

Epreuve de chimie

Durée : 4h. Aucun document autorisé. Calculatrice INTERDITE. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0,06 \text{ V}$ à 25°C
- $\ln(2) \simeq 0,69$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Potentiel standards :

Couple	I_2/I^-	IO_3^-/I_2	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$E^\circ \text{ (V/ESH)}$	0,62	1,19	0,09

- Annexes en fin de sujet

I Etude du diiode

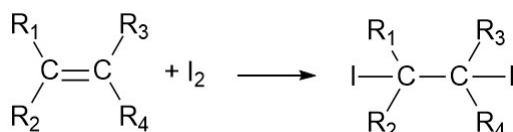
I.1 Diagramme E-pH du diiode

Dans cette partie, on cherche à établir le diagramme E-pH de l'élément iode. Pour cela, on considérera les espèces $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{IO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$. Les concentrations des espèces dissoutes à une frontière seront prise par convention de tracé à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- I.1 Déterminer les nombres d'oxydation du diiode dans les espèces considérées. En déduire une version simplifiée du diagramme.
- I.2 Déterminer alors l'équation des frontières obtenues.
- I.3 Tracer le diagramme. Quel phénomène remarque-t-on ?
- I.4 Déterminer alors l'équation de la nouvelle frontière et modifier le diagramme en conséquence.
- I.5 Déterminer le potentiel standard du couple IO_3^-/I^- .

I.2 Etude cinétique de la réaction d'addition de diiode sur un alcène

On étudie la cinétique de la réaction d'addition du diiode sur un alcène suivant le schéma général suivant :



Le but de l'étude est de déterminer l'influence de la nature de l'alcène et du solvant sur l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode, sur la constante k de la réaction et sur le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le principe de la manipulation est le suivant :

- A la date $t = 0$, du diiode I_2 est mis à réagir sur l'un des alcènes étudiés dans un solvant donné.
- A des dates t successives, on effectue des prélèvements du milieu réactionnel que l'on dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ afin de déterminer la quantité de diiode n'ayant pas encore réagi.
- L'allure de différentes courbes faisant intervenir des fonctions de $[I_2]$ et t permet de déterminer l'ordre de la réaction, sa constante de vitesse k et le temps de demi-réaction pour un couple alcène-solvant donné.

Le protocole opératoire utilisé pour chaque couple solvant-alcène est le suivant :

Etape 1 : Mise en route de la réaction d'addition

A la date $t = 0$, sont mis en présence dans un erlenmeyer de 250 mL, 50 mL d'une solution à $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'alcène dans le solvant d'étude et 50 mL de solution à $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de diiode I_2 dans le solvant d'étude. On laisse la réaction se faire, sous agitation, à la température constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Etape 2 : Dosages réalisés à différentes dates t : A 25 mL d'une solution aqueuse de iodure de potassium K^+, I^- à $0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute $V_o = 5 \text{ mL}$ de solution prélevée depuis le milieu réactionnel. La date t est relevée au moment où la pipette de 5 mL contenant le prélèvement est à moitié vidée. La solution ainsi préparée est immédiatement titrée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A l'équivalence du dosage la coloration jaune de la solution titrée disparaît. Le volume correspondant à l'équivalence du dosage est relevé.

a) Etude théorique de la loi de vitesse suivant que la réaction est d'ordre partiel 1, 2 ou 3 par rapport au diiode I_2 .

- I.6 Donner la définition de la vitesse volumique v de réaction en utilisant les concentrations de chacun des réactifs.
- I.7 Donner l'expression de la vitesse de réaction, sachant que la réaction admet un ordre partiel n par rapport au diiode I_2 et un ordre partiel p par rapport à l'alcène. Que vaut l'ordre global ?
- I.8 Montrer que, dans le milieu réactionnel, l'alcène est introduit en large excès par rapport au diiode. Montrer que l'expression de la vitesse de réaction peut alors se mettre sous une forme simplifiée, faisant apparaître une constante de vitesse apparente, que l'on notera k_{app} . De quelle technique de détermination d'un ordre s'agit-il ici ?
- I.9 Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 1$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_o$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel k_{app} et t . Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à I_2 ?
- I.10 Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 2$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_o$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel, k_{app} et t . Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 2 par rapport à I_2 ?
- I.11 Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 3$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_o$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel, k_{app} , et t . Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 3 par rapport à I_2 ?

b) Dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium

Les solvants utilisés ici sont non miscibles à l'eau.

- I.12 La solubilité du diiode I_2 dans l'eau est assez faible, elle est bien plus importante dans les solvants organiques utilisés ici. Comment expliquer la faible solubilité du diiode dans l'eau ? Quelle est la nature

précise des interactions existant entre les molécules d'eau et une molécule de diiode dissoute, entre molécules d'eau, entre molécules de diiode ? Dans quelle phase se trouvent la majorité des molécules de diiode lorsqu'on est en présence d'un mélange non miscible solvant organique-eau ?

- I.13 On accroît fortement la solubilité de I_2 dans l'eau en ajoutant de l'iodure de potassium KI en raison de l'existence d'un équilibre de complexation :



Déduire de ces informations, l'intérêt d'ajouter 25 mL d'une solution d'iodure de potassium au prélèvement avant de réaliser le titrage par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium.

- I.14 La date t , à laquelle on dose la concentration en diiode restant est-elle précise ? Pourquoi faut-il réaliser le titrage le plus rapidement possible ? Montrer que l'ajout de 25 mL d'une solution d'iodure de potassium à 5 mL de milieu réactionnel permet, en plus de l'intérêt mentionné à la question précédente, d'améliorer la précision sur la date t . Que peut-on proposer d'autre pour améliorer la précision sur cette date t ?

Lors du dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, les couples mis en jeu sont I_3^- / I^- et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.

- I.15 Déterminer le degré d'oxydation du soufre S dans l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
- I.16 Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
- I.17 Etablir l'expression du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_3^- / I^- à 25°C en fonction du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_2 / I^- et de la constante de formation Kf de l'ion I_3^- . En déduire la valeur numérique du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_3^- / I^- à 25°C.
- I.18 Etablir l'expression de la constante de la réaction de dosage K^o en fonction des potentiels d'oxydoréduction standard adéquats. En déduire l'ordre de grandeur de sa valeur numérique. Cette réaction est-elle quantitative ? Commenter.
- I.19 Etablir la relation existant entre la concentration en diiode restant dans le milieu réactionnel à l'instant t et le volume V_{eq} de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

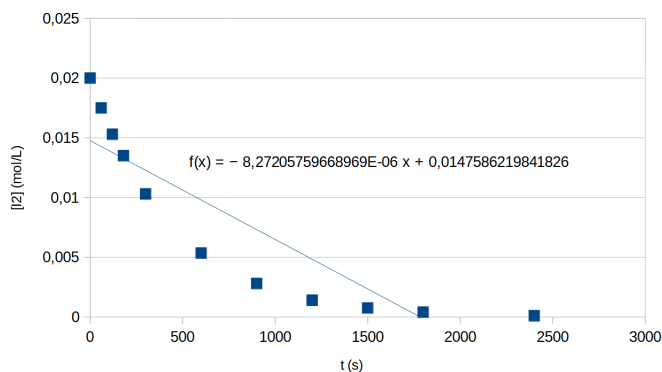
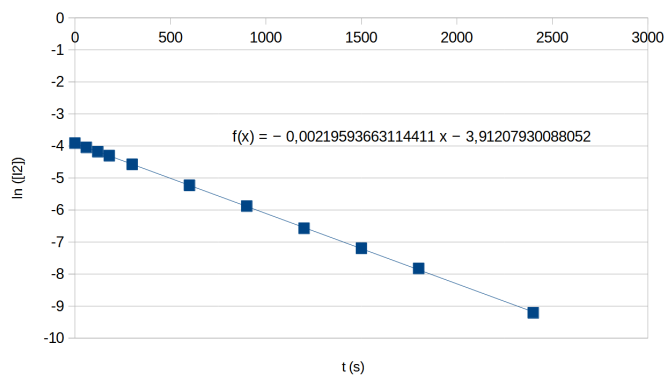
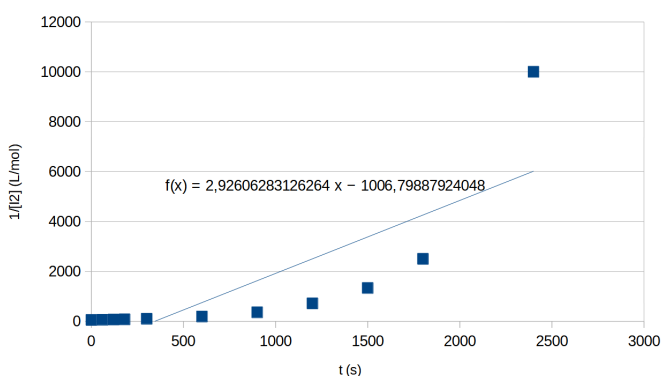
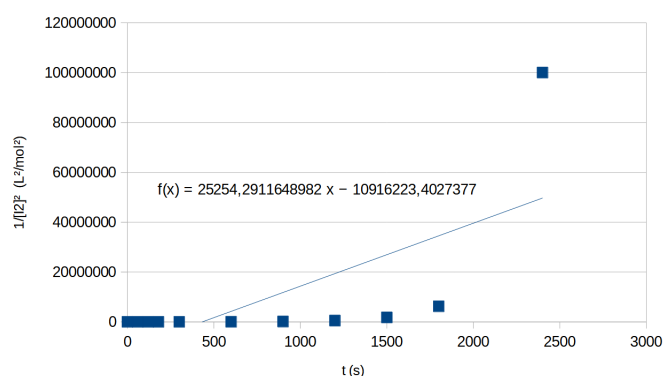
c) Détermination de l'ordre partiel par rapport au diiode de la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

Le tableau 1 (ci-dessous) indique les volumes équivalents relevés à différentes dates t pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane.

t (s)	0	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
V_E (mL)	20	17,5	15,3	13,5	10,3	5,35	2,8	1,4	0,75	0,4	0,1

TABLE 1 – Volumes équivalents relevés lors du titrage du diiode restant à différentes dates t pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

A partir des résultats expérimentaux, les courbes représentatives de $[I_2] = f(t)$, $\ln([I_2]) = f(t)$, $\frac{1}{[I_2]} = f(t)$ et $\frac{1}{[I_2]^2} = f(t)$ ont été tracées (voir figure 1).

(a) $[I_2] = f(t)$ (b) $\ln([I_2]) = f(t)$ (c) $\frac{1}{[I_2]} = f(t)$ (d) $\frac{1}{[I_2]^2} = f(t) = f(t)$

Tracé des exploitations des données

I.20 A l'aide des courbes fournies, déterminer l'ordre partiel associé au diiode.

I.21 Déduire de la courbe tracée la valeur numérique de la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction à 25°C.

I.22 Rappeler la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer l'ordre de grandeur de sa valeur numérique pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane à 25°C.

I.3 Etude du mécanisme de la réaction d'addition de diiode sur un alcène

Le mécanisme mis en jeu lors de l'addition de diiode I_2 sur le cyclohexène dans le 1,2-dichloroéthane est semblable à celui d'une dibromation d'un alcène dans un solvant dispersant.

I.23 Par analogie avec l'action du dibrome sur un alcène, écrire le mécanisme de l'action de I_2 sur le cyclohexène. Préciser l'étape cinétiquement déterminante.

I.24 En appliquant la loi de Van't Hoff à l'étape cinétiquement déterminante, montrer que l'on retrouve la conclusion annoncée à la question concernant l'ordre partiel de la réaction par rapport à I_2 . Quel est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'alcène ?

I.25 Tracer le profil réactionnel associé à ce mécanisme.

I.26 Donner le nom et la stéréochimie du (ou des) produit(s) obtenu(s) par action du diiode sur le cyclohexène. Le produit obtenu est-il optiquement actif ?

I.27 La réaction est-elle stéréosélective, stéréospécifique ? Justifier.

On étudie désormais l'influence du degré de substitution de l'alcène et du solvant sur l'ordre et le temps de demi-réaction. Le tableau 2 (ci-dessous) regroupe les résultats obtenus pour différents couples alcène-solvant à 25 °C.

Alcène	Solvant	Ordre partiel par rapport à I ₂	t _{1/2} (s)
Cyclohexène	1,2-dichloroéthane		
Cyclohexène	Acide éthanoïque	2	525
Pent-1-ène	1,2-dichloroéthane	1	2500
Pent-1-ène	Acide éthanoïque	2	4400

TABLE 2 – Résultats cinétiques obtenus à 25°C pour différents couples alcène - solvant

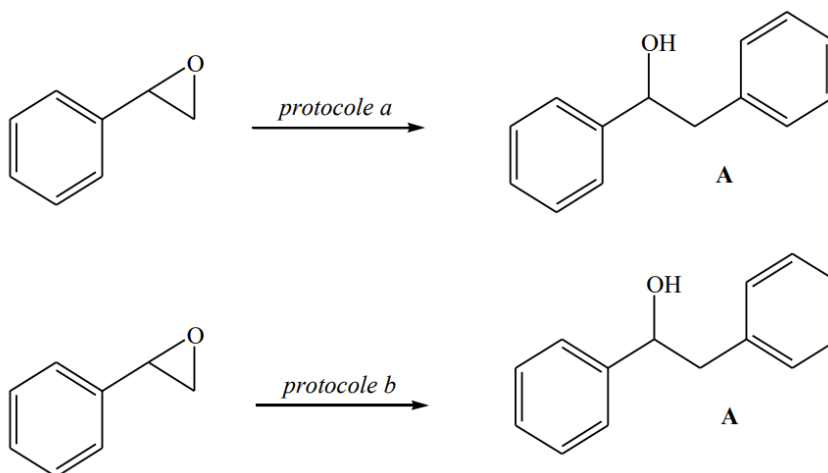
- I.28 Le solvant a-t-il une influence sur l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode ? Que peut-on en déduire quant au mécanisme de la réaction dans ces deux solvants différents ?
- I.29 Quelle est l'influence du degré de substitution de l'alcène sur la vitesse de réaction ? Proposer une explication permettant d'interpréter les résultats expérimentaux.

II Synthèse de la Seychellène

II.1 Réaction d'un organométallique sur un époxyde

La réaction de composés organométalliques sur un époxyde est une méthode importante pour créer des liaisons C-C. De plus, la nature du métal oriente la régiosélectivité de la réaction sur un époxyde asymétrique. En effet, les organolithiens (R-Li) et les organomagnésiens (RMgX) réagissent différemment vis-à-vis d'un époxyde. On note que X = Cl ou Br et R une chaîne alkyle ou phényle.

Présentation des résultats expérimentaux



On indique les conditions opératoires :

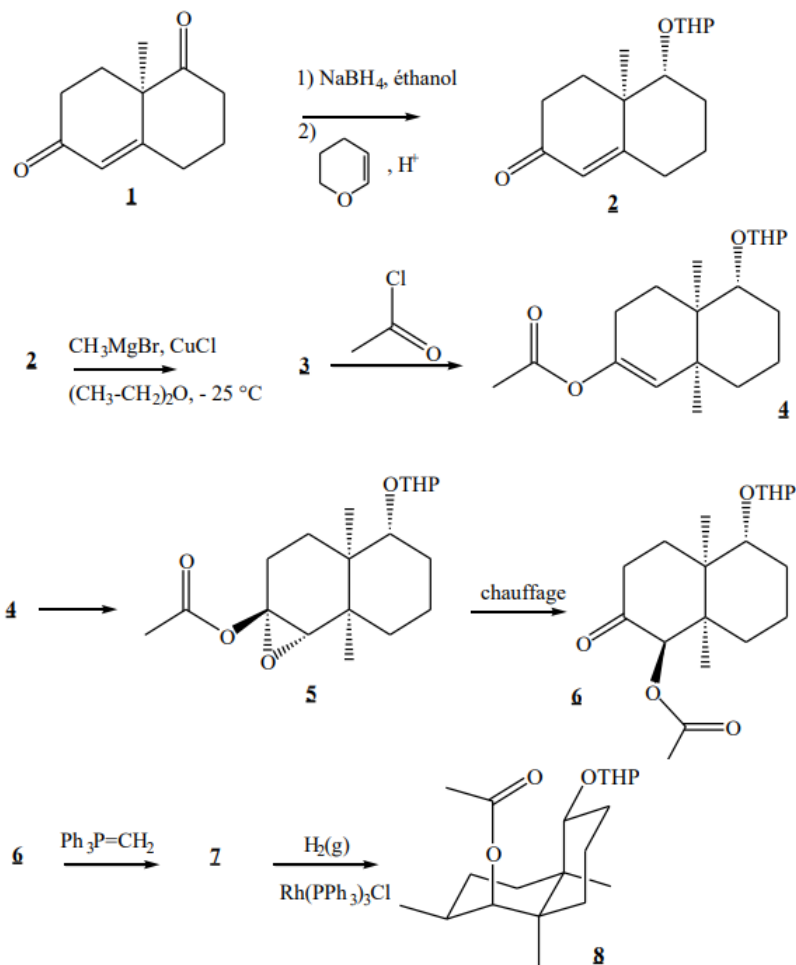
Protocole a : addition de l'époxyde goutte à goutte sur l'organolithien (phényllithium) dans l'éther diéthylique (CH₃CH₂)₂O suivie d'un traitement par hydrolyse acide.

Protocole b : On place 1,34 g de bromobenzène (M = 157 g · mol⁻¹) et 200 mg de magnésium (M = 24,3 g · mol⁻¹) dans 5 mL d'éther diéthylique dans un ballon. À la fin de la synthèse magnésienne et à l'aide d'une ampoule de coulée isobare, on additionne 500 mg de l'époxyde (M = 120 g · mol⁻¹) dissous dans 5 mL d'éther diéthylique anhydre. Après l'addition, le mélange est chauffé au reflux pendant 10 min, refroidi à température ambiante, puis traité avec 10 mL d'acide sulfurique à 10 %. La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. On obtient une masse m = 646 mg du produit **A** (M = 198 mol · L⁻¹).

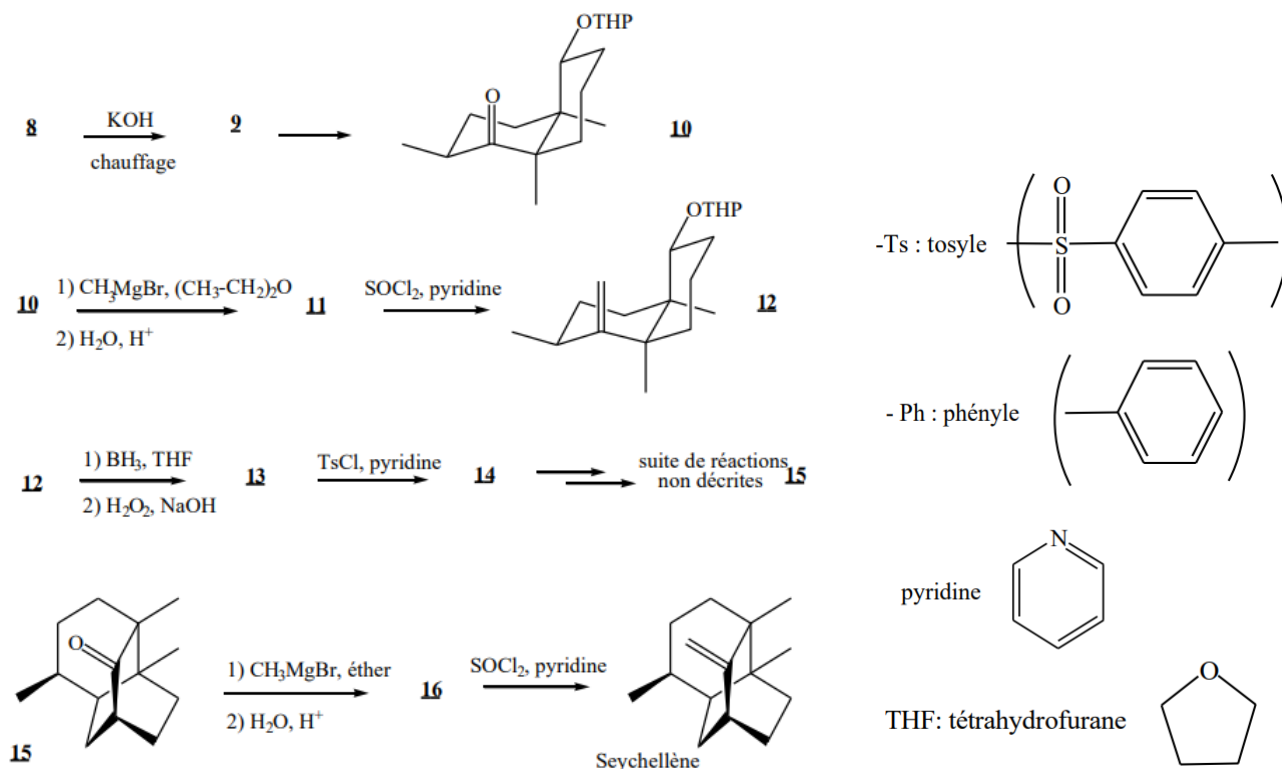
- II.1 Proposer un mécanisme permettant de justifier la formation de la molécule **A** en utilisant le protocole a.
- II.2 Faire un schéma annoté du montage de la synthèse.
- II.3 Justifier le choix du solvant de la synthèse. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- II.4 Déterminer le rendement de la réaction.

II.2 Synthèse de la \pm seychellène

La (-)-seychellène est un composé minoritaire dans l'huile essentielle de Patchouli. La synthèse décrite ci-après permet l'obtention d'un mélange racémique de la seychellène.



- II.5 Donner le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la molécule **1** en justifiant la réponse à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.
- II.6 Calculer la variation du nombre d'oxydation du carbone fonctionnel modifié entre les molécules **1** et **2**. En déduire le rôle du tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4) lors de cette réaction en justifiant la réponse.
- II.7 Proposer un mécanisme pour la formation de la molécule **2**.
- II.8 Identifier précisément le rôle du groupement THP ajouté dans la molécule **2**.
- II.9 Dans ces conditions, l'organocuvreux CH_3Cu se forme et réagit sur la molécule **2** par une addition dite (1,4). Montrer que la molécule **2** possède deux sites électrophiles et proposer un mécanisme pour la formation de **3** en absence d'hydrolyse acide.
- II.10 Proposer un mécanisme pour l'obtention de **4**. Identifier le sous produit.
- II.11 Nommer la fonction chimique obtenue dans l'étape de formation de **4** à partir de **3** et la fonction chimique obtenue dans l'étape de formation de **5** à partir de **4**.
- II.12 Donner la structure de **7**.
- II.13 Donner la représentation de la molécule **8** et préciser le bilan de la réaction de sa formation.
La suite de la séquence est donnée ci-dessous :



II.14 Proposer une structure pour le composé **9** ainsi que le mécanisme de sa formation.

II.15 Proposer des conditions opératoires pour obtenir le composé **10**.

II.16 Donner la représentation de la molécule **11**.

II.17 Proposer un mécanisme pour la formation du composé **12**.

II.18 Donner la représentation de **13**.

II.19 Donner la représentation de **14** et justifier l'utilité de cette étape.

II.20 Donner la représentation de la molécule **16**.

II.21 On obtient un mélange racémique de la sychellène. Après avoir rappelé la définition d'un mélange racémique, décrire une technique expérimentale permettant d'effectuer le dédoublement d'un racémique.

Annexes

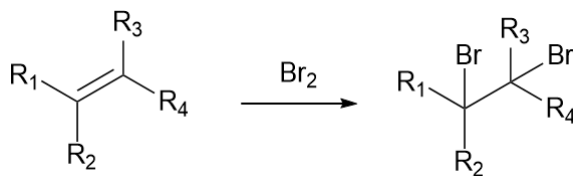
Aide aux calculs

	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a
a \ b	1,34			2,00			5,00			1,98			3,26		
1,57	2,10	0,85	1,17	3,14	1,27	0,79	7,85	3,18	0,31	3,11	1,26	0,79	5,12	2,08	0,48
2,43	3,26	0,55	1,81	4,86	0,82	1,22	12,15	2,06	0,49	4,81	0,81	1,23	7,92	1,34	0,75
1,20	1,61	1,12	0,90	2,40	1,67	0,60	6,00	4,17	0,24	2,38	1,65	0,61	3,91	2,72	0,37
1,17	1,57	1,14	0,87	2,34	1,71	0,59	5,86	4,27	0,23	2,32	1,69	0,59	3,82	2,78	0,36
0,85	1,14	1,57	0,64	1,71	2,34	0,43	4,27	5,86	0,17	1,69	2,32	0,43	2,78	3,82	0,26
0,82	1,10	1,63	0,61	1,65	2,43	0,41	4,12	6,08	0,16	1,63	2,41	0,42	2,68	3,96	0,25
1,22	1,63	1,10	0,91	2,43	1,65	0,61	6,08	4,12	0,24	2,41	1,63	0,61	3,96	2,68	0,37
4,17	5,58	0,32	3,11	8,33	0,48	2,08	20,83	1,20	0,83	8,25	0,48	2,10	13,58	0,78	1,28
6,46	8,66	0,21	4,82	12,92	0,31	3,23	32,30	0,77	1,29	12,79	0,31	3,26	21,06	0,50	1,98
3,06	4,10	0,44	2,28	6,12	0,65	1,53	15,30	1,63	0,61	6,06	0,65	1,55	9,98	1,07	0,94
1,28	1,72	1,05	0,96	2,56	1,56	0,64	6,40	3,91	0,26	2,53	1,55	0,65	4,17	2,55	0,39

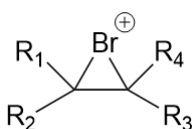
Dibromation des alcènes

La dibromation des alcènes est une réaction d'addition d'une molécule de dibrome Br_2 sur un alcène selon le bilan :

Bilan: Dibromation des alcènes

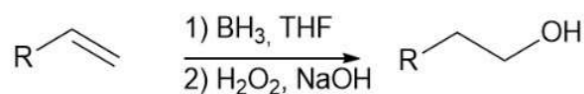


Le mécanisme est en deux étapes et met en jeu un intermédiaire réactionnel particulier, caractérisé par un ion ponté dans un cycle à trois membres dont la structure est :



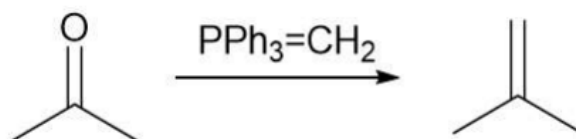
Séquence hydroboration oxydation

Il est possible de convertir un alcène en alcool à l'aide d'une séquence de deux étapes nommée hydroboration oxydation selon le schéma réactionnel suivant :



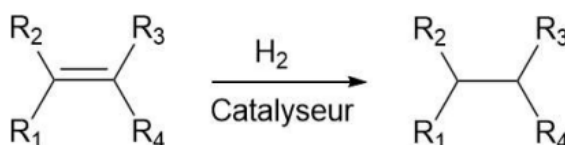
Réaction de Wittig

Il est possible de convertir un carbonyle en alcène à l'aide de la réaction de Wittig. Celle-ci fait intervenir un composé nommé ylène, comprenant un atome de phosphore. Le schéma réactionnel est le suivant :



Réduction catalytique par le dihydrogène

Il est possible de réduire un alcène en présence de dihydrogène et d'un catalyseur métallique comme à base de palladium, de nickel ou de rhodium. Le schéma réactionnel est le suivant :



FIN DE L'ÉNONCÉ