Samedi 14 novembre 2026, PC*2, 4 heures

I Béton et verglas

A. Le verglas

Données

• Constante du gaz parfait : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
• Unité de moment dipolaire : le Debye (D) : $1\ D = 3{,}30.10^{-30}\ Cm$
• Charge de l'électron : $e = 1{,}6.10^{-19}\ C$
• Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: H : 1 ; O : 16
• Caractéristiques de l'eau :

	Masse volumique ρ à 0 °C en $kg.m^{-3}$	Capacité thermique massique C en $J.kg^{-1}.K^{-1}$
H_2O liquide	1000	$4{,}22.10^3$
H_2O solide	917	$2{,}06.10^3$

– Point triple : $T_t = 273{,}16\ K$; $P_t = 0{,}06\ bar$.
– Point critique : $T_c = 647{,}15\ K$; $P_c = 218\ bar$.
– Température de fusion sous $P° = 1\ bar$: $T_{fusion} = 273{,}15\ K$
– Enthalpie standard de fusion de la glace vaut : $\Delta_{fus}H° = 333\ kJ.kg^{-1}$

De nombreux sports de «glisse» se pratiquent sur la neige, comme le ski et le snowboard, ou sur la glace, comme le patinage et la conduite automobile sur verglas. Nous allons étudier différentes propriétés de l'eau, support de ces mouvements.

1. Donner la formule de Lewis de la molécule d'eau. Pourquoi la liaison OH est-elle polarisée ?

L'étude expérimentale permet de constater que la molécule d'eau est plane, coudée, faisant un angle de 104,45° avec une distance entre oxygène et hydrogène qui vaut 95,84 pm, comme indiqué sur la figure 1.

2. Comment interpréter le fait que l'angle ne soit pas celui qui existe dans un tétraèdre régulier (109,5°) autour de son centre vers deux sommets ?
3. La molécule possède un moment dipolaire égal à 1,8 Debye. Préciser sa direction et le sens de ce moment à l'aide d'un schéma.
4. Déterminer le pourcentage d'ionicité de la liaison OH.

Le cristal de glace est un cristal moléculaire dans lequel la cohésion entre molécules est assurée par les liaisons hydrogène.
Il existe plusieurs variétés allotropiques de glace. Dans les cristaux de glace « de type diamant », représenté sur la figure 2, les atomes d'oxygène occupent les positions du réseau cubique à faces centrées ainsi qu'un site tétraédrique sur deux de ce réseau. Sur la figure 2, l'oxygène O1 (en noir) occupe un site tétraédrique entouré par les quatre oxygènes O2 (en gris) formant un tétraèdre régulier. Entre l'oxygène du centre et un oxygène du sommet se trouve un hydrogène qui n'est pas à égale distance des deux oxygènes car il est engagé avec l'un dans une liaison de covalence (distance $d_1 = 96\ pm$) et avec l'autre dans une liaison hydrogène (distance $d_2 = 180\ pm$).

5. En déduire la longueur de l'arête a, de la maille, représentée figure 1.
6. Estimer l'énergie de la liaison hydrogène sachant que l'enthalpie standard de sublimation de la glace vaut $\Delta_{sub}H° = 44\ kJ.mol^{-1}$. Comparer à l'énergie de la liaison O–H qui vaut $460\ kJ.mol^{-1}$.

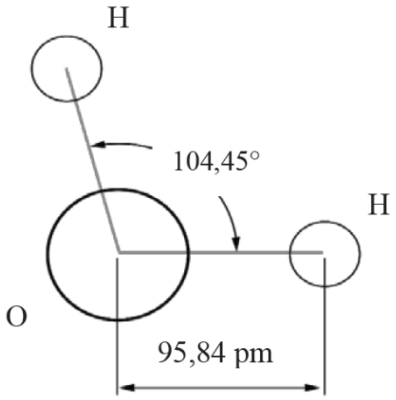


Figure 1

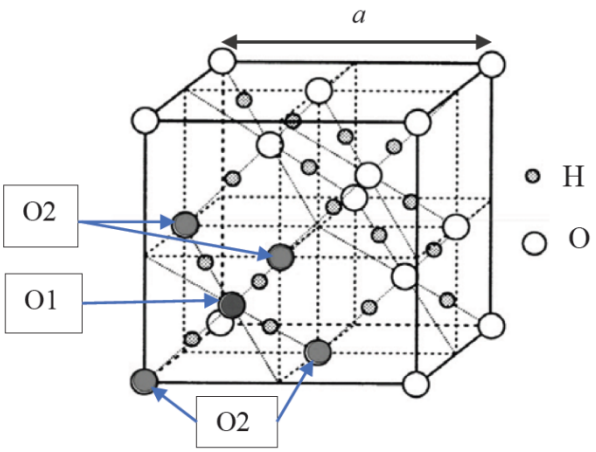


Figure 2

7. Calculer numériquement la quantité d'énergie thermique reçue par m =1kg d'eau qui passe, à la pression atmosphérique P°, de la température initiale $\theta_i = 4$ °C à la température finale $\theta_f = -10$ °C.

L'eau peut assez facilement présenter du retard à la solidification quand elle se refroidit à pression constante. Le phénomène s'appelle surfusion. Dans le cas de l'eau, la phase liquide métastable peut se maintenir de 0 °C à −39 °C. Mais le contact avec un objet fait se solidifier au moins partiellement l'eau de façon rapide et irréversible. Le verglas est un dépôt mince et lisse de glace issue d'eau de pluie en surfusion.

8. Pourquoi peut-on considérer la solidification d'une eau en surfusion comme isenthalpique ?
9. En supposant que l'eau de pluie est à $\theta_1 = -10$ °C et qu'elle évolue vers un état biphasé à $\theta_2 = 0$ °C à l'arrivée au sol, quelle proportion x en masse de glace obtient-on ?

Ensuite, les transferts thermiques ont le temps de se faire avec le sol considéré comme un thermostat de température $\theta_{sol} = -10$ °C.

10. Sachant que l'eau passe de l'état biphasé de la question **9** à l'état monophasé stable en équilibre thermique avec le sol, que vaut l'énergie thermique fournie à l'eau par unité de surface quand le sol se recouvre d'une épaisseur e = 1mm de verglas ?

B. Élaboration d'un béton routier

Données

- Constante du gaz parfait : R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Si : 28 ; Ca : 40
- Energie de liaison C-H : $D_{C-H} = 412$ $kJ.mol^{-1}$
- Enthalpie de sublimation de Cgr : $\Delta_{sub}H° = 719$ $kJ.mol^{-1}$
- Enthalpies standard de formations :

	$CO_2(g)$	$CaCO_3(s)$	$SiO_2(s)$	$Ca_3SiO_5(s)$	$H_2O(g)$	H(g)
$\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$)	- 393	- 1206	- 910	- 2930	- 241,9	218

- Capacités thermiques molaire standard à pression constante :

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$	$CH_4(g)$	$CO_2(g)$
$C_p°$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

Une chaussée en béton dure plusieurs décennies de plus que son équivalent en asphalte. Elle nécessite moins d'entretien et de réhabilitation et sa surface rigide donne naissance à moins d'ornières ou nids de poule. Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du « clinker » qui, mis en poudre très fine avec des ajouts, constitue le ciment. Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son «clinker» est fabriqué dans un four à 1 700 K par la réaction entre du calcaire $CaCO_3$ et de l'argile assimilée à de la silice SiO_2. Il y a formation de gaz carbonique CO_2.

11. Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le carbonate de calcium qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium Ca_3SiO_5.

12. Calculer l'énergie thermique nécessaire Q_p pour produire une tonne de ciment assimilé à du silicate de calcium pur (à 1 700 K, 1 bar).

Cette énergie thermique est apportée par la réaction (2), de combustion du méthane, supposée totale :

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) = CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

13. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Par la suite, on prendra $\Delta_rH° = -830\ kJ.mol^{-1}$

La combustion du méthane est réalisée sous 1 bar entre le méthane et l'air pris à 298 K dans les proportions stœchiométriques pour la réaction (2). L'air est considéré comme un mélange d'un volume de dioxygène O_2 et de quatre volumes de diazote N_2.

14. Calculer la température atteinte en supposant que l'énergie thermique de la combustion n'a pas le temps de s'évacuer et en supposant que les capacités thermiques molaires standard sont indépendantes de la température.

On veut utiliser l'énergie thermique fournie par le retour à 1700 K des constituants engendrés par la réaction (2).

15. Quelle est la quantité *n* de dioxyde de carbone CO_2 produite par tonne de ciment ?
16. Commenter sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an (aucun calcul supplémentaire n'est requis).

II. Autour du zinc

A. Les complexes du zinc en solution aqueuse

Le zinc peut se présenter en solution aqueuse sous les formes solubles suivantes : $Zn^{2+}(aq)$, $[Zn(OH)]^+(aq)$, $Zn(OH)_2(aq)$, $[Zn(OH)_3]^-(aq)$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$.

On notera β_n les constantes des équilibres suivants où n = 1,2,3,4 :

$$Zn^{2+}(aq) + n\ OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_n]^{(2-n)}(aq)$$

Le complexe $Zn(OH)_2(aq)$ peut aussi précipiter sous forme solide $Zn(OH)_2(s)$.
On notera K_s la constante de l'équilibre :

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftarrows Zn^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

1. Donner l'expression générale d'une constante β_n et son expression dans l'approximation des solutions diluées.

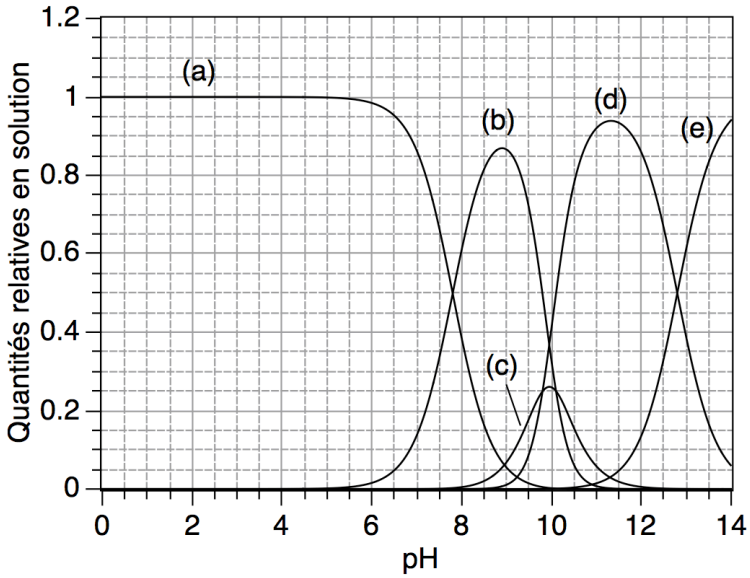


Figure 1 : Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse.

2. La figure1 représente les courbes de prédominance des espèces en solution. Indiquer pour chaque courbe l'espèce correspondante.

3. On note $[Zn]_T$ la concentration totale en zinc en solution à la limite de solubilité de $Zn(OH)_2(s)$. Déterminer l'expression littérale de $[Zn]_T$ en fonction du pH, des constantes β_n, de K_s et du produit ionique de l'eau K_e.

La figure 2 représente la courbe $\log([Zn]_T/c°)$, où $[Zn]_T$ est la concentration totale en zinc en solution aqueuse et $c° = 1$ mol.L^{-1}, en fonction du pH.

4. Pour quelle raison cette courbe présente-t-elle un minimum ?

5. A partir du résultat de la question **3** déterminer des approximations affines de la fonction $\log([Zn]_T/c°) = f(pH)$ dans un domaine de pH proche du minimum et retrouver la valeur du pH au minimum de $[Zn]_T$.

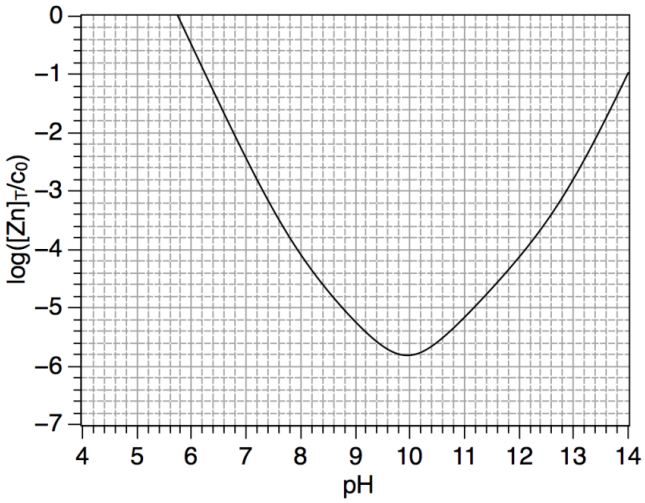


Figure 2 : Logarithme de $[Zn]_T/c°$

Données à 298 K : Valeurs des constantes d'équilibre

$p\beta_1$	$p\beta_2$	$p\beta_3$	$p\beta_4$	pK_s	pK_e
-6,2	-10,1	-14,3	-15,5	16,5	14

B. Composition d'un laiton

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc dont la teneur en zinc peut varier de 5 à 42 %. Pour déterminer la composition d'un laiton, une méthode consiste à attaquer un échantillon du laiton étudié par de l'acide nitrique concentré puis à analyser la solution obtenue.

Le protocole proposé est le suivant.

Lixiviation du laiton

Faire réagir 5,00 g du laiton avec de l'acide nitrique commercial en excès sous la hotte. Au contact de l'air un gaz roux se dégage. Lorsque la réaction est terminée, placer la solution obtenue dans une fiole jaugée de 1,00 L. La compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
On obtient une solution S qui contient, outre l'eau, les cations suivants : $H^+(aq)$, $Cu^{2+}(aq)$ et $Zn^{2+}(aq)$.

Dosage complexométrique de la solution S

Premier dosage : sans thiosulfate

- Dans un erlenmeyer, introduire un volume d'essai de V_o = 10 mL de la solution S à doser.
- Ajouter 30 mL de **tampon acétique** pH = 5 et une pointe de spatule d'orangé de xylénol (la solution ne doit pas être opaque).
- Titrer par une solution d'EDTA (Na_2H_2Y) à $5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Deuxième dosage : avec thiosulfate

- Dans un erlenmeyer, introduire un volume d'essai de V_o = 10 mL de la solution S à doser.
- Ajouter 30 mL de tampon acétique pH = 5, puis 8 mL d'une solution de thiosulfate de sodium (2 Na^+, $S_2O_3^{2-}$) à $2{,}5.10^{-1}$ mol.L^{-1} (**fort excès**) et une pointe de spatule d'orangé de xylénol.
- Titrer par une solution d'EDTA (Na_2H_2Y) à $5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Dosage pH-métrique de la solution S

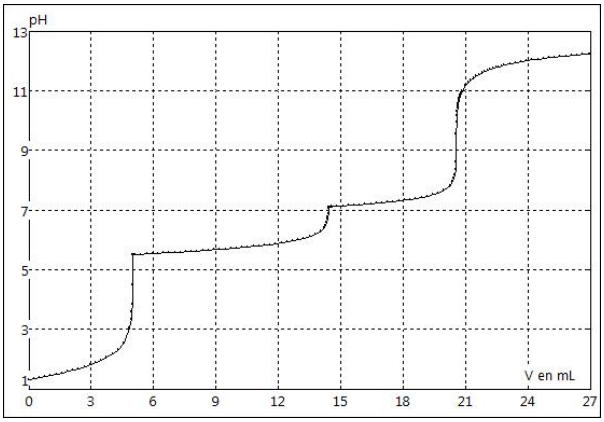
- Dans un bécher, introduire un volume d'essai de V_o = 10 mL de solution S.
- Réaliser le titrage par la soude à $1{,}00.\ 10^{-1}$ mol.L^{-1} en mettant en place un suivi pH-métrique.

Les résultats obtenus lors d'un essai sont les suivants :

Dosage complexométrique de la solution S :

Premier dosage : sans thiosulfate : changement de couleur observé pour V_1 = 15,6 mL
Deuxième dosage : avec thiosulfate : changement de couleur observé pour V_2 = 6,1 mL

Dosage pH-métrique de la solution S : courbe de dosage pH-métrique :



6. L'ion éthylènediaminetétraacétate (Y^{4-}) est un ligand hexadentate. Définir ce terme. Quelle est la géométrie autour de l'ion central Cu^{2+}? Représenter le complexe $[CuY]^{2-}$.

Étude du premier dosage complexométrique : sans thiosulfate

7. Écrire les réactions qui ont lieu au cours du dosage, calculer leurs constantes d'équilibre et conclure.
8. Que se passe-t-il à l'équivalence du dosage ? Comment est repérée cette équivalence ?
9. Exploiter ce premier dosage.

Étude du deuxième dosage complexométrique : avec thiosulfate

10. Décrire qualitativement la composition du mélange dosé avant l'addition d'EDTA, sachant que le **thiosulfate de sodium est mis en excès**.
11. Écrire les réactions qui ont lieu au cours du dosage, calculer leurs constantes d'équilibre et conclure.
12. Que se passe-t-il à l'équivalence du dosage ? Comment est repérée l'équivalence ?
13. Exploiter ce deuxième dosage.

14. En déduire la composition de la solution S et la teneur en zinc du laiton.

Étude du dosage pH-métrique de la solution S

15. Exploiter la courbe de dosage pH-métrique et en déduire la composition de la solution S.

16. Les résultats des dosages complexométriques et pH-métriques sont-ils concordants ?

Données

Constantes d'acidité

- Acide éthanoïque : $pK_a = 4,8$
- EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) noté H_4Y : $pK_{a1} = 2$; $pK_{a2} = 2,7$; $pK_{a3} = 6,2$; $pK_{a4} = 10,3$

Indicateur coloré : l'orangé de xylénol (noté H_2Ind^{3-}) peut colorer le milieu :

- Lorsqu'il est libre, couleur jaune pour $pH < 6,4$
- Complexé avec Zn^{2+}sous forme de $[Zn(H_2Ind)]^{-}$, pourpre.

Constantes de formation globale de complexes

- Avec EDTA : $Cu^{2+} + Y^{4-} = [CuY]^{2-}$ $\log \beta_1 = 18,5$
  $Zn^{2+} + Y^{4-} = [ZnY]^{2-}$ $\log \beta_2 = 16,5$
- Avec $S_2O_3^{2-}$: $Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} = [Cu(S_2O_3)]$ $\log \beta_3 = 10,3$
  $Zn^{2+} + S_2O_3^{2-}$ $[Zn(S_2O_3)]$ $\log \beta_4 = 2,3$
- Avec l'indicateur coloré : $Zn^{2+} + H_2Ind^{3-} = [Zn(H_2Ind)]^{-}$ $\log \beta_5 = 6,1$

Produits de solubilité

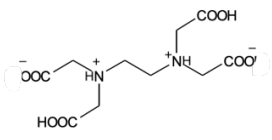
- $Cu(OH)_2$(s) bleu $pK_{s1} = 18,5$
- $Zn(OH)_2$(s) blanc $pK_{s2} = 15,7$

Couleurs de quelques ions

- Cu^{2+}(aq) bleu pâle
- $[CuY]^{2-}$ (aq) bleu turquoise
- $[Cu(S_2O_3)]$(aq) incolore
- Zn^{2+}(aq) incolore
- $[ZnY]^{2-}$ (aq) incolore
- $[Zn(H2Ind)]^{2-}$ (aq) pourpre

Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: Zn : 65,39 ; Cu : 63,55

Structure de l'EDTA (H_4Y)



III. Dosage d'une eau de javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant, comme décolorant mais également pour le traitement de l'eau potable. L'eau de Javel est une solution aqueuse alcaline (pH≈10−12,5) constituée d'un mélange équimolaire d'ions chlorure, Cl^-(aq), et hypochlorite ClO^-(aq). De nos jours, l'eau de Javel est commercialisée sous différentes formes avec des concentrations différentes. On s'intéresse dans cette partie au contrôle-qualité de l'eau de Javel par un titrage direct calorimétrique.

Avant toute mesure calorimétrique, il est nécessaire de déterminer préalablement la capacité thermique du réacteur, $C_{\text{réacteur}}$, identifié comme étant le calorimètre et ses accessoires inclus.

Le protocole mis en œuvre est le suivant :

- On introduit dans le réacteur une masse $m_1 = 103{,}82$ g d'eau froide. On laisse le système (réacteur + eau) s'équilibrer. La température d'équilibre vaut $T_1 = 25{,}0$ °C.
- On ajoute très rapidement une masse $m_2 = 98{,}21$ g d'eau chaude de température $T_2 = 50{,}0$ °C.
- On suit l'évolution de la température de ce système perturbé par l'ajout d'eau chaude jusqu'à sa stabilisation puis on mesure sa température d'équilibre $T_3 = 35{,}5$ °C

1. Déterminer la capacité thermique du réacteur.

Le mode opératoire suivi pour réaliser le titrage calorimétrique est constitué de deux étapes décrites dans le document 1. Le graphique représentant l'évolution de la température θ du système, mesurée en °C, en fonction du volume V de la solution titrante versée est présenté sur la figure 2 : un ajustement numérique des données associées aux mesures obtenues entre V = 0,0 mL et V_1=8,5 mL donne la relation 1.

Document 1 *: protocole de titrage direct calorimétrique d'une eau de Javel*

Étape 1 : introduire dans le calorimètre V_o = 50 mL d'eau de Javel d'un berlingot du commerce annoncé à 3,7 % c.a.. Compléter avec 50 mL d'eau distillée. Agiter, attendre l'équilibre thermique et noter la température initiale θ_0 du système.

Étape 2 : titrer par pas de 0,5 mL le mélange réactionnel par une solution d'iodure de potassium de concentration égale à c_{titrant}=1,00 mol·L^{-1} en relevant la température maximale θ obtenue après chaque ajout. Poursuivre l'addition de la solution titrante jusqu'à ce que la température observée ne varie pratiquement plus pendant cinq mesures.

Relation 1 : *ajustement des données associées aux mesures obtenues entre* V = 0,0 mL *et* V_1 = 8,5 mL

$$(V) = 0{,}5933 \times V + 24{,}967$$

Dans cette expression, θ désigne la température du système exprimée en °C et V le volume, exprimé en mL, de la solution d'iodure de potassium, (K^+,I^-), de concentration c_{titrant}= 1,00 mol·L^{-1}.

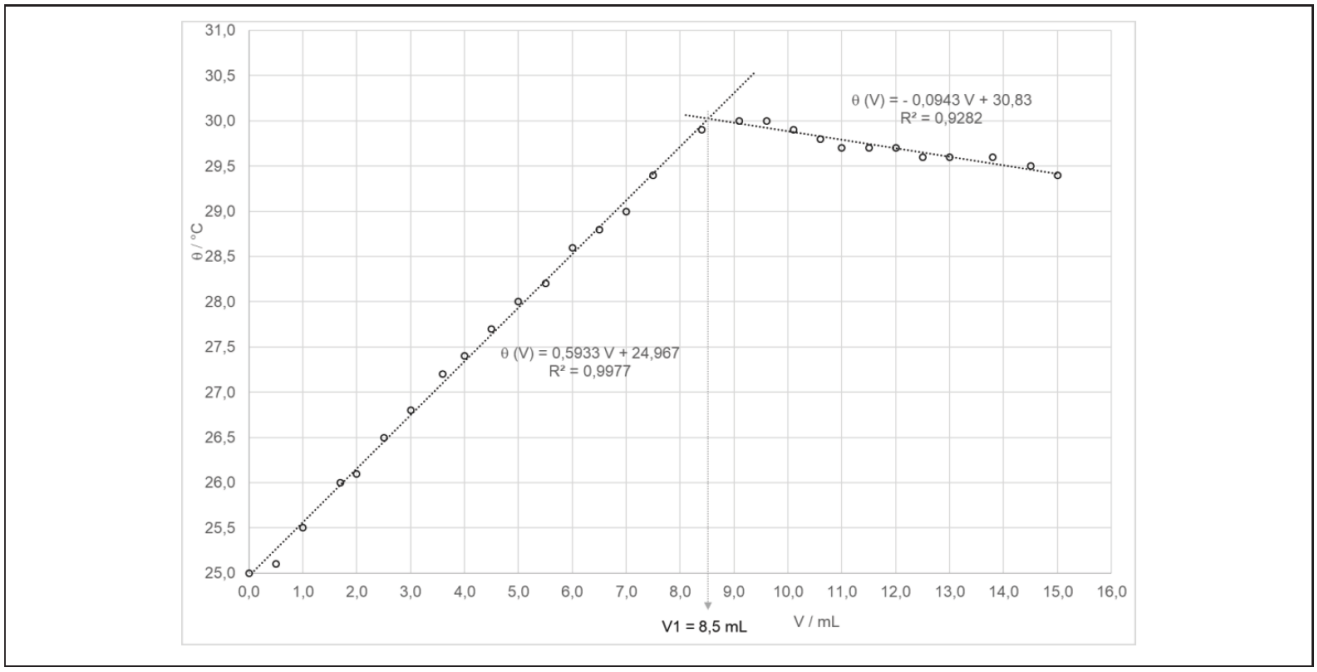


***Figure 1** : évolution et modélisation par parties de la température θ du système en fonction du volume V de solution titrante de concentration $c_{titrant}$=1,00 mol·L^{-1} lors du titrage calorimétrique de* 50 mL *d'eau de Javel (supposé à* 3,7 % c.a.*), et* 50 mL *d'eau distillée.*

2. Indiquer le nombre d'oxydation de l'élément iode dans chacune des espèces chimiques mises en jeu dans le couple IO_3^-(aq)/ I^-(aq).
3. Écrire l'équation de réaction support du titrage réalisé, notée R_1, correspondant à la transformation ayant lieu lors du titrage des ions hypochlorite par les ions iodure, en milieu basique. Exprimer puis calculer la constante thermodynamique de R_1, notée $K°_1$. Conclure.
4. Expliquer l'origine de l'augmentation de la température du système dans la première partie de la courbe de la figure 1, puis sa décroissance dans la seconde. En déduire que le volume équivalent peut être déterminé par l'intersection des deux droites représentées sur le graphe.

Le volume équivalent est estimé à V_1 = 8,5 mL.

5. En déduire la concentration en quantité de matière des ions hypochlorite de l'eau de Javel dosée, C_0.

Il est possible grâce à ce titrage de déterminer l'enthalpie standard de la réaction de titrage (R_1). On considère le système {calorimètre + accessoires + solution à titrer + solution titrante}. On suppose que :

- la transformation du système est monobare et adiabatique ;
- la capacité thermique massique à pression constante C_p (assimilée à la capacité thermique massique standard à pression constante $C°_p$) de la solution, tout au long du dosage, est égale à celle de l'eau pure ;
- la masse volumique de la solution, tout au long du dosage, est égale à celle de l'eau pure ;
- pour des volumes compris entre V = 0,0 mL et V_1 = 8,5 mL, le volume de réactif titrant ajouté est négligeable devant le volume initial de la solution présente dans le calorimètre.

6. Exprimer la quantité d'énergie thermique Q libérée au cours de la transformation en fonction du volume V de solution d'iodure de potassium ajouté et de l'enthalpie standard de la réaction R_1, $\Delta r H°_{R1}$.
7. Pour des volumes compris entre V = 0,0 mL et V_1 = 8,5 mL, et grâce à un bilan enthalpique, déterminer l'expression de la température θ du système, en fonction du volume V de solution d'iodure de potassium.
8. En exploitant la courbe de titrage présentée à la figure 1, déterminer l'enthalpie standard de la réaction, $(\Delta r H°_{R1})_{exp}$.

9. Calculer, à partir des données en annexe, l'enthalpie standard de la réaction, notée $(\Delta r H°_{R1})_{tables}$.
10. Interpréter la différence entre la valeur calculée à partir des tables, $(\Delta r H°_{R1})_{tables}$, et la valeur déterminée expérimentalement, $(\Delta r H°_{R1})_{exp}$. *On donnera une interprétation à la sur-estimation ou à la sous-estimation constatée.*

Données : Grandeurs thermodynamiques à 298 K

• Données pour l'eau liquide
- Masse volumique : $_{eau}$ = 1,00 kg·L^{-1}
- Capacité thermique massique standard à pression constante : $C°_{p,\,eau}$ = 4,18 J·K^{-1}·g^{-1}

• Potentiels standard d'oxydoréduction, E°, de quelques couples d'oxydoréduction, à pH = 0, par rapport à l'électrode standard à hydrogène

Couple	ClO^- / Cl^-	IO_3^-/ I^-
E° (V)	1,72	1,09

• Enthalpie standard de formation, $\Delta_f H°$, de quelques espèces chimiques

Ions	$C\ell^-$(aq)	$C\ell O^-$(aq)	I^-(aq)	IO_3^-(aq)
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	- 167,2	- 107,1	- 55,2	- 221,3

IV. Synthèse de la cyrnéine A

Ces dernières années, l'identification d'activateurs cognitifs permettant l'amélioration de la mémoire ou des capacités neuronales est devenu un champ d'études majeur. Malgré la controverse inhérente à leur utilisation, ces molécules ouvrent également des perspectives thérapeutiques prometteuses pour le traitement de maladies neurodégénératives, telles que l'atrophie neuritique. Dans ce domaine, il a été montré que la cyrnéine A (**1**), produit naturel initialement extrait du champignon *Sarcodon cyrneus*, favorise la croissance des neurites dans les cellules du phéochromocytome, cellules dont l'origine est commune à celle des neurones.
De nombreuses recherches se sont intéressées à sa synthèse ainsi qu'à celles de ses dérivés.
Parmi ces travaux, l'équipe de Gademann a décrit la synthèse totale de la cyrnéine A (**1**) à partir de la (–)-(*R*)-carvone (**2**), molécule appartenant au « réservoir de chiralité », via la formation de l'intermédiaire **3** (Schéma 1).
L'étude détaillée de cette synthèse fait l'objet de cette première partie.

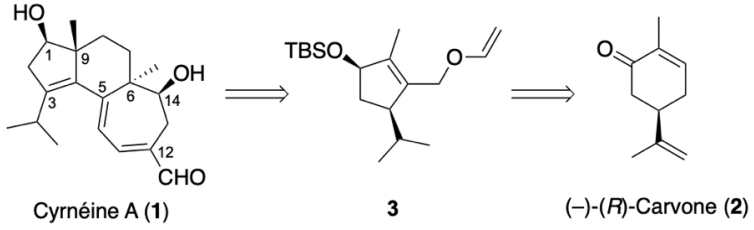
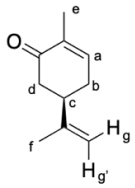


Schéma 1*. Synthèse de la cyrnéine A à partir de la (–)-(R)-carvone.*

Études préliminaires
1. Que signifie le signe (–) utilisé pour caractériser la (*R*)-carvone ? Quelle expérience doit-on réaliser pour observer cette propriété ?
2. Dénombrer et nommer les centres stéréogènes de la cyrnéine A (**1**).
3. Déterminer les stéréo-descripteurs des centres stéréogènes 6 et 9 de cette molécule (Schéma 1).

Le spectre de RMN du proton de la (–)-(*R*)-carvone (**2**) (300 MHz, $CDCl_3$) présente les signaux suivants (δ en ppm) :
6,74 (1H, *t*, *J* = 6,1 Hz) ; 4,79 (1H, *s l*) ; 4,74 (1H, *s l*) ; 2,81–2,98 (2H, *m*) ; 2,32–2,43 (1H, *m*) ; 1,79–2,01(2H, *m*) ; 1,77 (3H, *s*) ; 1,73 (3H, *s*).
(*s* = singulet ; *s l* = singulet large ; *t* = triplet ; *m* = multiplet)

4. A l'aide des tables (Annexe), attribuer le plus précisément possible l'ensemble des signaux du spectre de RMN ^{1}H de la (-)-(*R*)-carvone (**2**) en utilisant la numérotation proposée. Justifier les attributions.
Décrire précisément le multiplet à 2,81–2,98 (2H, *m*).



Synthèse du composé 3 à partir de la (–)-(R)-carvone

Une séquence réactionnelle en sept étapes, à partir de la (–)-(*R*)-carvone, a été décrite par l'équipe de Gademann afin d'obtenir l'intermédiaire **3** (Schéma 2).

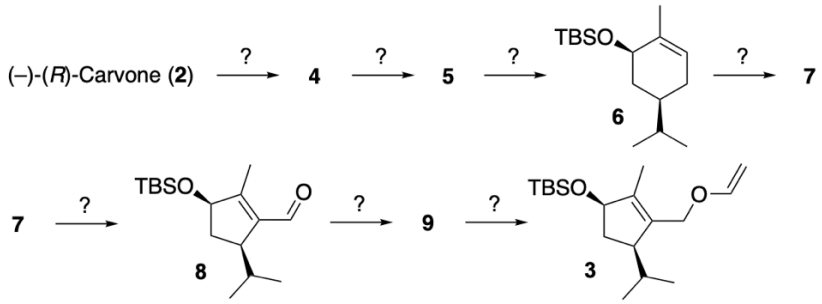
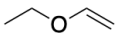


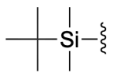
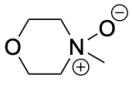
Schéma 2. *Préparation de l'intermédiaire **3** à partir de la (–)-(R)-carvone.*

5. En vous appuyant sur vos connaissances et sur le Document 1, proposer des conditions réactionnelles et donner les structures des intermédiaires **4**, **5**, **7** et **9** conduisant au composé **3** (on ne tiendra pas compte de la stéréochimie et aucun mécanisme n'est attendu).

Document 1. *Réactions utiles.*

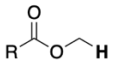
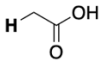
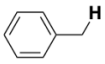
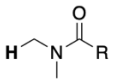
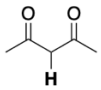
Transformation	*Réactifs*
R^1–OH ⟶ R^1–O–R^2	NaH, R^2–Br
R^1–OH ⟶ R^1–O–CH=CH$_2$	$Hg(OAc)_2$, 
R^1–OH ⟶ R^1–CHO	$n Pr_4NRuO_4$ (cat), NMO (1 éq)
R^1–OH ⟶ R^1–C(OH)=O	$KMnO_4$
R^1–CH=CH–R^2 ⟶ R^1–CHO + R^2–CHO	O_3, Me_2S
R^1–CH=CH–R^2 ⟶ R^1–C(OH)=O + R^2–C(OH)=O	O_3, H_2O_2
R^1–OH ⟶ R^1–OTBS	TBSCl, Im

Les étapes d'hydrolyse éventuelles ne sont pas indiquées.

TBS =  NMO =  Im = 

$R^1R^2C{=}CR^3R^4 \longrightarrow R^1R^2CH{-}CHR^3R^4$	Pd (cat), H_2 sensible à l'encombrement stérique facile avec alcène peu encombré

Annexe : Déplacements chimiques en RMN ^{1}H :

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
	0,8–1,3		3,4–4,2
	1,5–2,4		3,9–5,2
	1,9–3,1		4,5–7,2
	1,9–2,8		6,5–9,0
	2,3–2,9		9,0–10,5
	2,3–3,7		6–10
	3,3–4,2		10–12