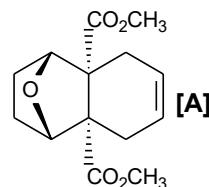
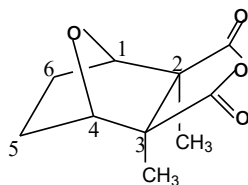


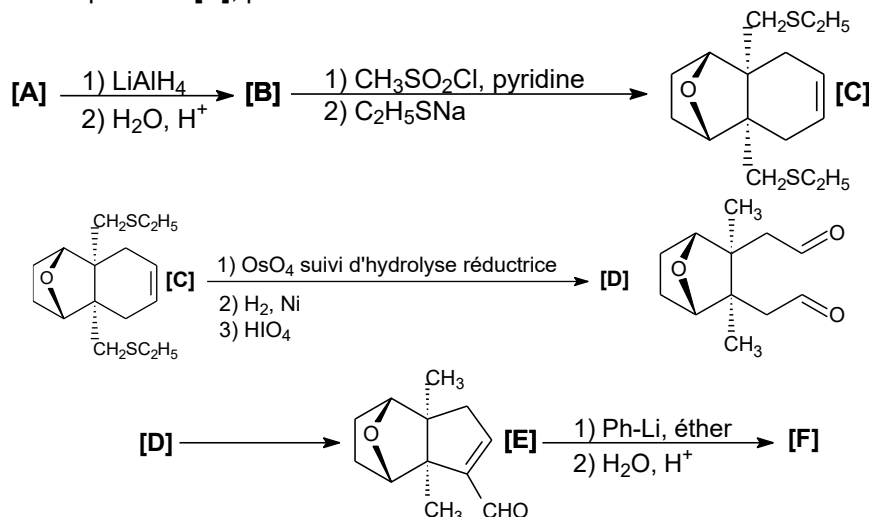
PARTIE I : SYNTHÈSE DE LA CANTHARIDINE

La cantharidine, isolée pour la première fois par le pharmacien français Robiquet en 1810, joue un rôle important dans l'écologie de plusieurs types d'insectes qui l'utilisent comme moyen de défense afin de préserver leurs œufs des prédateurs.

Sa structure est la suivante :



Elle peut être obtenue à partir de [A], par l'enchaînement suivant :



- La cantharidine est-elle chirale ? Donner les configurations absolues des carbones asymétriques 1, 2, 3 et 4.
- Donner une représentation schématique de son spectre RMN en indiquant la position relative des pics et en précisant pour chaque signal, sa multiplicité et son intensité (nombre d'hydrogènes équivalents).

Données : Domaine de déplacement chimique de quelques types de protons (ppm)

Le proton ou groupe de protons concerné est en gras ; R et R' sont des groupes alkyle, Ph est un groupe phényle. Pour la commodité de l'écriture, certaines liaisons simples ne sont pas indiquées mais le carbone est bien entendu tétravalent.

Type de proton	R-CH ₃	Ph-CH-	Ph-H	R-COOH	R-CH-OR'	R-CH-C-OR'
Domaine de déplacement chimique (ppm)	0,6 à 1,5	3,0 à 4,0	6,5 à 9	9,5 à 13,5	3,4 à 4,0	1,9 à 2,2

- Sur quel diénophile [A'] faut-il faire réagir le butadiène pour obtenir le composé [A] ? Quelle est le nom de cette réaction ? Indiquer le transfert des électrons conduisant au produit [A]. Proposer une voie de synthèse de [A'] utilisant la même réaction que pour former [A].
- L'action de LiAlH₄ sur [A] conduit après hydrolyse à la formation d'un composé [B], présentant en infra-rouge une forte absorption vers 3600 cm⁻¹ (bande large) ; indiquer la formule semi-développée de [B].

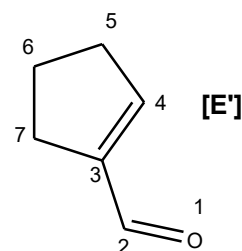
Données : Absorption infra-rouge

Liaison	Fonction	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
O-H	alcool libre	3580-3670
O-H	acide carboxylique	2500-3200
C=O	aldéhyde et cétone	1650-1730

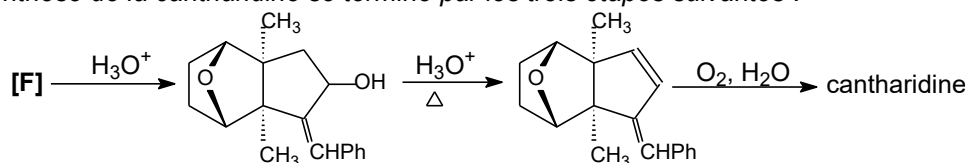
Données : Réducteurs

	Chlorure d'acyle	Aldéhyde ou cétone	Ester	Ion carboxylate
LiAlH_4	alcool	alcool	alcool	alcool
$\text{LiAlH}(\text{OtBu})_3$	aldéhyde	alcool	alcool	
NaBH_4		alcool		
DIBAL		alcool	aldéhyde	alcool

- ~~Pourquoi utilise-t-on le chlorure de méthanesulfonyle, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, qui a la même réactivité qu'un chlorure d'acyle ? Donner la structure du produit issu de l'étape 1) de [B] → [C] puis le type de mécanisme de l'étape 2)~~
- Par quelle(s) réaction(s) [E] peut-il être obtenu à partir de [D] ? Donner les conditions opératoires puis le mécanisme associé.
- Afin d'étudier la régiosélectivité de l'étape [E] → [F], nous étudierons le système modèle [E'] ci-contre. Montrer par mésomérie que [E'] possède 2 sites électrophiles.
- En considérant une addition nucléophile sur [E'], donner le site attaqué sous contrôle de charge. Donner le produit d'addition de Ph-Li.
- En considérant une addition nucléophile sur [E'], donner le site attaqué sous contrôle orbitalaire. Donner le produit d'addition de Ph-Li.
- Représenter la molécule [F] et le schéma du mécanisme permettant de l'obtenir, sachant que la réaction est sous contrôle de charge.



La synthèse de la cantharidine se termine par les trois étapes suivantes :



Données :

Charges :	Orbitales frontalières :	
	HO	BV
Partial charges on the atoms of [F]: - O: -0.26 - C1: -0.29 - C2: -0.04 - C3: -0.26 - C4: -0.20 - C5: +0.33 - C6: -0.43	HOMO orbital of [F].	LUMO orbital of [F].

Calculs effectués à l'aide du logiciel ChimPackPro www.chimsoft.com, MOPAC2012, PM7.

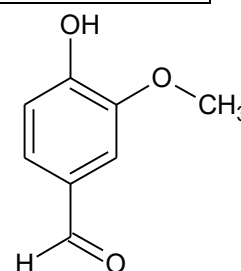
PARTIE II : LA VANILLINE

La vanilline est responsable de l'arôme "vanille" et peut être extraite des gousses de vanille mais elle est très majoritairement synthétisée pour diminuer son coût.

On s'intéresse dans cette partie au produit commercial obtenu par macération de gousses de vanille. La législation impose, pour obtenir l'appellation « extrait de vanille », une masse minimale de 2 g de vanilline par kilogramme d'extrait. Dans certains produits commercialisés, cette masse peut atteindre plusieurs dizaines de grammes.

Pour vérifier si le produit répond à cette condition, on se propose de déterminer la masse de vanilline contenue dans un échantillon du produit commercial par un titrage suivi par pH-métrie.

On introduit 0,31 g de produit dans une fiole jaugée de 100,0 mL que l'on complète jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en excès. On note S la solution obtenue. On réalise le



titrage d'une prise d'essai de $V_0=50,0$ mL de solution S par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration égale à $C=4,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe du titrage est donnée en figure 4.

Données :

pK_A du couple vanilline / ion vanillinate noté AH / A^- à 25°C : $pK_A = 7,4$;

➤ masse molaire moléculaire de la vanilline : $M = 152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

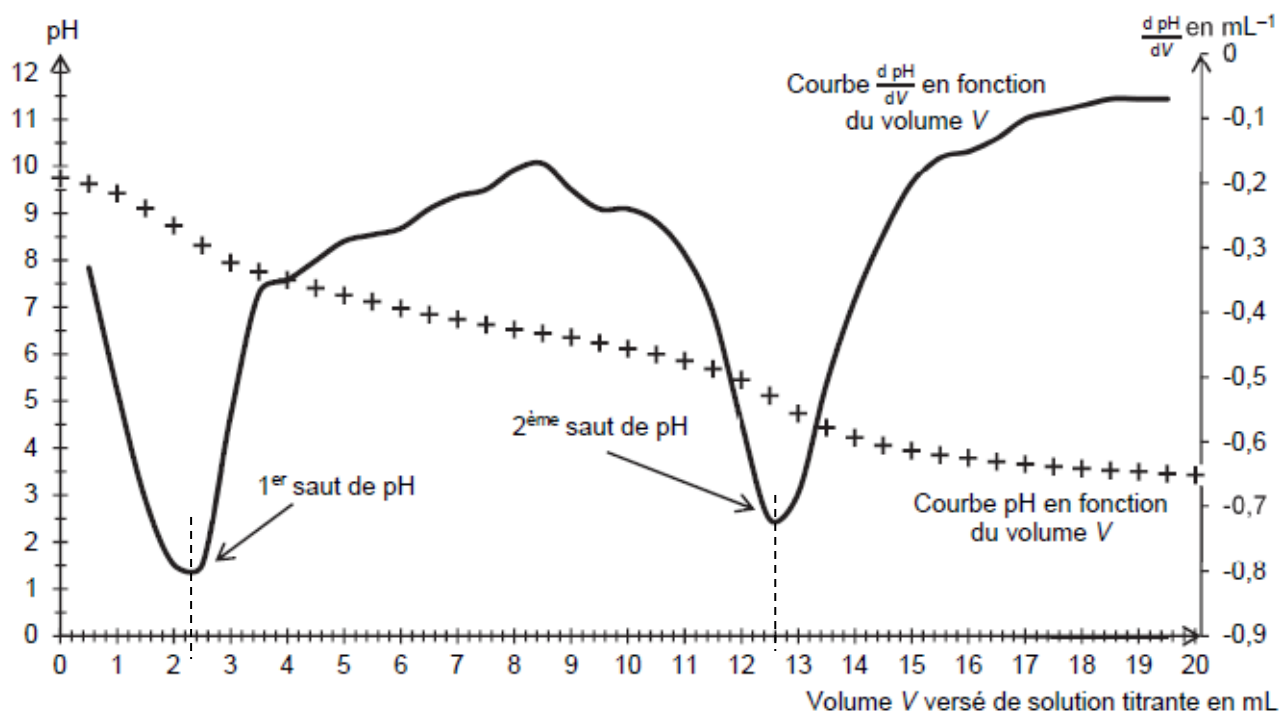


Figure 4. Courbes du titrage par suivi pH-métrique

11. Donner un ordre de grandeur de pK_A Classique pour le couple (alcool/alcoolate)
Expliquer la valeur du pK_A (Vanilline/vanillinate)
12. Que contient initialement la solution à titrer. Justifier.
13. Analyser le nombre de sauts, écrire chaque équation chimique qui a lieu en fonction de V . En déduire la quantité de matière de vanillinate titré.
14. Vérifier si l'appellation "extrait de vanille" peut être attribuée à l'extrait étudié.
15. Pourquoi n'a-t-on pas directement titré la vanilline par de la soude ?

PARTIE III : DECOMPOSITION DU PENTAOXYDE DE DIAZOTE

Les oxydes d'azote (N_2O , N_2O_3 , NO , $NO_2...$) sont émis dans l'atmosphère par les installations de chauffage, les automobiles, les centrales thermiques, les volcans ou les orages.

Ils participent à 3 phénomènes différents de pollution atmosphérique :

- formation de pluies acides,
- pollution photochimique : création de composés oxydants tels que l'ozone,
- augmentation de l'effet de serre.

À température élevée, le pentaoxyde de diazote, de formule N_2O_5 se décompose selon la réaction lente suivante : $2 N_2O_5 (g) = 4 NO_2 (g) + O_2 (g)$

On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction lente, totale et d'ordre 1.

Pour cela, on place du pentaoxyde de diazote dans une enceinte fermée de volume $V = 0,50$ L à température constante $T = 318$ K.

Un baromètre mesure l'évolution de la pression P de l'enceinte en fonction du temps.

À $t = 0$, on mesure une pression $P_0 = 463,8 \text{ hPa} = 4,638 \times 10^4 \text{ Pa}$.

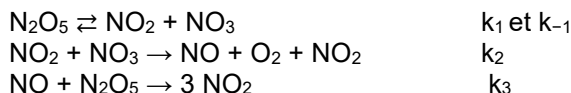
Les mesures du rapport P/P_0 en fonction du temps sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Dates t en s	0	10	20	40	60	80	100
p/p_0	1,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,358	2,422

16. Exprimer la concentration $[N_2O_5]$ en fonction de t , k et $[N_2O_5]_0$, puis la pression partielle $p(N_2O_5)$ en fonction de t , k et p_0 .
17. Montrer que le rapport p/p_0 en fonction de t et k devrait suivre la loi modèle : $p/p_0 = \frac{1}{2}(5 - 3 \exp(-2kt))$

18. Quelle fonction de la pression $F(p/p_0)$ doit-on porter en fonction de t pour obtenir une représentation linéaire ? Faire la régression linéaire associée, en déduire k .

Le mécanisme associé est le suivant :



19. Quel est le rôle de NO_2 dans le processus (2) ?
 20. Rappeler la définition d'un intermédiaire de réaction. Quels sont les intermédiaires de réactions dans ce processus ? A quelle classe de réactifs appartiennent-ils ? Donner leur structure de Lewis.
 21. Ces IR ont une durée de vie très courte. Peut-on leur appliquer l'AEQS ?
 22. Montrer que le mécanisme est en accord avec la loi de vitesse observée expérimentalement.
 23. Exprimer k en fonction des constantes k_1 , k_{-1} , k_2 et k_3 .

PARTIE IV : BINAIRE

A/

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

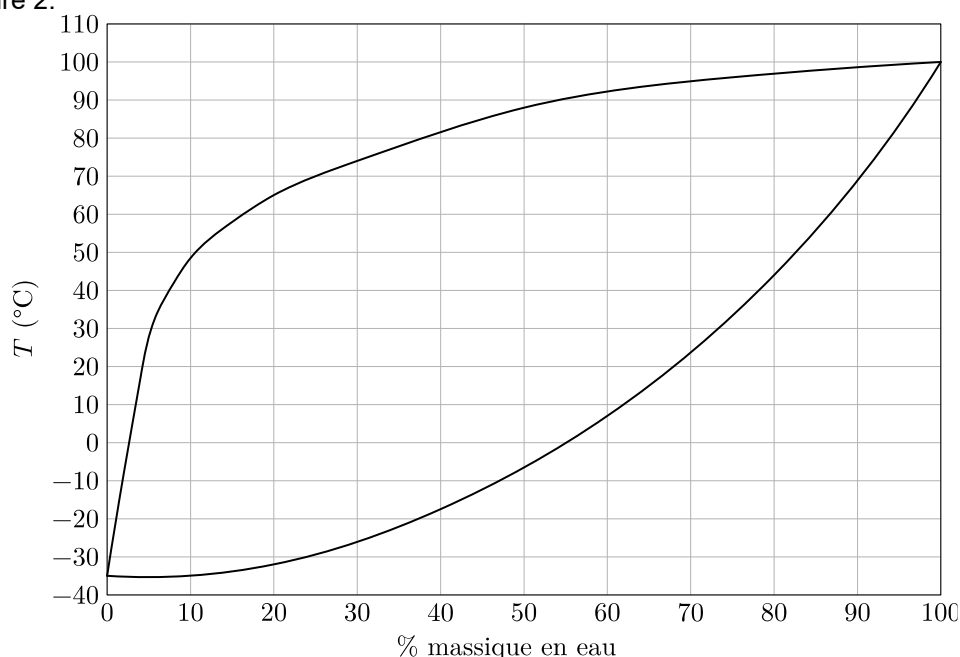


Figure 2 Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar

Il ne sera pas tenu compte des propriétés basiques de l'ammoniac.

24. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir.
 25. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.
 26. Déterminer la masse maximale d'ammoniac pouvant être dissoute dans 1000 g d'eau à 20 °C sous une pression de 1 bar.

On dispose d'une bouteille « d'ammoniac » achetée dans le commerce dont l'étiquette précise : « Ammoniac concentration 13% ». « 13% » correspond au titre massique de la solution commerciale en ammoniac NH_3 . Dont les données sont les suivantes.

- masse molaire de l'ammoniac : $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- densité de la solution d'ammoniac commerciale : $d = 0,97$
- couple acide-base : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$ $\text{pK}_a = 9,2$

27. A 20°C, cette solution est-elle saturée en ammoniac à 20°C. A quelle température devient-elle saturée ? A quelle température cette solution est-elle complètement vaporisée ?
 28. On porte 100g de cette solution à 80°C. Déterminer la masse de chacune des espèces dans chacune des phases.
 29. Quel est le pH de la solution à 20°C

B/**I – Extraction de l'eugénol**

L'eugénol et ses dérivés possèdent des propriétés intéressantes pour la prévention des cancers. Des mécanismes spécifiques d'anti-prolifération des cellules cancéreuses ont été mis en évidence in vitro et in vivo. Ainsi, l'utilisation d'eugénol en complément d'un traitement classique par modulateurs sélectifs des récepteurs à œstrogène est à l'étude pour limiter leurs effets secondaires.

L'eugénol est un terpène que l'on trouve dans l'huile essentielle de clou de girofle, extraite par hydrodistillation. Un volume V d'eau distillée et une masse de 12 g de clous de girofle sont introduits dans un ballon. L'hydrodistillation de ce mélange est réalisée et permet de recueillir un distillat laiteux. Après traitement, l'huile essentielle est isolée.

On considère une situation modèle pour laquelle on suppose que cette huile essentielle est exclusivement composée d'eugénol.

Le diagramme binaire isobare à pression atmosphérique du système eugénol-eau est donné sur la figure 18. L'axe des abscisses représente la fraction molaire en eugénol. Ce diagramme n'est pas à l'échelle, le point H a pour coordonnées $x_H = 0,002$; $T_H = 96\text{ °C}$.

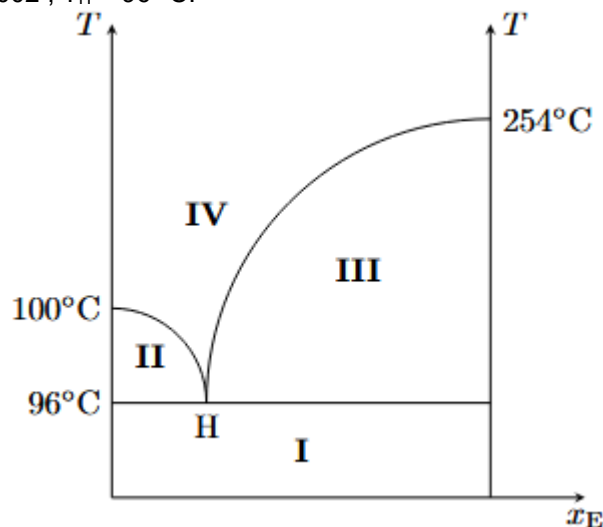


Figure 18 – Diagramme binaire isobare du système eugénol-eau

30. Attribuer les espèces physico-chimiques aux domaines I à IV du diagramme binaire. Préciser, pour chaque domaine, le nombre de phases.
31. Indiquer les espèces physico-chimiques contenues dans le distillat. Proposer une justification à son aspect laiteux.
32. Un clou de girofle contient environ 15 % en masse d'eugénol. Déterminer le volume minimal d'eau à utiliser pour récupérer, par hydrodistillation, l'eugénol contenu dans 12 g de clous de girofle, sachant que l'on souhaite distiller uniquement la moitié de l'eau introduite.

$$M_E = 164 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$$