**DS de Chimie N° 5 4h**

**Les calculatrices sont interdites**

*Toute réponse devra être clairement* ***justifiée***.

**Partie 1 : Solutions aqueuses de diiode (16 pts)**

A température et pression ordinaires, le diiode est un solide moléculaire de couleur violette

L'iode, isolé d’algues destinées à la production de salpêtre lors des guerres napoléoniennes est un élément chimique relativement rare dans le milieu naturel. C’est un oligo-élément important chez l’homme à divers égards :

* la carence en iode est associée à des troubles sévères de la croissance et divers désordres mentaux, observés autrefois chez les populations éloignées des régions maritimes ;
* les radio-isotopes de l'iode, notamment l’iode 131 produit de fission nucléaire, sont susceptibles de provoquer des cancers de la thyroïde en cas d’absorption par l'organisme ;
* des « comprimés d'iode » sont utilisés pour bloquer son absorption par la thyroïde en cas de contamination due à un accident nucléaire.

Enfin, la faible toxicité, la facilité avec laquelle l’iode se lie aux composés organiques et sa masse atomique élevée, en ont fait un agent de contraste très utilisé en radiographie.

**1.Solubilité du diiode dans l’eau pure**

A température et pression ordinaires, le diiode est un solide moléculaire de couleur violette

Ecrire l’équation de la réaction de mise en solution du diiode solide dans l’eau pure et exprimer sa solubilité . On note Ks, la constante de l’équilibre correspondant. **(2pts)**

**2. Etude de la solubilité du diiode dans l’eau en présence d’ions iodure à 298 K**

En présence d’ions iodure, le diiode est transformé en ion triiodure  selon la réaction d’équation suivante :



On note Kc, la constante d’équilibre de cette réaction et  la solubilité du diiode dans une solution aqueuse contenant des ions iodure .

**2.1**. Exprimer  en fonction des concentrations molaires des espèces chimiques présentes à l’équilibre. **(1pt)**

**2.2**. En déduire l’expression de  en fonction de la concentration à l’équilibre en ions iodure  et des constantes d’équilibre nécessaires. **(1pt)**

**3. Etude cinétique d’une réaction mettant en jeu les ions triiodure**

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d’iodation de la propanone, menée en solution aqueuse en présence d’acide sulfurique et d’équation suivante :

CH3COCH3(aq) **+** (aq) → CH3COCH2I(aq) **+** H+(aq) **+** 2(aq).

On suppose que la loi expérimentale de vitesse de cette réaction est de la forme :

v = k.[CH3COCH3].[].[H+].

On mène trois expériences en vue de la détermination expérimentale, entre autre, des ordres partiels ,  et . On cherchera, dans la suite du problème, à ne déterminer que les valeurs de ces ordres partiels.

**Expérience *a*:**

On prépare 200,0 mL d’une solution aqueuse acide de propanone à partir :

* de 20,0 mL de propanone pure ;
* de 1,0 mL d’une solution aqueuse d'acide sulfurique H2SO4, de concentration molaire 1,0 mol.L-1, considéré comme un diacide fort dans l’eau ;
* d’une quantité d'eau distillée nécessaire pour compléter à 200,0 mL.

A l’instant *t =* 0 est ajouté, à ces 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone, 1,0 mL d'une solution aqueuse de triiodure de potassium KI3, de concentration molaire 1,0.10-2 mol.L-1.

On suit, en fonction du temps *t,* l’évolution de la concentration en ions triiodure  par mesure d’absorbance *A*, en se plaçant à une longueur d’onde particulière où seuls ces ions absorbent.

Pour l’**expérience *a***, la représentation graphique de l’évolution de l’absorbance *A* en fonction du temps *t* est modélisée par une droite d’équation y = - 0,102x + 1,888 représentée ci-dessous :



**Expérience *b*:** La quantité de propanone est doublée par rapport à celle de l’**expérience *a***, les autres quantités restant inchangées.

**Expérience *c*:** La quantité d’acide sulfurique est doublée par rapport à celle de l’**expérience *a***, les autres quantités restant inchangées.

Pour les **expériences *b*** et ***c***, l’allure des courbes représentatives de l’évolution de l’absorbance *A* en fonction du temps *t* est semblable à celle de l’**expérience *a***. L’équation de la courbe de modélisation est néanmoins différente pour ces deux **expériences *b*** et ***c***. Elle a pour expression : y = - 0,204x + 1,888.

**3.1** Quelle verrerie faut-il utiliser pour préparer les 200,0 mL de solution aqueuse acide de propanone ?**(1pt)**

**3.2** Calculer l’ordre de grandeur des concentrations molaires volumiques à *t* = 0 en propanone, en ions H+ et en ions triiodure  pour l’**expérience *a***. Que peut-on conclure quant à l’expression de la loi de vitesse ? **(3pts)**

**Données à 298 K : Propanone** : densité d ≈ 0,8 ; masse molaire M ≈ 60 g.mol-1

**3.3** Quelle grandeur peut être déduite de l’exploitation des résultats expérimentaux de l’**expérience *a***? Préciser sa valeur en détaillant votre raisonnement. **(2pts)**

**3.4** Quelles grandeurs peuvent être déduites de l’exploitation des résultats expérimentaux des **expériences *b***et ***c*** ? Préciser leur valeur en détaillant votre raisonnement. **(2 pts)**

**3.5** En déduire l’expression de la loi de vitesse. **(1 pt)**

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant, la propanone étant notée **A** :

(1) **A** + H+  AH+

équilibre rapidement établi, de constante

de vitesse k1 et k-1

(2) AH+  **B** + H+ étape lente de constante de vitesse k2

(3) **B** +   CH3COCH2I + H+ +  étape rapide de constante de vitesse k3

**3.6** L’équilibre (1) étant rapidement établi, écrire la relation entre les concentrations des espèces chimiques intervenant dans cet équilibre et les constantes de vitesse k1 et k-1. **(1 pt)**

**3.7** Etablir la loi de vitesse sachant que l’étape (2) est lente. Est-elle en accord avec la loi de vitesse établie expérimentalement ? **(2pts)**

**Partie 2 : Synthèse organique (30 pts)**

*Pour l’écriture des mécanismes, à chaque fois qu’il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des*

*notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer sur les fonctions réactives.* ***Les***

***données spectrales sont mentionnées en fin de sujet.***

Plus de 200 espèces de moisissures produisent des agents d'intoxication alimentaire. Il s’agit de mycotoxines dont les manifestations sont nombreuses, certaines étant mutagènes et cancérigènes, d'autres endommageant des organes particuliers (foie, reins, système nerveux…). Elles sont souvent produites sur des céréales moisies comme les *aflatoxines* sur toutes les céréales oléagineuses, les *ochratoxines* sur le maïs, le seigle et l’orge, ou encore la *citréoviridine* sur le riz et l’orge. La structure de chacun de ces composés est proposée ci-dessous :



Le rôle des moisissures dans les toxi-infections n'a attiré l'attention des chercheurs que depuis une trentaine d'années, à la suite de l'intoxication massive de milliers de volailles en Angleterre. Dans ce problème, nous nous proposons d’étudier la synthèse asymétrique de la *citréoviridine* décrite par le groupe de Williams (*The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 5067–5079) à partir de la 3‑(benzyloxy)butanone chirale **1** *via* les intermédiaires **9** et **16** ( **Schéma rétrosynthétique 1**). Cette synthèse a permis de mieux étudier cette mycotoxine et de comprendre son mécanisme d’action afin de prévenir une myco-infection.



**Schéma rétrosynthétique 1**

**B1. Synthèse de l’intermédiaire 9**

La synthèse de l’intermédiaire **9** utilise la 3-(benzyloxy)butanone chirale **1** comme composé de départ. Les premières étapes de la synthèse sont données ci-après (**schéma 2**) :



**Schéma 2**

**B1.1** Représenter les deux isomères du composé **2** qui peuvent se former à partir de la 3‑(benzyloxy)butanone chirale **1**. Quelle relation d’isomérie lie ces isomères ? **(1 pt)**

**B1.2** En pratique, les auteurs n’obtiennent que l’isomère du composé **2** de configuration (*R,R*). Le dessiner en convention spatiale de Cram en justifiant la représentation. **(1 pt)**

**B1.3** Représenter le composé **3**. Écrire l’équation de la réaction de formation du composé **3** à partir de l’isomèredu produit **2** de configuration (*R,R*) en précisant bien le rôle de la diisopropyléthylamine ((Me2CH)2NEt). Nommer le mécanisme de cette réaction. (…) **(4 pts)**

L’aldéhyde **4** est ensuite mis en réaction avec l’organomagnésien **6** (réactif de Grignard) préparé à partir du bromévinylique **5** (schéma 3) :



**Schéma 3**

(…)

**B1.5** Donner un réactif et les précautions opératoires pour préparer l’organomagnésien **6** à partir du bromévinylique **5**. Écrire les équations des réactions secondaires à éviter. **(3pts)**

**B1.6** Écrire le mécanisme de la réaction du composé **4** avec l’organomagnésien **6**. A quoi sert la chromatographie séparative sur silice dans ce protocole ? **(2pts)**

**B1.7** Nommer les groupes caractéristiques (fonctions) présents dans le composé **7.**  **(2 pts)**

(…)

**B2. Synthèse de l’intermédiaire 16**

La synthèse de l’intermédiaire **16** est ensuite effectuée à partir du composé **9** en six étapes décrites ci-dessous (schéma 5) :



**Schéma 5**

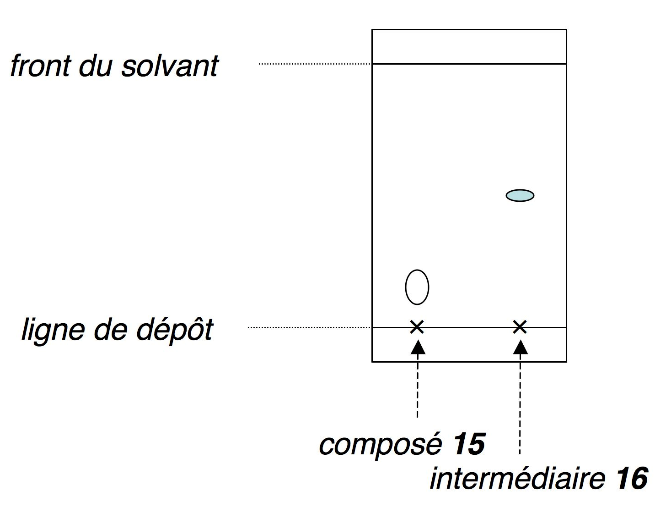
**B2.2** À quel mécanisme correspond la transformation du dérivé iodé **11** en composé **12** ? Proposer un réactif pour effectuer cette transformation. **(2pts)**

**(…)**

**B2.6** Quelle est la propriété de la double liaison de l’intermédiaire **16** ? **(1pt)**

**B2.7** Les auteurs isolent l’intermédiaire **16** dont la pureté est analyséeparchromatographie sur couche mince (CCM), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H) et spectroscopie infrarouge (IR).

**B2.7.1** L’analyse chromatographique de la pureté de l’intermédiaire **16** est effectuée en déposant sur une même plaque de gel de silice une petite quantité du composé **15** et de l’intermédiaire **16** en solution dans le dichlorométhane. Après élution avec un mélange tétrahydrofuranne/dichlorométhane (proportion volumique = 1/4) puis révélation avec une solution de permanganate de potassium, la plaque chromatographique obtenue est la suivante (figure 1) :



**Figure 1**

À l’aide de la figure 1, calculer les rapports frontaux notés Rf pour le composé **15** et l’intermédiaire **16**.Justifier la position relative des taches correspondant au composé **15** et à l’intermédiaire **16** en rappelant succinctement le principe de la CCM. **(3pts)**

**B2.7.2** L’analyse de la pureté de l’intermédiaire **16** par spectroscopie RMN 1H est effectuée en comparant les spectres du composé **15** et de l’intermédiaire **16** obtenus à 360 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl3).Ces spectres présentent, entre autre, des signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques  (exprimés en ppm = partie par million), les multiplicités et le nombre d’hydrogènes correspondant sont donnés ci-dessous :

Composé **15** : 5,74 ppm (singulet, 1 H).

Intermédiaire **16** : 9,15 ppm (singulet, 1 H) et 6,69 ppm (singulet, 1 H).

Proposer une attribution de chacun des signaux à un proton caractéristique du composé **15** et de l’intermédiaire **16** en RMN 1H. **(2pts)**

**B2.7.3** L’analyse de la pureté de l’intermédiaire **16** par spectroscopie IR est effectuée en comparant les spectres d’absorption du composé **15** et de l’intermédiaire **16**. Ces spectres présentent, entre autre, des bandes d’absorption caractéristiques dont les nombres d’onde (exprimés en cm–1) et les allures sont donnés ci-dessous :

Composé **15** : 3 450 cm–1 (intense et large).

Intermédiaire **16** : 3 435 cm–1 (intense et large) et 1 680 cm–1 (intense).

Proposer une attribution de chacune des bandes d’absorption à un (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans le composé **15** et dans l’intermédiaire **16**. **(2 pts)**

**B3.3** La suite de la synthèse nécessite la préparation de l’espèce organométallique **[22]** par action du diisopropylamidure de lithium (LDA) sur la pyrannone **21** (schéma 7) :



**Schéma 7**

**B3.3.1** Donner un réactif permettant de préparer le LDA à partir de la diisopropylamine ((Me2CH)2NH). Quelles sont les propriétés du LDA ? **(2pts)**

**B3.3.2** Écrire l’équation de la réaction de formation de l’organométallique **[22]** à partir de la pyrannone **21**. **(1 pt)**

**B3.3.3** Écrire toutes les formes mésomères limites respectant la règle de l’octet pour la partie anionique de l’organométallique [**22]**. Justifier pourquoi la déprotonation de l’autre groupement méthyle porté par le cycle de la pyrannone **21** n’est pas observée. **(2pts)**

L’accès à la *citréoviridine* est ensuite effectué en trois étapes à partir du composé **20** comme décrit ci-dessous (schéma 8) :



**Schéma 8**

**B.4** Le groupe tosylate (figure 2) est un excellent groupe partant très utilisé en synthèse organique :

****

**Figure 2**

**B.4.1** Justifier pourquoi le groupe tosylate est un excellent groupe partant. **(1pt)**

**B.4.2** Normalement, le composé obtenu par réaction entre un alcool et le chlorure de tosyle **24** est stable. Justifier pourquoi, lors de cette synthèse, l’intermédiaire **[25]** obtenu par réaction du composé **23** avec le chlorure de tosyle **24** n’est pas stable et conduit directement à la formation de la *citréoviridine*. **(1pt)**

**Partie 3 : Analyse de la teneur en aluminium d’un minerai (15 pts)**

L'aluminium est remarquable pour sa résistance à l’oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l’écorce terrestre. Son minerai principal est la bauxite, où il est présent sous forme d’oxyde hydraté dont on extrait l’alumine.

L'aluminium est un produit industriel important, notamment dans l’aéronautique, les transports et la construction. Sa nature réactive en fait également un catalyseur et un additif dans l’industrie chimique.

Afin de déterminer la teneur en aluminium dans un échantillon de bauxite, contenant essentiellement de l’alumine, Al2O3, et de l’hématite, Fe2O3, on met en œuvre le protocole suivant :

- 1,00 g d’un échantillon de minerai est mis en suspension, à chaud, dans 20,0 mL d’une solution aqueuse de soude de concentration 1,00 mol.L-1. Après refroidissement de la solution, on élimine par filtration un résidu solide de couleur rouille.

- 20,0 mL du filtrat ainsi obtenu sont ensuite dosés par une solution aqueuse d’acide chlorhydrique de concentration 1,00 mol.L-1. On observe l’apparition d’un précipité blanc pour un volume versé en solution aqueuse d’acide chlorhydrique, *v*1 = 6,00 mL.

On supposera que l’alumine, Al2O3, et l’hématite, Fe2O3, sont, en fonction du pH de la solution aqueuse, sous forme de :

Al3+(aq), Al(OH)3(s), solide blanc, ou (aq), pour l’alumine, Al2O3,

Fe3+(aq), Fe(OH)3(s), solide rouille, pour l’hématite, Fe2O3.

**1.6.1** Ecrire les équations de transformation de Al2O3(s) en Al(OH)3(s) et de Fe2O3(s) en Fe(OH)3(s) en présence d’eau. **(2pts)**

**1.6.2** Tracer le diagramme de prédominance ou d’existence des différentes espèces de Al(III) selon une échelle pOH. On ne cherchera pas à exprimer le pOH des frontières. **(1pt)**

**1.6.3** Montrer que l’hydroxyde d’aluminium, Al(OH)3(s), est un amphotère acido-basique en écrivant les équations des réactions correspondantes. **(2pts)**

**1.6.4** Ecrire l’équation de la réaction ayant lieu, pour Al(OH)3(s), lors de l’attaque basique à chaud du minerai par la soude supposée en excès. Quelle est la nature du résidu solide éliminé par filtration ?

**(2pts)**

**1.6.5** Ecrire l’équation de la réaction de dosage pour un volume versé, *v* < *v*1, pour un volume versé *v* > *v*1. Calculer les constantes d’équilibre de ces réactions. **(4pts)**

**1.6.6** En déduire la quantité d’alumine ainsi que le pourcentage massique en alumine, Al2O3, dans la bauxite.**(4pts)**

**Partie 4 : Concours étoilés (19 pts)**

**A- RMN (7pts) :** Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du composé **15** (ci-dessous) a été enregistré à 400 MHz dans le DMSO-*d6* et présente les signaux suivants :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Signal | (ppm)*a* | **I***b* | Multiplicité*c* |  |
| A  B  C  D  E  F  G  H | 1,20–1,65  2,22  3,30  7,84  8,79  8,86  8,95  12,01 | 12  4  4  2  2  2  2  2 | m  t,  dt, et  d,  s  d,  t,  s |
| *a* Déplacement chimique. *b* Intégration. *c* m : multiplet, s : singulet, d : doublet, t : triplet, dt : doublet de triplet. | | | |  |

|  |
| --- |
| **Q44-** Attribuer chacun des signaux aux différents protons de la molécule **15** (voir Annexe 7 ci-dessous), la multiplicité des signaux RMN devra être justifiée et les résultats présentés sous la forme d’un tableau). |

# 

1. **BATTERIES LITHIUM-IONS (14 pts)**

Les batteries utilisées couramment dans les véhicules électriques, mais également dans d’autres applications comme les téléphones portables, sont de type lithium-ion.

Elles présentent l’avantage d’avoir une très grande énergie massique, comprise entre 90 et 180 . De plus, ces batteries, même déchargées, délivrent toujours la même puissance, ce qui permet une utilisation dans les mêmes conditions, quel que soit le niveau de charge. Le principe général d’une batterie lithium-ion est basé sur l’échange réversible des ions lithium entre une électrode positive en oxyde métallique () et une électrode négative en graphite (carbone) qui va stocker les ions lithium pendant la charge (Figure 8).



***Figure 8****. Représentation schématique d’une batterie Li-ion.*

|  |
| --- |
| L’une des électrodes est en graphite, une variété de carbone, dans lequel sont insérés les ions lithium.  **Q16-** À l’état totalement chargé, la structure du composé est . Écrire la demi-équation électronique à cette électrode lors de la charge et de la décharge en précisant son signe. **( 2 pts)**  **Q17-** La seconde électrode peut être en oxyde de cobalt () qui, après insertion des ions lithium, forme l’oxyde lithié . Montrer que c’est l’élément cobalt qui change de nombre d’oxydation. Donner la demi-équation électronique associée au couple considéré lors de la charge et de la décharge à l’électrode en précisant son signe**. (2pts)**  **Q18-** Donner l’équation bilan lors du fonctionnement de la batterie en charge et en décharge. **( 2 pts)**  **Q19-** Déterminer l’expression de la capacité massique Qm de la batterie (en ) en fonction du nombre d’électrons échangés, de la constante de Faraday F et de la masse molaire du matériau d’insertion (le graphite).  **(2 pts)** |

Pour le véhicule considéré, équipé d’une batterie lithium-ion dont les caractéristiques sont fournies dans le Document 2, la jauge d’autonomie de la batterie indique 20 %. Son conducteur souhaite la recharger et pour cela, il utilise une borne de recharge qui fournit une puissance constante de 7,40 kW en délivrant un courant électrique d’intensité constante de 32,0 A.

|  |
| --- |
| **Q20-** Calculer l’énergie massique maximale de la batterie considérée (Document 2). Commenter. **(2pts)**  **Q21-** Calculer l’énergie emmagasinée par la batterie lors de sa charge pour passer d’un *SOC* de 20 % à 80 % et définir le rendement de la charge, puis le calculer. Commenter cette valeur. **(2 pts)** |
| ***Document 2.****Caractéristiques de la batterie Li-ion du véhicule électrique.* | | |
| La technologie lithium-ion est communément utilisée dans les batteries des voitures électriques. Les principales caractéristiques d’une batterie Li-ion présente dans le véhicule électrique considéré dans cette étude sont les suivantes :  Énergie utilisable 41   (kWh)  Tension totale (V) 400  Nombre de cellules 192  Masse de la batterie 305 kg  Une des caractéristiques essentielles d’une batterie est son état de charge *SOC* (State Of Charge) et sa variation en fonction du temps. Il varie de 0 % (batterie déchargée) à 100 % (batterie entièrement chargée). Le *SOC* est directement lié à l’énergie emmagasinée par la batterie. L’énergie maximale qui peut être emmagasinée représente son énergie utilisable.  Pour la batterie considérée, la variation du *SOC* en fonction du temps de charge de la batterie est donnée dans la figure suivante : | | |

**Fin de l’énoncé**

**Données spectrales de la partie 2 : chimie organique:**

RMN 1H : gamme de déplacements chimiques

|  |  |
| --- | --- |
| **Protons** | ** (ppm)** |
| –C**H**–CH=CH– | 1,7 - 2,4 |
|  | 2,3 - 2,8 |
| R–CO2–C**H**– | 3,5 - 4,5 |
| –C**H**–N– | 3,5 - 4,5 |
| –C**H**–O– | 3,5 - 4,5 |
| RC**H**=C**H**R’ | 5,0 - 6,8 |
|  | 7,2 - 7,9 |
|  | 10,3 - 9,1 |

Infrarouge : nombre d’onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Groupe fonctionnel** | ** (cm–1)** | **Intensité** |
| **O–H** alcool | 3 200 - 3 600 | Forte et large |
| **O–H** acide | 2 500 - 3 300 | Forte et large |
| **C=O** ester saturé | 1 735 - 1 750 | Forte |
| **C=O** ester conjugué | 1 715 - 1 730 | Forte |
| **C=O** aldéhyde saturé | 1 700 - 1 710 | Forte |
| **C=O** aldéhyde conjugué | 1 680 - 1 690 | Forte |
| **C=O** cétone | 1 705 - 1 725 | Forte |
| **C=O** cétone conjuguée | 1 685 - 1 705 | Forte |
| **C=O** acide | 1 700 - 1 720 | Forte |
| **C=O** carbamate (ROCONR’) | 1 690 - 1 710 | Forte |
| **C=C** alcène | 1 640 - 1 690 | Faible |
| **C=C** alcène conjugué | 1 600 - 1 650 | Faible |

**AUTRES DONNEES**

**Température de fusion sous 1 bar** : Tf(Al) = 930 K ; Tf(Al2O3) = 2320 K

**Température d’ébullition sous 1 bar** : Téb(Al) = 2740 K

**Produits de solubilité** à 298 K : Al(OH)3 : Ks = 10-32 ;

Fe(OH)3 : Ks = 10-38

**Constante d’acidité** à 298 K : H2CO3/ : Ka1 = 10-6,3 ;

/ : Ka2 = 10-10,3

**Constante globale de formation** à 298 K de  : *log*β4 = 33

**Constante d’autoprotolyse de l’eau** à 298 K : Ke = 10-14

**Masse molaire (en g.mol-1)**: C : 12 ; O : 16 ; Al : 27

**Numéros atomiques**: C : 6 ; N : 7 ; F : 9 ; Mg : 12 ; Al : 13

**Nombre de Faraday**: F ≈105 C.mol-1