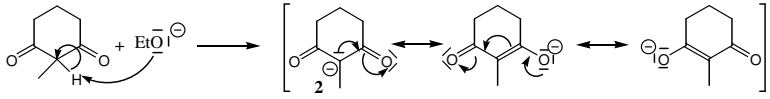
Corrigé Devoir Surveillé n°2 : le 08/11/25

Partie A – Synthèse de l'andrastine (CC INP PC)

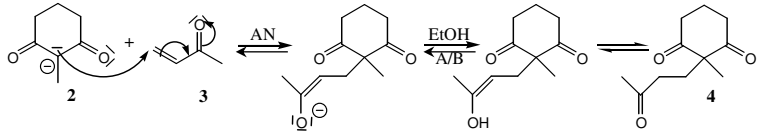
B.1. Synthèse de l'intermédiaire 7

Q1-

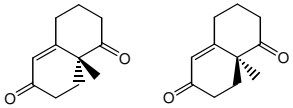


L'anion **2** est formé sélectivement car il est stabilisé par délocalisation des électrons sur les deux groupes carbonyles.

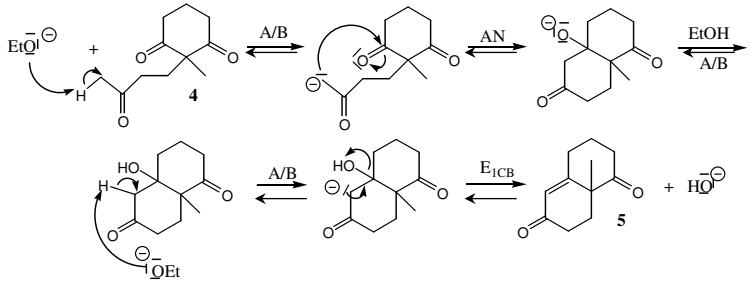
Q2- Le composé **4** et obtenu par une addition-1,4 de l'anion **2** sur la cétone conjuguée **3**.



Q3- Le composé **5** possède deux énantiomères obtenus en proportions égales.



Q4- Le composé **5** est obtenu par une réaction d'aldolisation suivie d'une crotonisation selon le mécanisme :

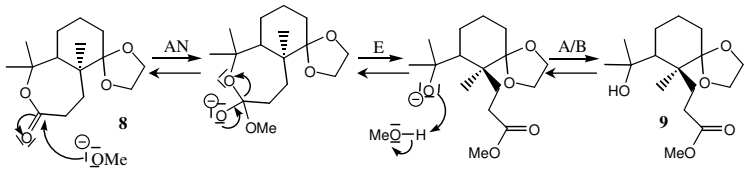


Q5- $[\alpha]_D^{22}$ est le pouvoir rotatoire spécifique. Le signe «-» est le signe du pouvoir rotatoire : le composé fait tourner la lumière polarisée rectilignement dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Le composé 7 est donc lévogyre.

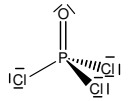
B.2. Synthèse de l'intermédiaire 15

Q6- Une fonction ester cyclique (s'appelle également une lactone) est créée.

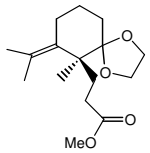
Q7- Mécanisme de formation du composé **9**.



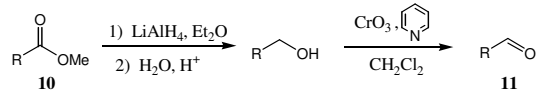
Q8- $POCl_3$ a une géométrie tétraédrique.
Les angles théoriques sont de 109°28'.



Q9- Composé **10bis** :



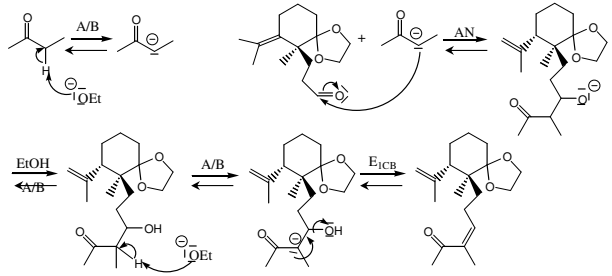
Q10- Une réduction de l'ester **10** par $LiAlH_4$ suivie d'une oxydation de l'alcool primaire obtenu par le réactif de Sarett permet d'obtenir l'aldéhyde **11**.



Q11- δ porté  = 1,75 ppm : singulet large, 3H : correspond au groupe méthyle par la double liaison

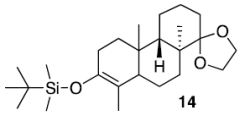
δ = 9,70 ppm : triplet, 1H : correspond au H aldéhydique légèrement couplé aux deux H portés par le carbone voisin. 

Q12- 12 est obtenu par une réaction d'aldolisation entre **11** et la butanone, suivie d'une crotonisation. Le mécanisme qui suit n'est pas demandé.



Remarque : on pourrait également proposer une réaction de Wittig avec  (hors-programme)

Q13- Le composé 14 est formé selon une réaction de Diels-Alder :



14

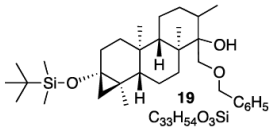
B.3. Synthèse de l'intermédiaire 23

Q14- L'acétal protège la fonction carbonyle lors de l'étape **10** → **11** : le groupe carbonyle serait réduit par $LiAlH_4$ en alcool, simultanément à la réduction de l'ester. Il protège aussi la fonction carbonyle de l'aldolisation lors du passage de **11** à **12**.

Q15-



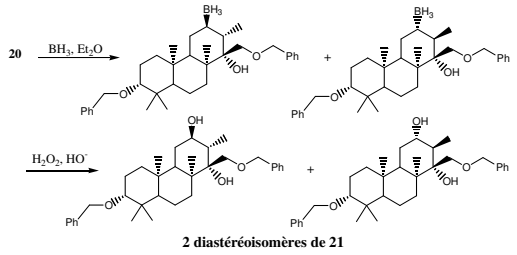
Q16- Structure du composé **19** :



19

$C_{33}H_{54}O_3Si$

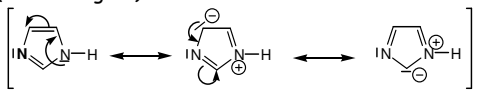
Q17- La séquence **20** → **21** est une réaction d'hydroboration suivie d'une oxydation. La réaction est une syn addition stéréospécifique qui conduit à la formation de deux diastéréoisomères.



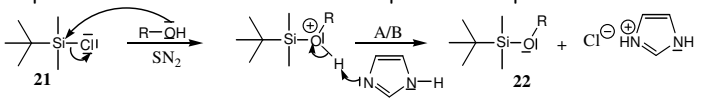
2 diastéréoisomères de 21

Remarque : La réaction est également régiosélective et conduit à la formation majoritaire de l'alcool le moins substitué : ici le régioisomère **21**.

Q18- L'atome d'azote le plus basique est celui dont le doublet non liant ne participe pas à la délocalisation (atome en gras).



Q19- La transformation **21** → **22** correspond à une réaction de substitution nucléophile (S_N2). Seul le groupe hydroxyle le plus nucléophile réagit : il s'agit de l'alcool primaire, plus nucléophile car moins encombré. L'imidazole permet de capter HCl formé.

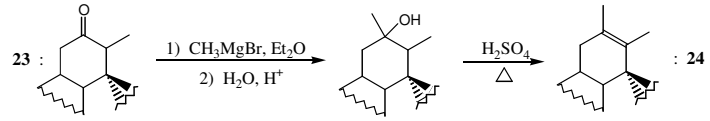


21 **22**

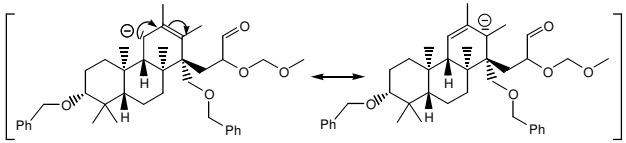
Q20- La bande d'absorption à 1705 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle : C=O.

B.4. Accès à l'intermédiaire 28

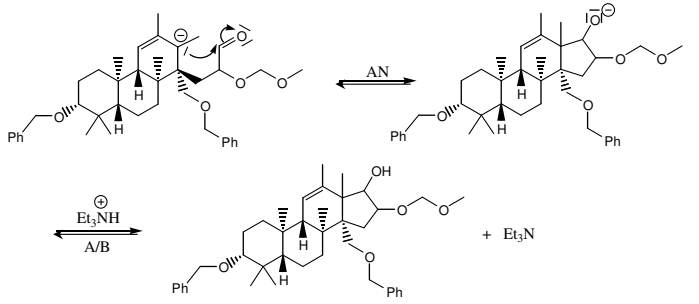
Q21- Synthèse de l'alcène **24** :



Q22-



Q23- Le produit **27** est formé par une addition nucléophile du carbanion sur le groupement carbonyle de **26** :



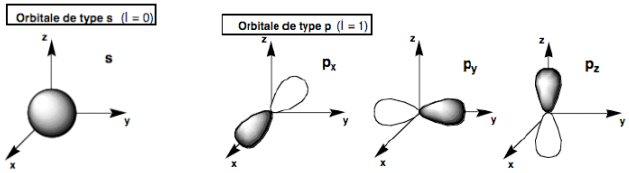
Partie B – Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$

(CC INP PC)

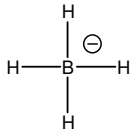
Q1 Comme l'élément bore se trouve à la 2ème période et la 13ème colonne du tableau périodique, la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome de bore s'écrit : $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^1}$.

Les orbitales de valence du bore sont 2s et $2p_x$ ou $2p_y$ ou $2p_z$.
Pour 2s : **n = 2 et l = 0, et m_l = 0** ;
Pour $2p_{(x\ ou\ y\ ou\ z)}$: **n = 2 et l = 1, et m_l = -1 ou 0 ou 1**.

Q2
Représentation schématique de ces orbitales de valence :

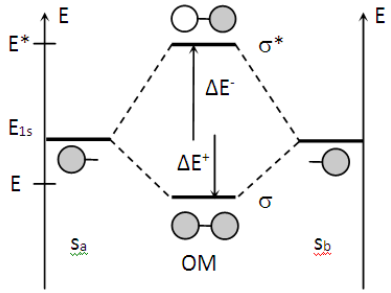


Q3



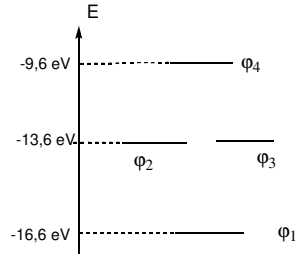
- B admet pour formule VSEPR : AX_4.
- Sa figure de répulsion et la géométrie autour de l'atome de bore est donc **tétraédrique**.
- $\chi(B) < \chi(H)$ donc **les hydrogènes portent une charge partielle négative** d'où l'utilisation du terme hydrure.

Q4



Q5 L'OM φ_1 ne présente que des interactions liantes donc φ_1 est l'OM la plus stable et d'énergie – 16,6 eV.
Les OM φ_2 et φ_3 sont dégénérées. On peut passer de l'une à l'autre par rotation de 90 ° autour de l'axe (Oz). Elles sont plus stables que φ_4 car présentent moins de recouvrement anti-liant. Leur niveau d'énergie correspond donc à – 13,6 eV.

L'OM φ_4 est donc d'énergie – 9,6 eV.
On obtient donc :



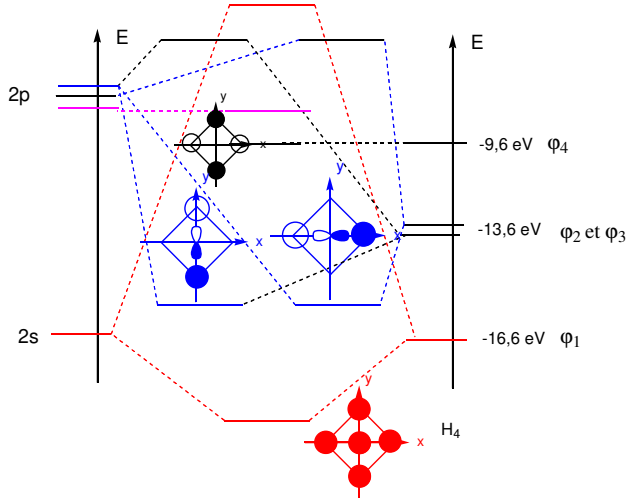
Q6 Analysons les recouvrements :

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
2s	S > 0	S = 0	S = 0	S = 0
$2p_X$	S = 0	S = 0	S > 0	S = 0
$2p_Y$	S = 0	S > 0	S = 0	S = 0
$2p_Z$	S = 0	S = 0	S = 0	S = 0

On peut donc envisager les interactions suivantes :

$2s(B) \longleftrightarrow \varphi_1$
$2p_X(B) \longleftrightarrow \varphi_3$
$2p_Y(B) \longleftrightarrow \varphi_2$

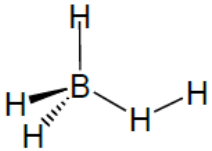
On peut donc tracer le diagramme énergétique suivant (non demandé) :



Q7 Le diagramme 2 correspond donc au diagramme plan carré, avec 2 OM dégénérées.
Le diagramme 1 correspond donc au diagramme tétraédrique.
Dans BH_4^-, il y a 8 électrons à placer. L'OM n°4 est donc la HO. On admet que le niveau d'énergie de la HO permet de préciser la géométrie de l'édifice. **La HO est plus basse en énergie dans le diagramme 1 que dans le diagramme 2, BH_4^- admet donc une géométrie tétraédrique. Accord avec la VSEPR.**

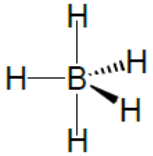
Q8 Question délicate.
On peut proposer de considérer une interaction entre :
- une des HO de BH_4^- ($1t_{2X}$, $1t_{2Y}$, $1t_{2Z}$) ;
- l'OA 1s de H^+.

Si on prend la $1t_{2z}$, le plus gros coefficient en valeur absolue se situe sur deux atomes d'hydrogène, on peut alors imaginer la structure suivante :



Remarque : la règle du duet n'est alors pas respectée…
Idem pour $1t_{2y}$.

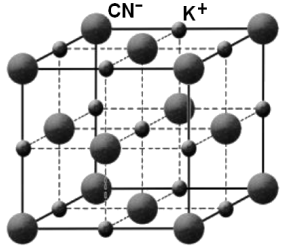
Si on prend la $1t_{2x}$, le plus gros coefficient en valeur absolue se situe sur l'atome de bore, on peut alors imaginer la structure suivante :



Remarque : la règle de l'octet n'est alors pas respectée…

Partie C – Le cyanure de potassium
(CC INP PC)

Q1. Par maille, il y 4 ions potassium (12×1/4 (milieux des arêtes) + 1 (centre maille) ainsi que 4 ions cyanure (8×1/8 (sommets) + 6×1/2 (centres des faces)). La stœchiométrie (1,1) est donc vérifiée.



Q2. L'équilibre de dissolution s'écrit : $KCN_{(s)} = K^+ + CN^-$
$K_S = [K^+]\,[CN^-] = 10^{-pK_S} = 10^{+2,08} = 120$
Or : $[K^+] = [CN^-] = s$ donc $K_S = s^2$, soit : **$s = 11$ mol.L^{-1}.**
Le cyanure de potassium est donc " très soluble dans l'eau " à 298 K.

Q3.

OM	Attribution – caractère	
φ_1	c	σ liante
φ_2		σ antiliante
φ_3	b ou f	π liante
φ_4	b ou f	π liante
φ_5		σ liante
φ_6	a ou d	π antiliante
φ_7	a ou d	π antiliante
φ_8	e	σ antiliante

Q4. L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, l'atome d'azote en possède 5. En prenant en considération la charge négative de l'ion, il y a donc **10 électrons de valence** à répartir sur les OM. La configuration électronique est donc :

$$\varphi_1^2\ \varphi_2^2\ \varphi_3^2\ \varphi_4^2\ \varphi_5^2.$$

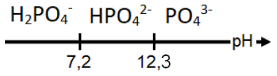
Schéma de Lewis de l'ion cyanure : $|N{\equiv}C|^{\ominus}$.

Comparaison Lewis / modèle des OM :

1) Dans les deux modèles, il n'y a pas d'électrons célibataires, donc l'ion est diamagnétique.
2) L'indice de liaison est : i = 1/2 (8 – 2) = 3 comme dans la formule de Lewis.
3) La triple liaison CN peut être associée aux électrons présents dans l'orbitale liante φ_1 de type σ ainsi qu'à ceux présents dans les deux orbitales liantes φ_3 et φ_4 de type π.
Les deux doublets non liants de Lewis peuvent être attribués aux OM φ_2 et φ_5. L'OM φ_5 (HO) qui est très peu liante (son niveau d'énergie est intermédiaire entre les énergies des 2p) est davantage développée sur l'atome de carbone et pointe vers l'extérieur de la molécule, ce qui est cohérent avec le caractère nucléophile de l'atome de carbone porteur d'un doublet non liant.

Q5. Une solution tampon est constituée d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée en concentrations voisines et plus importantes que celles des autres espèces. Le pH de cette solution **varie peu par ajout modéré d'un acide fort ou d'une base forte ou encore par dilution** modérée.

Q6. A partir du diagramme des zones de prédominance des espèces acido-basiques, on constate que pour préparer une solution tampon de pH = 12, il faudra constituer un mélange de HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} dont le pK_a est très proche :



Conservation de la matière : $[HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 1\ mol.L^{-1}$
Constante d'acidité : $K_a = [PO_4^{3-}][H^+] / [HPO_4^{2-}] = 10^{-12,3}$ avec $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-12}\ mol.L^{-1}$
On en déduit : $[HPO_4^{2-}] = 0,666\ mol.L^{-1}$ $[PO_4^{3-}] = 0,334\ mol.L^{-1}$

Les masses à prélever pour un litre de solution sont alors :
$M(Na_2HPO_4) = 142\ g.mol^{-1}$ soit : **$m(Na_2HPO_4) = 94,6\ g$**
$M(Na_3PO_4) = 164\ g.mol^{-1}$ soit : **$m(Na_3PO_4) = 54,8\ g$**

Protocole :
- Peser les deux espèces solides et les introduire dans une fiole jaugée de 1 L
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux 2/3 du volume et homogénéiser la solution
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter.

Q7. La formation de 1,00 kg de cyanure de potassium correspond à une quantité de matière :

$$n_{KCN} = \frac{m_{KCN}}{M_{KCN}} = 15,36\ mol$$

D'après la stœchiométrie de la réaction et si on considère la réaction comme quantitative, il faudra fournir la même quantité de matière en acide cyanhydrique soit un volume de : $V_a = \frac{n_{KCN}}{C_a} = 8,78L$

Q8. Pour un couple acido-basique AH/A^-, on a : $K_a = [A^-][H^+] / [AH]$.
Donc lorsque : $[A^-] = [AH]$, alors : $K_a = [H^+]$ et $pH = pK_a$. On lit donc le pK_a du couple à la valeur du pH frontière : HCN/CN^- : **$pK_a = 9,2$**
$HOCN/CNO^-$: **$pK_a = 3,8$**.

Q9. $K_a = [CN^-][H^+] / [HCN] = 10^{-9,2}$ et pH = 12 donc : $[CN^-] / [HCN] = 10^{+2,8} = 631 \gg 1$
La réaction est donc quasi quantitative.

Q10. A pH = 12, la zone de prédominance de CN^- est disjointe de celle de l'eau : CN^- n'est donc pas thermodynamiquement stable dans l'eau et il doit s'oxyder en CNO^- :

$$CN^- + H_2O = CNO^- + H_{2\,(g)}$$

$K° = 10^{2(E°(H+/H2) - E°(CNO-/CN-)/0,06}$
On peut estimer $E°(CNO^-/CN^-)$ à l'ordonnée à l'origine : environ – 0,2 V.
On peut donc estimer **$K^0 = 10^{6,7}$**. La réaction est quantitative.

Q11. Il faut bloquer cinétiquement la réaction en effectuant **une trempe** par dilution, en ajoutant par exemple 100 mL d'eau, et en refroidissant dans un bain de glace.

Q12. On mesure la différence de potentiel entre une électrode de mesure en argent et une électrode de référence. La différence de potentiel mesurée permet de suivre la concentration en ions argent dans la solution :

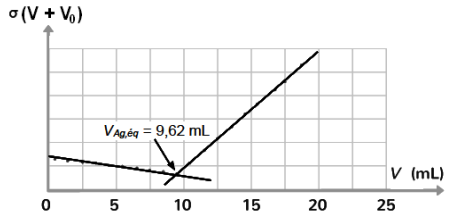
$$U = E_{Ag} - E_{ref} = E^0_{Ag+/Ag} + 0,06 \log[Ag^+] - E_{ref}$$

L'équivalence est repérée lors du saut de potentiel du à l'excès d'ions argent en solution.

Q13. $Ag^+ + CN^- = AgCN_{(s)}$ $K^0 = 1/K_S = 10^{15,8} \gg 1$ donc la réaction est quantitative.

Q14. A l'équivalence : $n_{Ag+} = n_{CN-}$ donc : $C(t) = C_{Ag}\ V_{Ag,eq} / V' = 10^{-2} \times 9,62 / 10 = 9,62.10^{-3}\ mol.L^{-1}$. Alors **$\ln C(t) = -4,644$** ce qui correspond au dernier point expérimental de la courbe pour **$t = 48\ h$**.

Q15. Une autre méthode physique qui aurait permis de suivre ce même titrage est la **conductimétrie**.
Avant l'équivalence, on remplace en solution CN^- par NO_3^-, donc la conductivité σ diminue légèrement.
Après l'équivalence, on ajoute Ag^+ et NO_3^- en excès, donc la conductivité σ augmente fortement.
En portant la conductivité corrigée $\sigma(V + V_0)$ en fonction de V, on obtient ainsi deux droites dont l'intersection correspond au volume équivalent.



Q16. La figure 10 montre que ln C(t) = f(t) est une droite ce qui est caractéristique d'un ordre : a = 1.
En effet : v = -dC(t) / dt = k C(t) conduit par intégration à : ln C(t) – ln C_0 = - k t.
La pente de la droite conduit à : **k = 8.10^{-4} h^{-1}**.
Calcul de l'incertitude type : question sans aucun intérêt au regard des données fournies, d'autant plus que le graphe du sujet a été « inventé » car il ne figure pas dans la publication originale :

https://www.saimm.co.za/Journal/v090n02p037.pdf

On peut aussi constater sur le graphe la « gigantesque » incertitude sur les mesures de t : ± 1,2 h !

Q17. Loi d'Arrhénius : $k = A\,exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$ donc : $lnk = lnA - \frac{E_A}{RT}$
On trace $lnk = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les quatre valeurs de T, et la pente de la droite est : $\frac{-E_A}{R}$.
Régression linéaire : y = -11968,5 x + 29,983 corr = -0,9963
On en déduit : **E_A = 99,5 kJ.mol^{-1}**.