

Vous avez le choix entre deux sujets qui abordent à peu près les mêmes thèmes

	Sujet A type CCINP	Sujet B type Centrale/Mines	Sujet C type X-ENS
chimie inorganique	page 1		
chimie organique	page 5	page 11	page 17 annexe p28
oxydo-réduction	page 9	page 16	page 24

Indiquer clairement votre choix sur votre 1^{ère} copie

Chimie inorganique (sujet A, B et C)

L'éthanolamine, également appelée monoéthanolamine ou 2-aminoéthanol en nomenclature systématique, est un liquide toxique, inflammable, corrosif, incolore et visqueux dont l'odeur est similaire à celle de l'ammoniac.

L'éthanolamine est un ingrédient de base dans la production de savons, détergents, émulsifiants, vernis, inhibiteurs de corrosions, etc. Elle est aussi un intermédiaire chimique, car, par exemple, par réaction avec l'ammoniac, elle conduit à l'éthylènediamine qui est un agent chélateur courant. L'éthanolamine est aussi un additif fréquemment utilisé en cosmétique. Elle intervient, au niveau biologique, dans les groupes de tête hydrophiles des phospholipides qui constituent les membranes cellulaires ; en effet, l'éthanolamine s'associe par estérification au groupe glycérol 3-phosphate fixé à l'extrémité de l'acide gras constituant la partie apolaire du phospholipide. Les solutions aqueuses d'éthanolamine, solutions basiques, permettent de fixer des gaz acides comme le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone.

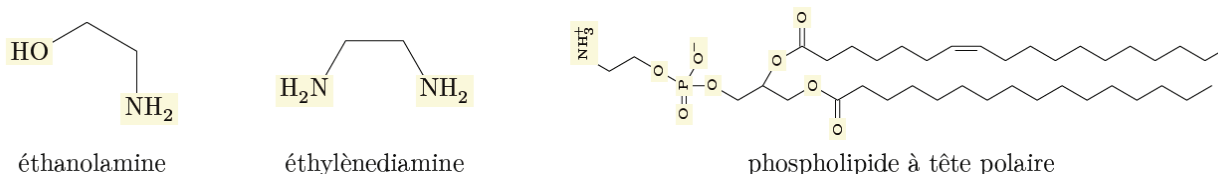


Figure 1

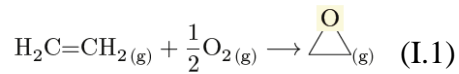
1.A – Synthèse industrielle de l'éthanolamine

La synthèse industrielle de l'éthanolamine est réalisée en réacteur ouvert, alimenté d'une part par de l'oxyde d'éthylène et d'autre part par un mélange eau-ammoniac. Dans cette sous-partie sont abordées successivement la synthèse de l'oxyde d'éthylène, la dissolution de l'ammoniac dans l'eau puis l'étude de l'unité de synthèse de l'éthanolamine.

I.A.1) Synthèse de l'oxyde d'éthylène

Plus de 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont synthétisées annuellement à partir d'éthylène partiellement oxydé par le dioxygène à une température comprise entre 220 et 280 °C et sous une pression de 1 à 3 MPa.

En France, seule l'entreprise Ineos Chemicals Lavera produit de l'oxyde d'éthylène avec une capacité de production de 220 000 tonnes par an. La synthèse est modélisée par la réaction d'équation :



Les deux réactifs doivent avoir une pureté d'au moins 99,5% et un catalyseur solide à base d'argent dispersé sur de l'alumine alpha poreuse est nécessaire.

Q 1. Justifier la valeur de l'enthalpie standard de formation de $\text{O}_{2(\text{g})}$.

Q 2. En s'appuyant sur une étude thermodynamique précise, commenter les conditions industrielles de température et de pression mise en place lors de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. (La justification par l'utilisation de lois de modération ne sera pas acceptée.)

Un métal extrêmement divisé est nécessaire. La surface spécifique du catalyseur est de l'ordre de 10 m^2 par gramme.

Q 3. Sachant que l'argent cristallise en réseau cubique faces centrées, déterminer la valeur de la surface d'un cube d'argent pur de masse 1 gramme. Commenter.

I.A.2) Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

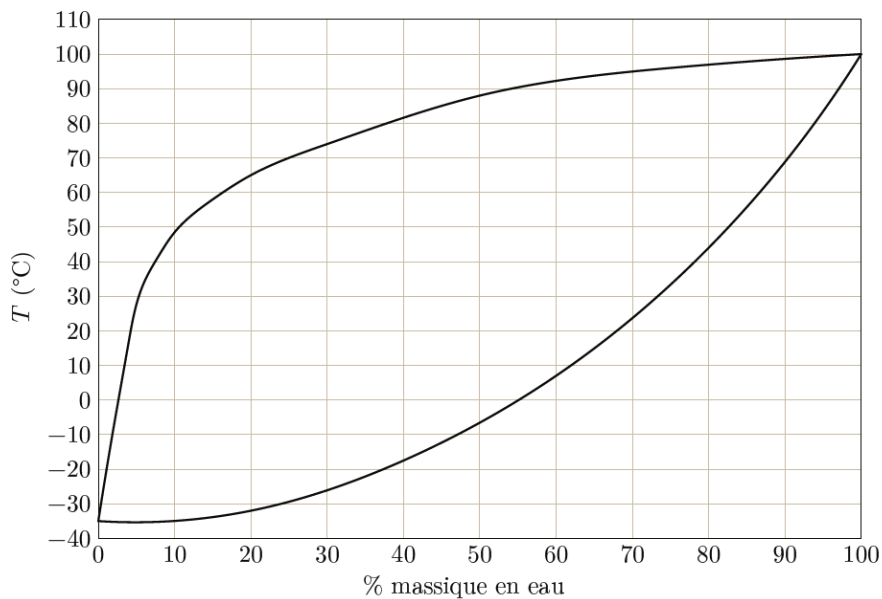


Figure 2 Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar

Il ne sera pas tenu compte des propriétés basiques de l'ammoniac.

Q 4. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir.

Q 5. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.

Q 6. Déterminer la masse maximale d'ammoniac pouvant être dissoute dans 1000 g d'eau à 20 °C sous une pression de 1 bar. Justifier, à partir de l'allure du diagramme binaire, si cette dissolution est endothermique ou exothermique.

I.A.3) Unité industrielle de synthèse de l'éthanolamine

La synthèse de l'éthanolamine est effectuée sous une pression totale de 70 bars dans un réacteur continu dans lequel le mélange est un liquide homogène (figure 3). Les températures et débits d'entrée et de sortie sont précisés dans le tableau 1.

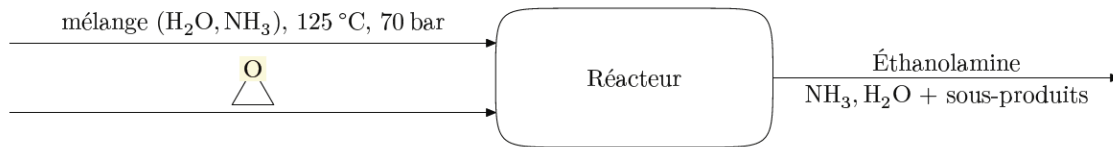


Figure 3

La température d'ébullition de l'eau sous une pression de 70 bar vaut 285 °C. L'enthalpie standard de vaporisation de $\text{NH}_{3(l)}$ vaut, à 298 K, $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q 7. En précisant les hypothèses faites, montrer que le mélange eau-ammoniac qui alimente le réacteur est bien liquide dans les conditions de la synthèse.

Q 8. Préciser l'équation de réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu dans le réacteur. Déterminer si la transformation mise en jeu dans le réacteur est totale ou non.

	Entrée	Sortie
Température	125	–
Débit massique ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	20 000	20 000
Débit en quantité de matière en NH_3 ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	790	690
Débit en quantité de matière en H_2O ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	140	140
Débit en quantité de matière en oxyde d'éthylène ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	100	≈ 0
Débit en quantité de matière en éthanolamine ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	0	≈ 100

Tableau 1 Caractéristique du réacteur [7]

On peut, en première approximation, considérer la capacité thermique moyenne du mélange constante égale à $C_{\text{moy}} \approx 5 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. L'évolution du système au sein du réacteur est adiabatique et le régime est permanent. L'enthalpie standard de réaction est $-55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q 9. Déterminer la valeur de la température de sortie du réacteur. Commenter.

« The objective of this project is to design the most efficient and most versatile¹ system of reactors for a plant converting ammonia and ethylene oxide into ethanolamines. The three ethanolamines produced in this process are monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), and triethanolamine (TEA). Of these three products, MEA generally produces the highest profit margin. The reactions that take place are all very fast. Thus, the reactor size does not need to be very big. This system features one stainless steel² plug flow reactor³, three meters long and thirty centimeters in diameter, to give the most efficient reaction for the space in the reactor. We have to ensure that all of the ethylene oxide reacted. Any ethylene oxide left in the system after the reaction would react with something else downstream and increase corrosion and cause pressure differentials in the downstream processes that would be very damaging to that equipment. In general, the residence time⁴ of this reactor, based on a goal of 100 million pounds of ethanolamines per year, will be about thirty seconds. If only MEA is desired, the residence time can be reduced since MEA forms most quickly of all the potential products. This could also allow for more ammonia to flow through the reactor, increasing the ammonia/ethylene oxide ratio and thus the percentage of MEA formed. » (d'après [7]).

¹ versatile : polyvalent

² stainless steel : acier inoxydable

³ plug flow reactor : réacteur à écoulement piston

⁴ residence time : temps de passage (en fait temps de résidence)

Q 10. Identifier si le procédé de synthèse de l'éthanolamine est un procédé continu ou discontinu et nommer le type de modélisation du réacteur utilisé et les raisons de ce choix.

Pour comparer l'efficacité de deux modèles de réacteurs, un réacteur modélisé en écoulement piston et un réacteur modélisé parfaitement agité (RPAC), le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène est déterminé en fonction du temps de passage x . Le taux de conversion est noté $f(x)$ pour le modèle RPAC et $g(x)$ pour le modèle piston.

Les hypothèses suivantes sont supposées vérifiées pour chaque réacteur :

- la réaction est d'ordre apparent 1 par rapport à l'époxyde ;
- la température est constante dans chacun des réacteurs ;
- à cette température, la constante de vitesse apparente est égale à $k = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Q 11. Établir les expressions des taux de conversion de l'oxyde d'éthylène en fonction de la constante de vitesse apparente k et du temps de passage x , dans les deux modèles de réacteur. Écrire alors les deux fonctions Python f et g d'entête

```
def f(x:float, k:float) -> float:
```

```
def g(x:float, k:float) -> float:
```

qui calculent le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène pour le temps de passage x et la constante de vitesse k , respectivement pour un réacteur RPAC et un réacteur en écoulement piston.

En utilisant ces deux fonctions, un programme Python permet de visualiser l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de passage pour une constante de vitesse donnée. Le graphe obtenu lors de la mise en œuvre de ce programme est fourni en figure 4.

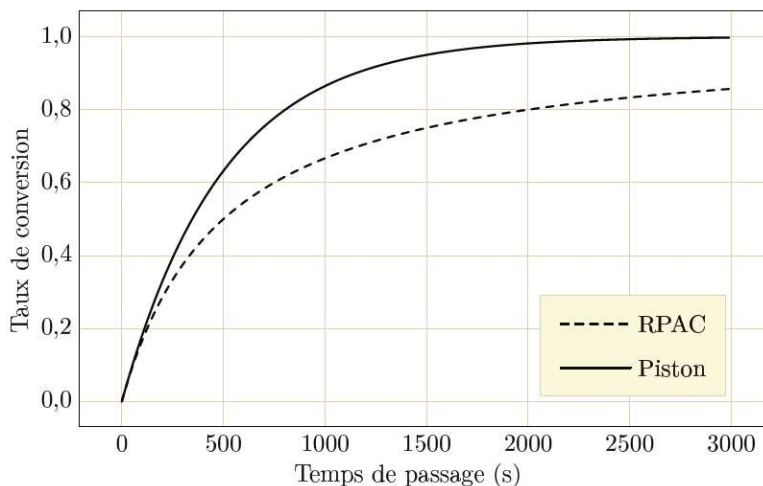


Figure 4 Taux de conversion en oxyde d'éthylène en fonction du temps de passage

Q 12. Comparer l'efficacité des deux modèles de réacteurs.

Données

Constantes physiques	Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
	Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constantes d'acidité à 298 K	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
pK _A	9,2	6,2	10,3

Masses molaires atomique et moléculaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Éthanolamine	Eau	Ammoniac	Oxyde d'éthylène	Dioxyde de carbone
61	18	17	44	44

Informations diverses

— L'éthanolamine est liquide à température ambiante, sa densité est de 1,02.

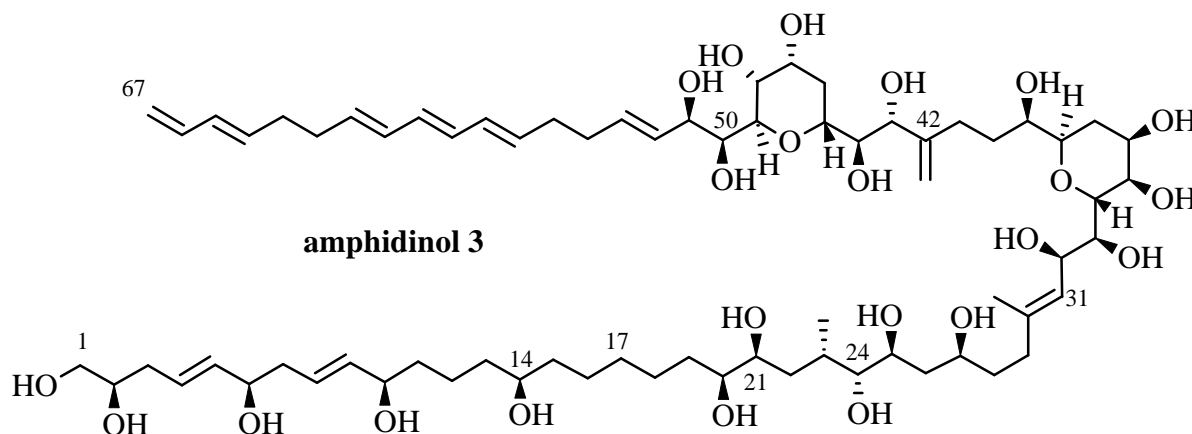
Enthalpies standard de formation à 298 K	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\triangle(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	50	0	-50

Chimie organique (sujet A)

Partie B : synthèses de fragments de l'amphidinol 3

Il est recommandé d'utiliser, **uniquement** pour l'écriture des mécanismes, des **représentations simplifiées** des molécules ne pouvant faire apparaître que le seul groupe caractéristique concerné par la transformation étudiée.

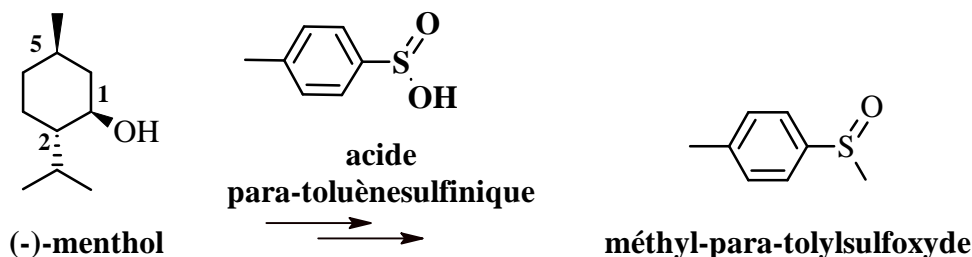
L'**amphidinol 3** présente une activité anti-fongique et hémolytique particulièrement intéressante :



Cette partie présente deux synthèses de précurseurs de fragments hydroxylés de l'**amphidinol 3** à partir de molécules chirales, le menthol d'origine naturelle et l'acide camphosulfonique.

B1 Synthèse à partir du (-)-menthol (cf. document 4)

Nous présentons dans cette sous-partie une synthèse d'un précurseur du fragment hydroxylé C17-C21 de l'**amphidinol 3**. Cette synthèse a pour réactif de départ le (-)-menthol extrait de la menthe poivrée. Le (-)-menthol est transformé en (+)-(*R_S*)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** à l'aide, entre autres, d'acide *para*-toluènesulfonique :



Étude stéréochimique du (-)-menthol

B1.1 Supprimé car Hors programme.

B1.2 Que signifie le symbole (-) ? Déterminer les descripteurs stéréochimiques (*R* ou *S*) de chacun des atomes de carbone asymétriques du (-)-menthol.

Préparation du (+)-(*R_S*)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**

L'acide *para*-toluènesulfonique, représenté ci-dessus, est traité par du chlorure de thionyle SOCl_2 dans le toluène de façon analogue à un acide carboxylique. Le composé **2** alors obtenu, de formule brute $\text{C}_7\text{H}_7\text{SOCl}$, mis en solution dans l'éther en présence de pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) et de (-)-menthol, conduit au *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**. On obtient un mélange de deux stéréoisomères du

composé **3**. L'un de ces stéréoisomères, le (-)-(*S*_S)-*para*-toluènesulfinate de menthyle, cristallise dans la propanone, l'autre stéréoisomère y est soluble.

B1.3 Représenter, en convention spatiale de Cram à l'aide du document 4, le (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** dont la formule topologique plane a été précédemment donnée. Justifier l'existence d'un fort moment dipolaire dans ce composé **1**.

B1.4 Représenter la formule topologique plane du composé **2**.

B1.5 Représenter la formule topologique plane du *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**. Par analogie avec la réactivité des chlorures d'acyle, proposer un mécanisme pour la réaction de formation de **3** à partir de **2**. On rappelle que l'ordre de grandeur du p*K*_a du couple pyridinium/pyridine est de 5, ceux des alcools/alcoolate généralement de 16 à 18.

B1.6 Pourquoi l'un des stéréoisomères de **3** cristallise-t-il dans la propanone alors que l'autre y est soluble ?

B1.7 Quel réactif, de l'iodométhane ou de l'iodure de méthylmagnésium, pourrait être retenu pour transformer **3** en (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** ? Justifier votre réponse en raisonnant par analogie avec des réactions connues mettant en jeu ces réactifs.

Transformation du (+)-(*R*_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**

La γ -butyrolactone, ester cyclique de formule brute C₄H₆O₂, est saponifiée, à température ambiante, à l'aide d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol. On isole un solide ionique **4**, de formule C₄H₇O₃Na, dont le spectre de RMN ¹H, réalisé dans l'eau deutérée D₂O, présente les signaux regroupés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	constante de couplage en Hz	intégration
H _a	1,8	multiplet		2 H
H _b	2,5	triplet	7,5	2 H
H _c	3,8	triplet	6,1	2 H

Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autres, deux bandes larges centrées vers 3 320 cm⁻¹ et 2 950 cm⁻¹ ainsi qu'une bande vers 1 560 cm⁻¹.

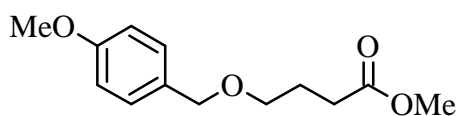
B1.8 Représenter la formule topologique du solide ionique **4**. On rappelle que l'ordre de grandeur des valeurs de p*K*_a des acides carboxyliques est généralement de l'ordre de 4 à 5.

B1.9 Quel est le proton de **4** dont le signal n'est pas observé en RMN ¹H dans un solvant tel que D₂O ? Écrire l'équation de la transformation chimique à l'origine de ce résultat expérimental.

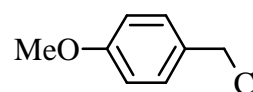
B1.10 Attribuer les bandes IR aux liaisons concernées. Expliquer pourquoi la bande à 1 560 cm⁻¹ est observée à un si faible nombre d'onde.

B1.11 Attribuer l'ensemble des signaux observés en RMN ¹H aux différents protons notés H_a, H_b et H_c du composé **4**. Justifier la multiplicité des signaux observés pour les protons H_b et H_c.

Le solide ionique **4**, mis en solution dans le diméthylformamide [DMF, (CH₃)₂NCHO], est traité par l'iodométhane. On obtient le composé **5**, non isolé, qui après ajout d'hydruide de sodium (NaH) et observation d'un dégagement gazeux, est transformé en **6** par le chlorure de 4-méthoxybenzyle. Ces deux derniers composés sont représentés ci-après :

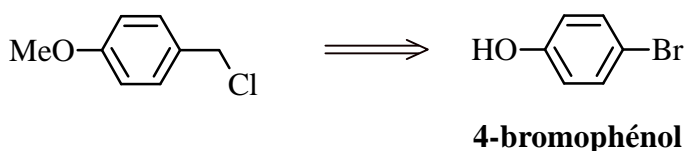


6

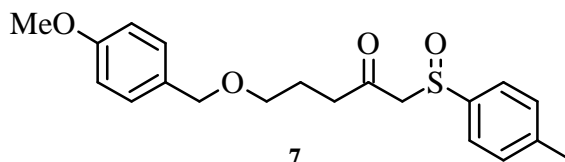


chlorure de 4-méthoxybenzyle

- B1.12** Représenter la formule topologique du composé **5**. Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **4** en **5** et le nommer.
- B1.13** Indiquer la nature du gaz formé lors de la transformation de **5** en **6**. Quel est le rôle de l'hydrure de sodium ? Aurait-on pu utiliser à sa place de l'hydroxyde de sodium ?
- B1.14** Proposer une suite de transformations chimiques pour préparer le chlorure de 4-méthoxybenzyle à partir de 4-bromophénol. Préciser les réactifs et solvants pour chacune de ces transformations chimiques :



Le (+)-(*R_S*)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**, en solution dans le THF, est traité à basse température par du diisopropylamide de lithium (LDA). A cette solution est ajouté le composé **6**. Après hydrolyse et traitement usuel, on isole le composé solide **7** dont une représentation plane est donnée ci-dessous :



- B1.15** En raisonnant par analogie avec la réactivité des composés carbonylés, indiquer les protons à caractère acide du (+)-(*R_S*)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**. Justifier leur acidité.
- B1.16** Proposer un mécanisme pour la formation de **7** à partir des composés **6** et **1**. Dessiner une représentation spatiale de **7** en convention de Cram.

Le composé **7**, traité dans l'éthanol par l'hydrure de diisobutylaluminium [(DIBAL-H), ((CH₃)₂CHCH₂)₂Al-H], conduit à un mélange de deux stéréoisomères **8**. La comparaison des spectres IR des composés **7** et **8** montre la disparition, lors de cette transformation, d'une bande à 1 711 cm⁻¹ au profit d'une bande large vers 3 400 cm⁻¹ alors qu'une bande intense persiste à 1 030 cm⁻¹.

- B1.17** Représenter la formule topologique plane du composé **8** en analysant les données IR.

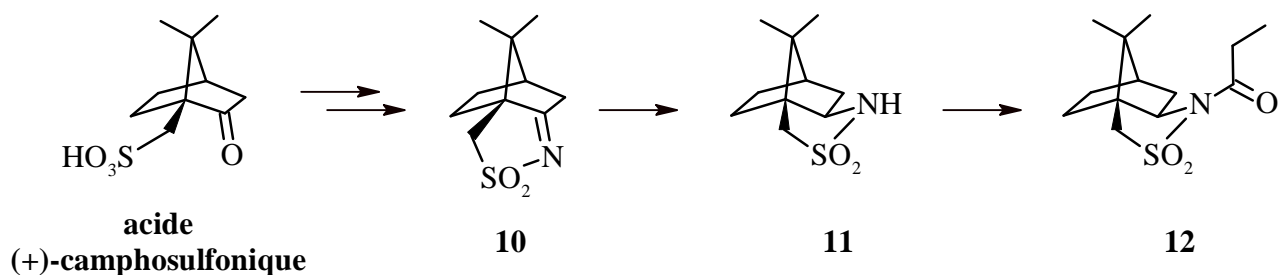
Le sulfoxyde **8** est transformé en aldéhyde **9**, précurseur du fragment C17-C21 de l'**amphidinol 3**, selon un réarrangement de Pummerer présenté dans le document 4.

- B1.18** Représenter la formule topologique plane de l'aldéhyde **9**.

B2 Synthèse à partir de l'acide (+)-camphosulfonique

L'acide (+)-camphosulfonique, représenté ci-après, est obtenu par sulfonation du camphre, produit naturel isolé du camphrier. Il s'agit d'un acide très soluble dans l'eau et dans divers solvants organiques.

On étudie dans cette sous-partie une synthèse d'un alcool précurseur du fragment C14-C24 de l'**amphidinol 3** à partir de l'acide (+)-camphosulfonique. Cet acide est transformé, selon une suite d'étapes non étudiées, en sulfonimine **10**. Seules sont étudiées les transformations de la sulfonimine **10** en sultame **11** et de **11** en **12** :

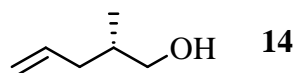


Transformation de l'acide (+)-camphosulfonique

B2.1 Proposer, par analogie avec des réactions connues réalisées sur des composés à doubles liaisons, des conditions opératoires pour transformer **10** en **11**.

B2.2 La transformation de **11** en **12** est réalisée en présence d'hydrure de sodium et d'un réactif organique de structure à préciser. Représenter la formule topologique de ce réactif organique. Le nommer.

L'action du LDA sur **12**, suivie de l'addition de 1-bromoprop-2-ène, conduit au composé **13**. Ce dernier est ensuite transformé en alcool **14** représenté ci-après :



B2.3 Représenter la formule topologique plane du composé **13**.

B2.4 Quel a été l'intérêt, dans cette synthèse de l'alcool **14**, de partir de l'acide (+)-camphosulfonique ?

Document 4 - Les sulfoxydes

Les sulfoxydes sont des molécules organiques contenant un groupe fonctionnel sulfinyle SO. Les sulfoxydes présentent un fort moment dipolaire ainsi qu'une stabilité optique. En effet, l'énergie nécessaire à l'inversion de configuration de l'atome de soufre est très élevée (de l'ordre de 150 à 180 kJ.mol⁻¹). A température ambiante, l'énergie requise pour inverser le centre de chiralité est donc suffisamment élevée pour qu'un sulfoxyde optiquement actif ne se racémise pas :

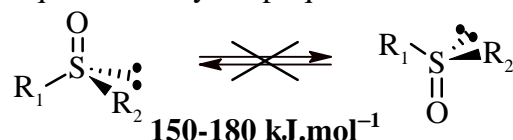


Figure 4.1 - Barrière d'inversion de la configuration d'un sulfoxyde bloquant la racémisation

On notera, respectivement R_S et S_S , le stéréodescripteur R ou S de l'atome de soufre S. Ainsi, si l'oxygène est prioritaire selon les règles de Cahn Ingold et Prelog (règles CIP) sur un groupe alkyle R_1 , ce dernier prioritaire sur un groupe alkyle R_2 , lui-même prioritaire sur le doublet d'électrons non liant, représenté par « •• » et affecté d'un numéro atomique et d'un nombre de masse nul, on a :

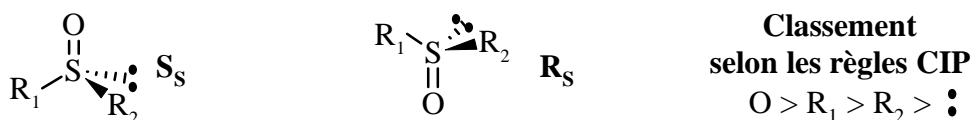


Figure 4.2 - Détermination du descripteur stéréochimique R ou S d'un atome de soufre stéréogène

Par ailleurs, les sulfoxydes ont la particularité de stabiliser les charges négatives sur un atome de carbone situé en α de SO. Les sulfoxydes sont ainsi utilisés pour générer des nucléophiles carbonés très utiles en synthèse organique.

Enfin, la singularité des sulfoxydes réside en leurs transformations aisées en d'autres fonctions organiques présentées ci-dessous :

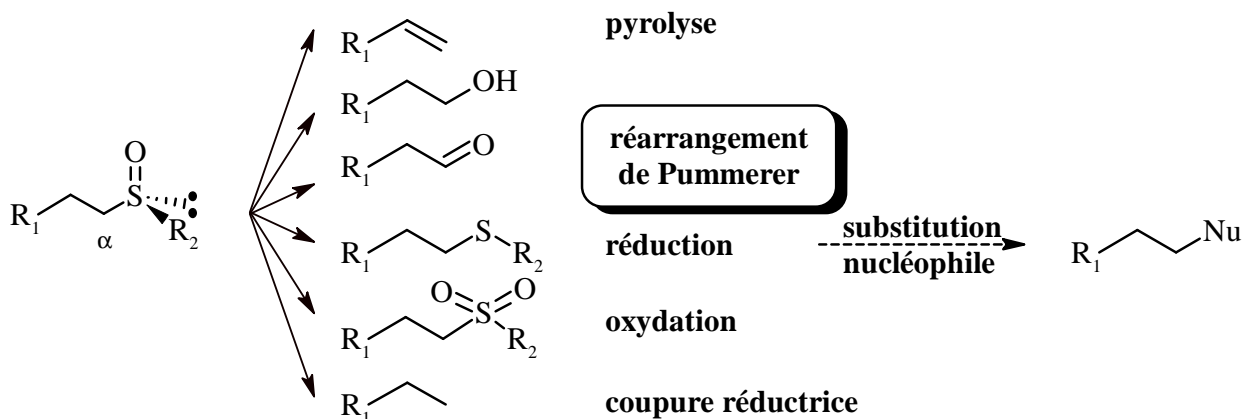


Figure 4.3 - Transformations possibles d'un sulfoxyde

Le réarrangement de Pummerer permet notamment la transformation des sulfoxydes en aldéhydes. Toutefois, ce réarrangement se limite aux sulfoxydes possédant un hydrogène acide en α de SO et aux substrats non sensibles à des milieux acides. En effet, la réaction s'effectue généralement au reflux de l'acide éthanóique.

D'après la thèse de doctorat de N. Rival (2012) Vers la synthèse totale de l'amphidinol 3

Données numériques

Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24 ; Ca : 40

Données spectrales

Données spectrales

Données RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques δ en ppm

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

Table 2 - Tableau de quelques déplacements chimiques du proton en RMN ^1H

Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C=C	C=O	SO
σ (cm^{-1})	3 300 - 3 600	2 910 - 2 970	1 580 - 1 620	1 710 - 1 750	1 030 - 1 050

Table 3 - Tableau de bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Redox (sujet A)

Électrolyse permettant d'obtenir l'or métallique

Une des étapes consiste à réduire le complexe $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-_{\text{aq}}$ par électrolyse afin de former l'or métallique brut. Elle est réalisée à $\text{pH} = 14$ en appliquant une tension de 1,7 V avec une intensité de courant correspondante de 20 mA. La cathode est en laine d'acier (filaments fins d'acier) tandis que l'anode est en plomb.

- Q1.** Représenter un schéma légendé du dispositif permettant de réaliser l'électrolyse, en précisant le sens de circulation des électrons et les polarités des électrodes.
- Q2.** Écrire toutes les réactions pouvant se produire à chaque électrode.
- Q3.** A l'aide d'un tracé des courbes courant-potential, préciser la réaction électrochimique se déroulant à chaque électrode et justifier la tension appliquée lors de l'électrolyse. On prendra en compte le fait que les potentiels standard sont donnés à $pH = 0$.
- Q4.** Préciser l'intérêt de l'utilisation, à la cathode, de laine d'acier comparativement à une plaque d'acier. Justifier le choix du plomb à l'anode plutôt que l'acier pour cette électrolyse.
- Q5.** Estimer la durée de l'électrolyse permettant d'obtenir un dépôt de 1,0 g d'or en estimant le rendement de cette électrolyse à 90%.

Données relatives au problème à 298 K

Numéros atomiques	Élément	H	C	N	K	Au
	Z	1	6	7	19	79

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	N	O	Na	P	K	Au
M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	31,0	39,1	197,0

Constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température)

Couple	H ₂ PO ₄ ⁻ (aq) / HPO ₄ ²⁻ (aq)	HPO ₄ ²⁻ (aq) / PO ₄ ³⁻ (aq)
pK _a	7,2	12,3

Constante d'autoprotolyse de l'eau : pK_e = 14,0

Produits de solubilité (supposés indépendants de la température)

Couple	KCN(s)	AgCN(s)
pK _s	- 2,08	15,8

Potentiels standard à $pH = 0$ (les espèces qui n'apparaissent pas sont supposées électropassives)

Couple	H ₃ O ⁺ (aq) / H ₂ (g)	[Au(CN) ₂] ⁻ (aq) / Au(s)	O ₂ (g) / H ₂ O(l)
E° (V)	0,00	- 0,60	1,23

Surpotentiels anodiques en oxydation (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	O ₂ (g) / H ₂ O(l) sur plomb	O ₂ (g) / H ₂ O(l) sur acier
η (V)	+ 0,6	+ 1,0

Surpotentiels cathodiques en réduction (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	H ₂ O(l) / H ₂ (g) sur plomb	H ₂ O(l) / H ₂ (g) sur acier
η (V)	- 0,9	- 0,4

À 298 K :

$$RT \ln(10) / F = 0,06 \text{ V}$$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

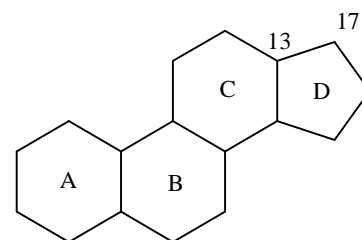
Conversion d'unités de température : $T = \theta + 273$ avec T en K et θ en °C

Chimie organique (sujet B)

Synthèse du tétrahydrogestrinone (THG)

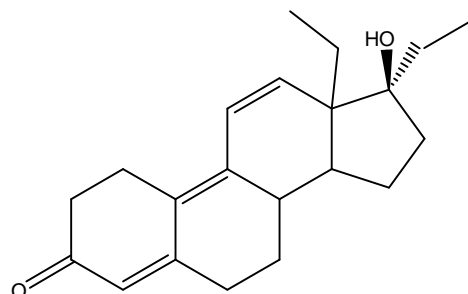
Le tétrahydrogestrinone (THG) est un stéroïde anabolisant de synthèse, qui a été la molécule vedette d'un scandale de dopage qui toucha le sport américain, mettant en cause un grand nombre d'athlètes mondialement célèbres, et aboutissant à l'incarcération pour 6 mois et au retrait des 5 médailles olympiques et de 2 titres mondiaux de la sprinteuse Marion Jones.

Le terme stéroïde est utilisé depuis 1936 pour décrire les molécules qui possèdent une structure de type perhydrocyclopentaphénanthrénique :



La dénomination A, B, C et D des 4 cycles du squelette stéroïdien ainsi que la numérotation des 17 atomes de carbone de ce squelette sont universelles. Certaines questions feront référence aux atomes de carbone 13 et 17 de ce squelette.

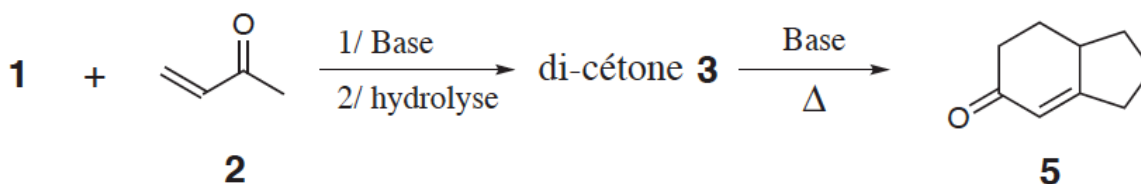
La molécule de THG est représentée ci-contre. Bien que l'atome de carbone 13 du squelette stéroïdien du THG ait une configuration absolue bien définie, la stéréochimie de ce centre asymétrique n'est ici pas précisée.



Préambule : annélation de Robinson

L'annélation de Robinson est une méthode très efficace de construction des cycles à 6 atomes de carbone. Il n'est dès lors pas surprenant que ce procédé ait été largement employé pour la synthèse de stéroïdes.

On s'intéresse à la réaction suivante :



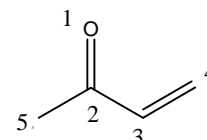
Le composé **1**, de formule C_5H_8O , présente une bande intense à 1745 cm^{-1} en spectroscopie IR et son spectre RMN présente les caractéristiques suivantes :

Déplacement chimique δ (ppm)	Intégration relative	Multiplicité spectrale
1,97	4	triplet
2,16	4	multiplet

26- À l'aide des informations obtenues par RMN et IR, donner la structure de **1**.

27- À l'aide de l'écriture de 2 formules mésomères, mettre en évidence les 2 sites électrophiles de la but-3-én-2-one.

On étudie tout d'abord la réactivité de la but-3-én-2-one vis-à-vis d'une addition nucléophile. On adoptera la numérotation suivante pour les atomes de cette molécule.



On donne ci-dessous les orbitales HO et BV obtenues selon un calcul de Hückel simple sur le système π de la but-3-èn-2-one. Les coefficients C_{ij} correspondent à l'orbitale atomique 2p centrée sur l'atome j dans l'orbitale moléculaire ϕ_i . On rappelle que $\beta < 0$.

OM ϕ_i	E_i	Coefficients C_{ij}				
		C_{i1}	C_{i2}	C_{i3}	C_{i4}	C_{i5}
ϕ_3	$\alpha + 1,000 \beta$	0,58	0,00	-0,58	-0,58	0,00
ϕ_4	$\alpha - 0,413 \beta$	0,39	-0,55	-0,27	0,67	0,16

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

28- Par laquelle de ces 2 orbitales frontalières la but-3-èn-2-one interagira-t-elle lors de la réaction d'un ion énolate sur cette molécule ? Quel sera alors le site d'attaque privilégié lors d'une addition nucléophile, supposée sous contrôle exclusivement orbitalaire, sur la but-3-èn-2-one ?

29- En utilisant les résultats précédents, déterminer la formule de la di-cétone **3**. Écrire le mécanisme complet de sa formation à partir de **1** et de la but-3-èn-2-one.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

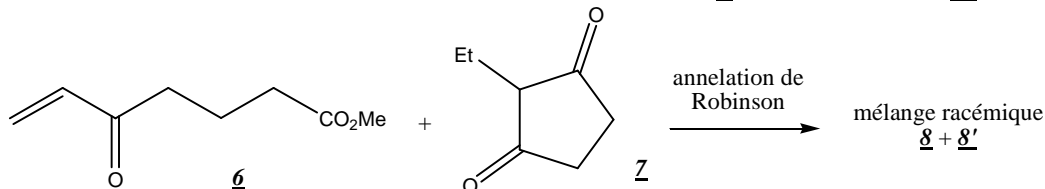
À basse température en milieu basique dans l'éthanol, le composé **3** se cyclise en **4**, qui chauffé (toujours en présence de base) aboutit au produit **5**.

30- Représenter la structure de **4** et donner le mécanisme de sa formation.

31- Écrire le mécanisme de la formation de la molécule **5**.

Application de l'annélation de Robinson à la synthèse du THG.

La synthèse du THG débute par une annélation de Robinson entre les composés **6** et **7**, permettant la formation du cycle C. On obtient un mélange racémique, le descripteur stéréochimique du carbone n°13 (cf introduction du sujet) pouvant être S (composé **8**) ou R (composé **8'**).



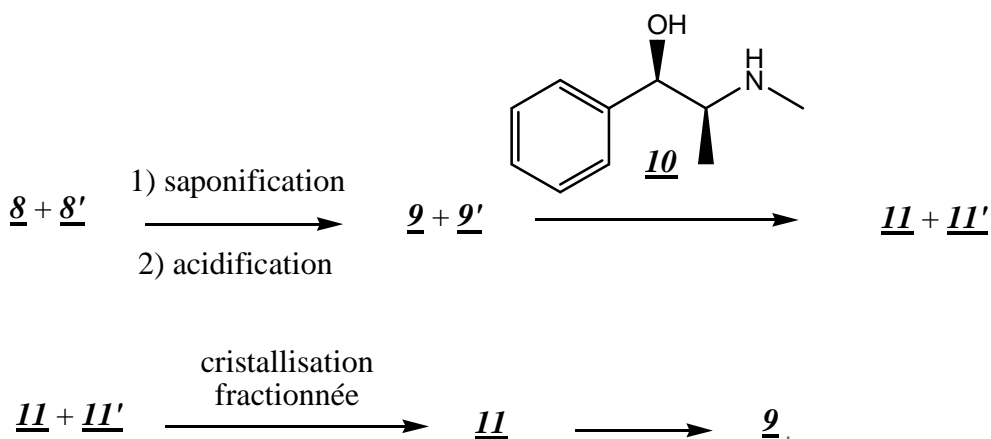
On donne les pK_a suivants :

Couple	pK_A
$H_3CC(=O)CH_3 / H_3CC(=O)CH_2^-$	≈ 20
$H_3CC(=O)CH_2C(=O)CH_3 / H_3CC(=O)CH_2C(=O)CH_2^-$	≈ 9

32- Donner les structures des produits **8** et **8'**, en justifiant le descripteur stéréochimique de chacun.

Formation des cycles A et B du THG.

Une saponification permet d'obtenir, après acidification, les composés **9** et **9'** en mélange racémique. Ce mélange est mis à réagir avec la (-)-éphédrine **10** pour donner les composés **11** et **11'**. L'opération effectuée est qualifiée de salification. Après une cristallisation fractionnée, on isole le composé **11** qui est aisément transformé en composé **9** (descripteur stéréochimique S pour le carbone n°13).



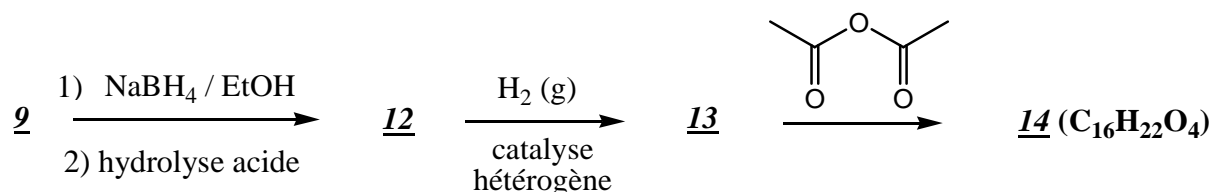
33- Donner la structure des composés 9 et 9'.

34- Donner l'ordre de grandeur du pK_a attendu pour 9 et 9' d'une part, et pour l'éphédrine d'autre part. Pourquoi parle-t-on de "salification" pour la réaction entre la (-)-éphédrine et l'un ou l'autre des énantiomères 9 et 9' ? Représenter les composés correspondants 11 et 11', par quelle relation de stéréochimie sont-ils reliés ?

35- Expliquer les difficultés pour séparer deux énantiomères et le principe utilisé ici pour y parvenir.

36- Comment le composé 9 est-il régénéré à partir de 11 ?

La synthèse se poursuit selon le schéma suivant :



37- L'atome de carbone n°17 a dans le composé 12 une configuration bien définie, induite par l'atome de carbone n°13 qui joue le rôle de centre d'induction asymétrique. Représenter le composé 12, en justifiant le fait que l'atome de carbone n°17 prenne une configuration particulière que l'on représentera, sans toutefois déterminer la nature R ou S du descripteur stéréochimique de cet atome de carbone.

Le composé 12 obtenu subit une hydrogénation catalytique dans des conditions de pression relativement douces.

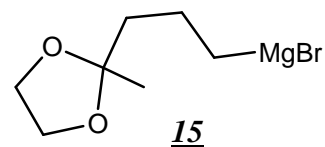
38- Donner la structure du composé 13 obtenu.

La réaction du composé 13 avec l'anhydride acétique permet la protection de la fonction alcool de 13 en un ester. En outre, dans ces conditions (on considérera le milieu comme acide et anhydre), on assiste à une cyclisation spontanée par réaction entre l'acide carboxylique de 13 et la forme énol de la cétone, aboutissant à une lactone (ester cyclique).

39- En suivant les indications de l'énoncé, proposer une structure pour le composé 14.

Le composé **14** est mis à réagir avec l'organomagnésien **15**.

Ce composé **15** est préparé à partir de la 5-bromopentane-2-one par acétalisation puis synthèse magnésienne.



40- Décrire en environ une page des conditions expérimentales pour transformer 28 g de 5-bromopentane-2-one en acétal. On détaillera notamment le dispositif expérimental à mettre en oeuvre à l'aide d'un schéma et on justifiera les choix du solvant, des réactifs à utiliser et de leur quantité, de la température de travail. Expliquer comment garantir la conversion complète du réactif. On utilisera les données suivantes :

Produits	M (g/mol)	densité	$\theta_{\text{fusion}} / ^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{vap}} / ^\circ\text{C}$
5-bromopentane-2-one	165	1,36		191
éthane-1,2-diol	62	1,11	-13	197
APTS	172		103	
HCl 5 mol/L		1,19	-30	48
eau	18	1	0	100
cyclohexane	84	0,78	6	81
toluène	92	0,87	-95	111
dichlorométhane	85	1,33	-95	40

température et composition (pourcentage massique en eau) de différents hétéroazéotropes :
 cyclohexane : 70°C, 9% ; toluène : 85°C, 20% ; dichlorométhane : 38°C, 1%

41- Donner le mécanisme de l'acétalisation de l'acétone par l'éthane-1,2-diol en milieu acide.

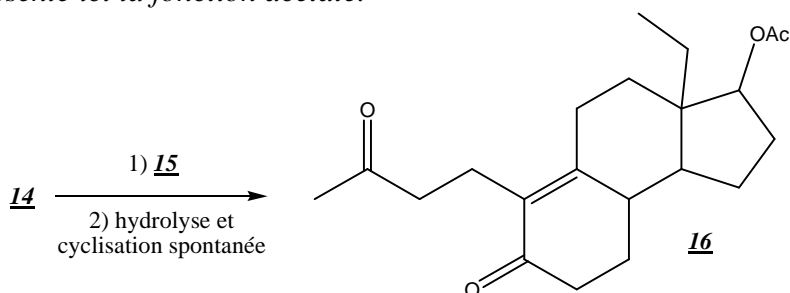
42- Quelle différence notable observera-t-on entre le spectre IR de la 5-bromopentane-2-one et celui du produit obtenu après acétalisation ?

Le produit obtenu est caractérisé par ses spectres infra-rouge et RMN ^1H . Ce dernier fait apparaître un multiplet vers 3,89 ppm, un triplet à 3,15 ppm (2H), un multiplet à 1,88 ppm (2H), un triplet à 1,5 ppm (2H) et un singulet à 1,27 ppm (3H).

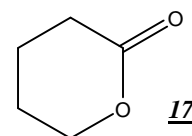
43- Attribuer à l'aide des déplacements chimiques et des intégrations les signaux aux atomes d'hydrogène du produit final. Justifier ensuite les multiplicités observées pour les triplets et le singulet.

44- Donner brièvement les conditions opératoires à respecter pour une synthèse magnésienne.

L'addition de l'organomagnésien **15** sur le composé **14** s'effectue dans des conditions particulières : dans ces conditions, seule la lactone est attaquée et on arrive à contrôler la réaction afin de s'arrêter à la cétone qui est impliquée dans la formation du cycle B. On obtient alors le composé **16**. Aucune explication n'est demandée sur le passage du composé **14** au composé **16**. La notation OAc représente ici la fonction acétate.

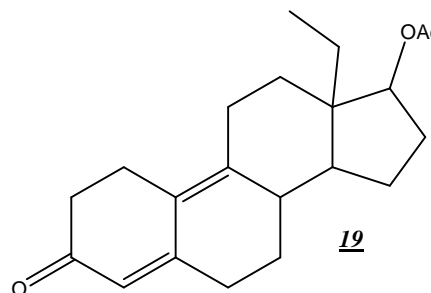


45- Donner la structure du produit formé par réaction entre l'organomagnésien **15** (2 équivalents) et la lactone **17** représentée ci-dessous, avant hydrolyse acide et dans les conditions usuelles ne permettant pas de s'arrêter à la cétone.



46- Que devient ce produit après hydrolyse acide ?

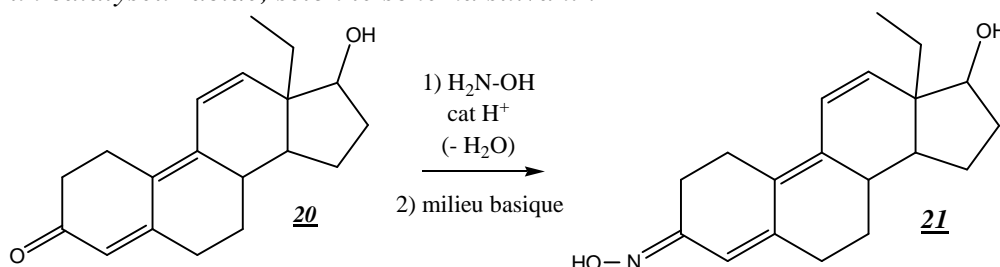
Le composé **16** est aisément transformé en composé **19** via l'intermédiaire **18**.



47- Représenter l'intermédiaire **18**.

Fin de la synthèse du THG.

Une série de réactions permet d'aboutir à partir du composé **19** au composé **20** dont la fonction cétone conjuguée est protégée par une fonction oxime par action de l'hydroxylamine H_2NOH en présence d'un catalyseur acide, selon le schéma suivant :



48- Proposer alors une voie de synthèse du THG à partir du composé **21**, sans se soucier de la stéréochimie. Pourquoi était-il nécessaire de protéger la cétone conjuguée du composé **20** ? On précise qu'une simple hydrolyse acide permet de régénérer la cétone.

Données:

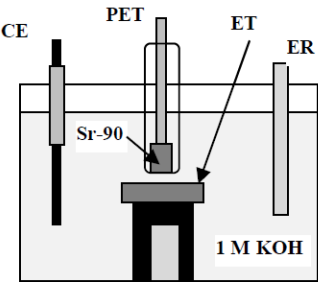
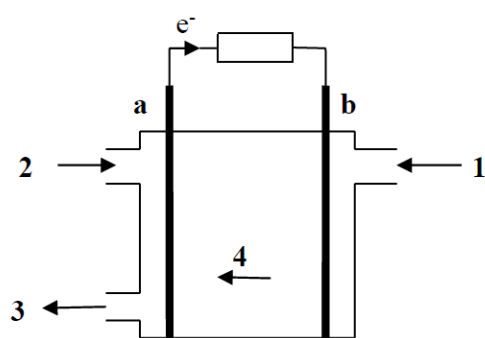
Numéros atomiques : C = 6 ; N = 7 ; O = 8 ; In = 49

Table de déplacements chimiques :

Type de protons		δ (ppm)	Type de protons		δ (ppm)	
Alcènes	R-CH ₃	~1 à 2	Halogéno- alcane	I-CH _n	~3 à 4	
	R-CH ₂ -R'			Br-CH _n		
	RR'R''CH			Cl-CH _n		
Aromatique	C=C-CH _n (allylique)	~1.5 à 2	C=O	-C(O)-CH _n	~2 à 2.5	
	C=C-H _n			~ 5 à 7		-C(O)H (aldéhyde)
Alcool et éther	Ph-CH _n (benzylique)	~ 2 à 2.5		Amine	C(O)OH (acide carboxylique)	~10 à 13
	Ph-H (aromatique)	~ 7			RR'N-CH _n	
Alcool et éther	RO-CH _n et HO-CH _n	~ 3 à 4		Amine	R-NH _n	1 à 5
	HO	0.5 à 10				

Redox (sujet B)

Une batterie nucléaire à base d'eau

	
<p><i>PET : polyethylene terephthalate(film plastique)</i></p> <p><i>Document 1 : vue schématique du dispositif</i></p>	<p><i>Document 2 : schéma de principe d'une pile AFC</i></p>

Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc.

"L'eau agit comme un tampon et la surface de plasmons créée dans le dispositif s'est avérée être très utile pour en augmenter l'efficacité", écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique *Nature*.

Ref. : Baek Hyun Kim, Jae W.Kwon, "Plasmon-assisted radiolytic energy conversion in aqueous solutions", *Nature* 11/06/2014.

17. Expliquer à partir document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potentiel à la surface de l'électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

Il y a une cinquantaine d'années les piles à combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.

Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin ($\text{pH} = 14$), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %.

On suppose que $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et que la pile est utilisée à une température de 25°C .

18. Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.

19. Nommer les espèces chimiques **1** à **4** et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes **a** et **b** du document 2.

20. Calculer les potentiels à $\text{pH} = 14$ de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalité plus faible ?

21. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.

22. Quelle est la valeur de la tension à vide ? Commentez.

23. Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d'environ 20 μA et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile a combustible dans les mêmes conditions ?

Données à 298 K :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
 Volume molaire des gaz : $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$. Constante de Nernst : $RT.\ln 10 / F \approx 0,06 \text{ V}$.

Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39.

Constantes d'acidité : $\text{pK}_{a1} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_{a2} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$.
 Produits ioniques de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Grandeurs thermodynamiques

Potentiels standard à $\text{pH} = 0$: $E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$.

Surtections sur electrode de platine pour les couples de l'eau (en valeur absolue) :

$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l}) : 0,5 \text{ V}$; $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g}) : 0,1 \text{ V}$.

$1 \text{ T} = 10^{12}$

Chimie organique (sujet C)

Synthèse d'un inhibiteur des enzymes de type PNP

A partir de l'étude de la structure du complexe enzyme-substrat, l'**immuciline H** a été identifiée comme inhibiteur potentiel des enzymes de type PNP – figure 11. Sa structure étant proche de celle du substrat dans l'état de transition, elle forme un complexe stable avec la protéine. Cela permet d'inhiber l'action de l'enzyme et d'assurer une régulation qui peut apporter des améliorations sur le plan physiologique.

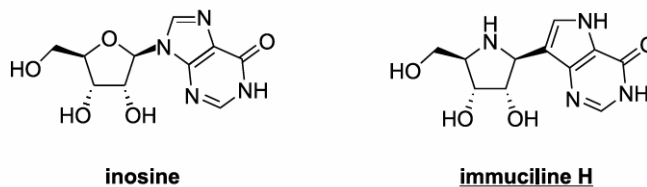


FIGURE 11 – Structure de l'inosine, substrat des enzymes de type PNP, et de l'**immuciline H**, qui les inhibe.

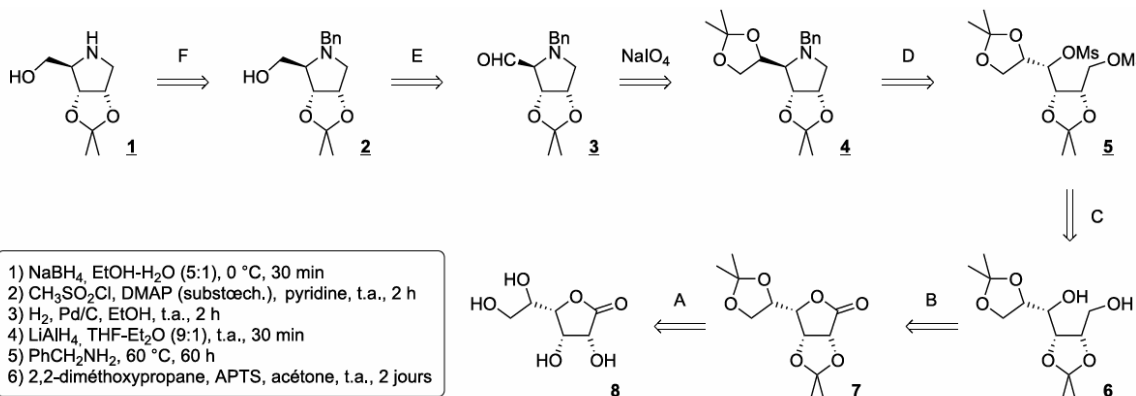


FIGURE 12 – Schéma rétrosynthétique $1 \Rightarrow 8$. en GROS en annexe

Le symbole \Rightarrow indique que la molécule à gauche de la flèche a été synthétisée à partir de la molécule à droite de la flèche. Tous les acronymes sont explicités à la fin du sujet.

Cette partie s'intéresse à la synthèse de l'**immuciline H**. La première partie correspond à la synthèse d'un dérivé de l'imino-ribose **1** à partir de la gulono-1,4-lactone **8** (figure 12).

28. Faire correspondre les étapes (A–F) du schéma rétrosynthétique donné en figure 12 aux conditions opératoires 1) à 6) qui y sont détaillées. Aucune justification n'est attendue. On admettra que les conditions 4) sont utilisées avant les conditions 1) dans l'ordre chronologique de la synthèse.

29. Proposer d'autres conditions opératoires pour effectuer la transformation **8** → **7**. Donner le mécanisme correspondant à cette proposition.

30. Représenter le mécanisme schématisé de la transformation **7** → **6**. Pour cela, le réactif utilisé pourra être assimilé à un ion hydrure.

31. Donner l'équation de réaction de la transformation **6** → **5**. Commenter le fait de ne pas opérer en milieu acide lors de cette réaction.

32. Représenter le mécanisme réactionnel le plus probable de la transformation **5** → **4** au vu des structures des réactifs et du produit. Indiquer en quoi les conditions expérimentales sont cohérentes avec le mécanisme réactionnel limite représenté.

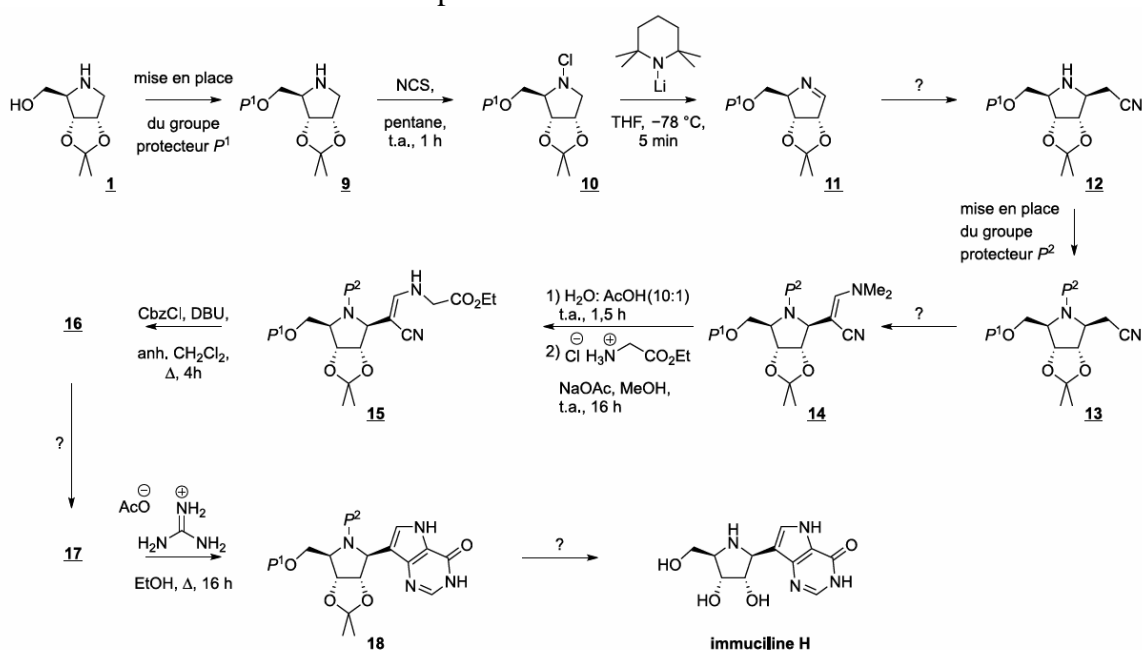


FIGURE 13 – Schéma de synthèse **1** → **immuciline H**. Les groupes P1 et P2 sont des groupements protecteurs qui sont discutés dans le texte. Tous les acronymes sont explicites à la fin du sujet. **en GROS en annexe**

La synthèse de l'**immuciline H** peut ensuite se faire à partir de la molécule **1** en 11 étapes (figure 13). Pour les étapes marquées d'un « ? », les conditions opératoires font l'objet de questions au sein du sujet.

33. La transformation **9** → **10** est une réaction d'oxydoréduction. Équilibrer la demi-équation électronique correspondant au couple forme par les espèces **9** et **10**, puis en identifier l'oxydant et le réducteur.

34. Identifier, en justifiant la réponse à l'aide des conditions expérimentales, le mécanisme réactionnel limite le plus probable de la β-élimination **10** → **11**, et le représenter.

35. Donner la structure de deux produits indésirables qui pourraient se former lors de l'étape **10** → **11**.

36. Sachant que la fonction imine C=N possède une réactivité analogue à celle d'un dérivé carbonyle, prévoir un réactif unique utilisable pour synthétiser l'espèce **12** à partir de l'imine **11**.

Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **11** → **12**, hors considérations stéréochimiques.

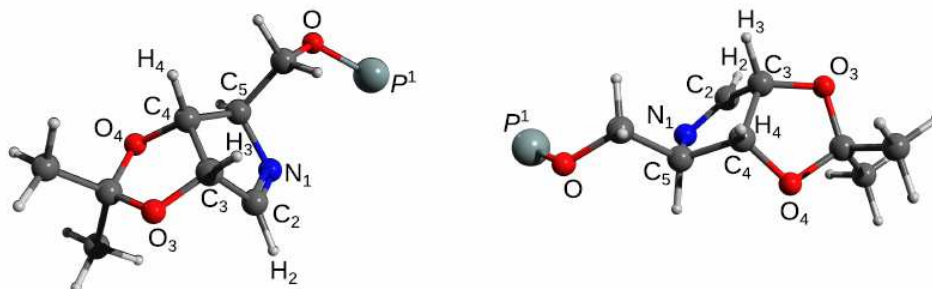


FIGURE 14 – Vues tridimensionnelles de la molécule **11**.

37. Donner une représentation de Newman de l'imine **11** selon la liaison C3-C4 en plaçant l'atome C3 au premier plan. Il est possible de s'aider de la figure 14.

38. Justifier la stéréochimie du centre stéréogène généré lors de la formation de l'espèce **12**, et fournir son stéréodescripteur absolu en le justifiant.

Par la suite, on admettra que le groupement nitrile $\text{-C}\equiv\text{N}$ confère des propriétés analogues à celles d'un groupement carbonyle, les propriétés acido-basiques en particulier. De même, le motif $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ a une réactivité similaire à celle d'une α -énone.

39. À l'aide d'une analyse rétrosynthétique, proposer un ou des réactifs à utiliser conjointement avec l'espèce **13** pour obtenir l'espèce **14**.

En fait, pour cette étape, les chercheurs ont préféré l'utilisation de **19** dans le N,N-diméthylformamide (DMF). La molécule **19** en solution est en équilibre avec une forme en paire d'ions, ces structures sont représentées en figure 15. C'est cette paire d'ions qui est l'espèce réactive vis-à-vis de l'espèce **13**.

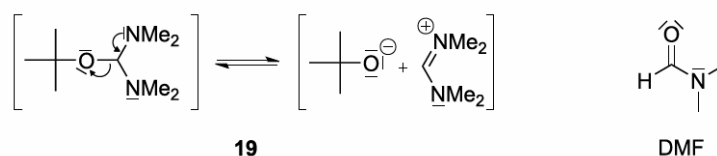


FIGURE 15 - Réactif **19** utilisé pour passer de **13** à **14** et représentation du N,N-diméthylformamide (DMF).

40. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **13** → **14** avec le réactif de la figure 15. Justifier le choix du solvant DMF.

Le chloroformiate de benzyle Cbz-Cl a une réactivité analogue au chlorure d'acyle correspondant (figure 16). Le DBU est une base non nucléophile de pK_a voisin de 10.

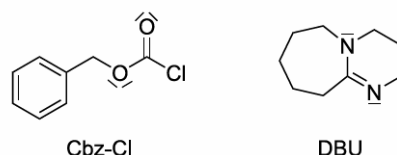


FIGURE 16 - Structure du chloroformiate de benzyle Cbz-Cl et de la base DBU.

41. Représenter le mécanisme réactionnel correspondant à l'action de CbzCl sur le composé **15** et donner la structure du produit ainsi protégé.

En réalité, la transformation précédente ne s'arrête pas à la seule protection considérée à la question précédente, mais continue par une étape d'isomérisation pour fournir le composé **16** (figure 17).

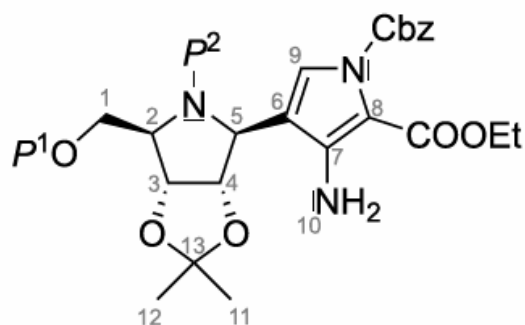


FIGURE 17 - Structure du composé **16**.

42. Montrer que les signatures spectroscopiques du composé **16** fournies dans les tableaux 4 et 5 sont compatibles avec la structure proposée figure 17. En RMN, se limiter aux 5 signaux – A, B, E, H et I – qui ne sont pas des multiplets. Lorsque nécessaire, utiliser la numérotation des atomes donnée figure 17 pour indiquer les liaisons concernées (IR) ou les protons liés à l'atome numéroté (RMN).

Signal	A	B	C	D	E	F	G	H	I
δ (ppm)	7,00	5,54	4,85	4,26	4,19	3,40	3,04	1,42	1,22
Intégration	1 H	2 H	2 H	2 H	2 H	1 H	1 H	6 H	3 H
Multiplicité	s	s large	m	m	q	m	m	s	t
Constante de couplage	-	-	-	-	7,1 Hz	-	-	-	7,1 Hz

TABLEAU 4 – Spectre RMN du proton simplifié du composé **16** : les signaux correspondant aux groupes P1, P2 et Cbz ont été retirés.

Abréviations : s singulet, t triplet, q quadruplet, m multiplet.

σ (cm ⁻¹)	3422	3374	3086–2867	1722	1478	1190	1022
Intensité	moyenne	moyenne	moyenne	forte	moyenne	faible	faible

TABLEAU 5 – Spectre infrarouge simplifié du composé **16** : les signaux correspondant aux groupes P1, P2 et Cbz ont été retirés.

43. La transformation **16** → **17** correspond à la déprotection du groupement Cbz. Elle se produit dans les mêmes conditions que la réaction d'hydrogénation d'un alcène en catalyse hétérogène, et fournit du toluène et du dioxyde de carbone comme sous-produits. Donner les conditions expérimentales nécessaires pour cette étape de déprotection.

44. Justifier l'intérêt des groupes protecteurs P1 et P2 utilisés lors de la synthèse de l'**immuciline H**.

45. À l'aide du tableau 9 fourni dans les **annexes**, proposer deux groupes protecteurs P1 et P2 compatibles avec la synthèse effectuée.

46. Proposer des conditions opératoires successives qui permettent d'obtenir l'**immuciline H** à partir de **18**. Les réponses devront être justifiées.

Une voie alternative de synthèse de l'**immuciline H** est donnée figure 18. L'étape **20** → **21** y est cruciale car sa diastéréosélectivité impacte fortement le rendement final. C'est le diastéréoisomère **21 β** qui est le composé souhaité. Pour cela, les chercheurs ont privilégié l'utilisation du composé H₃BSMe₂ pour réaliser cette étape.

47. Donner la structure de Lewis de l'espèce H₃BSMe₂. Donner la géométrie locale des atomes de bore et de soufre.

En solvant organique, l'espèce H_3BSMe_2 est en équilibre avec le borane BH_3 .

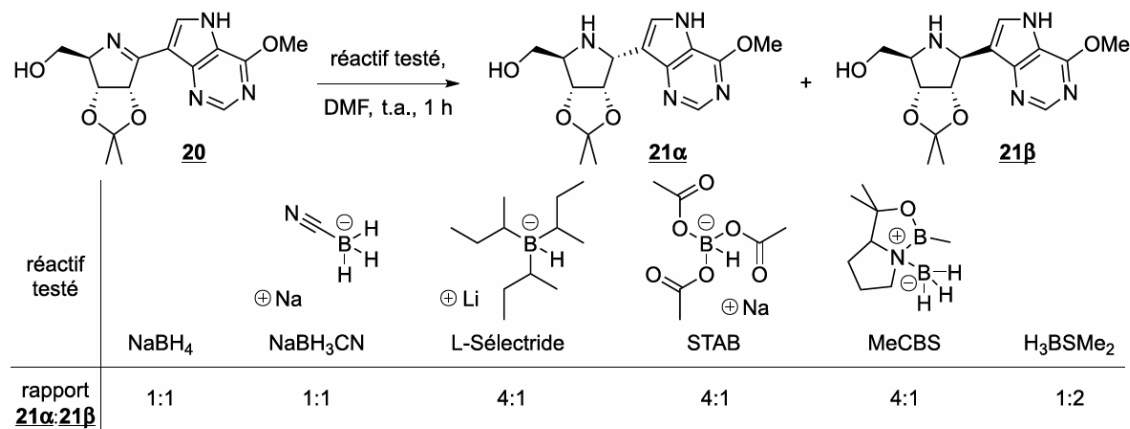


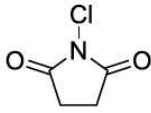
FIGURE 18 – Transformation **20** → **21**, réactifs testés et diastéréosélectivités observées.

48. Par analogie avec la réactivité connue du borane BH_3 sur les alcènes, représenter un intermédiaire réactionnel qui permette de rendre compte de la réduction **20** → **21**, hors considération de stéréochimie.

Dans le but d'augmenter la proportion d'isomère **21β** les chercheurs ont d'abord testé un ensemble d'espèces, qui sont toutes des hydrures de bore à la réactivité similaire au tétrahydroborate de sodium $NaBH_4$ (figure 18).

49. Justifier l'évolution de la diastéréosélectivité de la transformation en fonction du réactif utilisé. En particulier, identifier un type d'interaction spécifique entre le borane et la molécule considérée pour faire l'hydruration par la face la plus encombrée.

Abréviations

Δ	à reflux	DMF	N,N-diméthylformamide
<i>iPr</i>	groupement isopropyle	Ms-	mésyl ou méthylsulfonyl, CH_3-SO_2-
Ac-	acétyle, CH_3CO-	NCS	N-chlorosuccinimide 
anh.	anhydre	Ph-	Phényl, H_5C_6-
APTS	acide paratoluènesulfonique	substœch.	substœchiométrique
aq.	aqueux	t.a.	température ambiante
Bn-	benzyle, $Ph-CH_2-$	THF	tétrahydrofurane
Bz-	benzoyle, $Ph-CHO-$		
Cbz-	carboxybenzyl-		
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène		
DMAP	4-diméthylaminopyridine		

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	Intensité
O-H (libre)	C-OH	Alcool	3580-3670	Forte
O-H (lié par liaison H)	C-OH	Alcool	3200-3400	Forte
O-H	COOH	Acide carboxylique	3200-3400	Forte
N-H	C-NH-	Amine, Amide	3100-3500	Moyenne
C-N	C≡N	Nitrile	2220-2260	Moyenne
C-H	Cycle benzénique -C ₆ H ₅	Composés aromatiques	3030-3080	Moyenne
		Alcane	2810-3000	Forte
		Alcène	3000-3100	Moyenne
C=O	Carbonyle	Aldéhyde, Cétone	1650-1730	Forte
	Carbonyle	Acide	1680-1710	Forte
	CO-O-C	Ester	1700-1740	Forte
	CO-N	Amide	1650-1730	Forte
C=C		Alcène	1625-1680	Moyenne
C-O		Alcool, acide, ester	1050-1450	Forte
C-C		Alcane	1000-1250	Forte

TABLEAU 8 – Bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge.

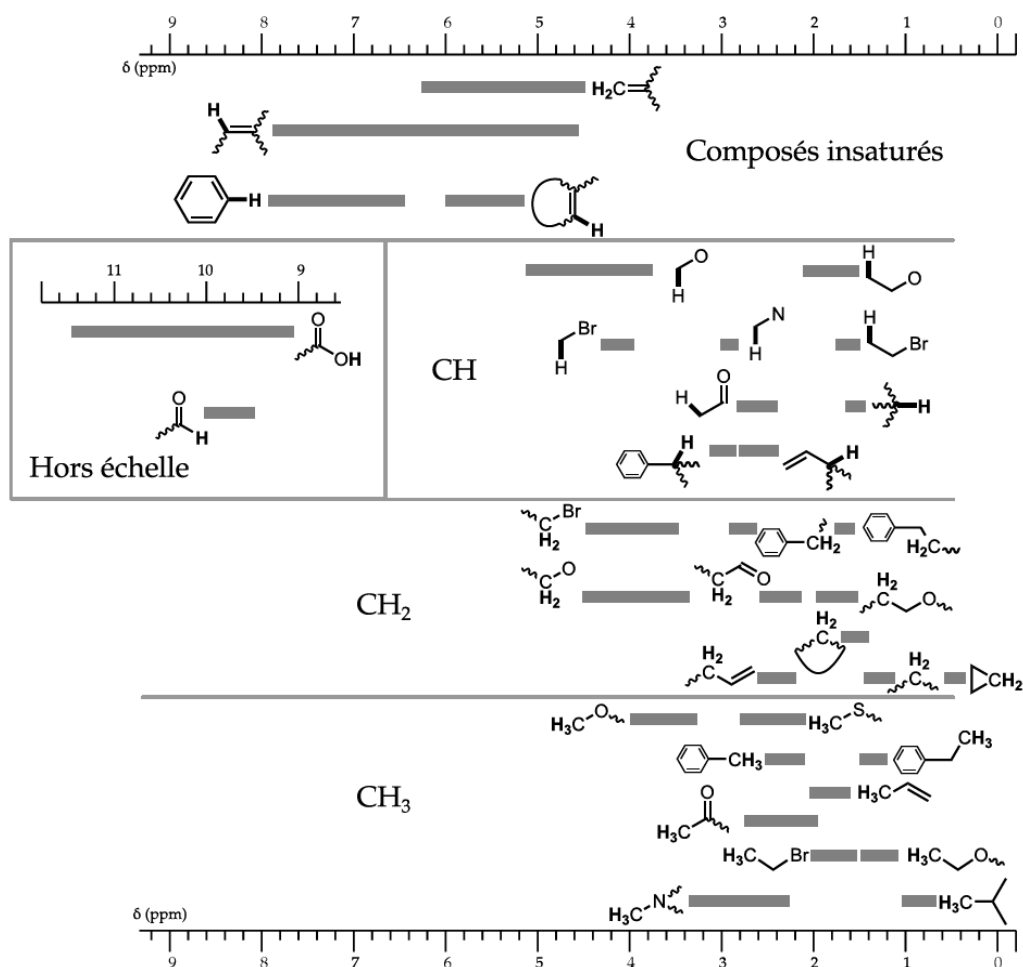


FIGURE 25 – Déplacement chimique de quelques groupes caractéristiques en spectroscopie RMN du proton.

Redox (sujet C)

B Séparation par électrodéposition d'un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) obtenu après recyclage de panneaux photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, est composée d'un matériau semi-conducteur, déposé en fine couche sur un support (verre ou plastique), qui absorbe l'énergie lumineuse et la convertit en courant électrique (effet photo-électrique). Parmi les semi-conducteurs utilisés, le CIGS présente l'avantage de pouvoir être déposé sur des surfaces flexibles afin de réaliser des panneaux solaires souples et légers. Le CIGS, de l'anglais « Copper Indium Gallium Selenide » (séléniure de cuivre, d'indium et de gallium), est un composé chimique de formule générique $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$.

Pour assurer les ressources en indium et en gallium, le CIGS doit être recyclé. Le recyclage de ces déchets implique un traitement hydrométallurgique qui comprend la dissolution, la précipitation et l'extraction par solvant pour la séparation des éléments. Après cette séparation, l'électrodéposition peut être utilisée pour la récupération de l'indium, du cuivre et du gallium.

B.1. Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental. En réalité, la dernière sous-couche s n'est occupée que par un électron. Proposer une explication.

B.2. Donner les configurations électroniques des ions Cu^+ et Cu^{2+} .

B.3. **question supprimée** La masse molaire atomique du cuivre est égale à $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifier le fait que cette valeur n'est pas un nombre entier.

On considère d'abord une solution contenant un mélange **modèle** d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 de concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe courant-potentielle enregistrée avec une électrode de cuivre (Figure 8, courbe en tirets) montre une seule vague de réduction. L'acide perchlorique HClO_4 est un acide fort, et on supposera l'ion perchlorate ClO_4^- non complexant.

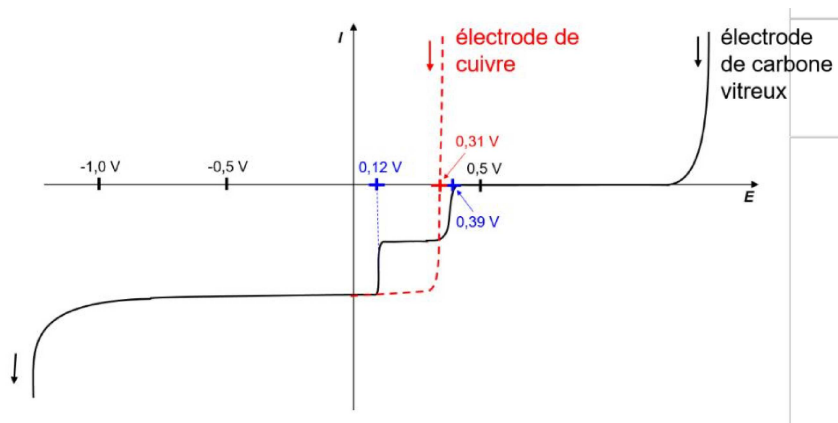


Figure 8. Courbe courant-potentielle en régime stationnaire à 25°C pour $\text{Cu}(\text{II})$ en solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en tirets, électrode de cuivre) ou en solution aqueuse de HCl à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en trait plein, électrode de carbone vitreux). Les flèches indiquent le sens du tracé. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH.

B.4. Donner une représentation de Lewis de l'ion perchlorate. Indiquer, en le justifiant, la géométrie autour de l'atome de chlore.

B.5. Montrer que l'ion Cu^+ n'est pas stable dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écrire l'équation de la réaction correspondante et donner son nom.

B.6. Indiquer, en le justifiant, si le couple Cu^{2+}/Cu est rapide ou lent sur électrode de cuivre dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à 1 mol.L^{-1} .

B.7. Décrire la courbe courant-potential observée sur la Figure 8 dans la solution aqueuse d'acide perchlorique (courbe en tirets) et écrire les réactions électrochimiques associées aux différentes parties de la courbe.

B.8. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution modèle.

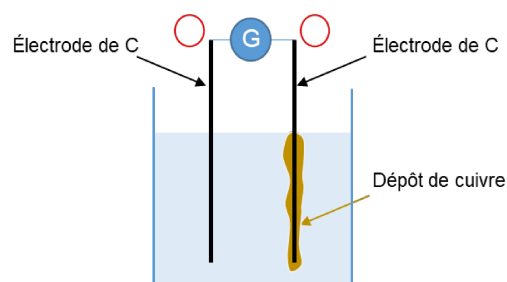
B.9. Expliquer pourquoi on n'observe pas de palier de diffusion en oxydation sur la courbe courant-potential.

La Figure 8 présente également la courbe courant-potential d'un mélange d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , sur électrode de travail en carbone vitreux (courbe en trait plein). Pour simplifier, on supposera qu'en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , tout le Cu(II) est sous la forme CuCl^+ et le Cu(I) sous la forme CuCl_2^- .

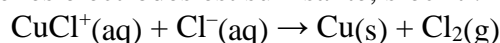
L'étude porte ici sur l'électrodéposition du cuivre à partir de la solution d'ions Cu^{2+} en milieu acide chlorhydrique.

B.10. Reproduire sur la copie le schéma suivant d'un montage d'électrolyse d'une solution d'ions Cu^{2+} en solution aqueuse d'acide chlorhydrique, en indiquant :

- les pôles du générateur,
- le nom des électrodes,
- le sens de circulation du courant dans le circuit,
- la nature et le sens de déplacement des porteurs de charge lors de l'électrolyse.



L'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation se déroulant lors de l'électrolyse, si la tension entre les électrodes est suffisante, s'écrit :



B.11. Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K puis exprimer, sans la calculer, la constante d'équilibre associée. Indiquer si la réaction est favorisée ou non, et commenter.

B.12. En déduire une expression du potentiel standard du couple CuCl^+/Cu . Estimer sa valeur.

B.13. La courbe courant-potential mesurée montre deux vagues successives en milieu acide chlorhydrique, alors qu'en milieu HClO_4 il n'y a qu'une seule vague. Expliquer cette différence en s'appuyant sur la question B.5.

B.14. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$.

B.15. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques pouvant avoir lieu à l'anode lors de l'électrolyse.

On va s'intéresser par la suite à une solution électrolytique contenant un mélange d'ions Cu(II) , In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , obtenu lors du recyclage de panneaux photovoltaïques, après les étapes de dissolution, précipitation et extraction.

Le cuivre est d'abord récupéré par électrolyse en utilisant une cathode en carbone vitreux avec un potentiel imposé de $-0,30$ V/ENH. Après avoir récupéré le cuivre et nettoyé la cathode, une seconde électrolyse avec un potentiel appliqué de $-0,90$ V/ENH permet d'obtenir l'indium. L'électrolyse des ions gallium n'est pas possible dans ce milieu.

On considèrera que les contre-ions des ions métalliques sont des ions chlorures Cl^- et que les formes majoritaires de In(III) et de Ga(III) sont, respectivement, InCl_4^- et GaCl_4^- .

B.16. Donner deux raisons pour lesquelles on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl dans le mélange Cu(II), In(III) et Ga(III) issu du recyclage, avant de démarrer l'électrolyse.

La courbe courant-potential mesurée avant la première électrolyse (celle de Cu(II)), pour le mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) issu du recyclage, est donnée sur la Figure 9. On n'observe pas d'intermédiaires In(II) ou In(I) lors de la réduction de In(III). Le couple Ga(III)/Ga est lent avec une surtension cathodique importante sur carbone vitreux et n'est pas observé.

La concentration en Cu(II) est celle déterminée à la question B.8.

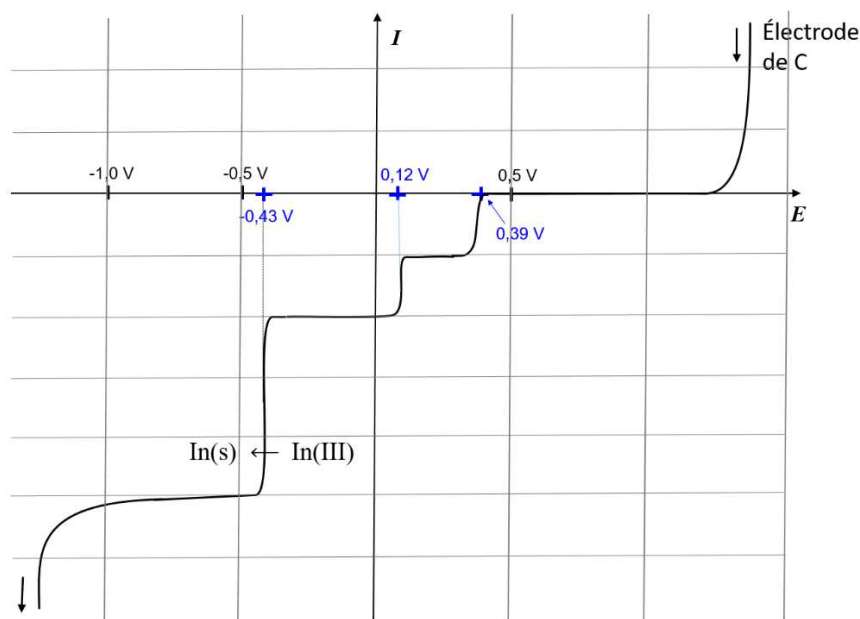


Figure 9. Courbe courant-potential sur électrode de carbone vitreux pour un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , enregistrée avant la première électrolyse.

B.17. **question supprimée** Écrire les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,90$ V/ENH.

B.18. **question supprimée** Par une résolution graphique, exprimer la concentration initiale de In(III) en fonction de celle de Cu(II), en supposant que tous les coefficients de diffusion sont identiques.

La Figure 10 montre l'évolution temporelle du courant cathodique d'électrolyse pour une tension imposée de $-0,30$ V/ENH (Figure 10a). Le cuivre se dépose à la surface de la cathode sous forme de fragiles dendrites (Figure 10b).

B.19. Expliquer pourquoi l'intensité du courant, mesuré au cours de l'électrolyse, devient nulle à partir d'une certaine durée (Figure 10a).

Lors de l'électrolyse à potentiel imposé à la cathode égal à $-0,30$ V/ENH, on obtient une masse de cuivre $m(\text{Cu})$ déposée sur l'électrode de $0,29$ g. Par intégration de la courbe $I = f(t)$, la quantité d'électricité mesurée Q vaut 1000 C avec un rendement faradique de 91% .

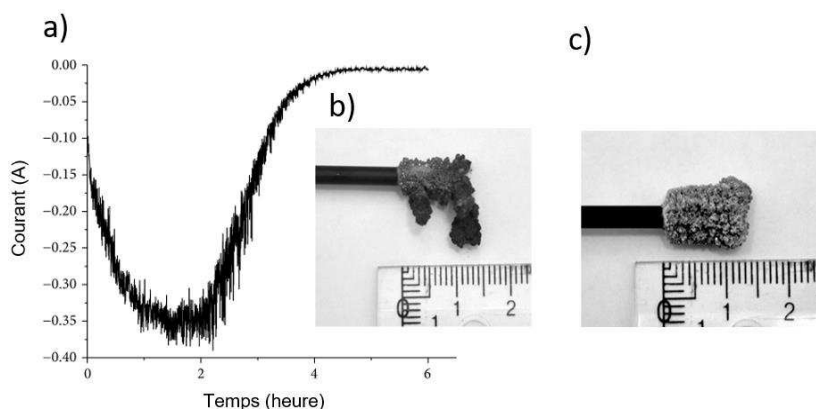


Figure 10. Séparation électrochimique du Cu(II) et de l'In(III) du mélange Cu(II), In(III), Ga(III) :
 a) courant traversant le circuit en fonction du temps au cours de l'électrolyse pour un potentiel imposé à la cathode de $E = -0,30 \text{ V/ENH}$.
 b) Photo du dépôt de cuivre sur l'électrode de carbone vitreux.
 c) Photo du dépôt d'indium sur l'électrode de carbone vitreux après électrolyse à un potentiel imposé de $E = -0,90 \text{ V/ENH}$.

B.20. Donner la définition du rendement faradique de cette électrolyse et l'exprimer en fonction de n , F , Q , $m(\text{Cu})$ et M_{Cu} , où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, $m(\text{Cu})$ la masse de cuivre déposée, M_{Cu} la masse molaire atomique du cuivre.

À partir de la solution issue de la première électrolyse, une seconde électrolyse au potentiel imposé à la cathode de $-0,90 \text{ V}$ est menée avec l'électrode de carbone vitreux nettoyée. L'indium se dépose sur la cathode (Figure 10c). On obtient une masse d'indium m_{In} de $0,46 \text{ g}$ à partir d'un mélange de volume 50 mL et de concentration initiale $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions In(III).

B.21. Exprimer, puis calculer le rendement électrochimique pour l'électrolyse de l'In(III) dans le mélange. Proposer une raison pouvant expliquer que ce rendement électrochimique est inférieur à 100%. Le raisonnement pourra s'appuyer entre autres sur la Figure 10c.

La fin du sujet n'est pas à traiter

B.22. La Figure 9 montre la courbe courant-potentiel avant la première électrolyse, c'est-à-dire enregistrée à $x = 0$ où x est le taux d'avancement de la première électrolyse $x = \frac{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0} - n_{\text{Cu(II)}}^t}{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0}}$.

Recopier l'allure de cette courbe sur la copie et rajouter sur ce graphe l'allure des courbes courant-potentiel attendues au cours de la première électrolyse pour deux valeurs du taux d'avancement, $x = 0,5$ et $x = 1$.

Pour pouvoir électrolyser le Ga(III), on change d'électrolyte-support et de pH. On se place en solution aqueuse de NaClO_4 à 4 mol.L^{-1} et de HClO_4 à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, et on mesure dans un premier temps la courbe courant-potentiel en régime stationnaire d'une solution ne contenant que des ions Ga^{3+} à la concentration $c = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute un excès de thiocyanate de sodium NaSCN (2 mol.L^{-1}) qui conduit à la formation du complexe $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+$, puis on retrace une nouvelle courbe courant-potentiel (Figure 11). Les parties correspondant aux courants positifs des courbes sont liées à la méthode de mesure et ne seront pas prises en compte dans l'étude.

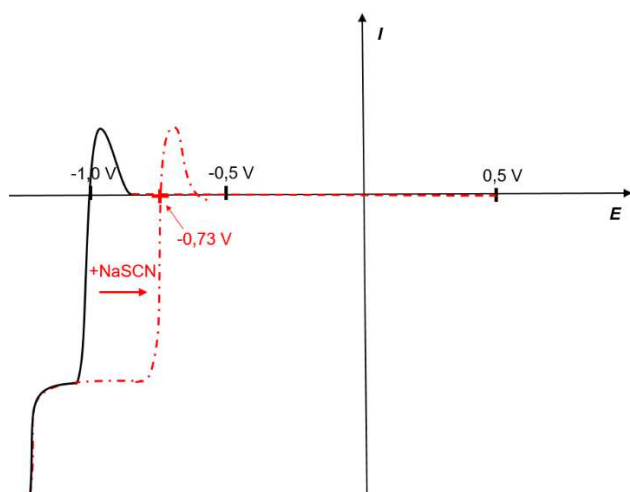


Figure 11. Courbe courant-potential en régime stationnaire pour une solution de Ga(III) de concentration $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ en solution aqueuse de NaClO_4 à 4 mol.L^{-1} et de HClO_4 à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe courant-potential en trait plein correspond à la solution de Ga^{3+} avant l'ajout du thiocyanate de sodium NaSCN ; la courbe en tirets pointillés correspond à l'enregistrement après ajout d'un excès de thiocyanate de sodium (2 mol.L^{-1}).

Remarque : l'échelle prise pour l'axe du courant n'est pas la même que celle des figures précédentes.

B.23. Écrire les équations des réactions électrochimiques de réduction du Ga(III) en Ga(s) en l'absence et en présence d'ions thiocyanate SCN^- .

B.24. Exprimer, puis déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+/\text{Ga}(\text{s})$.

B.25. Indiquer les conditions de potentiel à imposer à la cathode pour réaliser l'électrodéposition de gallium en présence de thiocyanate de sodium.

B.26. Conclure sur l'intérêt d'ajouter des ions thiocyanate dans le milieu pour l'électrodéposition du gallium.

Données utiles pour le problème

Numéro atomique **Z** : H = 1 ; O = 8 ; Cl = 17 ; Cu = 29 ; Ga = 31 ; In = 49

Les données suivantes sont toutes exprimées à 298 K :

- Potentiels redox de différents couples :

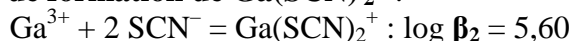
Couple redox	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CuCl}^+(\text{aq})/\text{CuCl}_2^-(\text{aq})$
E° (V) / ENH	1,36	1,23	0	0,68

Couple redox	$\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{CuCl}_2^-(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})$
E° (V) / ENH	0,52	0,34	0,06	0,17

Couple redox	$\text{In}^{3+}(\text{aq})/\text{In}(\text{s})$	$\text{Ga}^{3+}(\text{aq})/\text{Ga}(\text{s})$
E° (V) / ENH	-0,34	-0,55

- Enthalpies libres standard de formation en kJ.mol^{-1} : CuCl^+ : - 69,81 ; Cl^- : - 131,2

- Constante d'équilibre β_2 de formation de $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+$:



- Constante de Faraday : $F \approx 10^5 \text{ C.mol}^{-1}$
 $2,3 \cdot \text{RT} / F = 0,06 \text{ V}$