DS n°6
CONCOURS BLANC

Problème n°1 : Chimie et énergie (Mines-Ponts MP 2022)

Problème n°2 : Quelques aspects de la chimie des alcènes (Agro Véto A 2022)

24.
On donne la loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot c_{p,i}^\circ$$

44.
Ne pas traiter car plus au programme.

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,
CHIMIE PARISTECH - PSL.

Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).

CONCOURS 2022

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente
sur la première page de la copie :

CHIMIE - MP

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages de texte.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence
Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.
Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

Chimie et énergie

Ce problème comporte trois parties indépendantes.
Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (page 5).

Partie 1. La filière hydrogène

Production de dihydrogène par hydrolyse catalytique du tétrahydruroborate de sodium

« L'hydrogène est un des vecteurs énergétiques de demain même si les complications liées à sa production et à son stockage limitent son développement. L'hydrolyse, catalysée du tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$), est une alternative intéressante pour le stockage et la production embarqués d'hydrogène car, en présence d'eau et d'un catalyseur, cet hydrure chimique produit de façon contrôlée de l'hydrogène pur et du métaborate de sodium.[1] »

En présence d'un catalyseur adapté, le tétrahydruroborate de sodium est décomposé par l'eau pour produire du dihydrogène selon l'équation suivante :

$$Na^+_{(aq)} + BH_4^-{}_{(aq)} + 2\,H_2O \longrightarrow Na^+_{(aq)} + BO_2^-{}_{(aq)} + 4\,H_{2(g)}$$

Q1- Donner la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Identifier les électrons de valence et donner des quadruplets de nombres quantiques pouvant caractériser ces électrons.

Q2- Donner la représentation de Lewis de l'ion tétrahydruroborate BH_4^-. En déduire sa géométrie. Justifier.

Q3- Déterminer le volume $V(H_2)$ de dihydrogène que l'on peut générer à partir de $V = 1{,}0$ L de solution aqueuse de concentration $C = 1{,}0$ mol·L^{-1} en ions sodium $Na^+_{(aq)}$ et en ions tétrahydruroborate $BH_4^-{}_{(aq)}$ (on se placera dans les conditions standard de température et de pression : $T = 25$ °C et $P = 1$ bar).

Q4- La réaction d'hydrolyse peut être catalysée par des catalyseurs à base de platine. Le volume de dihydrogène obtenu serait-il plus élevé si on réalise la réaction en présence de platine ? Justifier.

Stockage du dihydrogène

S'il n'est pas préparé « à la demande » comme avec l'hydrolyse du tétrahydruroborate de sodium, un des problèmes de l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique est son stockage. Des alliages à base de fer et de titane permettent le stockage du dihydrogène. Dans ces composés, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non pas moléculaire (H_2). L'alliage utilisé ici a une structure cubique dans laquelle les atomes de fer occupent les sommets de la maille cubique et un atome de titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont de deux types : type A (situés au milieu de chaque arête) et type B (situés au centre de chaque face).

[1] U. B. Demirci, *Actualité Chimique* **2008**, *316*, 22–27.

Q5- Représenter la maille cubique de l'alliage de fer/titane.

Q6- Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille sachant que les atomes de fer et de titane sont en contact mais pas les atomes de fer entre eux.

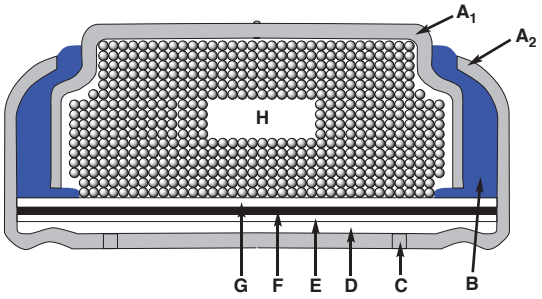
Q7- Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Justifier. Ces derniers seront-t-ils déformés après introduction d'un atome d'hydrogène ? Justifier.

Q8- Des atomes d'hydrogène occupent la totalité des sites octaédrique de type B. Indiquer le nombre d'atomes de fer, de titane et d'hydrogène par maille. Justifier. En déduire la formule de cet « alliage hydrogéné ».

Q9- Calculer le volume molaire V_m' du dihydrogène H_2 stocké dans ce composé en supposant qu'il en occupe tout le volume (on prendra pour valeur de a celle trouvée à la question 6). Comparer au volume molaire V_m d'un gaz parfait à $T = 25$ °C et $P = 1$ bar. Conclure.

Partie 2. Piles zinc–air

Les piles zinc-air sont des accumulateurs tirant leur énergie de l'oxydation du zinc avec le dioxygène de l'air ambiant (Figure 1). Ces piles possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, jusqu'aux grands formats utilisables dans les véhicules électriques.



A_1 et A_2 : revêtements métalliques, B : joint isolant, C : orifice d'entrée d'air, D : membrane semi-perméable, E : dioxygène (air), F : membrane hydrophobe, G : séparateur, H : poudre de zinc et électrolyte (solution gélifiée de potasse).

Caractéristiques :

Force électromotrice : $e \approx 1{,}6$ V.

Réaction de fonctionnement :

$$2\,Zn_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,ZnO_{(s)}$$

Masse de zinc dans la pile : 0,65 g.

Masse de la pile : 1,0 g.

Intensité de fonctionnement : 0,80 mA.

Tension de fonctionnement : 1,5 V.

***Figure 1**. Schéma et caractéristiques d'une pile bouton zinc-air.*

Q10- Identifier l'anode et la cathode de cette pile et déterminer la polarité de la pile. Justifier.

Q11- Calculer la force électromotrice standard $e°$ de cette pile à partir des valeurs des potentiels standards $E°$ des couples redox.

Q12- Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°$ de la réaction de fonctionnement de la pile à 298 K en utilisant les grandeurs thermodynamiques fournies (Annexe 3, page 5). En déduire la valeur de la constante $K°$ de cette même réaction. Conclure.

Q13- Calculer la valeur de la force électromotrice standard à l'aide de la valeur de $\Delta_r G°$.

Q14- Calculer la durée théorique pendant laquelle cette pile peut fonctionner sans être déchargée.

Q15- Calculer l'énergie que peut fournir cette pile.

Partie 3 – Energie du sportif

Le glucose, un sucre de formule brute $C_6H_{12}O_6$, est stocké chez les plantes sous forme d'amidon et chez les animaux sous forme de glycogène, qui peuvent être hydrolysés à tout moment pour redonner des molécules de glucose prêtes à être dégradées en fournissant de l'énergie dès que la cellule en a besoin. Nous allons nous intéresser au titrage du glucose dans un jus d'orange selon le protocole proposé dans le Document 1.

Document 1. *Dosage du glucose présent dans du jus d'orange.*

• Presser une demi-orange et filtrer sur Büchner sous pression réduite pour récupérer le jus.

• Diluer 5 fois le jus d'orange. Cette solution est nommée (S1).

• En se plaçant en milieu basique, oxyder le glucose présent dans $V_G = 20{,}0$ mL de la solution (S1) à l'aide de 20,0 mL de solution aqueuse de diiode de concentration $C = 5{,}00\times10^{-2}$ mol·L^{-1}. Dans cette étape il se produit deux réactions :

Dismutation du diiode : $3\ I_{2(aq)} + 6\ HO^-_{(aq)} \longrightarrow 5\ I^-_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$

Réaction du glucose avec les ions iodates : $3\ C_6H_{12}O_{6(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} \longrightarrow 3\ C_6H_{12}O_{7(aq)} + I^-_{(aq)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$

• Revenir en milieu acide pour reformer du diiode par une réaction de médiamutation :

$$6\ H^+_{(aq)} + 5\ I^-_{(aq)} + IO_3^-{}_{(aq)} \longrightarrow 3\ I_{2(aq)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$$

• Titrer le diiode présent par une solution de thiosulfate de sodium à 0,100 mol·L^{-1}. On obtient un volume équivalent $V_{éq} = 8{,}8$ mL.

Q16- Déterminer le nombre d'oxydation de l'iode dans les trois espèces qui ont pour formules I_2, I^- et IO_3^-.

Q17- Attribuer à chaque domaine **A**, **B**, **C** du diagramme potentiel-*p*H (*E*-*p*H) de l'iode (Figure 2, $C_{tracé} = 1{,}0\times10^{-2}$ mol·L^{-1} en élément iode) aux 3 espèces données dans la question précédente. Justifier.

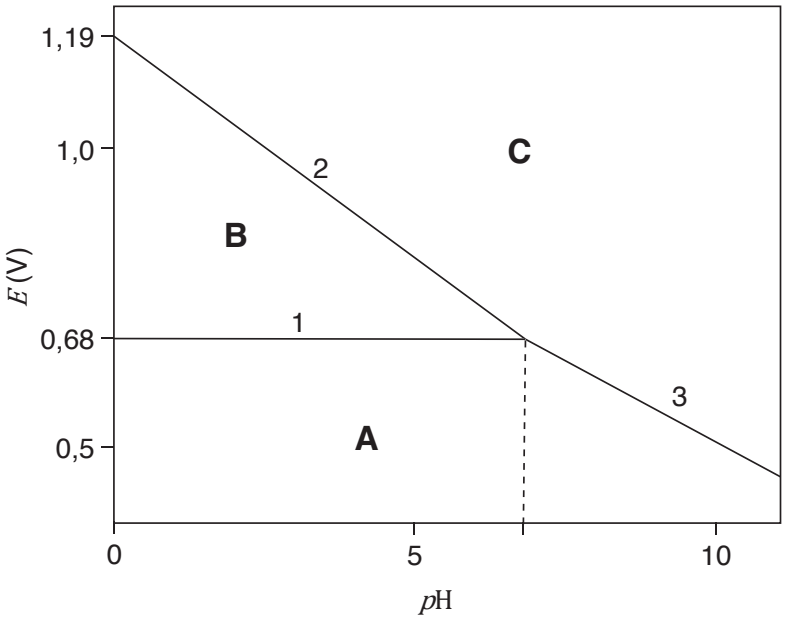


Figure 2*. Diagramme potentiel-*p*H de quelques espèces de l'iode.*

Q18- Déterminer le coefficient directeur de la droite 2 à l'aide de la formule de Nernst.

Q19- Écrire la réaction de titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. Comment repère-t-on l'équivalence du titrage ?

Q20- Calculer la concentration massique en glucose dans un jus d'orange.

Fin de l'épreuve

Annexes

***Annexe 1**. Constantes usuelles et approximations de calcul.*

Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 10^5$ C·mol^{-1}.
Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits : $R \approx 8$ J·K^{-1}·mol^{-1}.
Approximations : $\sqrt{3} \approx 1{,}8$ et $\sqrt{2} \approx 1{,}4$.

***Annexe 2**. Données numériques.*

Volume molaire d'un gaz parfait à $T = 25$ °C et $P = 1$ bar : $V_m = 24$ L·mol^{-1}.
Numéro atomique : Z(B) = 5 ; Z(Fe) = 26 et Z(Ti) = 22.
Rayons métalliques : R(Fe) = 125 pm et R(Ti) = 145 pm.
Rayon atomique de l'hydrogène : R(H) = 35 pm.
Masses molaires : M(Zn) = 65 g·mol^{-1} ; M(glucose) = 180 g·mol^{-1}.

***Annexe 3**. Données thermodynamiques à 298 K (valeurs arrondies).*

	$Zn_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$ZnO_{(s)}$	$H_2O_{(\ell)}$
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	0	0	–350	–300
$S°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	40	200	40	70

Potentiels redox standards à pH = 0 : $E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V ; $E°(ZnO/Zn) = -0{,}43$ V ; $E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0{,}08$ V.

Banque « Agro-Véto »
A BCPST – 0322

PHYSIQUE-CHIMIE
Résolution de problème
Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 10 pages numérotées de 1 à 10.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les initiatives qu'il a été amené à prendre.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES ALCÈNES

La chimie des alcènes, déjà largement explorée, ouvre pourtant des perspectives renouvelées de recherche et de développement. Deux exemples d'application de la réactivité de la liaison C=C sont présentés dans ce problème. Le premier, traité dans la partie I, met en évidence le rôle stratégique de l'isobutène obtenu à partir de la biomasse pour la préparation de carburants biosourcés ou biocarburants. Le second, traité dans la partie II, explicite certains aspects de la synthèse d'un composé bicyclique polyfonctionnel, l'acide damsinique, utilisé comme molluscicide.

Les parties I et II sont indépendantes.

Toute réponse sera, en tout état de cause, justifiée.

Partie I – L'isobutène, molécule clé des carburants biosourcés

Les carburants obtenus à partir d'une source renouvelable sont qualifiés de biosourcés. Les synthèses présentées dans la partie I s'appuient sur l'usage du 2-méthylpropène, appelé plus communément isobutène, nommé **A** (*figure 1*). La température d'ébullition de l'isobutène a pour valeur –7 °C à la pression standard. Il peut intervenir dans l'obtention de deux carburants : le 2-éthoxy-2-méthylpropane aussi nommé éther de *tert*-butyle et d'éthyle (ETBE, **B**) et le 2,2,4-triméthylpentane **C**, un alcane ramifié.

Dans un premier temps, l'étude des mécanismes d'obtention des composés **B** et **C** sera réalisée. Dans un second temps, une approche thermodynamique de la réaction de formation de l'ETBE **B** sera faite afin d'optimiser le rendement et le protocole de fabrication de ce composé. L'étude thermodynamique est indépendante de l'étude des mécanismes.

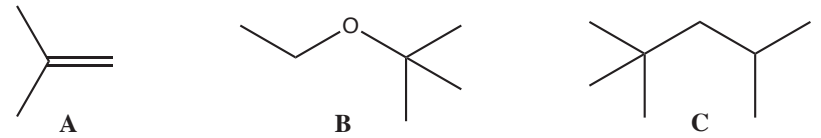


Figure 1 : molécules étudiées

A- Étude des mécanismes de formation des carburants biosourcés

Les éthers carburants, par exemple l'éther **B**, ou certains hydrocarbures synthétiques, par exemple l'alcane **C**, peuvent représenter une alternative intéressante aux essences traditionnelles, car ils possèdent

d'excellentes qualités, en particulier un très bon indice d'octane (indice qui mesure la résistance à l'auto-allumage). La synthèse des molécules **B** et **C** fait appel aux réactions d'hydratation et de dimérisation des alcènes en catalyse acide.

Hydratation de l'isobutène A

1. Écrire l'équation de la réaction d'hydratation de l'isobutène **A** et préciser la structure du produit formé **D** nommé aussi TBA. Rappeler les conditions opératoires typiques (réactifs, température, catalyseur le cas échéant, etc.).

2. Indiquer le type de sélectivité illustré par cet exemple et nommer la règle associée.

3. Donner le mécanisme de la réaction qui conduit au produit **D**.

4. Indiquer le type de contrôle de cette réaction, sachant que la première étape est cinétiquement déterminante. Justifier alors très précisément la sélectivité observée en donnant une allure commentée du profil réactionnel ($E_p = f$(C.R.) où C.R. désigne les *coordonnées réactionnelles*) associé au début du mécanisme décrit précédemment.

Formation de l'ETBE B

L'éthanol **E** et l'isobutène **A** sont chauffés en présence d'un catalyseur acide pour conduire à l'ETBE **B**. Le catalyseur employé pour cette réaction est une résine qui se comporte comme un acide fort, mais dont la fonctionnalité ne fait pas l'objet de l'étude.

5. Écrire l'équation de cette réaction. L'analyse du milieu réactionnel révèle également la présence de TBA **D** qui est un sous-produit de la réaction. Justifier simplement son origine.

6. Il existe un autre éther-carburant concurrent du carburant **B**, l'éther de *tert*-butyle et de méthyle (ETBM, nommé aussi 2-méthoxy-2-méthylpropane). Proposer une explication à la préférence de la production de l'éther **B** comme carburant biosourcé.

Formation du 2,2,4-triméthylpentane C

Le 2,2,4-triméthylpentane **C** peut être obtenu par dimérisation de l'isobutène **A** selon la séquence résumée sur la *figure 2*.

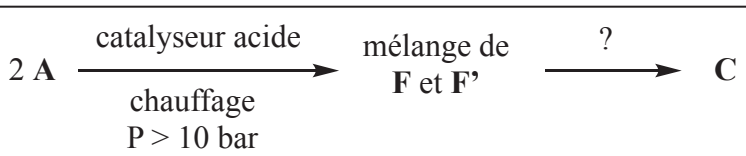


*Figure 2 : obtention du 2,2,4-triméthylpentane **C***

Le chauffage de **A** en milieu acide conduit tout d'abord à un mélange de deux isomères notés **F** et **F'**. Ce mélange est analysé grâce à plusieurs méthodes spectroscopiques complémentaires pour conduire aux résultats suivants :

- Spectroscopie infra-rouge : absence de fonctions oxygénées et présence de liaison C=C.
- Spectroscopie de masse : les deux molécules du liquide ont comme formule brute commune C_8H_{16}.

Les données des spectres de RMN du proton de **F** et **F'** sont compilées dans les *tableaux 1* et *2*. Ces données sont dans la suite utilisées pour déterminer la structure du produit **F**, puis pour confirmer la structure du produit **F'**. La connaissance de la structure des deux produits permettra ainsi de proposer un mécanisme expliquant leur formation respective.

Structure et formation de l'isomère **F**

Le produit **F** présente un spectre RMN du proton dont les caractéristiques sont rapportées dans le *tableau 1*.

Nom du massif	δ (ppm)	**population**	**Structure fine**
(α)	1,09	9 **H**	singulet
(β)	≈ 1,7	6 **H**	singulet déformé
(γ)	5,17	1 **H**	singulet

*Tableau 1 : spectre RMN du proton de l'isomère **F***

Encadré 1 : données de RMN

Déplacement chimique δ typique (en ppm) d'un proton dans un hydrocarbure C_nH_m suivant la nature du carbone auquel il est lié :

- Si le carbone est tétraédrique : $\delta < 2,5$ ppm
- Si le carbone est trigonal plan (mais non aromatique) : $4,5 < \delta < 5,5$ ppm
- Si le carbone est dans un système aromatique : $7 < \delta < 9$ ppm

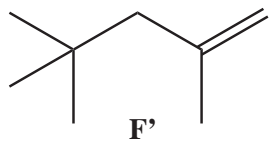
7. Par un raisonnement construit à partir des données de l'**encadré 1** et des informations du *tableau 1*, déterminer la structure du produit **F**, puis attribuer sur sa formule semi-développée les déplacements chimiques des différents massifs observés en RMN.

8. Proposer un mécanisme pour justifier la formation du produit **F**, sachant que la première étape de ce mécanisme consiste en la protonation de l'isobutène.

9. Expliquer pourquoi on peut observer la formation de composés possèdant 12 atomes de carbone, voire davantage si la température du mélange est trop élevée.

Formation de l'isomère **F'**

Le produit **F'**, dont la structure est donnée ci-dessous, présente un spectre RMN proton qui possède les caractéristiques rapportées dans le *tableau 2*.



F'

Nom du massif	δ (ppm)	**population**	**Structure fine**
(α)	0,92	9 **H**	singulet
(β)	1,77	3 **H**	singulet
(γ)	1,93	2 **H**	singulet
(δ)	≈ 4,7	2 **H**	singulet déformé

*Tableau 2 : structure et spectre RMN du proton de l'isomère **F'***

10. À partir des données de l'**encadré 1** et des informations du *tableau 2*, montrer, en attribuant sur la formule semi-développée du produit **F'** les déplacements chimiques des différents massifs observés en RMN, que la structure proposée est correcte.

11. Expliciter le mécanisme conduisant à la formation du produit **F'**. Nommer la relation d'isomérie qui existe entre les deux produits **F** et **F'**.

Obtention finale du carburant **C**

12. Nommer la réaction utilisée pour convertir le mélange des isomères **F** et **F'** en carburant **C**, et proposer un réactif.

13. Vérifier que la formation d'un mélange de produits (**F** et **F'**) lors de l'étape de dimérisation n'a pas d'importance pour l'obtention du carburant **C**.

Étude d'une synthèse alternative du mélange de F et F', précurseur du carburant C

Le mélange des produits **F** et **F'** obtenu par chauffage de l'isobutène (*figure 2*) peut être préparé plus commodément d'un point de vue expérimental tout en obtenant les mêmes proportions en **F** et **F'**. Cette seconde voie de synthèse est réalisée en chauffant le 2-méthylpropan-2-ol en milieu acide selon le protocole décrit dans l'**encadré 2**.

Encadré 2 : descriptif de la préparation du mélange des produits **F** et **F'** à partir d'un alcool

Protocole opératoire : un mélange contenant du 2-méthylpropan-2-ol (15,0 mL, 157 mmol) et de l'acide sulfurique aqueux ($H_2SO_{4(aq)}$, 9 mol.L^{-1}, 32 mL) est porté pendant une durée de 30 minutes à reflux. À l'issue de cette opération, le système n'évolue plus. Après refroidissement du mélange, 50 mL d'eau et 20 mL de diéthyléther sont ajoutés au brut réactionnel qui se présente sous la forme de deux phases liquides. La phase supérieure organique est successivement isolée, lavée abondamment à l'eau, puis par une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_{3(aq)}$), de concentration de l'ordre de 0,1 mol.L^{-1}. Ici, il est nécessaire d'être prudent car un abondant dégagement gazeux est observé. Cette étape de lavage doit être renouvelée tant que le contrôle du pH indique la présence d'acidité dans le milieu. Finalement, la phase organique est récupérée, lavée à l'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium anhydre ($Na_2SO_{4(s)}$) puis purifiée par distillation simple avec collecteur de fractions. La récupération des liquides se fait dans une gamme de température comprise entre 98 °C et 106 °C. Une masse de 3,4 g de liquide est ainsi collectée.

Données : T_{eb} (diéthyléther) ≃ 34 °C

HCO_3^- est un ampholyte associé aux pK_A de valeurs 6,2 et 10,3

Autour du protocole opératoire de l'**encadré 2**

14. Nommer la pièce de verrerie qui permet d'effectuer l'extraction, les lavages et la collecte de la phase organique.

15. Indiquer le rôle du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium. Préciser la nature du gaz formé mentionné dans le protocole opératoire.

16. Préciser le problème de sécurité qui est susceptible d'apparaître lors du lavage de la phase organique. Décrire l'opération qui permet de limiter ce phénomène.

17. Le texte indique « À l'issue de cette opération, la réaction n'évolue plus ». Proposer une méthode expérimentale simple (autre que la spectroscopie IR et la spectroscopie de masse) employée couramment pour vérifier quels produits sont présents dans le mélange. Décrire succinctement sa mise en œuvre.

Justification de l'équivalence des deux synthèses du mélange de **F** et **F'**

18. Donner la raison pour laquelle l'utilisation du 2-méthylpropan-2-ol est privilégiée par rapport à l'utilisation de l'isobutène **A** pour former le mélange des deux produits **F** et **F'**.

19. Préciser pourquoi ces deux protocoles conduisent au même mélange final (produits et ratio de composition) des deux produits **F** et **F'**.

20. Énoncer la règle permettant de prédire le produit majoritaire, puis en déduire qu'il s'agit de l'isomère **F**.

21. En réalité, l'isomère **F'** est quatre fois plus présent que l'isomère **F**. Proposer une explication à ce résultat.

B- Étude thermodynamique de la synthèse de l'ETBE B

Cette partie s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de l'ETBE. Pour dégager des comportements typiques, un système modèle simplifié mais proche de la réalité est introduit pour cette étude. Le schéma correspondant de la réaction équilibrée entre l'isobutène **A** et l'éthanol **E** est le suivant :

$$\mathbf{A} + \mathbf{E} \rightleftharpoons \mathbf{B} \qquad (1)$$

Étude de la thermicité de la réaction (1)

22. Préciser l'état physique des trois composés **A**, **E** et **B** dans les conditions standard à 298 K, puis à l'aide des données du *tableau 3*, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_{298}°$ de la réaction (1) à 298 K. Conclure au sujet de la thermicité de la réaction (1) dans ces conditions.

Composé	**A**	**E**	**B**
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	–18	–276	–351
T_{eb} (°C)	–7	73	79

Tableau 3 : enthalpies libres standards de formation à 298 K, et températures d'ébullition sous 1 bar des composés présents dans l'équilibre (1)

Les conditions opératoires pour mener cette réaction (1) sont en réalité les suivantes :

- une température T_1 égale à 67 °C ;
- une pression P_1 égale à 15 bars.

23. Justifier simplement, sans calcul, en prenant appui sur les données des *tableaux 3* et *4*, pourquoi ces conditions sont cohérentes avec une synthèse qui peut être conduite en phase liquide homogène.

T (°C)	–7	25	40	50	60	70	80
P_{sat} (bar)	1,0	3,0	4,6	6	7,7	9,7	12,1

*Tableau 4 : pression de vapeur saturante de l'isobutène **A** en fonction de la température*

24. Évaluer par un calcul simplifié l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température T_1 en justifiant qu'on puisse négliger la contribution des capacités thermiques molaires d'après les données du *tableau 5*.

Composé	**A**	**E**	**B**
$c_p°$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	121	112	218

Tableau 5 : capacités thermiques molaires standards des liquides supposées indépendantes de la température

25. Indiquer le sens d'évolution de la transformation du système fermé lors d'une augmentation isobare de la température. Prévoir une conséquence de cette évolution sur la synthèse de **B**.

26. À température et composition constantes, indiquer l'influence de la pression sur le sens d'évolution de la transformation étudiée. Commenter.

Étude de la conversion de l'isobutène

Afin de construire un modèle prévisionnel simple d'étude de l'équilibre obtenu par la réaction (1), plusieurs hypothèses sont formulées.

La première hypothèse est que la réaction (1) se déroule en phase liquide **homogène**, dans un réacteur où la température T_1 et la pression P_1 sont fixées. La constante d'équilibre de la réaction (1) est notée K_1. Les conditions d'étude sont précisées par les données : T_1 = 67 °C, P_1 = 15 bars, K_1 = 31,3.

La deuxième hypothèse est la prise en compte de la stœchiométrie du mélange, et en particulier ici d'un **excès d'éthanol**. Ainsi, si les quantités de matière n_0 mole de **A** et $\alpha.n_0$ mole de **E** sont introduites à un instant initial dans un réacteur vide, l'excès d'éthanol se traduit par l'inégalité : $\alpha > 1$.

La troisième hypothèse est que **la phase liquide possède un comportement de mélange idéal**. Comparé aux résultats expérimentaux, ce modèle donne des résultats satisfaisants.

27. *On rappelle que dans un mélange liquide idéal, les activités sont assimilées aux fractions molaires*. On note ξ l'avancement en mole de la réaction (1) à un instant quelconque. Expliciter, en fonction des paramètres introduits, le quotient de réaction Q de la réaction (1). Il est conseillé d'écrire un tableau d'avancement.

28. Soit θ le taux de conversion de **A** égal au rapport entre le nombre de moles de **A** qui a réagi et le nombre de moles de **A** initial. Écrire, sous forme d'une fraction et en fonction de α, l'équation vérifiée par θ. Calculer la valeur de θ lorsque l'éthanol est introduit dans des proportions stœchiométriques.

29. On suppose que le système a atteint l'état d'équilibre. En analysant l'évolution du quotient de réaction Q avec α, prévoir l'influence d'un ajout d'éthanol sur l'état d'équilibre à température et pression constantes.

30. Dans le cas où l'on se place en large excès d'éthanol, préciser quelle valeur maximale le taux θ peut atteindre. Discuter l'intérêt éventuel pour la synthèse de travailler avec un large excès d'éthanol.

31. On donne sur la *figure 3* l'évolution du taux de conversion de l'isobutène en fonction de la température pour un système semblable à celui de l'étude précédente. Préciser quelle partie de ces courbes est en accord avec l'étude précédente, en justifiant cet accord, puis quelle partie est *a priori* incohérente. Proposer une explication à cet écart. *On pourra comparer à la fois les courbes entre elles et la position de leur optimum en se plaçant avant et après la température T_1.*

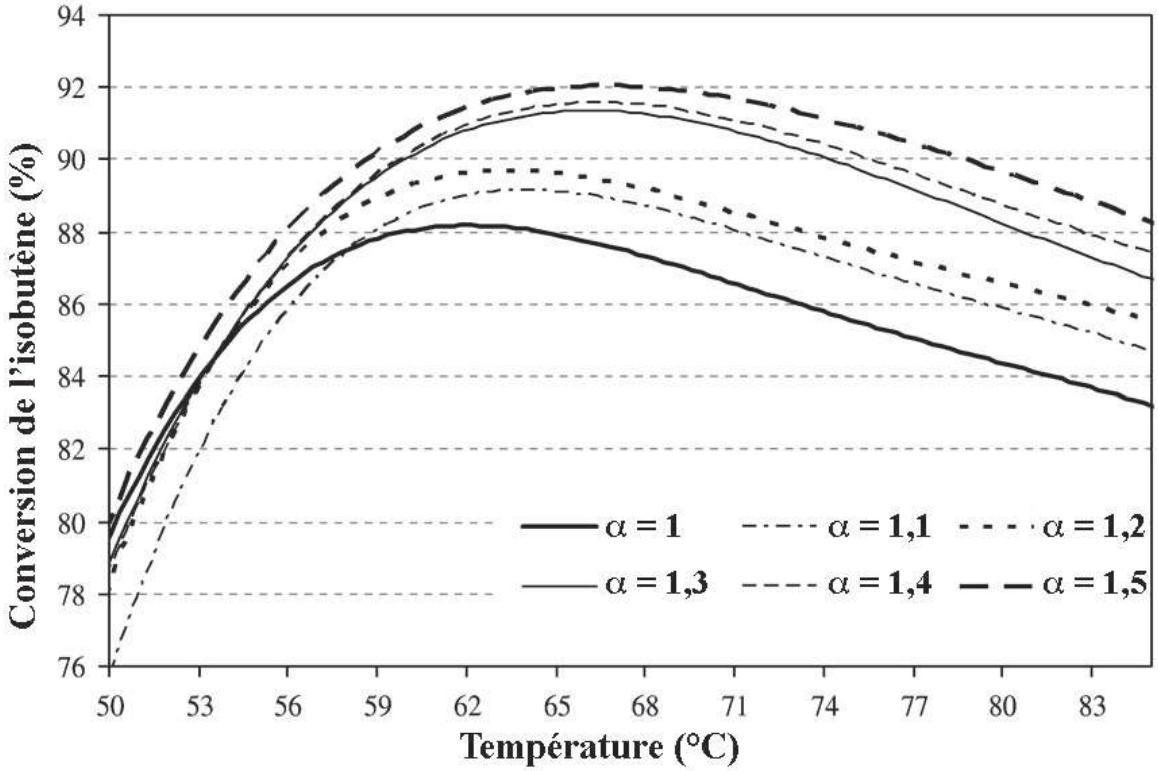


Figure 3 : évolution du taux de conversion de l'isobutène (en pourcent) en fonction de la température du réacteur et de l'excès initial en éthanol

Purification du milieu réactionnel par distillation

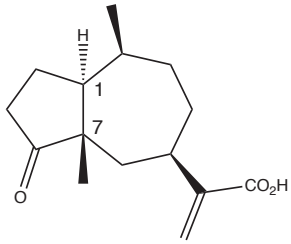
La synthèse industrielle de l'ETBE donne en sortie de réacteur un mélange qui est purifié par distillation. Le distillat obtenu, qui est utilisé comme carburant, contient au mieux 80 % *en masse* d'ETBE, le reste étant constitué d'éthanol. Sous pression standard, les températures d'ébullition de **B** et de **E** valent respectivement 73 et 79 °C.

32. Le diagramme binaire ETBE **B** / éthanol **E** présente un minimum qui correspond à un point azéotrope. Tracer l'allure du diagramme binaire isobare (à P=1 bar) associé aux espèces ETBE **B** et éthanol **E** à l'appui de certaines données précédemment fournies, en portant sur l'axe des abscisses la fraction massique en éthanol w_E. Justifier alors que la fraction de distillation du mélange liquide obtenu en sortie de réacteur soit impure.

33. Le résidu de distillation (le liquide restant dans le réacteur) est constitué d'ETBE quasi pur, et peut donc être utilisé comme carburant. Préciser ce que cela impose sur la proportion initiale en réactifs, puis énoncer la contrainte supplémentaire qui en résulte pour la synthèse de l'ETBE.

Partie II – Quelques aspects de la synthèse de l'acide damsinique

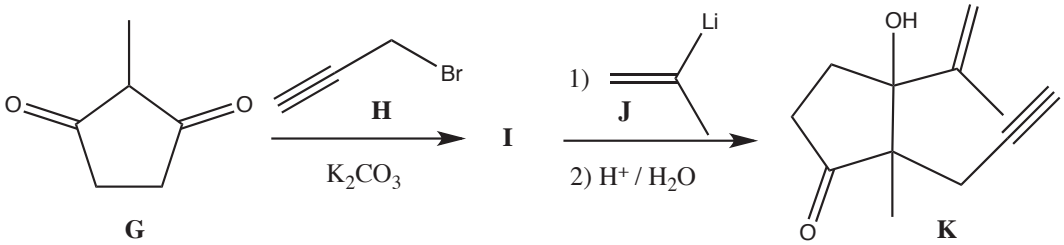
Cette partie étudie la préparation de l'acide damsinique racémique (±), qui est un sesquiterpène possédant des propriétés molluscicides potentiellement intéressantes. Cette synthèse exploite pour une large part la réactivité de la fonction alcène C=C. La structure d'un des stéréoisomères du mélange racémique est représentée ci-contre.



acide damsinique

A- Élaboration du bicycle de l'acide damsinique

La synthèse étudiée utilise comme produit de départ la 2-méthylcyclopentan-1,3-dione **G**. L'objectif est d'abord de former, selon la **séquence 1**, l'intermédiaire hydroxycétone **K** qui conduira par cyclisation au squelette bicyclique présent dans l'acide damsinique.



Séquence 1

Obtention de l'intermédiaire K

À cet effet, la dione **G** est traitée par le 3-bromopropyne **H** en milieu aqueux à chaud, en présence de carbonate de potassium, pour mener au produit **I**. *On rappelle que le carbonate de potassium est un composé ionique soluble associé à un pK_A de 10,3, qu'un alcyne vrai possède une fonction associée au couple acido-basique $RC{\equiv}CH$ / $RC{\equiv}C^-$ dont le pK_A a une valeur proche de 25, et qu'un hydrogène en alpha de deux groupes carbonyles présente une acidité de pK_A proche de 10.*

34. Proposer un mécanisme pour la formation de **I**, dont la structure sera précisée, puis justifier la régiosélectivité de cette réaction.

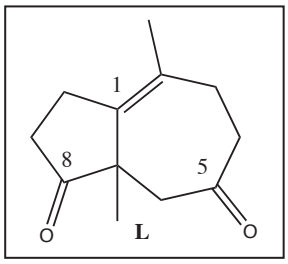
Le composé **I** est ensuite traité par deux équivalents de l'organolithien **J** (deux moles de **J** par mole de **I**), qui se comporte comme l'organomagnésien correspondant $CH_2C(CH_3)MgBr$.

35. En déduire le mécanisme qui permet d'obtenir le produit **K** après hydrolyse acide, en tenant bien compte des propriétés faiblement acides du proton alcynique. On indique qu'un organolithien est une base très forte.

36. Le cétol **K**, qui ne présente aucune activité optique, est en fait un mélange de deux racémiques obtenus dans des proportions différentes. En apportant une justification, donner la structure d'un des énantiomères du racémique majoritairement formé, puis préciser la configuration absolue de ses centres stéréogènes.

Cyclisation du cétol K

Cette étape de cyclisation menant à la dione **L** représentée ci-contre est déterminante dans la synthèse de l'acide damsinique. Elle consiste à chauffer le cétol **K** dans de l'acide méthanoïque aqueux (à 90 % en volume) pendant une heure. Le mécanisme de cette étape est initié par la protonation de la fonction alcool du cétol **K**.



37. Montrer qu'il est possible d'obtenir un carbocation stabilisé dans ces conditions.

38. Justifier alors la formation du deuxième cycle moléculaire présent dans la dione **L**, puis déduire la fin du mécanisme conduisant à la dione **L**. *On admettra que la liaison C≡C se comporte ici comme une double liaison C=C.*

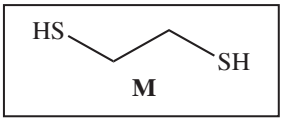
B- Aménagement fonctionnel

Une fois le squelette de la molécule finale mis en place, une série de transformations qui font appel à des groupes protecteurs spécifiques est réalisée. La fonction carbonyle de la dione **L** présente sur le carbone numéroté 5 est tout d'abord protégée sélectivement.

Protection de la dione L

39. Sur l'exemple de la propanone, rappeler le réactif habituellement utilisé pour protéger une fonction cétone. Écrire l'équation de la réaction associée, préciser la structure du produit et le nom de la fonction créée. Rappeler ce qu'il convient de faire expérimentalement pour que cette conversion soit efficace.

40. Un protocole différent qui fait appel à l'éthane-1,2-dithiol **M** est utilisé ici, car il permet de cristalliser directement le produit protégé noté **N** avec un bon rendement et une bonne sélectivité. Par analogie avec la question précédente, et donc en admettant qu'un thiol se comporte comme un alcool, proposer une structure pour le produit **N** qui a pour formule brute $C_{14}H_{20}OS_2$. Indiquer de quelle sélectivité il est question au cours de cette étape, et invoquer un argument qui puisse la justifier.

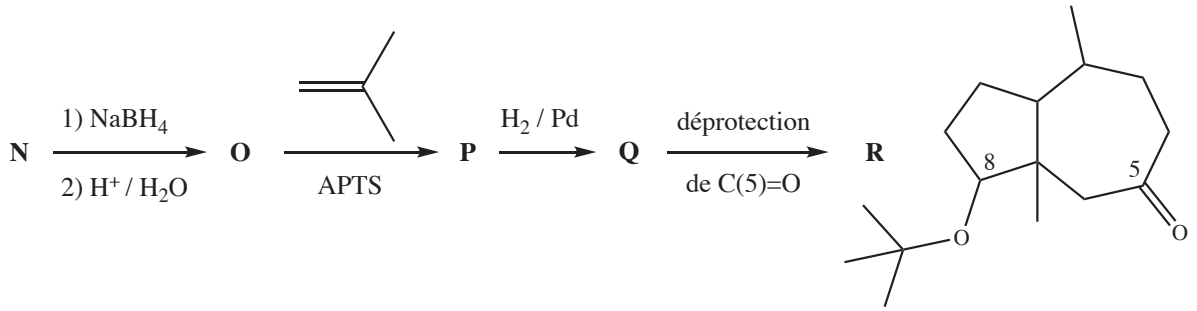


Synthèse du cétoéther R selon la séquence 2

La phase suivante, associée à la **séquence 2**, se focalise sur la seconde fonction carbonyle initialement présente dans la dione **L** au niveau du carbone numéroté 8, l'objectif étant d'obtenir *in fine* le cétoéther **R**.

41. Le composé **N** est d'abord traité par un excès de tétrahydruroborate de sodium, puis une hydrolyse prudente dans des conditions acides conduit à la molécule **O**. Proposer une structure pour cette dernière, et préciser pourquoi il était nécessaire de transformer la dione **L** en la molécule **N**.

42. Le composé **O** est ensuite traité par l'isobutène (2-méthylpropène, $CH_2C(CH_3)_2$) en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS) pour mener au composé **P**. Proposer une structure pour ce produit **P**.



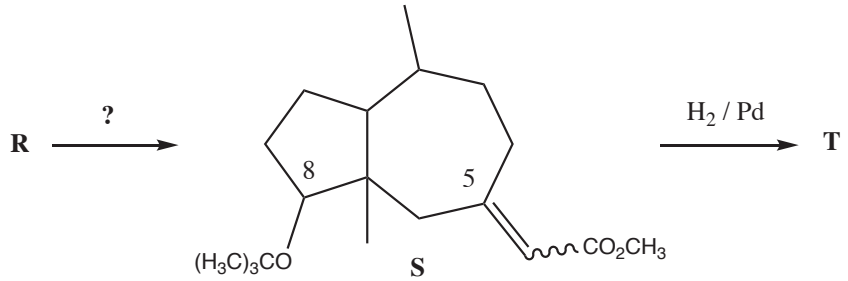
Séquence 2

Au cours des étapes suivantes, le produit **P** est mis sous atmosphère de dihydrogène gazeux, en présence d'une faible quantité de palladium sur charbon, pour donner le composé **Q**, puis la déprotection de la fonction carbonyle en position 5 du composé **Q** mène au cétoéther **R**.

43. Donner la structure de la molécule **Q**.

Synthèse de l'ester T selon la séquence 3

44. Proposer un réactif afin de convertir le cétoéther **R** en ester **S** en une seule étape. Donner le nom de cette réaction.



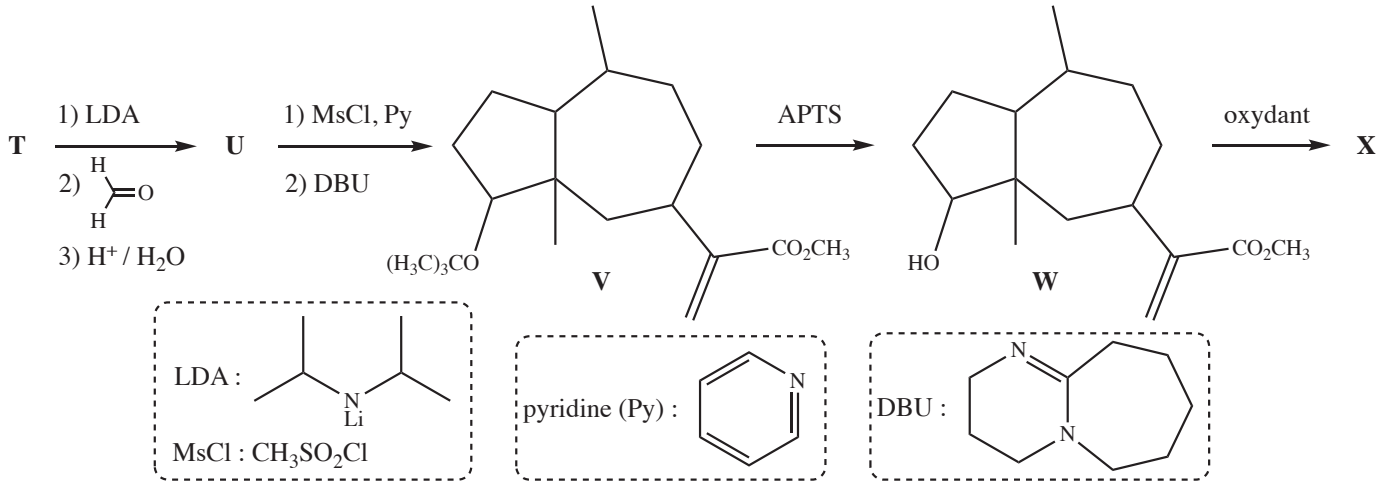
La liaison en zigzag signifie que la configuration de la double liaison n'est pas connue

Séquence 3

45. Préciser la structure de l'ester **T**, et indiquer si la configuration de la double-liaison de l'ester **S** avait une importance.

Obtention de l'acide damsinique

La dernière difficulté de cette synthèse est l'introduction de la liaison C=C sur la chaine latérale du bicyle. Ce problème est adressé dans la **séquence 4**.



Séquence 4

46. Proposer une structure pour le composé **U**, en précisant le rôle de chaque réactif.

47. Donner la structure de la molécule **U'** obtenue après le traitement du composé **U** par le chlorure de mésyle MsCl, en indiquant le rôle joué par la pyridine.

48. Proposer un mécanisme justifiant la formation sélective de l'hydroxyester **W** à partir de l'ester **V** sous catalyse acide. Indiquer en quoi cette formation est sélective. *Il est précisé qu'il se forme également de l'isobutène au cours de cette étape*.

49. Donner la structure de la molécule **X** résultant de l'oxydation de l'hydroxyester **W**, puis proposer des conditions opératoires pour obtenir l'acide damsinique à partir du précurseur **X**.

FIN DU SUJET