Concours e3a-Polytech, France

Session 2019, filière PC

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Parties A et B : composés du soufre et précipitation sélective
- Parties C et D : dosages de dérivés soufrés
- Partie E : le dioxyde de soufre, un gaz polluant
- Partie F : synthèse stéréosélective de la (−)-indolizidine 223AB
- Partie G : réactions de méthylénation
- Partie H : étude des molécules AH6

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/e3a/pc/2019/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Épreuve de Chimie PC

Durée 3 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrice est autorisé.

AVERTISSEMENT

Le candidat devra porter l'ensemble de ses réponses sur le cahier réponses, à l'exclusion de toute autre copie. Les résultats doivent être reportés dans les cadres prévus à cet effet.

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés ;
- les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un chiffre écrit entre crochets et en caractère gras, **[1]** par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie "utile" qui intervient dans la réaction considérée.

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction, la clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

On s'intéresse dans cette épreuve à la chimie des composés de ***l'élément soufre.***

PREMIERE PARTIE : UTILISATION DES COMPOSES DU SOUFRE EN CHIMIE GENERALE

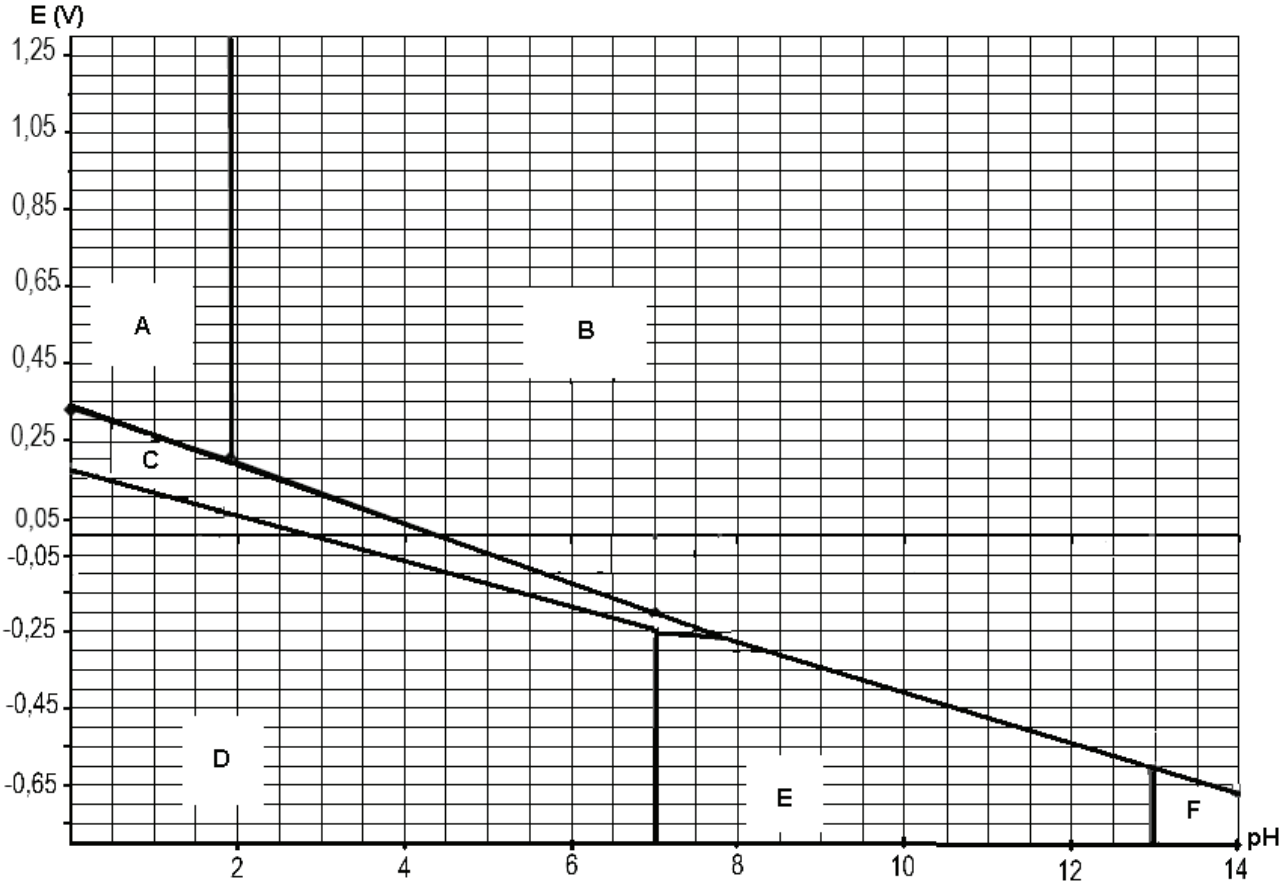
Le soufre placé sous l'oxygène dans la classification périodique, est à l'état natif un solide jaune. Il se trouve souvent à l'état naturel sous forme de sulfures et de sulfates. Il est utilisé dans de nombreux processus industriels tels que la production d'acide sulfurique, de poudre à canon, la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication d'engrais, de fongicides, d'allumettes...

PARTIE A : GENERALITES SUR QUELQUES COMPOSES DE L'ELEMENT SOUFRE

Le diagramme potentiel E – pH simplifié de l'élément soufre est fourni ci-dessous.
On a pris en compte les espèces suivantes :

$H_2S(aq)$; $HS^-(aq)$; $S^{2-}(aq)$; $S(s)$; $HSO_4^-(aq)$; $SO_4^{2-}(aq)$

Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à C = 0,10 $mol.L^{-1}$ et sous une pression atmosphérique P = 1 bar.



A1. Attribuer les domaines A, B, C, D, E et F de prédominance ou d'existence aux diverses espèces envisagées en justifiant.

A2. Déterminer l'expression de la pente théorique de la frontière entre les espèces C et D.

A3. On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de sulfure d'hydrogène H_2S. On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation à l'aide d'une équation chimique de réaction.

A4. Donner une représentation de Lewis et la géométrie selon la théorie VSEPR du sulfure d'hydrogène H_2S et de l'ion sulfate SO_4^{2-}.

A5. Dans la littérature on trouve que la longueur des liaisons SO dans l'ion SO_4^{2-} est 149 ppm. Interpréter ce résultat, sachant que la longueur de la liaison double S=O vaut 143 ppm et celle de la liaison simple S−O vaut 158 ppm.

PARTIE B : PRECIPITATION SELECTIVE A L'AIDE DU SULFURE D'HYDROGENE

Le sulfure d'hydrogène H_2S est à température ambiante un gaz très soluble dans l'eau et à l'odeur désagréable d'œuf pourri.
On fait buller du sulfure d'hydrogène $H_2S(g)$ sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée.
La concentration molaire de $H_2S(aq)$ dans l'eau est alors constante et vaut C = 0,10 mol.L^{-1}.

À 1,0 L de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) deux sels très solubles :
0,90 g de nitrate de manganèse(II) $Mn(NO_3)_2(s)$ et 0,92 g de nitrate de nickel(II) $Ni(NO_3)_2(s)$.

On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide ou de base, tout en maintenant la saturation de $H_2S(aq)$ avec un apport de gaz constant ; on admet donc que la concentration molaire en H_2S reste égale à C = 0,10 mol.L^{-1} indépendamment du pH obtenu.

L'équation de la réaction de dissolution du sulfure métallique est : $MS(s) = M^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$

B1. Exprimer la concentration en ions sulfure S^{2-} en fonction de la concentration C de H_2S, de la concentration en ions H_3O^+ et des constantes d'acidité Ka_1 et Ka_2 des couples H_2S / HS^- et HS^- / S^{2-}.

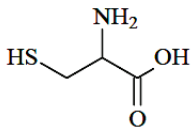
B2. Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques.

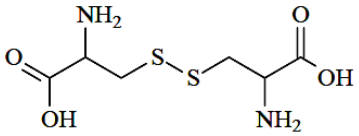
B3. Déterminer le pH de fin de précipitation pour chacun des sulfures métalliques. On supposera dans ce cas que 99% du précipité s'est formé.

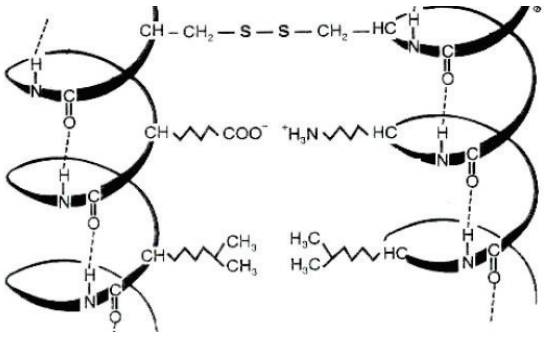
B4. En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

PARTIE C : UN DERIVE SOUFRE DANS UNE PERMANENTE CAPILLAIRE

La chaîne polypeptidique du cheveu, la kératine, contient l'acide aminé cystéine et sa forme dimère disulfure, appelée cystine. Les ponts disulfures lient les chaînes de kératine entre elles.







Pour imprimer aux cheveux des formes permanentes, on utilise les propriétés oxydo-réductrices de la cystéine et de la cystine présentes dans la kératine.

L'action des solutions liquides commerciales pour permanente se déroule en deux étapes :
- rupture temporaire des ponts disulfures de cystine par l'action d'un agent réducteur puissant, l'acide thioglycolique $HS\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$ pour permettre une nouvelle mise en forme ;
- oxydation par de l'eau oxygénée H_2O_2 pour reconstituer des ponts disulfures afin de rigidifier la mise en forme.

Tournez la page S.V.P.

La réglementation française impose un pourcentage massique maximal de 8% pour l'acide thioglycolique dans les solutions commerciales pour permanente.
L'acide thioglycolique HS-CH_2-COOH est un diacide noté H_2A.
À 25 °C, les valeurs des pKa sont :

$$pKa\ (H_2A\ /\ HA^-) = 3,6 \text{ et } pKa\ (HA^-\ /\ A^{2-}) = 10,5$$

À titre de comparaison, on donne les valeurs suivantes :
pKa (CH_3CO_2H / $CH_3CO_2^-$) = 4,8 et pKa (C_2H_5SH / $C_2H_5S^-$) = 11,0.

C1. Donner les formules semi-développées des espèces notées HA^- et A^{2-} pour l'acide thioglycolique.

C2. Choisir, en justifiant, parmi les deux figures ci-dessous, celle qui illustre le dosage pH-métrique de 100 mL d'une solution aqueuse d'acide thioglycolique de concentration molaire $C_a = 1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1} par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 1,0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

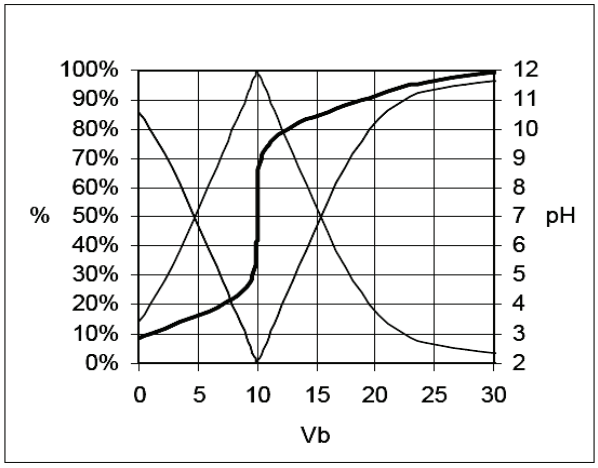


Figure 1

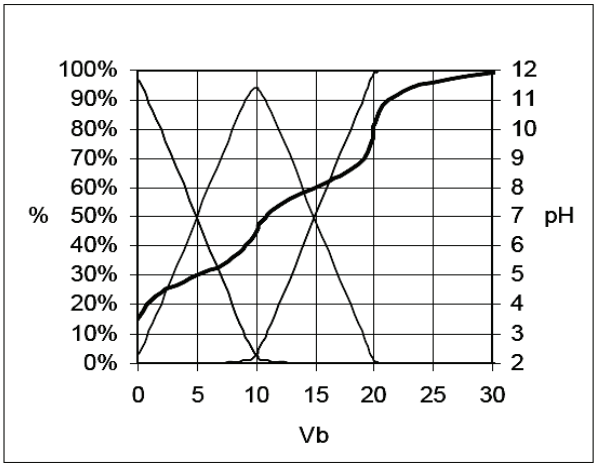


Figure 2

On souhaite vérifier qu'une solution commerciale pour permanente respecte la règlementation.
On réalise le dosage de l'acide thioglycolique, noté désormais RSH, par iodométrie selon le protocole suivant :

- dans un erlenmeyer on place $V_1 = 20,0$ mL d'une solution aqueuse de diiode I_2 à la concentration $C_1 = 4,8.10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
- on ajoute une masse m = 1,5 g d'une solution commerciale pour permanente dans l'erlenmeyer et on laisse sous agitation quelques minutes. La coloration brune liée au diiode s'atténue mais ne disparaît pas. L'équation de la réaction est :

$$2\ RSH(aq) + I_2(aq) = RSSR(aq) + 2\ I^-(aq) + 2H^+(aq)$$

- on effectue le titrage du diiode restant dans la solution précédente par une solution de thiosulfate de sodium ($2\ Na^+ + S_2O_3^{2-}$) à la concentration $C_2 = 0,10$ mol.L^{-1} en présence d'un indicateur coloré (thiodène) ; le virage de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume de solution titrante versé $V_E = 10,2$ mL. L'équation de la réaction est :

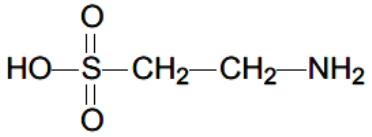
$$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

C3. Établir l'expression de la constante thermodynamique de la réaction chimique relative au titrage du diiode. Commenter la valeur obtenue après calcul.

C4. Déterminer la quantité n d'acide thioglycolique puis le pourcentage massique d'acide thioglycolique contenu dans l'échantillon commercial. La solution étudiée respecte-t-elle la règlementation ?

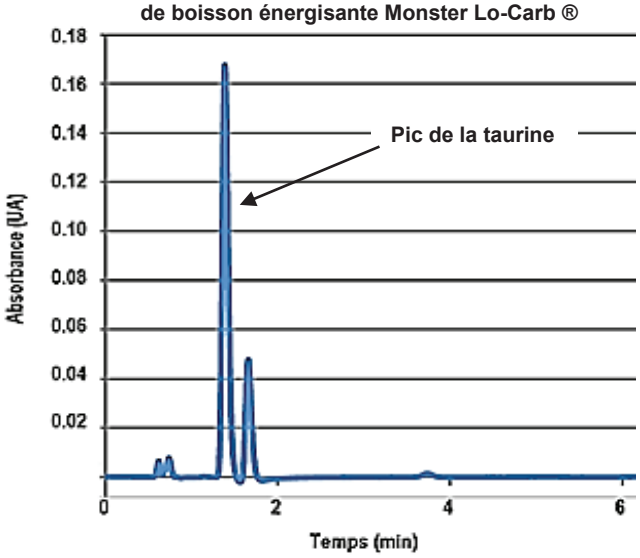
PARTIE D : UN DERIVE SOUFRE DANS UNE BOISSON ENERGISANTE

La taurine est un dérivé soufré, synthétisé à partir de la cystéine.
On souhaite vérifier la concentration massique de la taurine dans une boisson énergisante (Monster Lo-Carb ®) en réalisant un dosage par étalonnage.
La composition fournie par l'industriel indique pour la taurine une masse m = 423 mg pour 100 mL de boisson.



La technique expérimentale choisie pour réaliser ce dosage est « la chromatographie liquide haute performance » (HPLC). Le principe de cette technique de séparation, d'identification et de mesure s'appuie sur le phénomène de rétention d'une espèce chimique entrainée par un éluant (phase mobile) dans une colonne (phase stationnaire). Un mélange est injecté dans la colonne et les différentes espèces sont éluées les unes après les autres. Un détecteur à la sortie de la colonne (spectrophotomètre UV-visible) permet d'obtenir un chromatogramme (cf. figure ci-contre) sur lequel apparaissent des **pics** associés à chaque substance.

Chromatogramme d'un échantillon de boisson énergisante Monster Lo-Carb ®



L'aire sous chaque pic est proportionnelle à la concentration d'une espèce chimique donnée.
En abscisse, on fait figurer le « temps de rétention » (temps au bout duquel une espèce est éluée et détectée), qui caractérise qualitativement la substance. En ordonnée l'absorbance exprimée en unité arbitraire (UA).

Principales étapes du protocole expérimental :

- une solution aqueuse S_0 de taurine est préparée en dissolvant une masse m_0 = 0,2519 g dans une fiole jaugée de V_0 = 500 mL, complétée à l'eau distillée ;
- des solutions étalons de concentrations massiques comprises entre 10,0 mg.L^{-1} et 50,0 mg.L^{-1} sont préparées à partir de la solution S_0 précédente ;
- la solution de boisson énergisante est décarboniquée et diluée 125 fois.

Un prélèvement de chaque solution étalon est injecté dans l'appareil, le chromatogramme obtenu est analysé et les mesures sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

C_m (mg.L^{-1})	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
Aire sous le pic (mUA.s)	54,5	113,4	179,4	243,0	307,0

« mUA.s » est une unité usuelle pour l'aire sous le pic, utilisée en HPLC.

On injecte ensuite dans la colonne l'échantillon de boisson énergisante diluée et on obtient la mesure d'aire suivante : A = 218,6 mUA.s

D1. Donner la liste de matériel nécessaire à la réalisation d'une chromatographie sur couche mince (CCM). Indiquer une méthode de révélation et le principal inconvénient par rapport à la HPLC.

D2. Exploiter les mesures expérimentales pour déterminer la concentration massique en taurine dans la boisson énergisante étudiée. Les étapes de la démarche seront clairement explicitées. Comparer à l'indication de l'industriel, en calculant un écart relatif.

Tournez la page S.V.P.

PARTIE E : LE DIOXYDE DE SOUFRE, UN GAZ POLLUANT

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées.
On étudie, à la température T = 298 K et sous une pression totale fixée P = 1,0 bar, la réaction de solubilisation dans l'eau du $SO_2(g)$, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté $SO_2(aq)$.
L'équation de la réaction de dissolution est : $SO_2(g) = SO_2(aq)$.

E1. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{SO2(g)}$ du dioxyde de soufre gazeux, à la température T, en fonction de la pression partielle $P(SO_2)$.

E2. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{SO2(aq)}$ du dioxyde de soufre hydraté, soluté supposé infiniment dilué, à la température T, en fonction de la concentration molaire en dioxyde de soufre hydraté C_{SO2}.

E3. Quelle est la relation entre les potentiels chimiques lorsque l'équilibre de dissolution est établi ?

E4. En déduire une expression de la constante thermodynamique K° associée à cette réaction en fonction des potentiels chimiques standard. Calculer sa valeur.

La forme hydratée du dioxyde de soufre $SO_2(aq)$ est souvent notée H_2SO_3. A pH = 5,0 (pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère) on le trouve sous forme de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^-. L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^-. Cette réaction entraine l'abaissement du pH des eaux de pluie dans les régions très industrialisées. Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} par le dioxygène dissous en présence d'ions Fe^{3+} selon l'équation :

$$HSO_3^- (aq) + ½\ O_2 (aq) = H^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq)$$

Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.
On se place à 25 °C et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris O_2.

$HSO_3^- + Fe^{3+} \rightarrow H^+ + SO_3^{-}\bullet + Fe^{2+}$	$k_1 = 1{,}0.10^{-1}\ mol^{-1}.L.s^{-1}$
$H^+ + SO_3^{-}\bullet + Fe^{2+} \rightarrow HSO_3^- + Fe^{3+}$	$k_2 = 1{,}0.10^{7}\ mol^{-2}.L^2.s^{-1}$
$SO_3^{-}\bullet + O_2 \rightarrow SO_5^{-}\bullet$	$k_3 = 1{,}0.10^{9}\ mol^{-1}.L.s^{-1}$
$SO_3^{-}\bullet + SO_5^{-}\bullet \rightarrow S_2O_6^{2-} + O_2$	$k_4 = 1{,}0.10^{10}\ mol^{-1}.L.s^{-1}$
$S_2O_6^{2-} + H_2O \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} + HSO_3^-$	$k_5 = 1{,}10.10^{12}\ s^{-1}$

Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5.

E5. Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical $SO_5^{-}\bullet$

E6. En appliquant l'AEQS à l'ion $S_2O_6^{2-}$ et aux radicaux $SO_3^{-}\bullet$ et $SO_5^{-}\bullet$ exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate SO_4^{2-}) en fonction des concentrations $[O_2]$, $[HSO_3^-]$, $[H^+]$, $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$ et des constantes de vitesse.

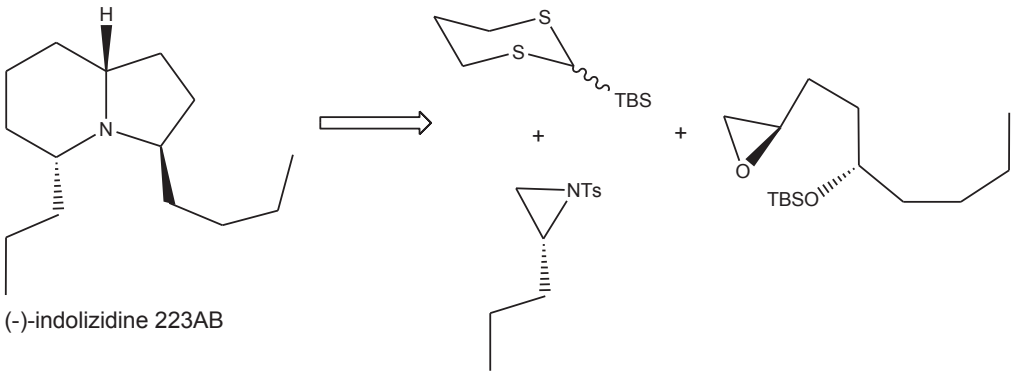
E7. En négligeant la concentration en ion ferreux $[Fe^{2+}]$ devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

DEUXIEME PARTIE
UTILISATION DE L'ELEMENT SOUFRE EN CHIMIE ORGANIQUE

PARTIE F : SYNTHESE STEREOSELECTIVE DE LA (-)-INDOLIZIDINE 223AB

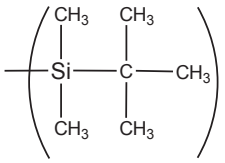
La (-)-indolizidine 223AB est un alcaloïde qui a été isolé dans la peau des dendrobates. Les alcaloïdes sont des molécules azotées, le plus souvent hétérocycliques. Ils ont permis d'ouvrir la chimie au domaine des médicaments à la fin du 19e siècle. Ce sont actuellement des produits de base de la pharmacie.

La voie de rétrosynthèse proposée ci-dessous permet d'obtenir de manière stéréosélective la (-)-indolizidine 223AB à partir entre autres de ces trois composés :

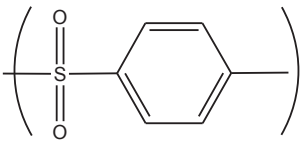


(-)-indolizidine 223AB

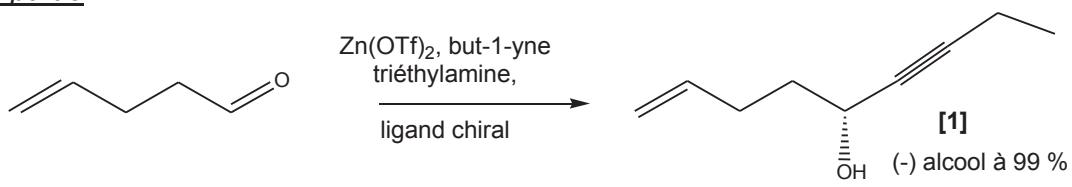
-TBS : tert-butyldiméthylsilyle



-Ts : tosyle



Première partie :

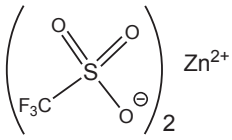


[1]

(-) alcool à 99 %

$Zn(OTf)_2$: trifluorométhanesulfonate de zinc (II)

$pK_A(CH_3\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CH / CH_3\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}C^-) = 25$

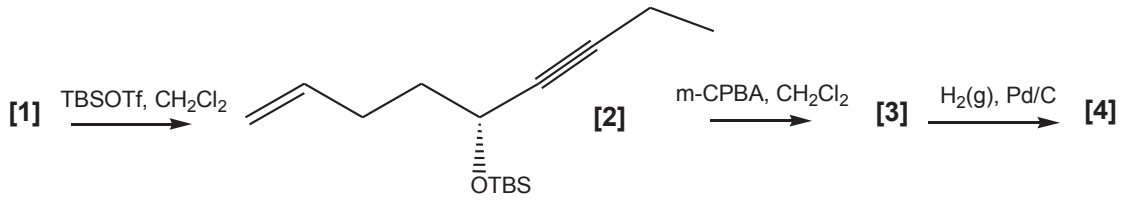


Les molécules seront dessinées à l'aide des formules topologiques en représentation de Cram si nécessaire.

F1. Sachant que le complexe de zinc aide l'amine à déprotoner le but-1-yne, proposer un mécanisme, permettant de synthétiser la molécule **[1]** à partir de la base conjuguée de l'alcyne. L'aspect stéréochimique de la réaction n'est pas demandé. Donner le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la molécule **[1]** en justifiant succinctement la réponse. Quelle est la signification du « (-) » devant le nom de l'alcool ? Quel peut être le rôle du ligand chiral ?

Tournez la page S.V.P.

Deuxième partie :



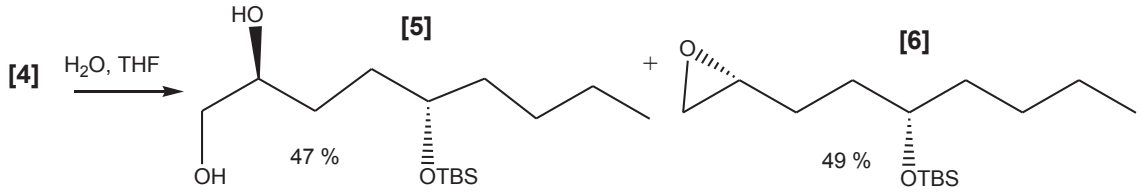
On rappelle que le m-CPBA est un peroxyacide.

F2. Le produit **[3]** est un mélange de deux isomères. Donner leurs représentations. Préciser leur relation stéréochimique. Justifier. Donner le nom de la fonction ainsi créée.

F3. Le produit **[4]** est un mélange de deux isomères. Donner leurs représentations. Quelle est la nature de la réaction ? Quel est le rôle du palladium déposé sur charbon ?

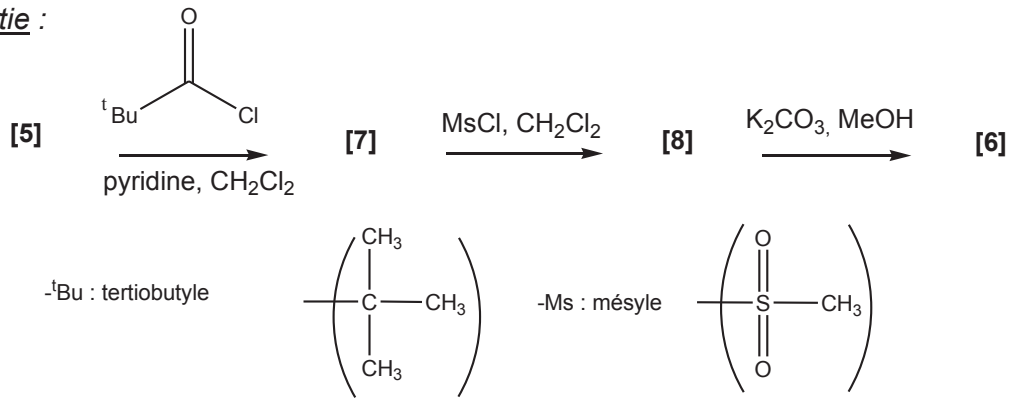
Troisième partie :

L'action du peroxyacide sur la molécule **[2]** n'est pas stéréosélective. Afin d'augmenter la pureté du mélange, on procède à une hydrolyse du mélange **[4]** dans le THF. Il se forme les produits suivants :



La suite de la synthèse va consister à obtenir une plus grande quantité de la molécule **[6]**. Il va s'agir alors de transformer **[5]** en **[6]**.

Quatrième partie :



F4. Donner le mécanisme de la réaction du chlorure d'acyle sur la molécule **[5]** sachant qu'il réagit sur l'alcool primaire. Quelle est la nature de la réaction ? Quel est le rôle de la pyridine ? Donner la représentation de la molécule **[7].**

F5. Représenter la molécule **[8].** Quel est l'intérêt du groupe mésyle ?

F6. Le carbonate de potassium permet de réaliser une réaction de saponification. Donner la représentation de l'alcoolate ainsi formé. Proposer un mécanisme justifiant la synthèse de la molécule **[6]** à partir de l'alcoolate en justifiant la stéréochimie du centre asymétrique du cycle.

Cinquième partie :

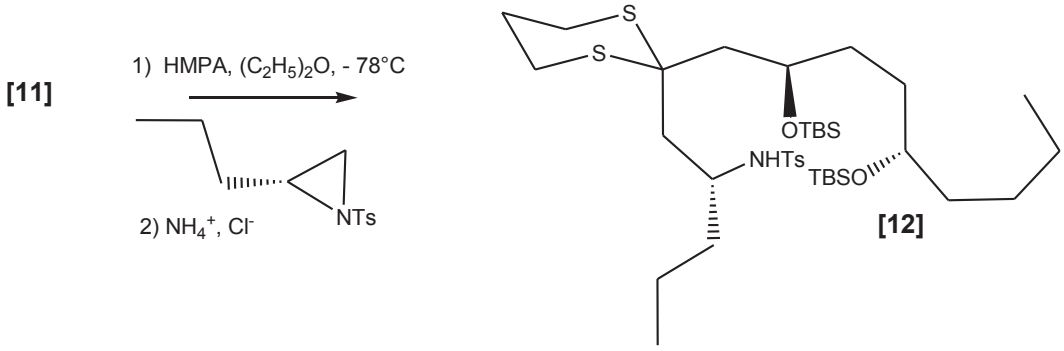


F7. A l'aide du document 1 disponible à la fin de l'énoncé, donner la représentation de la molécule **[9]** en justifiant sa formation. Discuter de l'évolution de la longueur de la liaison C–S (caractérisée par l'orbitale σ^*) au cours de cette réaction. Justifier la réponse.

F8. Donner le mécanisme de la synthèse de l'anion **[10]** en justifiant la régiosélectivité.

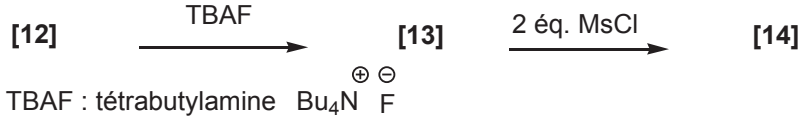
F9. A l'aide du document 2 disponible à la fin de l'énoncé, donner la représentation de l'anion **[11]**.

Sixième partie :



F10. Proposer un mécanisme de la synthèse de la molécule **[12]** en justifiant la régiosélectivité.

Septième partie :

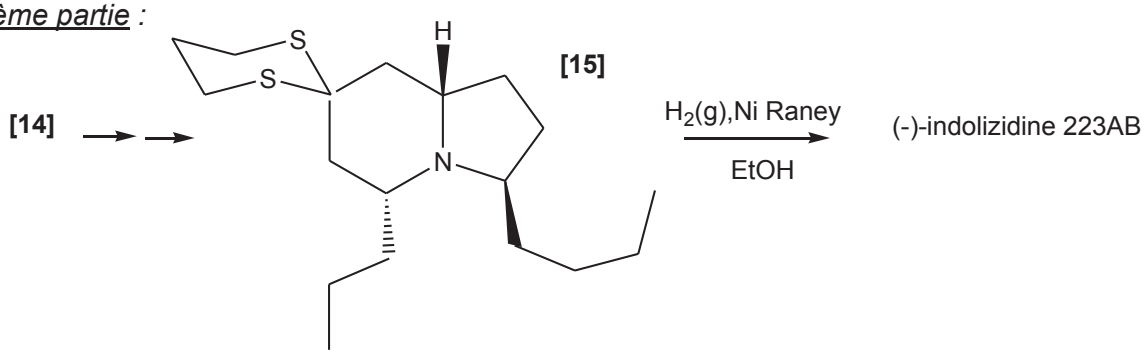


L'analyse spectroscopique IR montre l'apparition d'une bande d'absorption large et intense à un nombre d'onde de 3 500 cm^{-1}.

F11. A quelle liaison correspond ce nombre d'onde ? Pourquoi la bande est-elle large ? En déduire la représentation topologique de la molécule **[13]**.

F12. Donner la représentation topologique de la molécule **[14]**.

Huitième partie :



F13. Indiquer les atomes de carbone asymétriques de la molécule **[15]**. Donner leur descripteur stéréochimique en justifiant succinctement la réponse.

F14. Déterminer la nature de la dernière réaction en calculant la variation du nombre d'oxydation du carbone lié aux deux atomes de soufre dans le composé **[15]**.

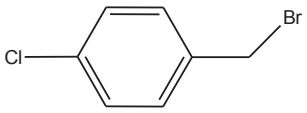
Tournez la page S.V.P.

PARTIE G : ETUDE DE DIFFERENTES REACTIONS DE METHYLENATION

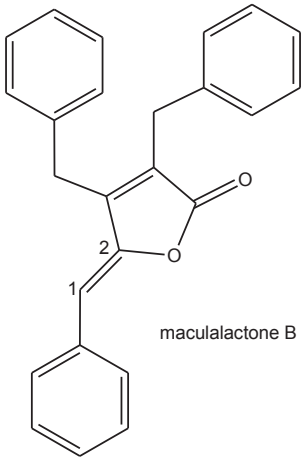
Une réaction de méthylénation consiste à transformer une double liaison carbone-oxygène en une double liaison carbone-carbone. Depuis sa découverte en 1953, la réaction de Wittig est la plus répandue pour effectuer cette transformation. De façon plus générale, de nombreuses méthodes d'oléfination ont été rapportées comme la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons qui est une modification de la réaction de Wittig, permettant l'obtention stéréocontrôlée E ou Z d'un alcène substitué.
En plus des ylures de phosphore, des méthodologies utilisant des ylures de soufre et de silicium ont été développées. Il existe également des versions utilisant des complexes organométalliques de façon stœchiométrique ou catalytique de ces transformations qui ont apporté des améliorations pour pallier certaines limites de méthodes déjà connues.
Il va s'agir dans cette partie d'étudier différentes méthodes permettant des réactions de méthylénation, l'une d'entre elles utilisant des dérivés soufrés : les sulfones.

I. Stéréosélectivité de la réaction de méthylénation

On souhaite synthétiser la maculalactone B, composé naturel isolé de cyanobactéries marines *Kyrtuthrix maculans* qui permet d'inhiber la formation de biofilms.



bromure de parachlorobenzyle



maculalactone B

La réaction de Wittig permet de créer une liaison C=C à partir d'un dérivé carbonylé et d'une triphénylphosphine. On se propose dans un premier temps d'étudier cette réaction sur un exemple simple et ensuite de voir comment transposer cette méthode à la synthèse de la maculalactone.
Étude du protocole : synthèse du 4-chlorostyrène

On introduit dans un ballon 5,1 g de bromure de parachlorobenzyle (M = 205,4 g.mol^{-1}) représenté ci-dessus, 6,5 g de triphénylphosphine (M = 262 g.mol^{-1}) et 160 mL d'acétone. Le mélange est porté au reflux pendant une heure, refroidi puis filtré sur Büchner. Le solide est lavé à l'éther diéthylique puis séché à l'étuve.

G1. Donner la représentation topologique (le cycle benzénique pourra être représenté de façon simplifiée) du sel formé de masse molaire M = 467,4 g.mol^{-1}. Donner le mécanisme de cette réaction. Quelle masse maximale peut-on synthétiser dans ces conditions opératoires ?

On introduit 4,0 g du solide précédent, 37 mL de méthanal et 20 mL d'eau distillée dans un ballon bicol surélevé, agité et surmonté d'un réfrigérant à eau. On ajoute ensuite goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée une solution contenant 2,5 g d'hydroxyde de sodium dans 15 mL d'eau. Le mélange est transféré dans une ampoule à décanter, la molécule organique est extraite avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de l'eau jusqu'à un pH neutre, séchée au sulfate de magnésium anhydre puis le solvant est éliminé. Un solide de masse m = 2,0 g est recueilli.

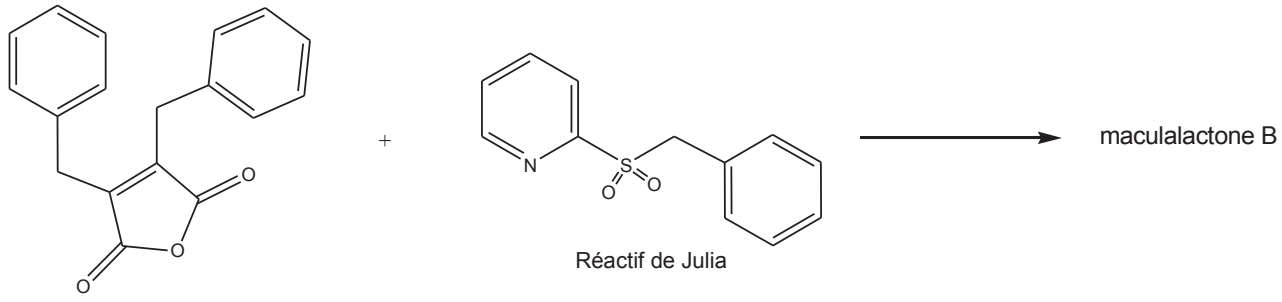
G2. Quel produit se forme-t-il lors de l'ajout de soude ? La soude n'est pas habituellement utilisée lors des réactions de Wittig, justifier ce choix dans ce cas.

G3. Schématiser et légender le montage de la synthèse.

G4. Donner la représentation topologique du solide obtenu à la fin de la synthèse. Proposer une technique permettant d'éliminer le solvant.

G5. Par analogie, proposer des réactifs permettant la création de la liaison C_1=C_2 de la maculalactone B. Des études ont montré que les fonctions anhydride réagissaient de manière similaire aux fonctions carbonyle. Cette réaction est dite « non stéréosélective » à 100%. Expliquer. Pourquoi est-ce un problème dans la synthèse de la maculalactone B ?

Afin de pallier les insuffisances de la réaction de Wittig, la maculalactone B est actuellement obtenue à l'aide d'une sulfone, appelé réactif de Julia, comme le montre le schéma réactionnel ci-dessous :



(anhydride dibenzylmaléique) *(2-benzylsulfonylpyridine)*

Protocole :
Dans un ballon de 25 mL sous balayage d'argon, 120 mg d'anhydride dibenzylmaléique (M = 278 g.mol^{-1}) et 100 mg de 2-benzylsulfonylpyridine (M = 233,1 g.mol^{-1}) sont dissous dans 1 mL de THF à 78°C. Puis un mélange de fluorure de bore dans l'éther diéthylique est additionné avec une base forte, LiHMDS (hexaméthyldisilazane de lithium). Après extraction et purification par chromatographie sur colonne, la maculalactone B (M = 352,2 g.mol^{-1}) est obtenue avec un rendement de 63%.

Le spectre RMN (résonance magnétique nucléaire) du proton du composé obtenu présente les signaux suivants caractérisés par leur déplacement chimique, δ, en ppm (partie par million) :

- *un massif intégrant pour 15H à $\delta \approx$ 7,0-7,7 ppm*
- *un singulet intégrant pour 1H à δ = 5,9 ppm*
- *un singulet intégrant pour 4H à δ = 3,7 ppm*

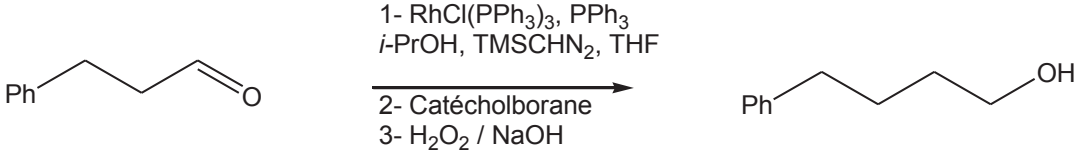
G6. Attribuer les déplacements chimiques aux différents protons en justifiant succinctement la réponse.

G7. Déterminer la masse de maculalactone B synthétisée.

II. Réaction en un seul « pot » à l'aide du catalyseur de Wilkinson

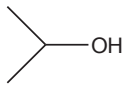
Le catalyseur de Wilkinson ($RhCl(PPh_3)_3$) est très efficace dans la réaction de méthylénation en présence de triméthylsilyldiazométhane. Par ailleurs, l'hydroboration catalytique permet d'obtenir un alcool à partir d'une double liaison C=C terminale ou non. Il va s'agir d'utiliser ce catalyseur pour deux transformations en une seule séquence sans isolement de l'alcène intermédiaire, soit de transformer des aldéhydes ou des cétones en un alcool correspondant avec une augmentation de la longueur de la chaîne carbonée. La présence de ce catalyseur permet de réaliser cette réaction à température ambiante et avec une bonne régiosélectivité.

La réaction suivante a été étudiée :



Tournez la page S.V.P.

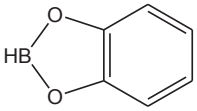
i-PrOH : isopropanol



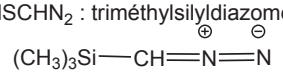
THF : tétrahydrofurane



Catécholborane :



TMSCHN$_2$: triméthylsilyldiazométhane



Seul le cycle catalytique présenté au document 3 disponible à la fin de l'énoncé sera étudié par la suite.

G8. Donner l'équation bilan résultant du cycle catalytique.

G9. Donner en le justifiant le nombre d'électrons du complexe **I**.

G10. Identifier la nature des réactions élémentaires du cycle :
a) **I** $\rightarrow$ **II**
b) **II** $\rightarrow$ **III**
c) **III** $\rightarrow$ **IV**
d) **IV** $\rightarrow$ **V**
e) **IV** $\rightarrow$ **I**

PARTIE H : ETUDE DES MOLECULES AH_6

Les molécules AH_6 sont constituées d'un atome central A, dont les orbitales de valence sont s et p et d'un groupe de 6 atomes d'hydrogène. La théorie des groupes permet de construire le diagramme orbitalaire de SH_6, résultant de l'interaction de deux fragments : S et H_6, présenté au document 4 disponible à la fin de l'énoncé. La nomenclature utilisée pour nommer les orbitales moléculaires ainsi formées résulte de la théorie des groupes. Aucune connaissance à ce sujet n'est nécessaire pour traiter les questions.

H1. Représenter les orbitales de valence du soufre. On adoptera le repère utilisé au document 4.

H2. À l'aide du document 4, préciser la nature liante, non-liante ou anti-liante des orbitales moléculaires ainsi formées.

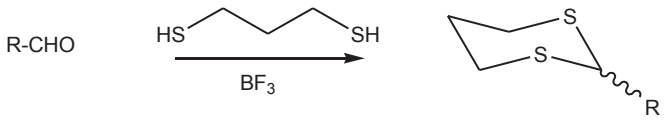
H3. Dénombrer le nombre d'électrons présents dans la molécule SH_6 et donner sa structure électronique.

H4. Déterminer l'indice de liaison de la molécule SH_6. Comparer l'indice de liaison au nombre de liaisons covalentes dans la molécule SH_6.

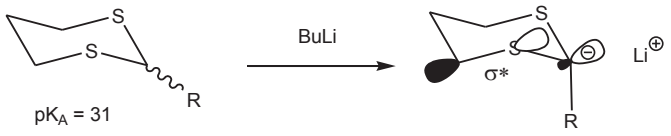
H5. En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ avec les orbitales de fragments $\varphi 5$ et $\varphi 6$, comment peut évoluer l'indice de liaison ? Proposer une explication permettant de justifier la stabilité de la molécule SH_6.

Document 1 – Les dithianes

Les dithianes sont généralement synthétisés à partir des aldéhydes par une réaction analogue à celle des acétals à la différence que la réaction est assistée par un acide de Lewis BF_3 et non par un acide protique de type APTS (acide paratoluènesulfonique). Les plus stables vis-à-vis de l'hydrolyse sont les dithianes cycliques dérivés du propanedithiol.



Les dithianes sont des composés importants en chimie de synthèse car ils permettent d'inverser la polarité du carbone fonctionnel. L'atome de carbone de la fonction carbonyle est électrophile alors que la déprotonation du dithiane forme un anion ainsi nucléophile. On parle alors de « Umpolung ».

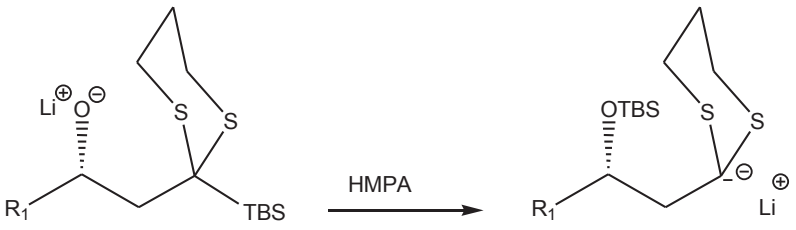


Le proton équatorial est plus acide que le proton axial car l'anion équatorial est stabilisé par la délocalisation de ses électrons dans l'orbitale σ* (orbitale anti-liante) de la liaison C-S.

Clayden – Greeves – Warren. Chimie Organique. de Boeck 2e Edition

Document 2 – Réarrangement de Brook

En chimie organique, le **réarrangement de Brook** est une réaction dans laquelle un groupe organosilyle lié de façon covalente à un atome de carbone change de position avec le proton d'un groupe hydroxyle sous l'effet d'une base. Il doit son nom au chimiste canadien Adrian Gibbs Brook. Le produit de la réaction est un éther de silyle.

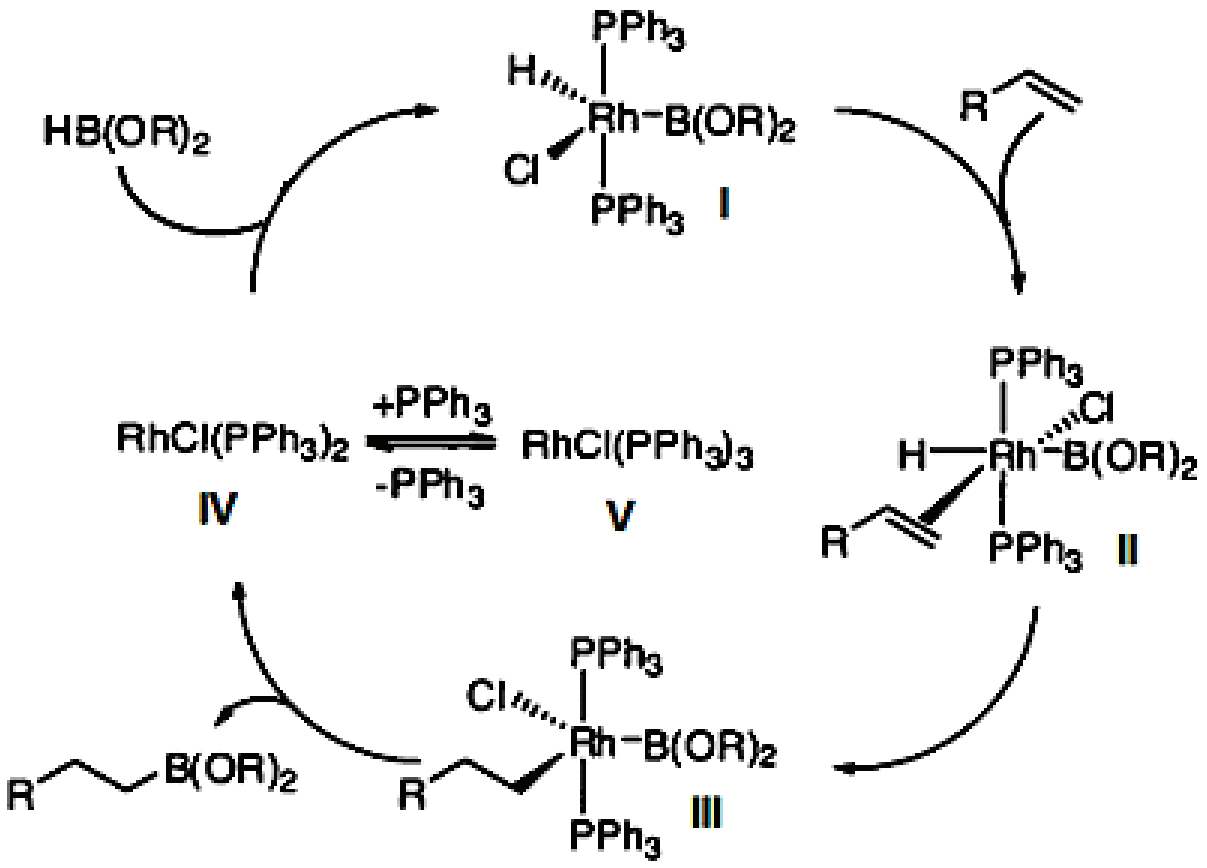


HMPA : hexaméthylphosphoramide

https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9arrangement_de_Brook
https://fr.wikipedia.org/wiki/Hexam%C3%A9thylphosphoramide

Tournez la page S.V.P.

Document 3 – Cycle catalytique de la réaction d'hydroboration



Document 4 – Construction du diagramme d'orbitales moléculaires SH_6

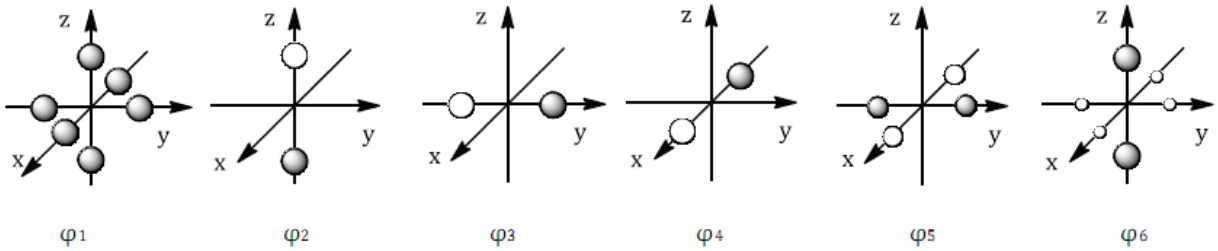
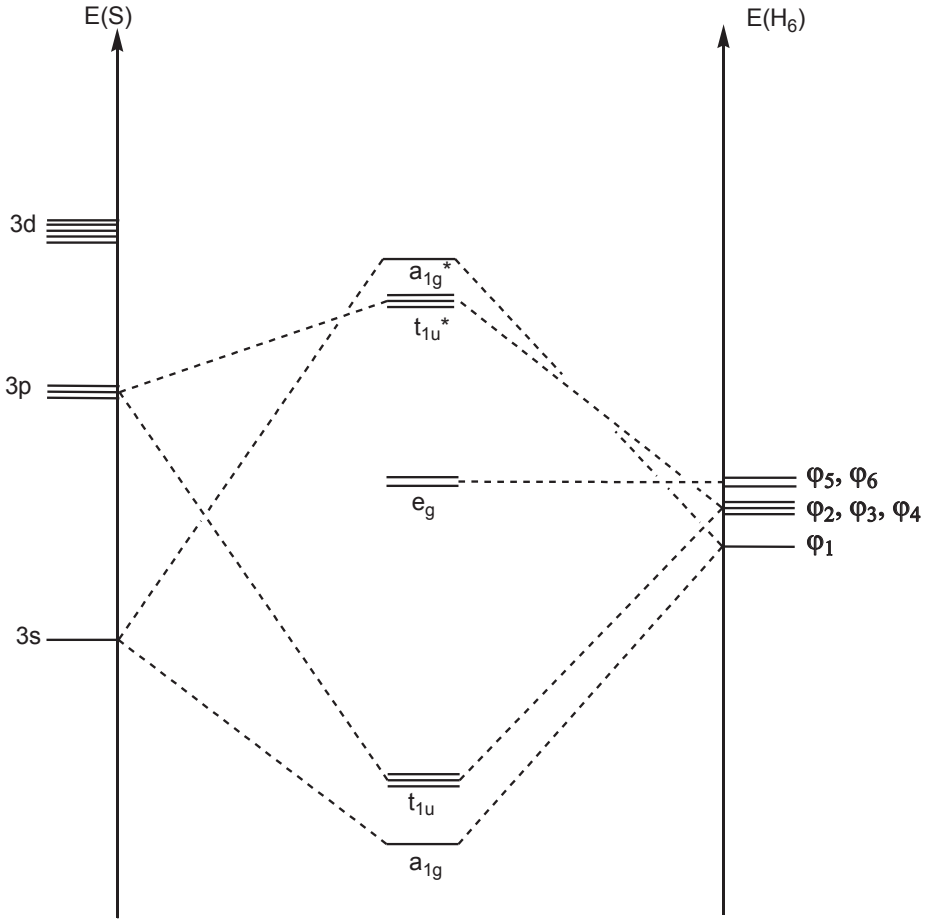


Diagramme énergétique de SH_6



Tournez la page S.V.P.

DONNEES NUMERIQUES

Numéros atomiques : Z(H) = 1 ; Z(C) = 6 ; Z(O) = 8 ; Z (S) = 16 ; Z (Rh) = 45

Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$) :

H	C	N	O	P	S	Cl	Mn	Ni	Br
1,0	12,0	14,0	16,0	31,0	32,1	35,5	54,9	58,7	79,9

Electronégativité (échelle de Pauling) : χ (C) = 2,5 ; χ (S) = 2,6 ; χ (O) = 3,4

Constante de solubilité à 25°C : Ks (MnS) = $10^{-9,6}$ Ks (NiS) = $10^{-20,5}$

Constante d'acidité à 25°C : Ka_1 (H_2S / HS^-) = $1,0.10^{-7}$ Ka_2 (HS^- / S^{2-}) = $1,0.10^{-13}$

Potentiels standard à pH = 0 et à 25 °C :

E° ($H^+(aq)$ / $H_2(g)$) = 0 V
E° ($S_4O_6^{2-}(aq)$ / $S_2O_3^{2-}(aq)$) = 0,10 V
E° ($S(s)$ / $H_2S(aq)$) = 0,14 V
E° ($HSO_4^-(aq)$ / $S(s)$) = 0,34 V
E° ($I_2(aq)$ / $I^-(aq)$) = 0,54 V
E° ($O_2(g)$ / $H_2O(l)$) = 1,23 V

Potentiels chimiques standard à 25 °C :

$\mu°_{SO2(g)}$ = – 300,2 $kJ.mol^{-1}$ $\mu°_{SO2(aq)}$ = – 300,7 $kJ.mol^{-1}$

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

$$\frac{RT}{F}\ln 10 = 0,06V$$

FIN DE L'EPREUVE

DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE

Académie : Session : Modèle EN.

Examen ou Concours : Série* :

Spécialité/option : Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

NOM :

(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms :

Né(e) le

N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

L'usage de calculatrice est autorisé.

Cahier réponses

Épreuve de Chimie PC

Concours e3a – 2019

Toutes les réponses seront portées sur ce cahier de réponses à l'exclusion de toute autre copie

NE PAS DÉGRAFER

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

PREMIERE PARTIE : UTILISATION DES COMPOSES DU SOUFRE EN CHIMIE GENERALE

PARTIE A : GENERALITES SUR QUELQUES COMPOSES DE L'ELEMENT SOUFRE

A1. Attribuer les domaines A, B, C, D, E et F en justifiant.

A2. Déterminer l'expression de la pente théorique de la frontière entre les espèces C et D.

A3. Proposer une interprétation au trouble jaunâtre à l'aide d'une équation chimique.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

A4. Donner une représentation de Lewis et la géométrie selon la théorie VSEPR du sulfure d'hydrogène H_2S et de l'ion sulfate SO_4^{2-}.

A5. Dans la littérature on trouve que la longueur des liaisons SO dans l'ion SO_4^{2-} est 149 ppm. Interpréter ce résultat, sachant que la longueur de la liaison double S=O vaut 143 ppm et celle de la liaison simple S−O vaut 158 ppm.

PARTIE B : PRECIPITATION SELECTIVE A L'AIDE DU SULFURE D'HYDROGENE

B1. Exprimer la concentration en ions sulfure S^{2-} en fonction de la concentration C de H_2S, de la concentration en ions H_3O^+ et des constantes d'acidité Ka_1 et Ka_2 des couples H_2S / HS^- et HS^- / S^{2-}.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

B2. Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques.

B3. Déterminer le pH de fin de précipitation pour chacun des sulfures métalliques. On supposera dans ce cas que 99% du précipité s'est formé.

B4. En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

PARTIE C : UN DERIVE SOUFRE DANS UNE PERMANENTE CAPILLAIRE

C1. Donner les formules semi-développées des espèces notées HA^- et A^{2-} pour l'acide thioglycolique.

C2. Choisir, en justifiant, la figure qui illustre le dosage pH-métrique de 100 mL d'une solution aqueuse d'acide thioglycolique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

C3. Établir l'expression de la constante thermodynamique de la réaction chimique relative au titrage du diiode. Commenter la valeur obtenue après calcul.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

C4. Déterminer la quantité n d'acide thioglycolique puis le pourcentage massique d'acide thioglycolique contenu dans l'échantillon commercial. La solution étudiée respecte-t-elle la règlementation ?

PARTIE D : UN DERIVE SOUFRE DANS UNE BOISSON ENERGISANTE

D1. Donner la liste de matériel nécessaire à la réalisation d'une CCM. Indiquer une méthode de révélation et le principal inconvénient par rapport à la HPLC.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

D2. Exploiter les mesures expérimentales pour déterminer la concentration massique en taurine dans la boisson énergisante étudiée. Les étapes de la démarche seront clairement explicitées. Comparer à l'indication de l'industriel.

PARTIE E : LE DIOXYDE DE SOUFRE, UN GAZ POLLUANT

E1. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{SO2(g)}$ du dioxyde de soufre gazeux, à la température T, en fonction de la pression partielle $P(SO_2)$.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

E2. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{SO2(aq)}$ du dioxyde de soufre hydraté, soluté supposé infiniment dilué, à la température T, en fonction de la concentration molaire en dioxyde de soufre hydraté C_{SO2}.

E3. Quelle est la relation entre les potentiels chimiques lorsque l'équilibre de dissolution est établi ?

E4. En déduire une expression de la constante thermodynamique K° associée à cette réaction en fonction des potentiels chimiques standard. Calculer sa valeur.

E5. Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical $SO_5^{-}\bullet$

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

E6. En appliquant l'AEQS à l'ion $S_2O_6^{2-}$ et aux radicaux SO_3^{-}• et SO_5^{-}• exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate SO_4^{2-}) en fonction des concentrations $[O_2]$, $[HSO_3^-]$, $[H^+]$, $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$ et des constantes de vitesse.

E7. En négligeant la concentration en ion ferreux $[Fe^{2+}]$ devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

DEUXIEME PARTIE
UTILISATION DE L'ELEMENT SOUFRE EN CHIMIE ORGANIQUE

PARTIE F : SYNTHESE STEREOSELECTIVE DE LA (-)-INDOLIZIDINE 223AB

F1. Sachant que le complexe de zinc aide l'amine à déprotoner le but-1-yne, proposer un mécanisme, permettant de synthétiser la molécule **[1]** à partir de la base conjuguée de l'alcyne. L'aspect stéréochimique de la réaction n'est pas demandé. Donner le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la molécule **[1]** en justifiant succinctement la réponse. Quelle est la signification du « (-) » devant le nom de l'alcool ? Quel peut être le rôle du ligand chiral ?

F2. Le produit **[3]** est un mélange de deux isomères. Donner leurs représentations. Préciser leur relation stéréochimique. Justifier. Donner le nom de la fonction ainsi créée.

F3. Le produit **[4]** est un mélange de deux isomères. Donner leurs représentations. Quelle est la nature de la réaction ? Quel est le rôle du palladium déposé sur charbon ?

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

F4. Donner le mécanisme de la réaction du chlorure d'acyle sur la molécule **[5]** sachant qu'il réagit sur l'alcool primaire. Quelle est la nature de la réaction ? Quel est le rôle de la pyridine ? Donner la représentation de la molécule **[7].**

F5. Représenter la molécule **[8].** Quel est l'intérêt du groupe mésyle ?

F6. Le carbonate de potassium permet de réaliser une réaction de saponification. Donner la représentation de l'alcoolate ainsi formé. Proposer un mécanisme justifiant la synthèse de la molécule **[6]** à partir de l'alcoolate en justifiant la stéréochimie du centre asymétrique du cycle.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

F7. A l'aide du document 1 disponible à la fin de l'énoncé, donner la représentation de la molécule **[9]** en justifiant sa formation. Discuter de l'évolution de la longueur de la liaison C–S (caractérisée par l'orbitale σ^*) au cours de cette réaction. Justifier la réponse.

F8. Donner le mécanisme de la synthèse de l'anion **[10]** en justifiant la régiosélectivité.

F9. A l'aide du document 2 disponible à la fin de l'énoncé, donner la représentation de l'anion **[11]**.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

F10. Proposer un mécanisme de la synthèse de la molécule **[12]** en justifiant la régiosélectivité.

F11. A quelle liaison correspond ce nombre d'onde ? Pourquoi la bande est-elle large ? En déduire la représentation topologique de la molécule **[13]**.

F12. Donner la représentation topologique de la molécule **[14]**.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

F13. Indiquer les atomes de carbone asymétriques de la molécule **[15]**. Donner leur descripteur stéréochimique en justifiant succinctement la réponse.

F14. Déterminer la nature de la dernière réaction en calculant la variation du nombre d'oxydation du carbone lié aux deux atomes de soufre dans le composé **[15]**.

PARTIE G : ETUDE DE DIFFERENTES REACTIONS DE METHYLENATION

G1. Donner la représentation topologique (le cycle benzénique pourra être représenté de façon simplifiée) du sel formé de masse molaire M = 467,4 $g.mol^{-1}$. Donner le mécanisme de cette réaction. Quelle masse maximale peut-on synthétiser dans ces conditions opératoires ?

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

G2. Quel produit se forme-t-il lors de l'ajout de soude ? La soude n'est pas habituellement utilisée lors des réactions de Wittig, justifier ce choix dans ce cas.

G3. Schématiser et légender le montage de la synthèse.

G4. Donner la représentation topologique du solide obtenu à la fin de la synthèse. Proposer une technique permettant d'éliminer le solvant.

Tournez la page S.V.P.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

G5. Par analogie, proposer des réactifs permettant la création de la liaison C_1=C_2 de la maculalactone B. Des études ont montré que les fonctions anhydride réagissaient de manière similaire aux fonctions carbonyle. Cette réaction est dite « non stéréosélective » à 100%. Expliquer. Pourquoi est-ce un problème dans la synthèse de la maculalactone B ?

G6. Attribuer les déplacements chimiques aux différents protons en justifiant succinctement la réponse.

G7. Déterminer la masse de maculalactone B synthétisée.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

G8. Donner l'équation bilan résultant du cycle catalytique.

G9. Donner en le justifiant le nombre d'électrons du complexe **I**.

G10. Identifier la nature des réactions élémentaires du cycle :

a) **I** $\rightarrow$ **II**

b) **II** $\rightarrow$ **III**

c) **III** $\rightarrow$ **IV**

d) **IV** $\rightarrow$ **V**

e) **IV** $\rightarrow$ **I**

PARTIE H : ETUDE DES MOLECULES AH_6

H1. Représenter les orbitales de valence du soufre. On adoptera le repère utilisé au document 4.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

H2. À l'aide du document 4, préciser la nature liante, non-liante ou anti-liante des orbitales moléculaires ainsi formées.

H3. Dénombrer le nombre d'électrons présents dans la molécule SH_6 et donner sa structure électronique.

H4. Déterminer l'indice de liaison de la molécule SH_6. Comparer l'indice de liaison au nombre de liaisons covalentes dans la molécule SH_6.

H5. En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ avec les orbitales de fragments $\varphi 5$ et $\varphi 6$, comment peut évoluer l'indice de liaison ? Proposer une explication permettant de justifier la stabilité de la molécule SH_6.

FIN DE L'EPREUVE

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Réactions acide-base
- Titrages et dosages
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Stéréochimie des molécules organiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/e3a/pc