<u>Remarques préliminaires importantes</u> : 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 ;*
- *dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les liquides sont supposés non miscibles ;*
- *les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un nombre écrit entre crochets et en caractères gras :* **[5]***, 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 ;*
- *les données numériques sont répertoriées à la fin du problème.*

L'épreuve, articulée autour de la **chimie du phosphore**, comporte quatre parties indépendantes. La première présente quelques caractéristiques de l'élément phosphore. La deuxième est centrée sur l'étude du traitement du phosphore dans l'eau. La troisième est consacrée à la fabrication de $POCl_3$. Enfin, la dernière partie propose une synthèse de l'acide (–)-acanthoïque impliquant deux réactifs phosphorés.

La découverte de l'élément phosphore est attribuée à Hennig BRANDT à Hambourg (Allemagne) en 1669. Il obtint à partir de l'urine un matériau blanc luisant dans l'obscurité au contact de l'air et qui brûle avec une lumière éclatante. Ainsi, le nom qui lui a été donné vient du grec phosphoros, « qui amène, ou porte, la lumière ». Plus de 80% du phosphore produit sert à la fabrication de l'acide phosphorique et de phosphates utilisés pour la fabrication d'engrais et de détergents ou pour le traitement des métaux contre la corrosion.

PREMIÈRE PARTIE
LE PHOSPHORE

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15.

A1. Écrire la configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental et indiquer les électrons de valence.

A2. Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du phosphore.

Les énergies de première ionisation EI_1 des éléments de la période du phosphore ont été mesurées :

atome	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	*Ar*
Z	*11*	*12*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*	*18*
EI_1 (kJ.mol^{-1})	*496*	*738*	*777*	*786*	*1012*	*1000*	*1251*	*1520*

A3. Définir l'énergie de première ionisation du phosphore sans oublier de préciser les états physiques des espèces mises en jeu.

A4. Expliquer pourquoi l'énergie de première ionisation du phosphore est supérieure à celle du silicium.

A5. Interpréter le fait que l'énergie de première ionisation du phosphore est supérieure à celle du soufre.

À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve essentiellement sous forme d'ions phosphate PO_4^{3-} associés à divers cations.

A6. Représenter les formules mésomères prépondérantes de l'ion phosphate. En déduire la géométrie de cet ion, telle que la prévoit la méthode VSEPR.

A7. Préciser si les longueurs de liaison et les angles entre les liaisons sont tous identiques. Justifier.

DEUXIÈME PARTIE
LE PHOSPHORE DANS LES EAUX NATURELLES

Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate PO_4^{3-}. Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration.

Dosage du phosphore dans un effluent urbain

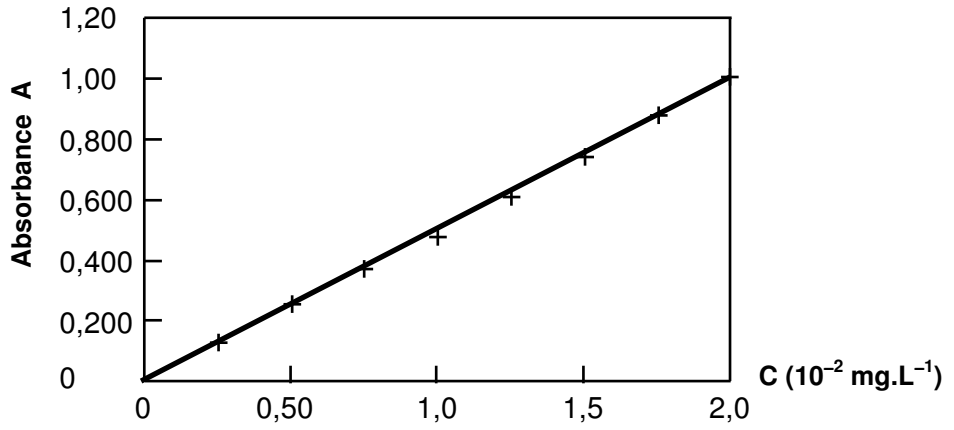
La concentration en phosphore des effluents urbains qui contribuent à hauteur de 50-70 % de l'apport total de phosphore dans l'eau potable, peut être déterminée par spectrophotométrie.

L'une des méthodes utilise comme réactif une solution préparée en mélangeant 148 mL d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau, 12,0 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée et 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à 8 mol.L^{-1}. A 50,0 mL de cette solution, est ajouté 1,00 g d'acide ascorbique. Le mélange ainsi préparé sera appelé par la suite « réactif M ». Ce dernier réagit avec les ions phosphate pour conduire à un complexe de couleur bleue.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage nécessaire au dosage du phosphore dans l'effluent urbain, les solutions étalons suivantes, de concentration massique en phosphore C, ont été préparées à partir d'une solution S_o de dihydrogénophosphate de potassium de concentration massique en phosphore $C_0 = 5{,}00.10^{-2}$ mg.L^{-1} :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
Volume de la solution S_o (mL)	*0,50*	*1,0*	*1,5*	*2,0*	*2,5*	*3,0*	*3,5*	*4,0*
Volume d'eau (mL)	*9,5*	*9,0*	*8,5*	*8,0*	*7,5*	*7,0*	*6,5*	*6,0*
C (10^{-2} mg.L^{-1})	*0,25*	*0,50*	*0,75*	*1,0*	*1,25*	*1,5*	*1,75*	*2,0*

À chaque solution S_i sont ajoutés 2,0 mL de « réactif M ». Après 15 minutes d'attente, l'absorbance de chaque solution est mesurée à 840 nm, longueur d'onde à laquelle seul le complexe bleu absorbe. Toutes les cuves utilisées ont la même longueur. La courbe d'étalonnage $A = f(C)$ obtenue est reproduite ci-dessous :



B1. Énoncer la loi de Beer-Lambert, en précisant le nom et l'unité des paramètres qui y apparaissent.

B2. Expliquer comment la longueur d'onde de travail est habituellement choisie en indiquant la courbe qu'il faut tracer au préalable pour estimer expérimentalement cette longueur d'onde.

Afin de déterminer la concentration massique en phosphore d'un effluent urbain, ce dernier est dilué 500 fois, constituant ainsi une solution notée S. Cette dernière est traitée dans les mêmes conditions que les solutions étalons. L'absorbance mesurée vaut $A = 0{,}549$.

B3. Déterminer la concentration massique en phosphore C_S de la solution S. *(la démarche utilisée sera clairement expliquée)*

B4. En déduire la concentration massique en phosphore $C_{effluent}$ dans l'effluent urbain.

Déphosphatation chimique des effluents urbains

Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.

L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant $C' = 5{,}0\ mg.L^{-1}$ (soit $1{,}6.10^{-4}\ mol.L^{-1}$) de phosphore (sous forme de H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à $C'' = 1{,}0\ mg.L^{-1}$ (soit $3{,}2.10^{-5}\ mol.L^{-1}$).

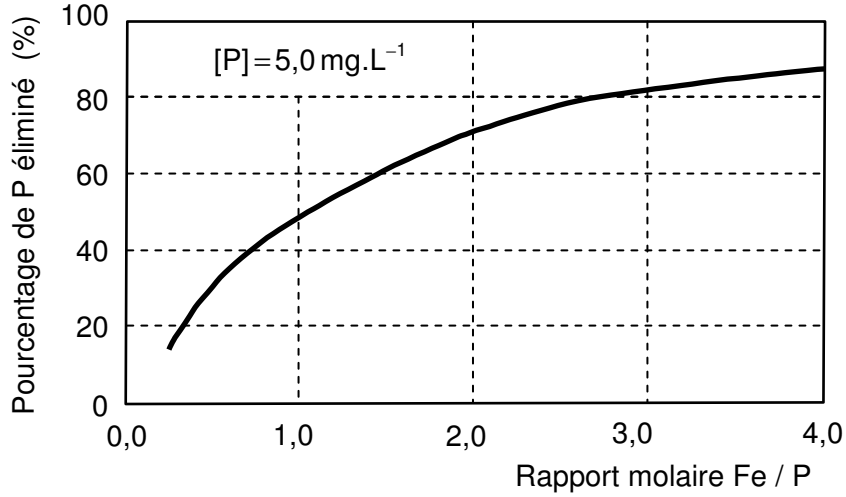
B5. Tracer le diagramme de prédominance des quatre espèces acido-basiques phosphorées. En déduire l'espèce prédominante à $pH = 8{,}5$.

B6. Écrire la réaction de formation du phosphate de fer $FePO_{4(s)}$ à partir de Fe^{3+} et de l'espèce phosphorée prédominante à $pH = 8{,}5$. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

B7. En ne tenant compte que de la réaction de formation du phosphate de fer, déterminer la masse minimale de chlorure de fer (III) à ajouter à $1{,}0\ m^3$ d'effluent pour obtenir une concentration massique finale en phosphate égale à $C'' = 1{,}0\ mg.L^{-1}$.

B8. Calculer la concentration en PO_4^{3-} dans l'eau après la formation du phosphate de fer puis montrer que, dans ces conditions, $Fe(OH)_3$ précipite.

Pour déterminer la quantité de chlorure de fer (III) à ajouter à l'effluent, il est nécessaire de tenir compte de la formation de $Fe(OH)_3$ en plus de celle de $FePO_4$. Le ratio molaire (fer apporté / phosphore à extraire) est fixé en fonction du rendement recherché, comme le décrit le tracé ci-dessous :



B9. À l'aide de la courbe précédente, déterminer le rapport molaire Fe/P appliqué pour diminuer la concentration massique en phosphore de $C' = 5,0\ mg.L^{-1}$ à $C'' = 1,0\ mg.L^{-1}$. En déduire la masse réelle de $FeCl_3$ à utiliser pour traiter $1,0\ m^3$ d'effluent.

La précipitation chimique constitue un procédé simple à mettre en œuvre et ajustable en fonction des fluctuations occasionnelles de la charge en phosphore. Cependant, elle représente une surproduction de boues (sous forme de $FePO_4$ et $Fe(OH)_3$) qui n'est en général pas économiquement envisageable pour des stations d'épuration de grande capacité.

TROISIEME PARTIE
FABRICATION DE $POCl_3$

L'oxychlorure de phosphore est un agent de chloration utilisé en chimie organique et un des points de départ potentiels pour la synthèse de l'acide phosphorique. La fabrication de l'oxychlorure de phosphore se réalise en deux étapes : préparation de PCl_3, puis son oxydation en $POCl_3$.

La réaction entre le phosphore liquide et le dichlore gazeux est réalisée en continu en proportion stoechiométrique, à la pression standard ($P^o = 1\ bar$) maintenue constante, dans un réacteur équipé d'une double enveloppe, connecté à un échangeur thermique. Le réacteur est préalablement alimenté en PCl_3 liquide (provenant d'une fabrication antérieure) afin de garantir l'immersion du phosphore liquide. Le phosphore, introduit dans le fond du réacteur se dissout progressivement dans la couche de PCl_3 le surmontant. Le dichlore, préalablement stocké sous pression à basse température, est réchauffé puis détendu avant d'être introduit dans le réacteur par une rampe de pulvérisation. Une régulation thermique maintient au sein du réacteur une température de 453 K, pour que se réalise la réaction : $\frac{1}{4} P_{4(liq)} + \frac{3}{2} Cl_{2(g)} = PCl_{3(g)}$ *{R1}.*

C1. Exprimer, puis calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction, associées à {R1} en supposant ces grandeurs indépendantes de la température. *(L'état standard de référence de l'élément phosphore est $P_{4(s)}$).*

C2. Écrire la loi de variation de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ en fonction de la température ; en déduire la valeur de la constante d'équilibre K_1^0 à 453 K. Conclure.

C3. Justifier la température de travail, la présence d'une double enveloppe pour le réacteur, ainsi que la nécessité d'une régulation thermique.

C4. Évaluer les débits massiques de phosphore et de dichlore nécessaires à la production d'une tonne de PCl_3 par heure.

Dès sa formation, PCl_3 réagit avec le dichlore pour donner simultanément du pentachlorure de phosphore PCl_5, selon la réaction : $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} = PCl_{5(g)}$ *{R2}, pour laquelle l'affinité chimique standard s'écrit, en fonction de la température, sous la forme suivante :* $A_2^\circ(T) = 88 - 0,17\,T\ (kJ.mol^{-1})$.

C5. Établir l'ensemble des paramètres intensifs permettant de déterminer l'état d'équilibre associé à la réaction {R2}. Écrire, à l'équilibre, les relations liant ces différents paramètres. En déduire le nombre de paramètres intensifs indépendants à l'équilibre.

C6. Décrire l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur le déplacement de l'équilibre {R2}.

C7. Examiner, en utilisant l'affinité chimique, l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur le déplacement de l'équilibre {R2}.

C8. Déterminer, dans le cas d'un mélange équimolaire de PCl_3 et de Cl_2 (1 mol par exemple), la fraction molaire en PCl_5 à l'équilibre, ainsi que les pressions partielles des différents gaz.

C9. Étudier qualitativement, à partir de la variation d'affinité chimique, le sens de déplacement de l'équilibre, dès lors que Cl_2 est introduit en excès dans le réacteur.

C10. Écrire la réaction du phosphore liquide avec PCl_5 formé.

C11. Dresser le bilan des cinq questions précédentes afin d'optimiser la production de PCl_3, en minimisant celle de PCl_5.

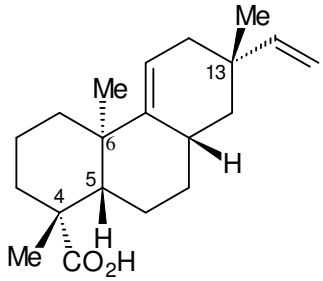
Une colonne dite de rectification (qui pourrait être comparée à une colonne de distillation) surmonte le réacteur, récupérant le mélange gazeux PCl_3 + PCl_5.

C12. Proposer un mode de séparation des deux gaz, en illustrant à l'aide d'un schéma.
Préciser le mode de récupération de chacun d'entre eux.

La réaction d'oxydation de PCl_3 s'effectue à pression atmosphérique dans un réacteur cylindrique analogue à celui précédemment présenté ; PCl_3 est introduit en continu sous forme liquide et le dioxygène gazeux est injecté à la base. Le réacteur est régulé autour d'une température de 323 K.

QUATRIÈME PARTIE
SYNTHÈSE DE L'ACIDE (–)-ACANTHOÏQUE

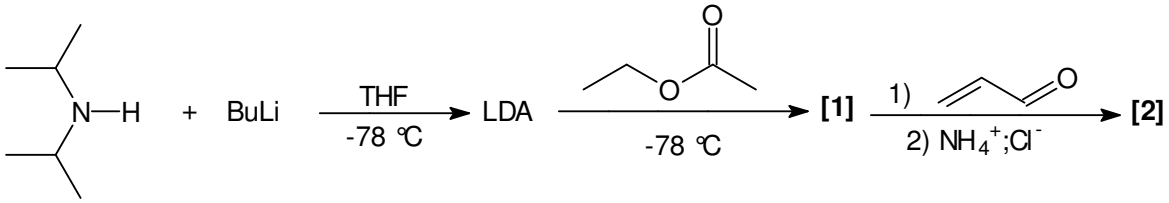
*L'acide acanthoïque est un diterpène tricyclique isolé de l'*Acanthopanax koreanum, *arbuste poussant dans l'île de Jeju en Corée, par CHUNG et ses collaborateurs en 1988. Des études sur les propriétés biologiques de ce produit naturel ont mis en évidence que l'acide (–)-acanthoïque est un agent anti-inflammatoire puissant.*



D1. Préciser la signification de (–) dans la dénomination du composé.

D2. Indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration de cette molécule *(leur représentation n'est pas demandée)* et donner, en la justifiant, la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques notés 4 et 6 de cette molécule.

La synthèse proposée par LING et ses collaborateurs vise à obtenir l'acide (–)-acanthoïque de façon stéréosélective.



22 mL d'une solution de butyllithium à 2,5 mol.L^{-1} dans l'hexane sont ajoutés à un mélange de 7,7 mL de diisopropylamine et 200 mL de THF. L'ensemble est agité pendant 15 min à –78 °C. 50 mmol d'acétate d'éthyle sont ensuite additionnés lentement puis le mélange réactionnel est à nouveau agité pendant 45 min. 3,35 mL d'acroléine (prop–2–ènal, masse molaire M = 56 g.mol^{-1}) dans 10 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte et le mélange réactionnel est encore agité pendant 10 min. Après ajout de 10 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, le mélange est extrait par 3 fois 150 mL d'éther. L'évaporation du solvant, puis une purification par chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir 5,47 g de l'alcool allylique ***[2]*** *souhaité (masse molaire M = 144 g.mol^{-1}).*

D3. Écrire l'équation de la réaction de formation du LDA, diisopropylamidure de lithium, à partir de la diisopropylamine et le butyllithium. Préciser les propriétés du LDA.

D4. Indiquer la structure de l'anion **[1]** formé par action du LDA sur l'acétate d'éthyle et justifier sa relative stabilité.

D5. Sur le modèle de la réaction d'aldolisation, proposer un mécanisme pour la formation de l'alcool allylique **[2]** et donner la représentation topologique de ce composé.

D6. Expliquer l'intérêt majeur d'effectuer trois extractions avec 150 mL d'éther plutôt qu'une seule extraction avec 450 mL d'éther.

D7. Proposer un dispositif expérimental qui peut être utilisé pour évaporer rapidement un solvant comme l'éther. *(le schéma n'est pas demandé)*

D8. Calculer le rendement de la synthèse de l'alcool allylique **[2]**.

À une solution de 5,0 g du composé ***[2]*** *dans 60 mL d'acétone sont additionnés 40 mL de réactif de Jones (CrO_3, H_2SO_4) pendant 2 h à 0 °C, sous agitation vigoureuse. Après addition complète du réactif, le mélange réactionnel est encore agité pendant 4 h à 25 °C. Après une série de traitements adaptés, le composé* ***[3]*** *est isolé avec un rendement de 56 %.*

Le spectre RMN du proton du composé ***[3]*** *présente les signaux suivants :*

- *un multiplet entre 5,95 et 6,48 ppm, d'intensité relative 2 ;*
- *un multiplet à 5,58 ppm, d'intensité relative 1 ;*
- *un multiplet vers 4,2 ppm, d'intensité relative 2 ;*
- *un singulet à 3,63 ppm, d'intensité relative 2 ;*
- *un multiplet entre 1,25 et 1,31 ppm, d'intensité relative 3.*

D9. Donner la représentation topologique du composé **[3]** et indiquer la nature de la réaction **[2]** → **[3]**.

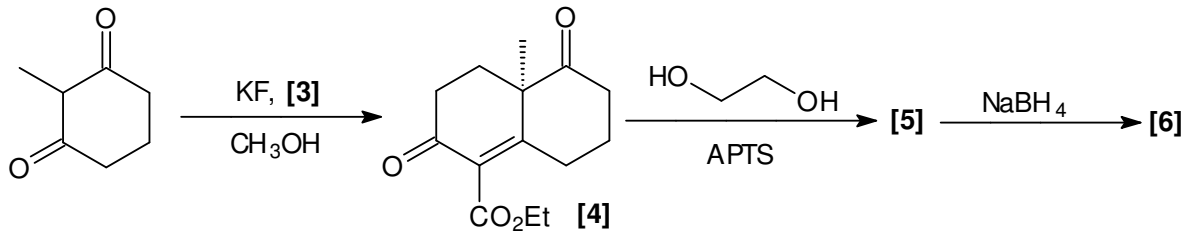
D10. Interpréter toutes les données spectroscopiques relatives au composé **[3]**. Préciser quelle multiplicité peut être attendue pour le signal vers 4,2 ppm et celui entre 1,25 et 1,31 ppm.

D11. En plus des principaux signaux indiqués précédemment, deux singulets sont également observés : l'un à 11,8 ppm et l'autre à 5,06 ppm. Interpréter ces observations en considérant la présence d'un composé **[3']** en équilibre avec **[3]** puis justifier la relative stabilité de ce composé **[3']**.

Le cétoester ***[3]****, la 2–méthylcyclohexane–1,3–dione et KF dans le méthanol sont agités à 25 °C pendant 16 h. Après traitement du milieu réactionnel, le solide* ***[4]*** *de température de fusion 68 °C est obtenu avec un rendement de 74 %.*

Une masse de 5,95 g du composé ***[4]****, ainsi que 0,41 g d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et 1,7 g d'éthane–1,2–diol dans 100 mL de benzène sont chauffés à reflux (dans un appareil de Dean Stark) pendant 4 h. Quand la réaction est terminée, le mélange réactionnel est traité par 5 mL de triéthylamine puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Après purification par chromatographie, le composé* ***[5]*** *est obtenu avec un rendement de 74 %.*

*Le composé **[5]** est ensuite opposé à $NaBH_4$ dans l'éthanol en présence de $CeCl_3$ pour conduire à l'alcool **[6]** avec un rendement de 82 %.*



D12. Donner le nom de l'appareil permettant de mesurer une température de fusion.

D13. Expliquer le rôle joué par l'acide paratoluènesulfonique lors de la formation de **[5]**.

D14. Indiquer, en justifiant la réponse, la fonction carbonyle la plus réactive du composé **[4]**.

D15. Représenter le composé **[5]**, sachant qu'une seule fonction carbonyle a réagi puis écrire le mécanisme de sa formation à partir de **[4]**.

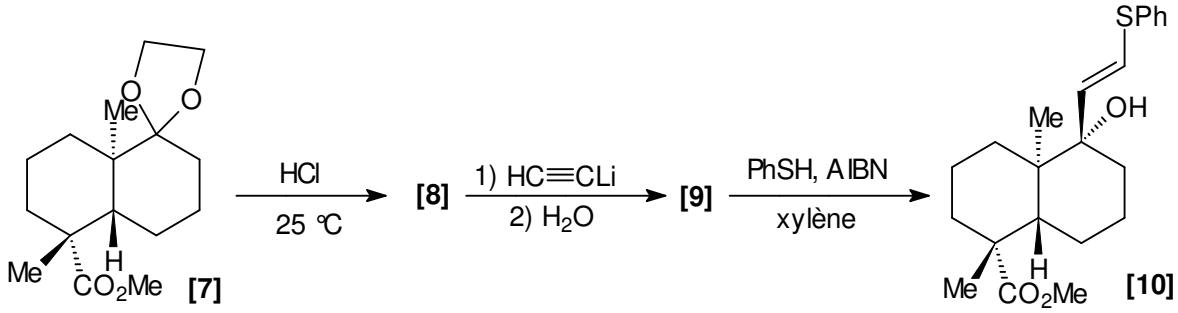
D16. Donner la représentation topologique du composé **[6]**.

D17. Préciser l'intérêt de l'étape **[4]** → **[5]**.

*Une succession de réactions, qui ne seront pas détaillées dans cette épreuve, conduit au composé **[7]**. Ce dernier est traité par une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} à 25 °C. La réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince. Lorsque les réactifs ont disparu, une solution de carbonate de sodium est additionnée afin de neutraliser le milieu. 100 mL d'eau et 100 mL d'éther sont ensuite ajoutés et l'ensemble est placé dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est extraite avec 3 fois 100 mL d'éther. Les phases organiques combinées sont ensuite séchées sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé et la cétone **[8]** est isolée après purification par chromatographie.*

*Une solution de **[8]** dans le THF est traitée par un équivalent l'acétyllithium. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à 25 °C. 20 mL d'une solution de carbonate de sodium et 30 mL d'eau sont ensuite ajoutés. Le mélange est placé dans une ampoule à décanter, les phases aqueuse et organique sont séparées puis la phase aqueuse est extraite par 3 fois 50 mL d'éther. Les phases organiques sont rassemblées puis séchées avec $MgSO_4$. Le solvant est évaporé et le composé **[9]**, purifié par chromatographie, est obtenu avec un rendement de 95 %.*

*Traité par le thiophénol en présence d'AIBN dans le xylène, **[9]** est transformé en **[10]** avec un rendement de 86 %.*

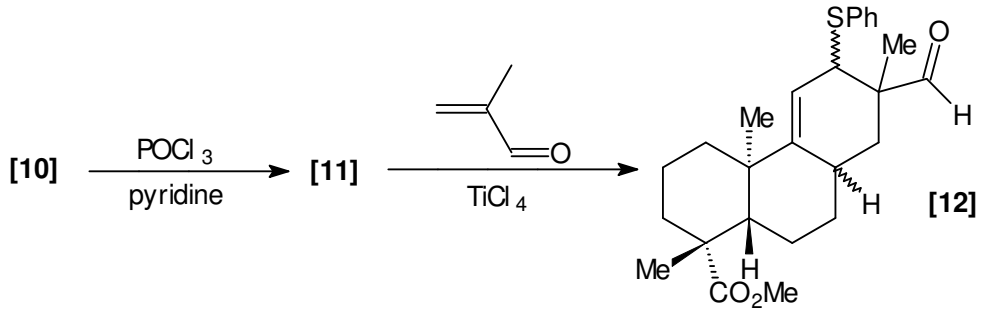


D18. Donner la représentation topologique du composé **[8]**.

D19. Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince.

D20. Sachant que l'acétyllithium réagit préférentiellement avec une cétone qu'avec un ester, indiquer la structure du composé **[9]** sans préciser la stéréochimie et proposer un schéma réactionnel expliquant sa formation à partir du composé **[8]**.

*En présence de $POCl_3$ et de pyridine, l'alcool **[10]** subit une déshydratation conduisant au composé **[11]** avec un rendement de 81 %. Ce dernier réagit avec le 2–méthylprop–2–énal en présence de tétrachlorure de titane dans le dichlorométhane pour donner le composé **[12]** avec un rendement de 84 %.*

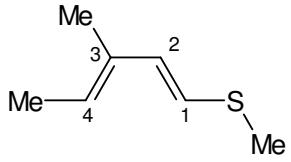


D21. Indiquer la structure du composé **[11]**, produit de déshydratation du composé **[10]**.

D22. Donner le nom de la réaction conduisant au composé **[12]** et préciser son schéma réactionnel.

D23. Représenter le(s) produit(s) secondaire(s) pouvant être obtenu(s) en effectuant la réaction.

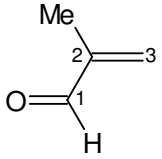
*Les coefficients des orbitales moléculaires sont obtenus par la méthode de Hückel pour le composé **[11]**, modélisé par la molécule suivante :*



*Chaque substituant méthyle est décrit dans cette modélisation comme un hétéroatome à deux électrons défini par les paramètres $\alpha_{Me} = \alpha + 2{,}0\,\beta$ et $\beta_{C-Me} = 0{,}7\,\beta$. L'atome de soufre est défini par les paramètres $\alpha_S = \alpha + 0{,}5\,\beta$ et $\beta_{C-S} = 0{,}4\,\beta$, **β** étant une grandeur négative. Seuls les coefficients sur le soufre et les carbones éthyléniques ont été tabulés :*

Énergie	$\alpha + 2{,}4\,\beta$	$\alpha + 2{,}2\,\beta$	$\alpha + 2{,}0\,\beta$	$\alpha + 1{,}4\,\beta$	$\alpha + 0{,}69\,\beta$	$\alpha + 0{,}27\,\beta$	$\alpha - 0{,}75\,\beta$	$\alpha - 1{,}7\,\beta$
S	*0,02*	*0,01*	*0*	*0,22*	*0,72*	*– 0,62*	*0,19*	*0,06*
C_1	*0,09*	*0,04*	*0*	*0,50*	*0,35*	*0,36*	*– 0,61*	*– 0,35*
C_2	*0,20*	*0,08*	*0*	*0,60*	*– 0,05*	*0,34*	*0,38*	*0,57*
C_3	*0,40*	*0,14*	*0*	*0,35*	*– 0,38*	*– 0,27*	*0,32*	*– 0,61*
C_4	*0,31*	*– 0,19*	*0*	*0,16*	*– 0,3*	*– 0,49*	*– 0,56*	*0,39*

De même, pour la molécule de 2–méthylprop–2–énal, chaque substituant méthyle est décrit comme un hétéroatome à deux électrons, défini par les paramètres $\alpha_{Me} = \alpha + 2{,}0\,\beta$ et $\beta_{C-Me} = 0{,}7\,\beta$. L'atome d'oxygène contribuant pour un électron au système π est défini par les paramètres $\alpha_O = \alpha + \beta$ et $\beta_{C-O} = \beta$.



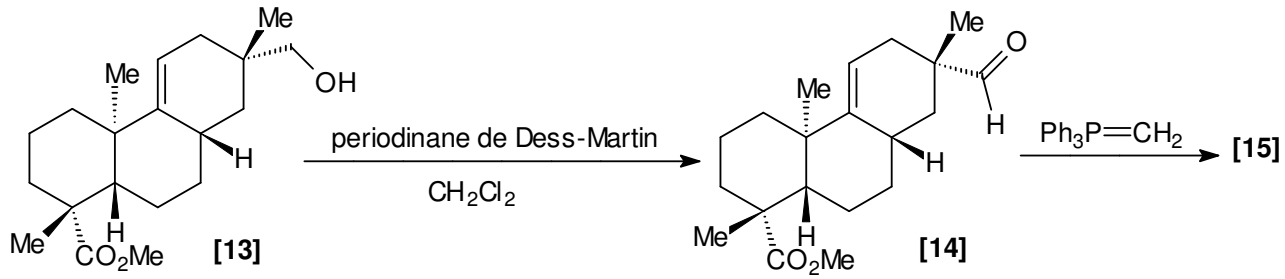
Énergie	$\alpha + 2{,}4\,\beta$	$\alpha + 1{,}7\,\beta$	$\alpha + 0{,}86\,\beta$	$\alpha - 0{,}36\,\beta$	$\alpha - 1{,}6\,\beta$
O	*0,19*	*0,71*	*0,47*	*– 0,44*	*– 0,21*
C_1	*0,26*	*0,51*	*– 0,77*	*0,60*	*0,56*
C_2	*0,43*	*0,18*	*– 0,53*	*0,23*	*– 0,67*
C_3	*0,18*	*0,10*	*– 0,62*	*– 0,63*	*0,42*

D24. Tracer le diagramme d'OM et identifier les orbitales frontières des deux molécules.

D25. Indiquer l'interaction prédominante entre ces orbitales. Justifier.

D26. En admettant que la liaison carbone-carbone qui se forme de façon privilégiée fasse intervenir les atomes qui ont les plus gros coefficients (en valeur absolue) dans chacune des orbitales interagissant, justifier le fait que le composé **[12]** est le produit majoritaire de cette réaction.

*Le composé **[12]** est ensuite transformé en alcool **[13]** avec un rendement de 74 %. Le composé **[13]** est oxydé en présence du periodinane de Dess-Martin pour donner l'aldéhyde **[14]** qui, traité par $Ph_3P{=}CH_2$, conduit au composé **[15]** avec un rendement de 86 %.*



D27. Proposer un autre réactif dont le nom et la composition seront précisés, permettant de réaliser la transformation **[13]** → **[14]**.

D28. Préciser les étapes de préparation de $Ph_3P{=}CH_2$.

D29. Écrire l'équation de la réaction de $Ph_3P{=}CH_2$ avec l'aldéhyde **[14]** et donner la représentation topologique du composé **[15]**.

*Le composé **[15]** est chauffé à reflux en présence de bromure de lithium dans le diméthylformamide pendant 3 h à 160 °C. Après ajout d'eau, le mélange réactionnel est traité afin d'isoler l'acide acanthoïque avec un rendement de 93 %.*

D30. Indiquer une méthode usuelle permettant d'effectuer l'hydrolyse d'un ester et préciser le mécanisme de la réaction impliquée.

D31. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'obtention de l'acide acanthoïque à partir du composé **[15]** en présence de LiBr sachant que cette réaction conduit également à la formation de bromométhane.

FIN DE L'EPREUVE

DONNÉES NUMÉRIQUES

Données numériques générales

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}

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

Elément	Symbole	Z	Masse atomique molaire (g.mol^{-1})	Composé	Masse molaire (g.mol^{-1})
Hydrogène	H	1	1,00	$FeCl_3$	162,3
Carbone	C	6	12,0	$Fe(OH)_3$	106,8
Azote	N	7	14,0	$FePO_4$	150,8
Oxygène	O	8	16,0	PCl_3	137,5
Phosphore	P	15	31,0		
Chlore	Cl	17	35,5		
Fer	Fe	26	55,8		

Températures de changement d'état

Composé	P_4	PCl_3	PCl_5	$POCl_3$
Température de fusion (K)	317	179		275
Température d'ébullition (K)	553	349		378
Température de sublimation (K)			434	

Données thermodynamiques (à 298 K)

Espèce	$Cl_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$P_{4(liq)}$	$P_{4(g)}$	$PCl_{3(liq)}$	$PCl_{3(g)}$	$PCl_{5(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	0	0	46,5	58,9	–320	–287	–375
Entropie molaire standard $S°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	223,1	205,0	144,4	279,8	217,1	311,8	364,6

Constantes d'acidité : $H_3PO_4 / H_2PO_4^- : pK_{a1} = 2{,}1$ $\quad H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} ; pK_{a2} = 7{,}2$

$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} : pK_{a3} = 12{,}4$

Produit de solubilité : $FePO_4 : pK_{S1} = 21{,}9$; $Fe(OH)_3 : pK_{S2} = 38{,}6$

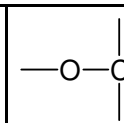
Densités

diisopropylamine	acroléine	eau
0,72	0,84	1,0

Données spectroscopiques

Domaine de déplacement chimique de quelques protons (en ppm) :

Le proton du groupe de protons concerné est en gras. Pour la commodité de l'écriture, certaines liaisons simples ne sont pas indiquées mais les atomes de carbone sont bien entendus tétravalents.

Type de proton		–OC–C**H**$_2$–CO–	–C**H**$_2$–O	**H**–C=C	**H**O–C=C–
Domaine de déplacement chimique (ppm)	1,1 – 1,4	3,4 – 3,8	3,6 – 4,4	4,5 – 6,8	10 – 12