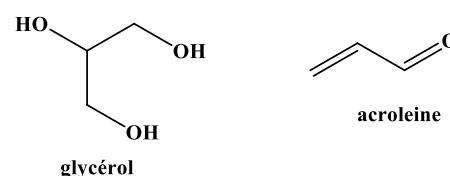
Proposer une méthode d'obtention de **B** et **C** à partir de **A**.



Remarque : il n'y a pas d'erreur sur les positions différentes des liaisons C=C. Il semble intéressant de passer par **C** pour obtenir **B**.

Exercice : Etude thermodynamique de la conversion du glycérol en acroléine

1. Écrire l'équation de la réaction de conversion du glycérol (propane -1,2,3-triol) en acroléine (prop-2-énal), à 300 °C, en considérant toutes les espèces chimiques gazeuses. Attribuer un nom à cette réaction.



2. À l'aide des données thermodynamiques des différentes espèces en présence, à 300 °C, déterminer les valeurs de l'ensemble des grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction et commenter leur valeur.

3. Un brevet déposé par la société française Arkema pour la conversion du glycérol en acroléine stipule qu'en phase gaz, la transformation est favorisée par l'utilisation de températures élevées et sous vide partiel. Commenter les informations contenues dans ce brevet.

4. Un mélange gazeux eau-glycérol (fraction massique en glycérol égale à 0,20), est injecté en continu dans un réacteur contenant un catalyseur solide, maintenu à 300 °C. Le débit massique d'entrée du mélange eau-glycérol est réglé à 12 g.h⁻¹. En sortie du réacteur, les gaz sont liquéfiés et collectés dans un flacon. Un échantillon de liquide est ensuite prélevé dans le flacon à différentes dates pour effectuer une analyse chromatographique. On constate qu'en plus de l'acroléine, un produit secondaire est formé, l'hydroxypropanone.

Après 3 h de fonctionnement du réacteur, les résultats suivants sont obtenus

Taux de glycérol (X)	Rendement en acroléine (Y)	Sélectivité en acroléine (S)
95%	49%	52%

Le taux de conversion *X* représente le taux de glycérol qui a réagi. La sélectivité en acroléine *S* représente le taux de glycérol qui a été transformé en acroléine. La figure 9 donne l'évolution du taux de conversion du glycérol en fonction du temps.

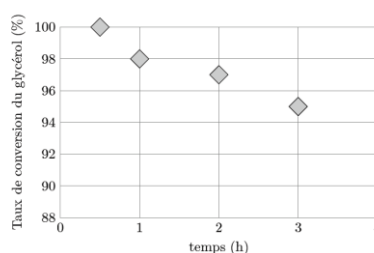


Figure 9

■ Déterminer les quantités de matière des constituants présents dans le flacon collecteur au bout de 3 h de fonctionnement du réacteur.

- Proposer une interprétation à l'évolution du taux de conversion du glycérol en fonction du temps.

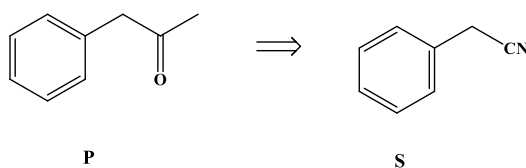
Données thermodynamiques

à 300°C	M (g.mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
Glycérol C ₃ H ₈ O ₃ (g)	92	-597	-318
Acroléine C ₃ H ₄ O (g)	56	-88,1	-29,8
Eau H ₂ O (g)	18	-244	-229

Sujet 3 :

Question ouverte :

Proposer une synthèse du produit P à partir du synthon S et des réactifs organiques indiqués ci-dessous et uniquement ceux –la .



Données

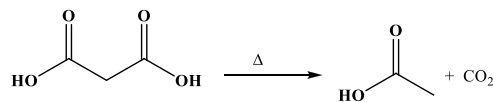
■ Réactifs organiques disponibles :

éthanolate de sodium C₂H₅ONa ,

éthanoate d'éthyle CH₃COOC₂H₅ ;

malonate de diéthyle C₂H₅OOC-CH₂-COOC₂H₅

■ Les diacides ou les β-céto acides se décarboxylent facilement par simple chauffage :



Exercice : L'ion cyanure CN⁻

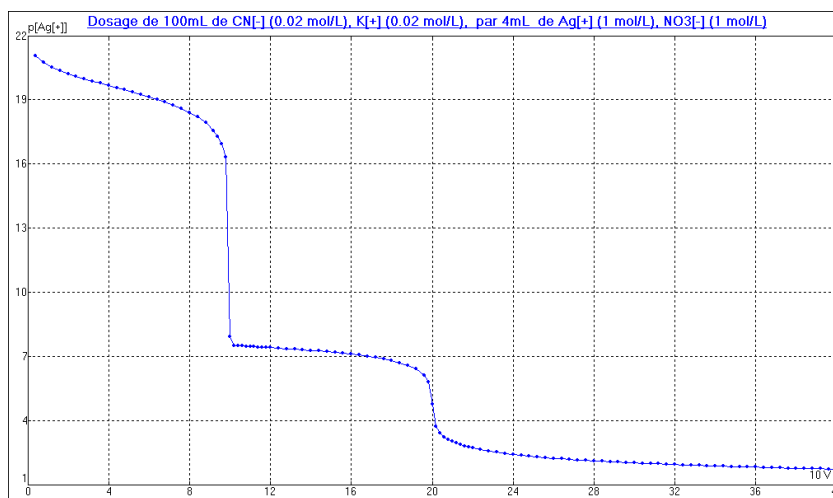
L'ion cyanure est disponible commercialement sous forme de sel de potassium ou de sodium

Q1. Proposer une structure de Lewis de l'ion cyanure CN⁻ .

Q2. En solution aqueuse cet ion a un comportement de base faible .Préciser si l'on peut négliger ces propriétés pour une solution aqueuse de cyanure de potassium de concentration $C = 2.10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Q3. A 100 mL d'une solution de cyanure de potassium $0,02 \text{ molL}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration 1 molL^{-1} . La courbe représentant les variations de $pAg = -\log([Ag^+]/C^\circ)$ en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé est donnée ci-dessous .On pourra négliger la dilution .

- Proposer un protocole expérimental permettant d'obtenir cette courbe.
 - Interprétez l'allure de la courbe : donner les équations des réactions prépondérantes se produisant au cours du dosage , justifier leur ordre et évaluer les constantes d'équilibre correspondantes ; vérifier leur compatibilité avec les volumes équivalents .
- Indiquez comment exploiter la courbe fournie pour déterminer les valeurs des constantes K_s et β figurant dans les données .



Données :

- Numéros atomiques C : 6 N : 7
- $pK_a(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,2$
- Produit de solubilité du précipité $AgCN_{(s)}$ $K_s = 10^{-15}$
- Constante globale de formation du complexe $Ag(CN)_2^-$ $\beta = 10^{21}$

L'ion cyanure-constitue en synthèse organique un agent nucléophile .

Q4. Justifier et donner un exemple de réaction de substitution illustrant ce caractère nucléophile .

Q5. L'addition d'acide cyanhydrique HCN sur un composé carbonyle conduit à un α -hydroxynitrile encore appelé cyanhydrine.

a- Écrire l'équation-bilan de l'addition d'acide cyanhydrique sur l'éthanal et nommer le produit formé.

b-Différents mécanismes ont été envisagés pour cette réaction :

Mécanisme A : en deux étapes	Mécanisme B : en deux étapes
1) Protonation du composé carbonyle	1) Addition nucléophile des ions cyanure sur le composé carbonyle (ECD)
2) addition nucléophile des ions cyanure (ECD)	2) protonation du produit formé

- Ecrire les deux mécanismes possibles .
- Quel intérêt voyez vous à protoner d'abord le composé carbonyle (mécanisme A) ?
- Discuter de la stéréosélectivité de la réaction .
- Pour le benzaldéhyde C_6H_5CHO , la réaction est réalisée en milieu d'acidité contrôlée $pH = 6$. Elle n'est pas observée en milieu très acide ($pH=1$) . Conclure
- Réalisée en milieu basique pour l'acétophénone $C_6H_5COCH_3$, la réaction conduit à un faible rendement en α -hydroxynitrile ; interpréter .

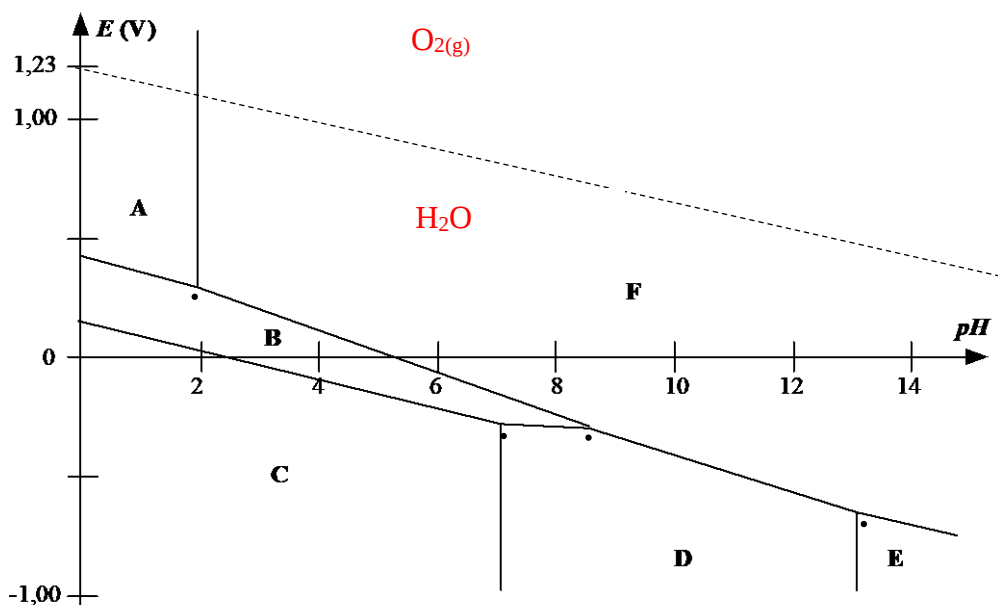
Q6. Proposer une voie de synthèse d'un nitrile RCN à partir d'un alcool primaire .

Sujet 4 : Question ouverte :

À 298 K, une solution aqueuse, tamponnée à $pH = 8,0$, contient de l'hydrogénosulfure de sodium $NaHS(aq)$. Cette solution, initialement non saturée, est laissée à l'air libre. Un trouble (cristaux en suspension) apparaît progressivement. Au fil du temps, le solide disparaît et la solution redevient limpide. Interpréter.

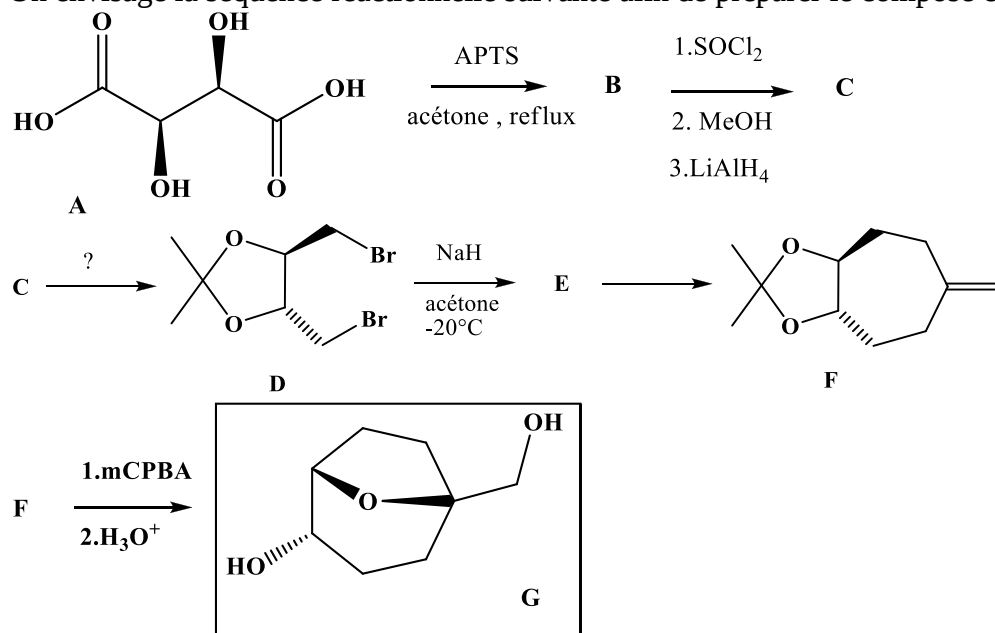
Données à 298 K :

Diagramme $E-pH$ de l'élément soufre construit pour une concentration totale $c_o = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ en espèces dissoutes et en tenant compte des six espèces suivantes : $S(s)$, $H_2S(aq)$, $HS^-(aq)$, $S^{2-}(aq)$, $HSO_4^-(aq)$ et $SO_4^{2-}(aq)$.

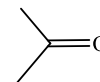


Exercice :

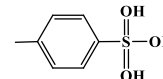
On envisage la séquence réactionnelle suivante afin de préparer le composé cyclique G :



Acétone :



APTS :



1. Donner les stéréoisomères possibles de l'acide L-(+) tartrique A .

2. Donner la structure du composé B et le descripteur stéréochimique des atomes de carbone stéréogènes potentiels.
3. Identifier la nature des réactions permettant d'obtenir le composé C et donner sa formule .
4. Proposez des réactifs nécessaires à la transformation de C en D .
5. Lorsque 2 équivalents d'hydruure de sodium sont ajoutés à une solution de D dans l'acétone , il se forme un composé unique E. donner sa structure et le mécanisme de sa formation .
6. Comment transformer le composé E en composé F ? Précisez les réactifs , conditions et mécanisme de la formation .
7. La réaction du composé F avec le mCPBA suivi d'un traitement acide faible conduit au composé unique G . Rappeler la structure du mCPBA , donner la formule de l'intermédiaire obtenu et le mécanisme de formation de G .
Discutez les aspects de la stéréochimie de la réaction .

Sujet 5 :

Question ouverte :

Pour éviter le grippage de certaines pièces métalliques frottantes, on utilise souvent des coussinets anti-friction constitués d'une lame d'acier revêtue d'un matériau à base de plomb. Ce matériau peut être déposé par traitement électrolytique.

On dispose d'une solution de nitrate de plomb de concentration $C = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, à $\text{pH} = 0$.

On réalise l'électrolyse de cette solution de plomb (II) ci-dessus entre le coussinet à revêtir, placé en cathode, et une électrode de plomb, placée en anode.

Une série de mesures réalisées en laboratoire conduisent aux résultats ci-dessous :

Tension aux bornes de la cellule (V, volts)	0	0,11	1,03	2,07	3,12	3,94
Courant traversant la cellule I (ampère)	0	0,015	0,147	0,292	0,433	0,575
Durée de l'électrolyse t (seconde)		900	900	900	900	900
masse de plomb déposée m (milligramme)	0	14,5	135,1	211,9	297,4	383,9

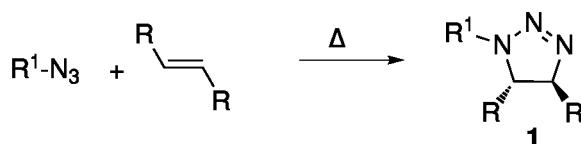
Données :

H : $1,0 \text{ gmolL}^{-1}$ N : $14,0 \text{ gmolL}^{-1}$ O : $16,0 \text{ gmolL}^{-1}$ Pb : $207,2 \text{ gmolL}^{-1}$

Potentiel standard du couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb} : e^{\circ} = -0,126 \text{ V}$

Analyser les résultats : vérifier la cohérence des résultats obtenus et en déduire les conditions pour que la masse de plomb déposée soit la plus grande possible

Exercice : La réaction de Huisgen consiste en une cycloaddition dipolaire-1,3 impliquant un dipôle-1,3 (espèce chimique possédant un enchaînement de 3 atomes avec une charge positive sur un atome et une charge négative sur un autre, soit 4 électrons π délocalisés sur 3 atomes) et un alcène. Un exemple est décrit ci-dessous



Dans la suite, on considère la réaction entre l'azidobenzène ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) et le propène.

1. Donner la structure des produits susceptibles d'être formés lors de la réaction entre l'azidobenzène et le propène. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre eux?

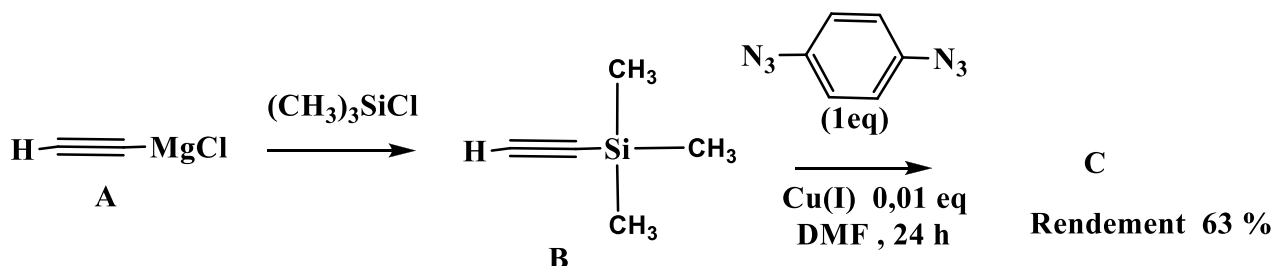
2. Par analogie avec la réaction de Diels-Alder, proposer un mécanisme de formation de ces produits.

Afin d'interpréter la réactivité on se place dans le cadre du modèle frontalier.

Les caractéristiques des orbitales frontalières du propène et de l'azidobenzène sont données en annexe.

3. Prévoir quel est l'isomère majoritaire attendu lors de la réaction entre le propène et l'azido benzène .

En 2002 , la réaction de Huisgen a été observé pour l' alcyne **B** et il a été montré que l'utilisation de sels de cuivre (I) augmente la sélectivité et la vitesse :

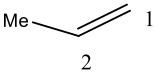


4. Indiquer la nature de la transformation A → B et proposer une voie de synthèse de l'organomagnésien A à partir du 1-chlorobutane et d'acétylène (éthyne). On précisera le type de réaction mise en jeu ainsi que les conditions expérimentales pour chacune des étapes.

5. Le spectre RMN ^1H ((CD_3) $_2\text{SO}$, 250 MHz) du composé **C** présente un singulet à 0,32 ppm (9H), un doublet à 7,34 ppm (2H, J = 9,0 Hz), un doublet à 7,95 ppm (2H, J = 9,0 Hz) et un singulet à 8,84 ppm (1H). Proposer une structure pour le composé C et interpréter au mieux les signaux RMN.

6. Cette dernière réaction a été mise à profit dans la synthèse d'un polymère semi cristallin thermoplastique . Rappeler la signification du terme « thermoplastique » et donner l'allure de la courbe donnant les variations du module de Young du polymère en fonction de la température . On précisera l'état du polymère dans chaque partie de la courbe .

Propène			$\begin{matrix} & 2 \\ & \text{CH} \\ 1 & \text{CH}_2 = & 3 \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$
	Energie : -13,6 eV	Energie : 4,9 eV	
Azido benzene			$\begin{matrix} & 1 & 2 & 3 \\ & \text{N} = \text{N} = \text{N} \end{matrix}$
	Energie : -11,1 eV	Energie : 3,1 eV	

Molécule	 propène				Ph-N ₃ azidobenzène		
Orbitale							
Energie (eV)	-13,6	4,4			Energie (eV)	-11,1	3,1
C(1)	0,71	- 0,68			N(1) N terminal	0,42	-0,50
C(2)	0,61	0,71			N(2)	0	0,53
					N(3) N lié au phényle	-0,60	-0,17

Sujet 6 :

Question ouverte :

Après excitation photochimique, l'atome d'hydrogène se retrouve dans un état excité d'énergie $E_{\text{excité}} = -1,5 \text{ eV}$. On cherche à déterminer la (ou les) orbitale(s) atomique(s) associée(s) à cet état.

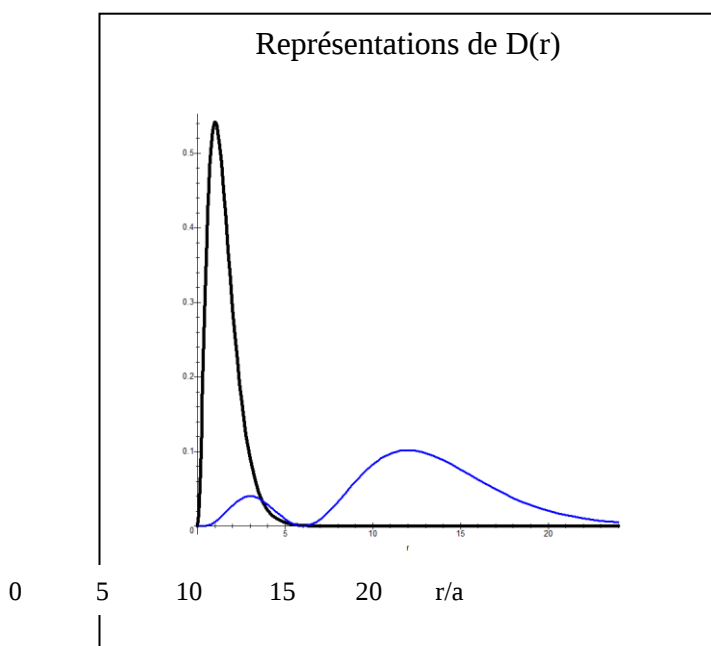
Dans la suite, on désigne par $\varphi_{\text{fond.}}$ et $\varphi_{\text{excité}}$ deux OA permettant de décrire l'atome d'hydrogène respectivement dans l'état fondamental et dans l'état excité

On note r la distance noyau-électron et a le rayon de l'atome de Bohr : $a = 52,9 \text{ pm}$.

On donne les graphes représentant les variations de la fonction D densité radiale de probabilité de présence en fonction de r/a pour les deux OA φ_{fond} et $\varphi_{\text{excité}}$

On dispose des informations suivantes :

■représentation du carré du module de la partie angulaire de $\varphi_{\text{excité}}$ et de φ_{fond}



- L'orbitale atomique φ_{fond} est plus pénétrante que l'orbitale $\varphi_{\text{excité}}$.
- Un étudiant a estimé la probabilité de trouver l'électron décrit par $\varphi_{\text{excité}}$ à une distance du noyau comprise entre a et $20a$ à 0,20.

Ces informations sont –elles compatibles et permettent –elles d'identifier l'orbitale permettant de décrire l'hydrogène dans l'état excité ?

Exercice :

1. Prévoir les degrés d'oxydation les plus stables de l'étain .
2. Exprimer puis évaluer la masse volumique de l'étain sous sa forme allotropique α .

1^{er} exemple d'application : l'étamage

une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain pour la protéger.

Une expérience d'étamage est effectuée à la température de 25°C sur un échantillon de fer de surface totale $S = 240 \text{ cm}^2$. L'électrolyte est constitué d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique et d'une solution d'ions Sn^{2+} ($C = 1,0 \text{ molL}^{-1}$) ; différents produits d'addition maintiennent son pH à une valeur proche de 0. L'étain intervient pour cette étude au niveau des deux électrodes par le couple rédox Sn^{2+}/Sn .

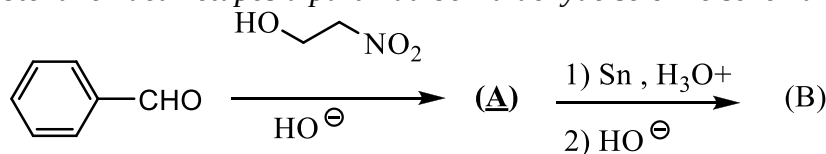
3. Faire un schéma de la cellule d'électrolyse en précisant la polarité du générateur . Identifier anode et cathode .

Exprimer puis calculer la masse d'étain maximale déposée sur le fer, sachant que l'intensité totale du courant est $I = 1,0 \text{ A}$ et que l'électrolyse est arrêtée au bout de 4 min.

4. Un petit dégagement gazeux est observé au niveau de l'électrode en fer. Interpréter à l'aide des courbes intensité-potentiel correspondant aux échanges électroniques se produisant aux deux électrodes.

2^{ème} exemple : application de l'étain en chimie organique

Le composé (B) peut être obtenu en deux étapes à partir du benzaldéhyde selon le schéma réactionnel :



5. Justifier la mobilité de l'hydrogène en α du NO_2 du 2-nitroéthanol. En déduire la formule du composé (A)
6. Préciser le rôle joué par l'étain dans la deuxième étape .
Indiquer quels sont les stéréoisomères du composé (B) obtenus et comment les séparer.

Données :

• Numéro atomique de l'étain $Z = 50$ Masse molaire atomique de Sn : 118 g mol^{-1}

• L'étain α a une structure cubique faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par les atomes d'étain.

Paramètre de la maille $a = 649 \text{ pm}$

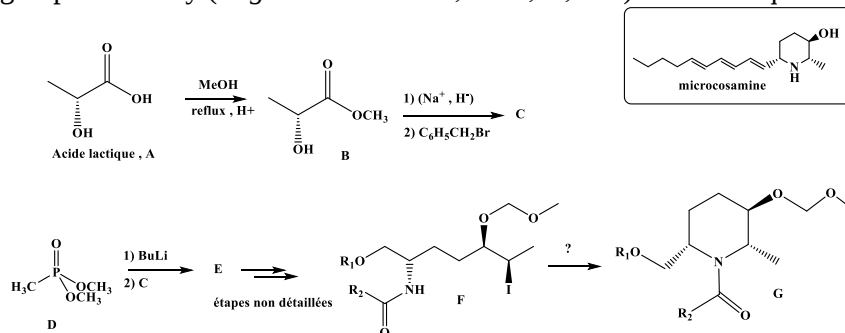
• La surtension cathodique du couple H^+/H_2 ($\eta_c = -0,40 \text{ V}$) est la même sur le fer et sur l'étain. Le couple Sn^{2+}/Sn est rapide sur le fer et sur l'étain ; l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique est considéré comme électroinerte .

Potentiels standard à pH = 0 , 298 K $E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$

Sujet 7 :

Exercice :

L'acide lactique étant une molécule naturelle chirale facilement disponible, il est un point de départ pour de nombreuses synthèses organiques. On s'intéresse ici à quelques étapes de la synthèse de la **microcosamine**, un alcaloïde d'origine naturel possédant des propriétés biologiques et pharmacologiques intéressantes dont la synthèse totale a été réalisée pour la première fois par le groupe de Reddy (*Org. Biomol. Chem.*, **2016**,14, 251) selon la séquence réactionnelle suivante :



Q1. Justifier la chiralité de l'acide lactique et proposer un protocole expérimental permettant de la vérifier .

On s'intéresse aux caractéristiques de la réaction de formation du composé **B** à partir de l'acide lactique **A** . Le protocole expérimental utilisé est décrit dans le document 1 et quelques données thermodynamiques sont indiquées dans le document 2 .

Document 1 : Protocole de la réaction de formation de **B** à partir de **A** .

A une solution d'acide (-)-lactique (2,79 g, 31,0 mmol) dans le méthanol (100 mL, 2,47 mol) est ajouté de l'acide sulfurique H_2SO_4 (0,17 mL, 3,1 mmol). Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 h.

Après refroidissement l'excès de méthanol est évaporé sous pression réduite et le résidu est dissous dans de l'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 puis séchée sur sulfate de magnésium MgSO_4 anhydre. Après filtration et concentration sous pression réduite, le lactate de méthyle est obtenu sous forme d'une huile incolore (3,21 g, 30,8 mmol, rendement > 99 %).

Document 2 : Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de la réaction à 298 K	- 1,86 kJmol ⁻¹
Enthalpie libre standard de la réaction à 298 K	- 3,45 kJmol ⁻¹

Q2. Sachant que la plupart des réactions ont des enthalpies standard de réaction de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol⁻¹ (en valeur absolue), commenter la valeur d'enthalpie standard de réaction pour la réaction étudiée et ses conséquences . Expliquer en quoi le chauffage à reflux permet de favoriser la formation du composé **B**.

Q3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 25 °C . En déduire le rendement en lactate d'éthyle dans les deux cas suivant :

1^{er} cas : réactifs (acide lactique et méthanol) introduits en proportions stoechiométriques.

2^{ème} cas : réactifs introduits dans les proportions décrites dans le document 1 .

Q4. Donner la formule du composé **C** et préciser la nature des réactions à l'origine de sa formation .

Q5. Les hydrogènes portés par le groupement méthyle liés à l'atome de phosphore du composé **D** ont un caractère acide ($\text{pK}_a \approx 25$). Justifier cette relative acidité et proposer un mécanisme réaction pour la formation du composé **E** à partir des composés **C** et **D** .

Q6. L'étape-clé de la synthèse est la réaction de cyclisation du composé iodé **F** pour conduire au composé **G** qui possède le cycle de la microcosamine. Proposer des conditions opératoires permettant d'optimiser cette étape en tenant compte de la stéréochimie .

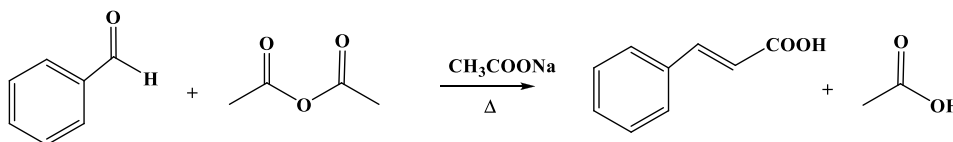
Indiquer les produits formés lors de l'hydrolyse en milieu acide du composé **G** .

Les groupes R_1 et R_2 sont des groupes protecteurs dont la structure n'est pas détaillée.

Sujet 8

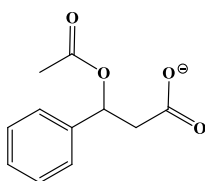
Question ouverte

La réaction de Perkin est utilisée pour la synthèse d'acides α,β -insaturés. Elle met en jeu un aldéhyde aromatique, un anhydride d'acide en présence d'une base, à haute température. Un exemple est décrit dans le schéma réactionnel suivant :



Proposer un mécanisme pour cette réaction et analyser les conditions expérimentales retenues .

Indication : l'intermédiaire suivant a été décelé dans le milieu réactionnel.

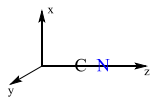
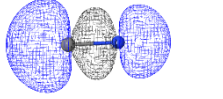
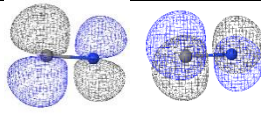


Exercice :

Le bleu de Prusse a été mis en évidence par hasard en 1708 et a longtemps été considéré comme le premier pigment synthétique avant la découverte du bleu égyptien de l'époque antique.

Le bleu de Prusse peut être préparé par réaction entre une solution aqueuse de nitrate de fer(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Il se forme alors un solide bleu, le bleu de Prusse de formule : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Q1. Indiquer les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans leur état fondamental, indiquer quel est à priori l'ion le plus stable et préciser s'il est diamagnétique ou paramagnétique.

Q2. Une représentation des surfaces d'isodensité des orbitales et les énergies des orbitales frontalières de l'ion cyanure CN^- sont données ci contre . Préciser leur symétrie (σ ou π), leur caractère liant , anti-liant ou non liant . Prévoir le site nucléophile de l'ion .	Energie	Représentation	
	- 3,1 eV		
	10,2 eV		

Q3 Selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) la valeur limite légale admissible des ions cyanure dans les eaux potables vaut : $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Une solution aqueuse d'hexacyanoferrate (II) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, de concentration $C = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ respecte -t-elle cette valeur limite ?

Q4. Après avoir écrit l'équation bilan de la dissolution du bleu de Prusse en ses deux ions constitutifs, exprimer puis évaluer sa solubilité dans l'eau.

Il existe un autre type de bleu de Prusse de formule $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, soluble dans l'eau et dont la structure cristalline a pu être déterminée. Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées pour les ions $\text{Fe}(\text{II})$ où les ions $\text{Fe}(\text{III})$ occupent tous les sites octaédriques. Les ions CN^- se situent entre les ions fer (II) et fer (III) sur les segments de la structure où la distance $d(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+})$ est la plus courte, les ions fer (III) étant liés aux ions cyanure par l'atome d'azote. Les ions potassium occupent quant à eux la moitié des sites tétraédriques.

Q5. Faire un schéma correspondant à cette structure en ne représentant que les cations et en justifiant leurs positions respectives. Sur un deuxième schéma représenter une face de la structure en faisant apparaître les ions CN^- . Vérifier que cette structure est compatible avec la formule $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Q6. Le rayon maximal pour un cation occupant les sites tétraédriques, déterminé à partir des rayons ioniques des ions du fer, vaut 182 pm. En déduire le paramètre de maille du bleu de Prusse de type **A** puis évaluer la masse volumique de ce type de bleu de Prusse.

Données :

Élément	C	N	K	Fe
Numéro atomique	6	7	19	26
Masse molaire / g.mol^{-1}	12,0	14,0	39,1	55,8

Nombre
 $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

d'Avogadro : $N_a =$

Produit de solubilité : $\text{pK}_s(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3) = \text{pK}_{s2} = 40$

Constantes globales de dissociation : $\text{pK}_d(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 35$

Rayons ioniques selon Pauling : Fe^{2+} : 76 pm ; Fe^{3+} : 64 pm ; K^+ : 151 pm

Sujet 9

Question ouverte :

Les cristaux de sulfate d'ammonium obtenus au cours d'une synthèse sont humides. Ils sont envoyés au laboratoire d'analyse afin de déterminer leur taux d'humidité τ défini par $\tau = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de produit sec}}$.

Le technicien prélève 90,2 mg de cristaux humides qu'il dissout dans un grand volume d'eau. Il titre la solution ainsi obtenue par une solution de chlorure de baryum de concentration molaire égale à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le suivi de ce titrage dont la réaction support est une réaction de précipitation conduit à un volume à l'équivalence de 12,7 mL.

Déterminer la valeur du taux d'humidité des cristaux de sulfate d'ammonium obtenus selon le protocole décrit après avoir proposé une méthode de titrage .
Proposer une autre méthode pour déterminer le taux d'humidité de ces cristaux au laboratoire.

Données :

Eau et solutions aqueuses

Solubilité du sulfate d'ammonium à 10 °C	73 g dans 100 g d'eau
Produit de solubilité du sulfate de baryum à 298 K	$pK_s(\text{BaSO}_4) = 10$
Solubilité du chlorure de baryum à 298 K	360 g.L^{-1}
Solubilité du dioxyde de carbone gazeux à 298 K	$0,04 \text{ mol.L}^{-1}$
Enthalpie standard de dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium à 298 K	$11,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Capacité massique thermique des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium à 298 K	$3,0 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C	$2,26 \times 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$

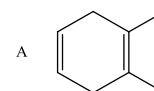
Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	7	8	16	17	56
Symbole	H	C	N	O	S	Cl	Ba
Masse molaire atomique (g.mol^{-1})	1,01	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	137

Préparation à l'oral

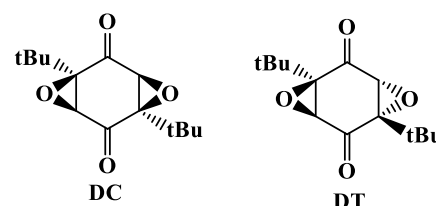
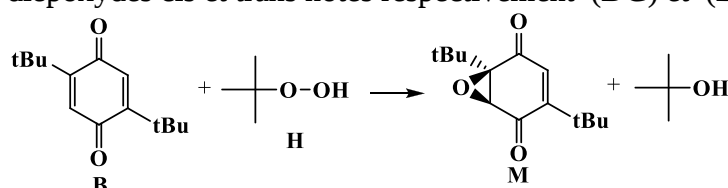
La présence d'un oxygène nucléophile et la tension de cycle existant dans les éthers cycliques à trois chaînons ou époxydes en fait des intermédiaires réactionnels prisés en synthèse organique .

Q1. Indiquer les conditions usuelles permettant de synthétiser un époxyde à partir d'un composé éthylénique et sur l'exemple du composé A illustrer la sélectivité de la réaction .



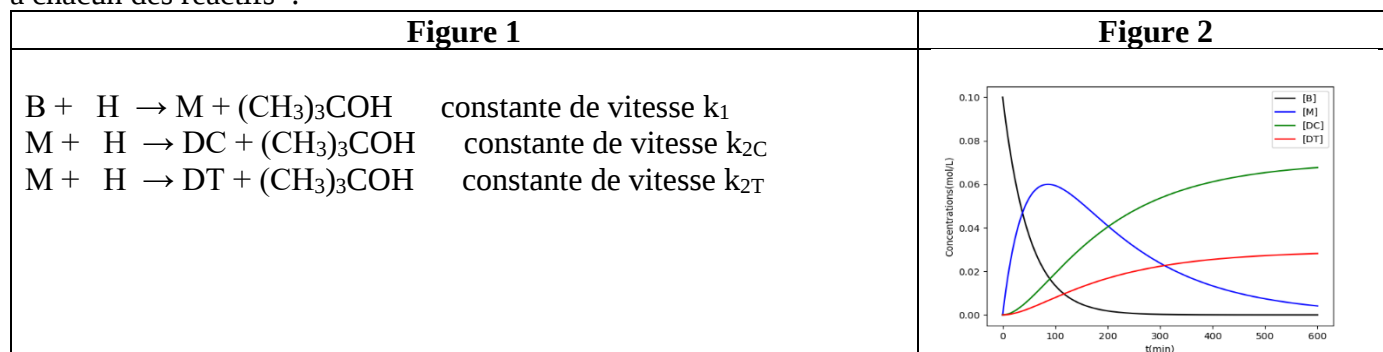
Q2. Indiquer la nature électrophile ou nucléophile d'un époxyde, justifier et proposer une méthode pour l'activer .

En présence d'un catalyseur , la réaction entre la 2,5-di-tertibutyl -1,4-benzoquinone (B) et le tertibutylhydroperoxyde (H) introduit en large excès conduit à un mélange de monoépoxyde (M) et de diépoxydes cis et trans notés respectivement (DC) et (DT) .



La réaction se produit en milieu homogène , on note les concentrations initiales de réactifs respectivement $C_0 = 0.01 \text{ molL}^{-1}$ pour la benzoquinone **B** et $C_H = 0.2 \text{ molL}^{-1}$ pour l'hydroperoxyde H .

On s'intéresse à l'évolution temporelle du système illustrée par les courbes de la figure 2 . La modélisation du système repose sur les trois réactions de la figure 1 ; elles sont supposées totales et d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs .



Q3. A partir des données fournies déterminer l'énergie de la liaison O-O dans le tertibutylhydroperoxyde H que l'on modélisera par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Q4. Préciser la relation de stéréoisomérisie entre les diépoxydes DC et DT .Justifier que les deux espèces H et $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ constituent un couple redox .

Q5. Etablir l'expression de la concentration de la benzoquinone [B] en fonction du temps. Déterminer graphiquement le temps de demi réaction pour ce réactif , en déduire la valeur de la constante de vitesse k_1 .

Q6. A partir de l'expression des vitesses de formation des diépoxydes , établir la relation entre leurs concentrations [DC] et [DT] à un instant t et en déduire graphiquement la valeur du rapport k_{2C} / k_{2T} .

Données à 298 K

Enthalpie standard de formation du peroxyde d'hydrogène $D_f H^\circ = -136 \text{ kJmol}^{-1}$

Enthalpies standard de dissociation des liaisons

Liaison	O=O	H-H	O-H
$\Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{kJmol}^{-1})$	494	432	460

