

**DS de Chimie n°8 - OPTION PC****CONCOURS BLANC****Jeudi 2 mai 2024****Durée : 4h****Calculatrices interdites**

**Les réponses doivent être encadrées ou soulignées. La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.**

*Les problèmes sont indépendants.*

**PROBLEME 1 : Chimie atmosphérique**

*La composition de l'atmosphère terrestre a changé de manière très significative depuis l'ère industrielle. Les conséquences sur la biosphère sont ressenties aujourd'hui plus que jamais. Ce changement est dû aux émissions de polluants principalement d'origine anthropogénique. Les polluants peuvent être regroupés en deux grandes classes : polluants classiques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Composés Organiques Volatils,  $\text{O}_3$ , ...) et des polluants non classiques (métaux lourds tels que  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cd}$ , ...). On s'intéresse ici à la structure et à la réactivité de quelques polluants atmosphériques tels que  $\text{HONO}$ ,  $\text{O}_3$ , ... Les réactions, les réactifs et les produits issus de ces réactions jouent un rôle très important dans l'environnement. Ce sujet traite de quelques réactions impliquant l'ozone. Ces réactions se produisent dans la basse atmosphère. Elles modifient les concentrations globales et locales de composés chimiques atmosphériques. La température est supposée constante dans ce milieu.*

**A) Structure**

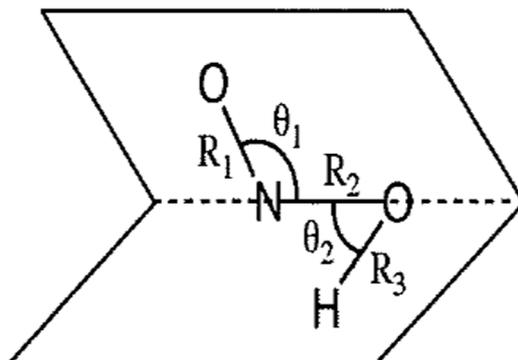
*La molécule d'ozone ( $\text{O}_3$ ) possède deux isomères : l'un coudé, l'autre cyclique dont l'existence reste douteuse.*

- 1- Proposer une structure de Lewis pour chacun de ces isomères.
- 2- En utilisant la méthode VSEPR, justifier la géométrie coudée du premier isomère et montrer que la structure cyclique est fortement déstabilisée.
- 3- Proposer une structure de Lewis pour la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*La molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est pas plane. Elle possède deux conformations images l'une de l'autre dans un miroir.*

- 4- Dessiner ces 2 conformations en représentation de Newman. Peut-on parler de chiralité pour la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  ?

La molécule HONO possède deux conformères favorisés : le *cis* et le *trans*. Le schéma suivant définit les paramètres géométriques (hormis  $\tau$ ) permettant de décrire la molécule.



Les distances  $R_i$  sont dans l'ordre O-N-O-H:  $R_1$  correspond à la distance ON terminale,  $R_2$  à NO centrale,  $R_3$  à OH. De même  $\theta_1$  correspond à l'angle ONO et  $\theta_2$  à NOH.

5- Proposer une structure de Lewis pour HONO.

Le tableau ci-après donne la géométrie d'équilibre de chacune des formes.

	$R_1$ / pm	$R_2$ / pm	$R_3$ / pm	$\theta_1$ / degré	$\theta_2$ / degré	$\tau$ / degré
<i>Trans</i>	116,7	142,8	95,7	110,7	102,1	180
<i>Cis</i>	118,5	139,1	97,8	113,6	104,0	0

Tableau 1 : Géométries d'équilibre des formes *trans* et *cis* de HONO. Ref. [1].

6- Comment l'angle de torsion  $\tau$  est-il défini ? Dessiner les deux conformères les plus stables en faisant figurer les doublets non liants des hétéroatomes. Les données du tableau 1 sont-elles conformes à celles prédites par les théories de Lewis et Gillespie (VSEPR) ? Commenter en détail les éventuelles différences.

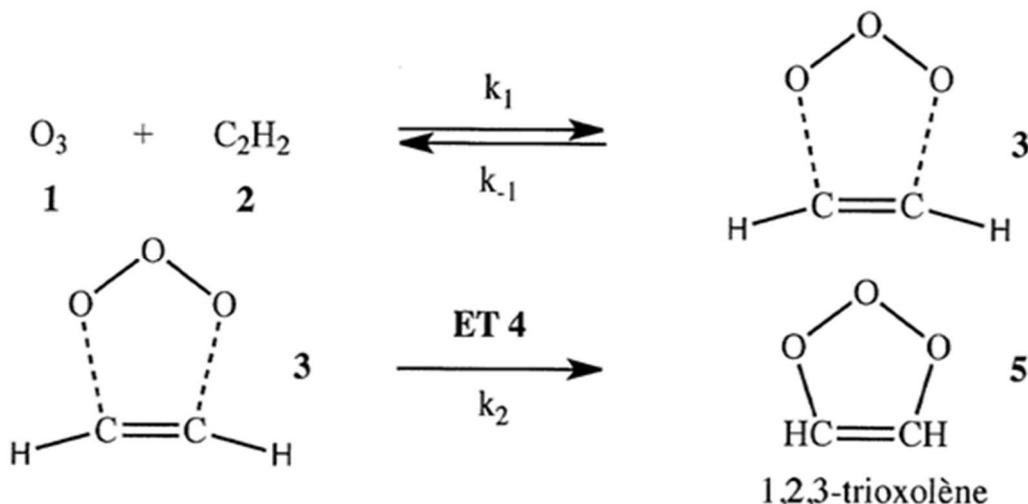
7- Donner, en fournissant les justifications nécessaires, l'allure du diagramme énergétique correspondant à la transformation *cis*  $\rightarrow$  *trans* en fonction de l'angle de torsion  $\tau$ .

8- Le conformère *trans* est un peu plus stable que le *cis*. En s'aidant d'une projection de Newman le long de la liaison NO centrale, proposer une explication.

9- Proposer une interprétation des différences des  $R_i$  et  $\theta_i$  entre les 2 conformères.

**B) Etudes cinétiques**

L'éthyne fait partie des composés organiques volatils. Il réagit avec l'ozone dans la troposphère. Le mécanisme suivant a été proposé pour l'action de l'ozone sur l'éthyne (Ref. [2]) :



où  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont les constantes de vitesse de l'équilibre rapide (1) de constante d'équilibre  $K_1$ , et  $k_2$  est la constante de vitesse de la réaction (2). ET est un état de transition.

Le tableau ci-dessous donne les enthalpies libres à 298 K des composés 1 à 5. La notion d'enthalpie libre étant étudiée en deuxième année, on assimilera l'enthalpie libre à l'énergie potentielle.

1+2	3	ET4	5
-10,8	0	66,7	-205,8

Tableau 2 : Enthalpies libres des composés 1 à 5 en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ref. [2].

**10-** Donner le profil énergétique de la réaction entre l'ozone et l'éthyne. ? Préciser le rôle joué par 3 sur le chemin réactionnel. Quelle structure peut-on attendre pour ET4 ?

**11-** Dédurre de la question 10 l'approximation cinétique que l'on peut faire. Déterminer l'expression de la vitesse de la réaction de formation de 1,2,3-trioxolène.

Le diméthylsulfure (DMS) est majoritairement émis par les océans dans l'atmosphère terrestre. Il réagit avec l'ozone dans la troposphère selon le mécanisme suivant:



où  $k_3$  et  $k_4$  sont les constantes de vitesse des réactions (3) et (4) respectivement, P et P' les produits des réactions (3) et (4) respectivement.

**12-** Montrer que pour des concentrations initiales de DMS en large excès par rapport à la concentration initiale d'ozone  $[\text{O}_3]_0$ , la vitesse de disparition de  $[\text{O}_3]$  peut se mettre sous la forme :

$$-d \ln[\text{O}_3]/dt = (k_3 + k_4[\text{DMS}]_0)$$

13- Que pouvez-vous déduire du graphe ci-après ?

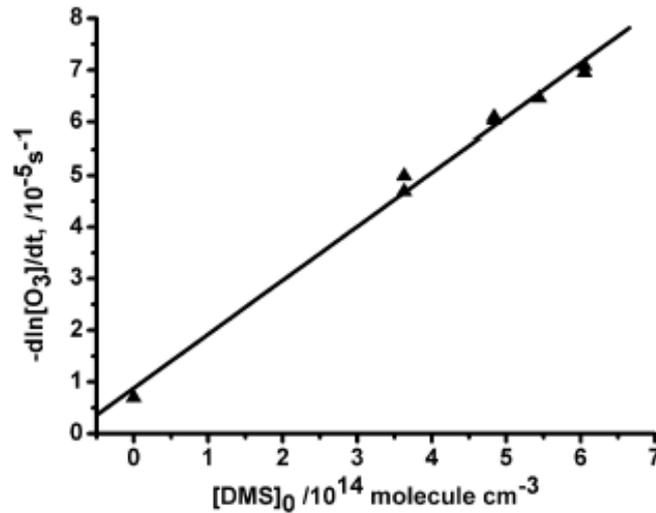


Figure 2 : Variation de  $-d \ln[O_3]/dt$  en fonction de  $[DMS]_0$ . Ref. [2].

En réalité, des radicaux  $OH^\circ$  produits au cours de la réaction (4) peuvent perturber l'étude cinétique en réagissant eux-mêmes avec le DMS. Les auteurs de l'étude ont donc cherché à trouver des conditions permettant de capter ces radicaux sans perturber les réactions (3) et (4). Pour ce faire, ils ont étudié l'effet de l'introduction de cyclohexane dans le système réactionnel. Le graphe ci-après donne l'évolution de  $\ln([O_3]_0/[O_3])$  en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales :

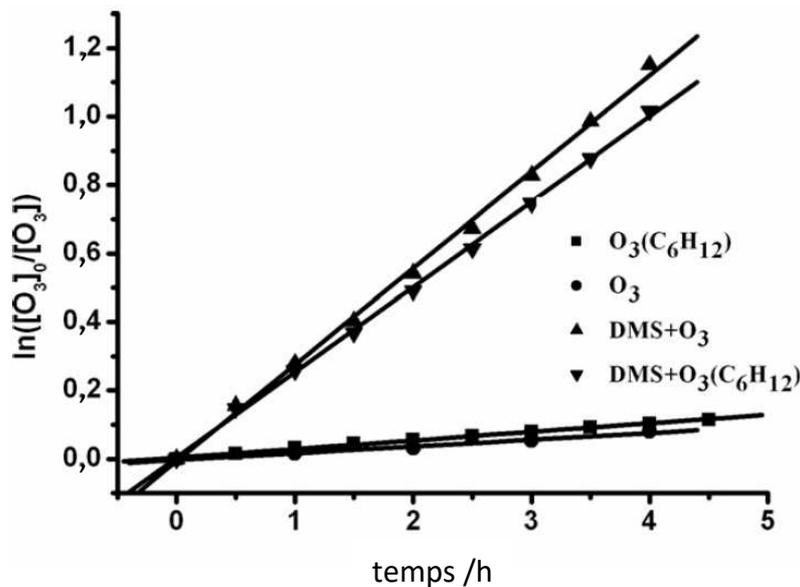


Figure 3 : Variation de  $\ln([O_3]_0/[O_3])$  en fonction du temps (en heure) pour la réaction de décomposition de l'ozone seul (réaction (3)) et en présence de DMS (réactions (3) + (4)). Ces équilibres sont étudiés en présence et en absence de cyclohexane (concentration 33,6 ppm).

La concentration initiale de DMS est de  $6,05 \cdot 10^{14}$  molécule.cm<sup>-3</sup> (Réf. [2]).

14- Décrire l'effet du cyclohexane sur les réactions (3) et (4). Le cyclohexane est-il un choix judicieux ?

15- Donner l'ordre de grandeur de la correction ainsi apportée sur la valeur de la constante cinétique de la réaction entre le DMS et l'ozone.

## PROBLEME n°2 : Dosage des ions chlorure de la poudre de lait par la méthode de Charpentier-Volhard

Cette méthode a pour but de déterminer la concentration des ions chlorure dans le lait. Il s'agit d'un dosage indirect qui utilise les ions argent  $\text{Ag}^+$ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions  $\text{Ag}^+$  et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cette partie.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

*Première étape* — Réaction des ions chlorure présents dans le lait avec un excès d'ions  $\text{Ag}^+$  pour former un précipité blanc de chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)}$ .

*Deuxième étape* — Dosage de l'excès d'ions  $\text{Ag}^+$  par une solution de thiocyanate d'ammonium ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent  $\text{AgSCN}_{(s)}$ .

*Troisième étape* — Repérage de la fin de précipitation de  $\text{AgSCN}_{(s)}$  grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de Fe(III), qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$ , un composé de formule  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  selon l'équation :  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  ( constante d'équilibre  $10^{2,9}$ ). Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

### Protocole

On dissout une masse  $m = 5,00$  g de poudre de lait dans  $V_5 = 100$  mL d'eau tiède. On ajoute  $V_1 = 50$  mL de solution de nitrate d'argent à la concentration  $C_{\text{Ag}^+} = 5,00 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> puis on procède à la minéralisation.

Le milieu est rendu acide par ajout de  $V_2 = 50$  mL d'acide nitrique.

On prélève  $V_0 = 50$  mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (indicateur coloré) et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à  $c_{\text{SCN}^-} = 2,50 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. La couleur rose saumon apparaît pour un volume  $V_{eq} = 20$  mL de thiocyanate d'ammonium versé.

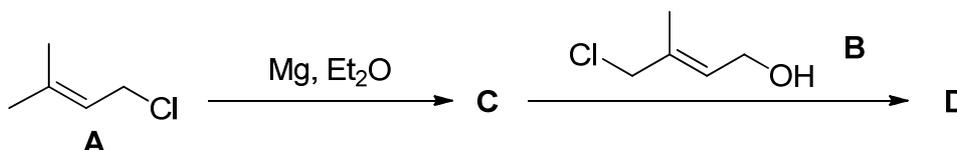
1. Parmi les différents volumes à prélever, quels sont ceux qui doivent être mesurés de façon précise ? Quelle verrerie doit-on utiliser dans ce cas ?
2. Écrire les équations des réactions intervenant dans les deux premières étapes de cette méthode.
3. La méthode de Charpentier-Volhard nécessite un milieu fortement acide. Justifier.
4. La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration en  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  est égale à  $5,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>. En considérant que l'on a introduit une concentration initiale en indicateur coloré égale à  $1,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, calculer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?
5. Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume  $V_0 = 50$  mL. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en gramme d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 360 mg de  $\text{Cl}^-$  dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

**PROBLEME n°3 : Etude de trois alcools**

On se propose d'étudier dans ce problème trois alcools isomères entre eux : le géranol, le nérol et le linalol. Ces trois composés monoterpéniques sont issus du raisin et sont responsables, avec le citronellol, de l'arôme caractéristique des Muscats et du Riesling.

**1) Synthèse du géranol**

Afin de synthétiser le géranol, l'organomagnésien **C** issu du 1-chloro-3-méthyl-but-2-ène **A** est mis en réaction avec le 4-chloro-3-méthyl-but-2-èn-1-ol **B** pour donner le composé **D** selon une réaction de type Würtz.



a) Représenter les composés **C** et **D** sachant que le géranol est le stéréoisomère de **D** de configuration **E**.

b) Quelle réaction secondaire se produit entre le composé **B** et l'organomagnésien **C**? Donner l'équation bilan de cette réaction et les ordres de grandeur des  $pK_A$  des espèces mises en jeu.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du géranol, enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  sur un appareil de 200 MHz, présente, entre autres, trois signaux caractéristiques dans la région comprise entre 4 et 6 ppm :

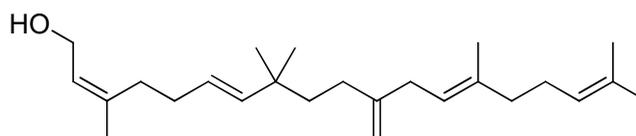
- doublet (intégration : 2H) entre 4,1 et 4,2 ppm ;
- triplet (intégration : 1H) vers 5,1 ppm ;
- triplet (intégration : 1H) vers 5,4 ppm.

c) Attribuer ces signaux en justifiant leur multiplicité.

d) Indiquer comment on pourrait vérifier sur le spectre, que l'attribution du signal à 5,4 ppm est correcte.

**2) Synthèse à partir du nérol**

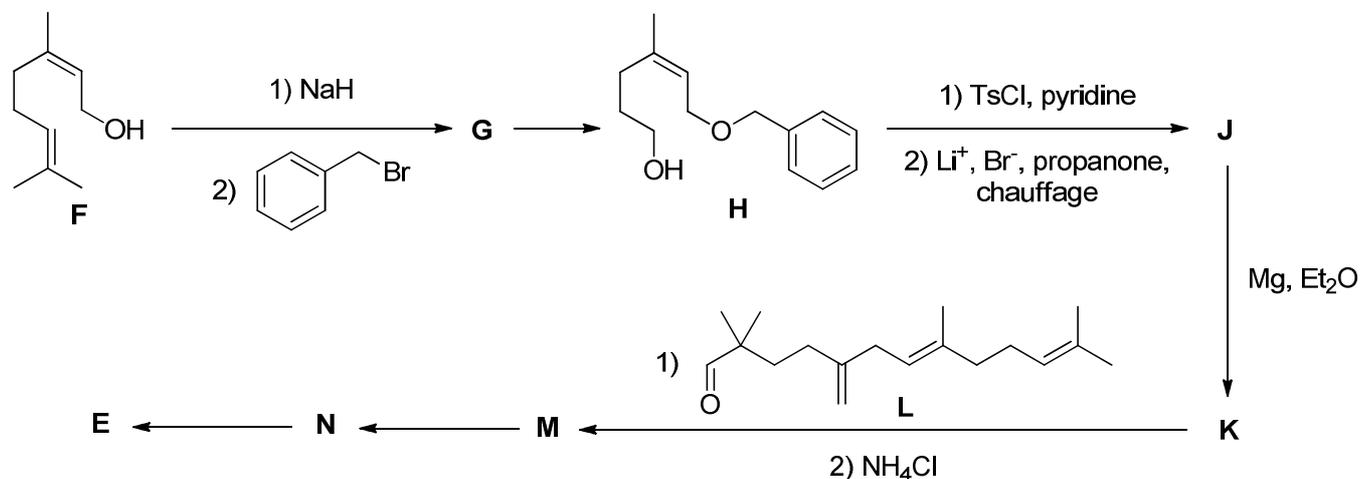
Le moénocinol **E** est un alcool lipidique obtenu lors de l'hydrolyse de deux antibiotiques : la moénomycine et la prasinomycine. Sa structure est représentée ci-après :



**Moénocinol E**

Cette partie présente la synthèse de **E** à partir du nérol **F**. Mis en présence d'hydrure de sodium puis de bromure de benzyle, le nérol conduit à un composé **G** qui, après une étape non étudiée, fournit l'alcool **H**. Le traitement de **H** par le chlorure de paratoluènesulfonyle  $\text{TsCl}$  conduit à la molécule **I** et, après

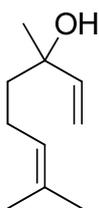
chauffage dans la propanone à reflux en présence de bromure de lithium, le dérivé halogéné **J** est obtenu. L'organomagnésien **K** préparé à partir de **J** réagit alors mole à mole avec l'aldéhyde **L**. On obtient, après hydrolyse acide, un produit **M** dont la déshydratation en milieu acide fournit majoritairement le produit **N**. Enfin, le traitement de **N** par un réactif approprié conduit au produit **E** désiré.



- Donner la structure du composé **G** et proposer un mécanisme pour sa formation.
- A quoi sert l'hydrure de sodium ? Aurait-il pu être remplacé par de la soude ? Justifier.
- Quel est le nom de la séquence réactionnelle utilisée lors du passage de **F** à **G** ?
- Représenter la molécule **I**. Comment se nomme la fonction chimique nouvellement formée ?
- A quoi sert cette étape ?
- Indiquer la structure du composé **J** et proposer en le justifiant un mécanisme pour sa formation.  
Quelle est la loi de vitesse de cette réaction ?
- Donner le bilan de la réaction permettant le passage de **J** à **K**.
- Donner la structure de **M** ainsi qu'un mécanisme rendant compte de sa formation. Comment se nomme cette réaction ?
- Représenter le produit **N** et proposer un mécanisme pour le passage de **M** à **N**.
- Nommer cette étape et commenter sa sélectivité.
- Que peut-on dire du nérol et du géraniol ?

### 3) Conversions

On donne ci-dessous la formule du linalol :

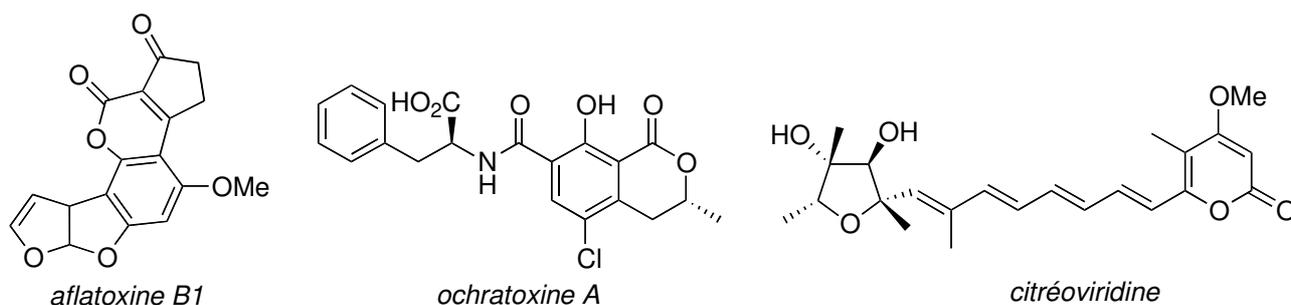


Linalol

Montrer en proposant un mécanisme que l'on peut facilement passer, en milieu acide, du linalol au géraniol ou au nérol.

## PROBLEME 4 : Extrait de la synthèse de la citréoviridine

Plus de 200 espèces de moisissures produisent des agents d'intoxication alimentaire. Il s'agit de mycotoxines dont les manifestations sont nombreuses, certaines étant mutagènes et cancérogènes, d'autres endommageant des organes particuliers (foie, reins, système nerveux...). Elles sont souvent produites sur des céréales moisies comme les *aflatoxines* sur toutes les céréales oléagineuses, les *ochratoxines* sur le maïs, le seigle et l'orge, ou encore la *citréoviridine* sur le riz et l'orge. La structure de chacun de ces composés est proposée ci-dessous :



Le rôle des moisissures dans les toxi-infections n'a attiré l'attention des chercheurs que depuis une trentaine d'années, à la suite de l'intoxication massive de milliers de volailles en Angleterre. Dans ce problème, nous nous proposons d'étudier un extrait de la synthèse asymétrique de la *citréoviridine* décrite par le groupe de Williams (*The Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 5067–5079) à partir de la 3-(benzyloxy)butanone chirale **1** via les intermédiaires **9** et **16** (schéma 1) :

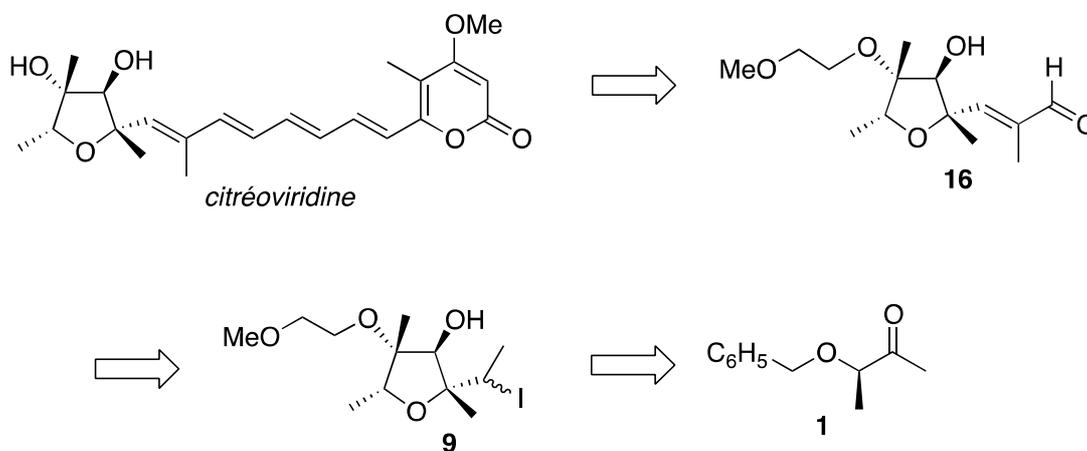
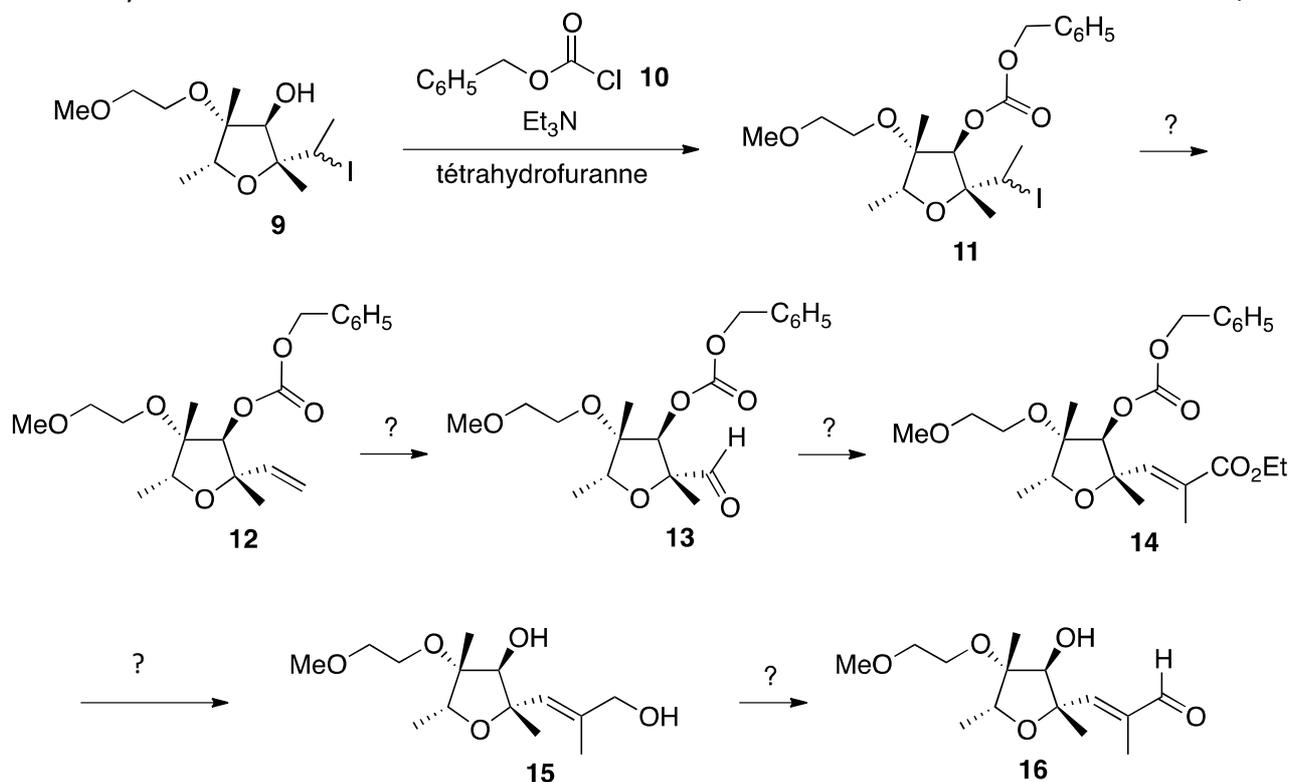


Schéma 1

**1** Nommer les fonctions chimiques présentes dans le composé **1**, l'intermédiaire **16** et la *citréoviridine*.

### Synthèse de l'intermédiaire 16

La synthèse de l'intermédiaire **16** est effectuée à partir du composé **9** en six étapes décrites ci-après :



**2** À quel mécanisme correspond la transformation du dérivé iodé **11** en composé **12** ? Proposer un réactif pour effectuer cette transformation. Ecrire le mécanisme

**3** Les auteurs isolent l'intermédiaire **16** dont la pureté est analysée par chromatographie sur couche mince (CCM), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et spectroscopie infrarouge (IR).

**3.1** L'analyse chromatographique de la pureté de l'intermédiaire **16** est effectuée en déposant sur une même plaque de gel de silice une petite quantité du composé **15** et de l'intermédiaire **16** en solution dans le dichlorométhane. Après élution avec un mélange tétrahydrofurane/dichlorométhane (proportion volumique = 1/4) puis révélation avec une solution de permanganate de potassium, la plaque chromatographique obtenue est la suivante (figure 1) :

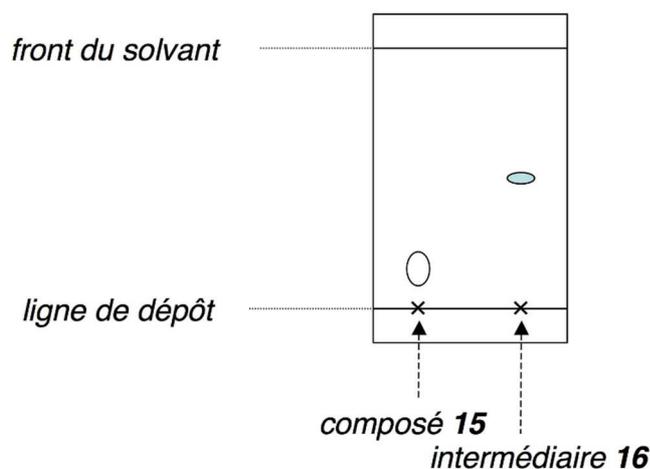


Figure 1

À l'aide de la figure 1, calculer les rapports frontaux notés  $R_f$  pour le composé **15** et l'intermédiaire **16**. Justifier la position relative des taches correspondant au composé **15** et à l'intermédiaire **16** en rappelant succinctement le principe de la CCM.

- 3.2** L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **16** par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  est effectuée en comparant les spectres du composé **15** et de l'intermédiaire **16** obtenus à 360 MHz dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Ces spectres présentent, entre autres, des signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques  $\delta$  (exprimés en ppm = partie par million), les multiplicités et le nombre d'hydrogènes correspondant sont donnés ci-dessous :

Composé **15** : 5,74 ppm (singulet, 1 H).

Intermédiaire **16** : 9,51 ppm (singulet, 1 H) et 6,69 ppm (singulet, 1 H).

Proposer une attribution de chacun des signaux à un proton caractéristique du composé **15** et de l'intermédiaire **16** en RMN  $^1\text{H}$ .

- 3.3** L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **16** par spectroscopie IR est effectuée en comparant les spectres d'absorption du composé **15** et de l'intermédiaire **16**. Ces spectres présentent, entre autres, des bandes d'absorption caractéristiques dont les nombres d'onde (exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ ) et les allures sont donnés ci-dessous :

Composé **15** : 3 450  $\text{cm}^{-1}$  (intense et large).

Intermédiaire **16** : 3 435  $\text{cm}^{-1}$  (intense et large) et 1 680  $\text{cm}^{-1}$  (intense).

Proposer une attribution de chacune des bandes d'absorption à un (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans le composé **15** et dans l'intermédiaire **16**.

## Données:

### Données spectroscopiques

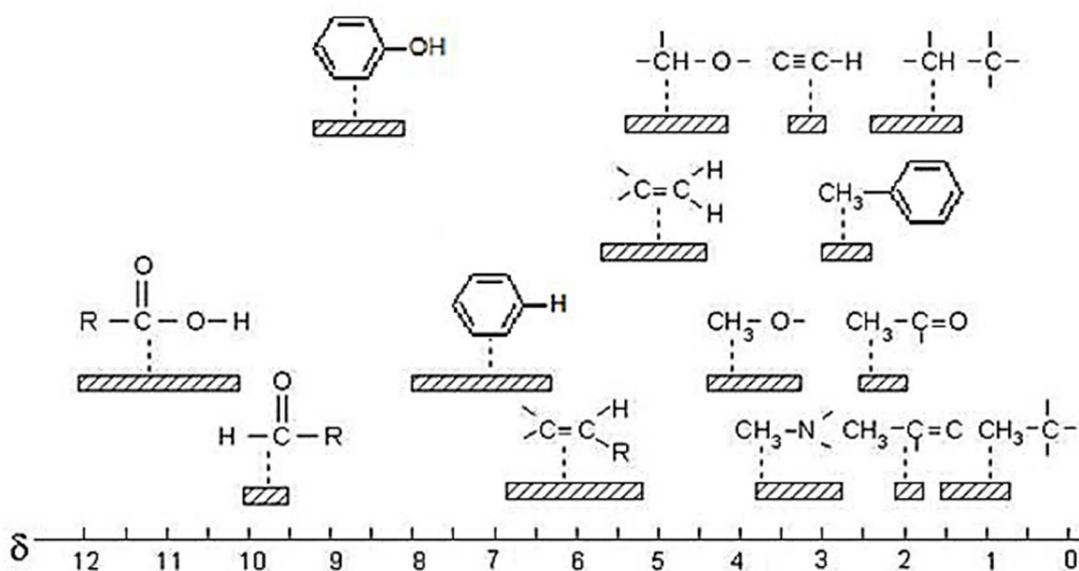


Table RMN  $^1\text{H}$  en ppm non exhaustive pour différents protons en fonction de leur environnement

**Infrarouge** : nombre d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
O–H alcool	3 200 - 3 600	Forte et large
O–H acide	2 500 - 3 300	Forte et large
C=O ester saturé	1 735 - 1 750	Forte
C=O ester conjugué	1 715 - 1 730	Forte
C=O aldéhyde saturé	1 700 - 1 710	Forte
C=O aldéhyde conjugué	1 680 - 1 690	Forte
C=O cétone	1 705 - 1 725	Forte
C=O cétone conjuguée	1 685 - 1 705	Forte
C=O acide	1 700 - 1 720	Forte
C=O carbamate (ROCONR')	1 690 - 1 710	Forte
C=C alcène	1 640 - 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 - 1 650	Faible

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Numéro atomique

$$Z_{\text{Ag}} = 47$$

$$Z_{\text{Cl}} = 17$$

Masse molaire

$$M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Clg}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

À  $T = 298 \text{ K}$  on a :

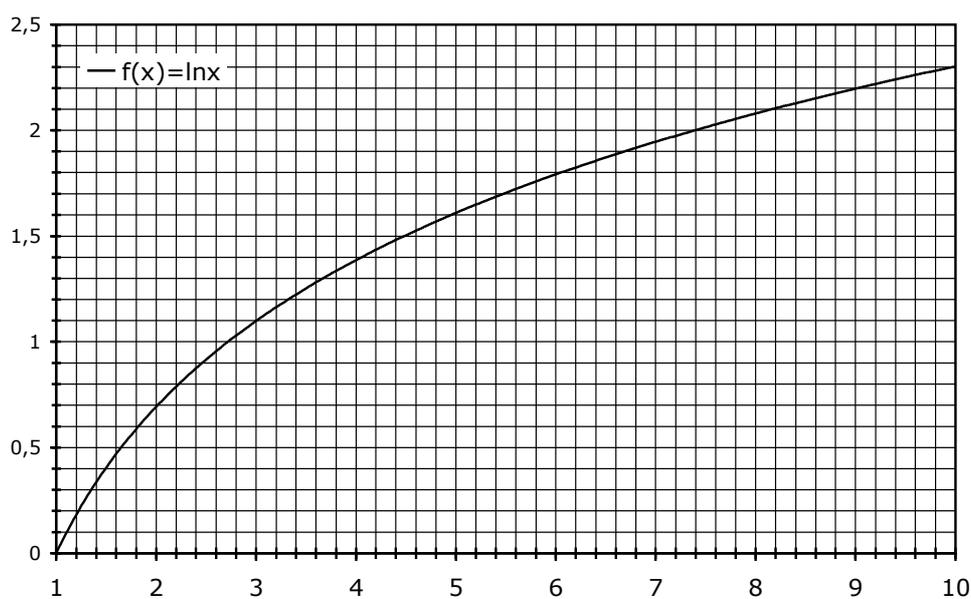
**Produits de solubilité des solides**

$$\text{AgCl}_{(s)} \quad K_{S1} = 10^{-9,80}$$

$$\text{AgSCN}_{(s)} \quad K_{S2} = 10^{-12,0}$$

$$\text{Ag(OH)}_{(s)} \quad K_{S3} = 10^{-7,7}$$

$$\text{Fe(OH)}_{3(s)} \quad K_{S4} = 10^{-38}$$



Approximations numériques :  $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$      $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$