

DS n°6
CONCOURS BLANC – CORRECTION

Correction Problème n°1 : Le tétrahydruoborate de sodium NaBH₄ (CCINP PC 2020)

Q25.

Le bore étant sur la 2^e ligne et la 13^e colonne, sa configuration de valence est 2s² 2p¹.
On en déduit sa configuration électronique : 1s² 2s² 2p¹.

Il y a quatre orbitales de valence :

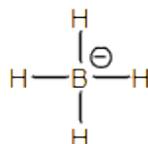
une 2s : n = 2 ; l = 0 ; m_l = 0

trois 2p : n = 2 ; l = 1 ; m_l = -1 ; 0 et +1

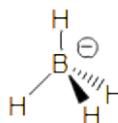
Q26.

Nombre d'électron de valence : 3 + 4 × 1 + 1 = 8

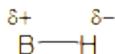
Schéma de Lewis :



Molécule de type AX₄E₀ donc de géométrie **tétraédrique** :



On a $\chi(\text{H}) > \chi(\text{B})$, l'hydrogène est plus électronégatif que le bore, la liaison B–H est polarisée ainsi :

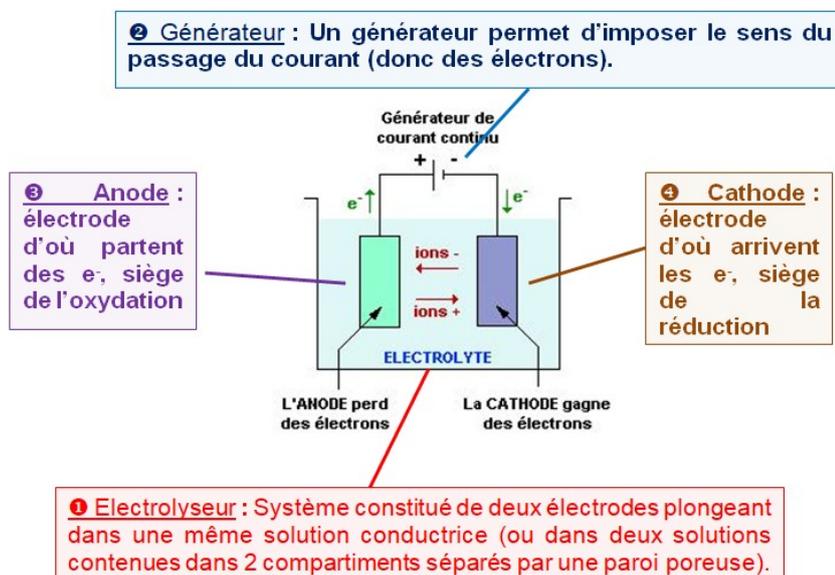


d'où la dénomination d'hydrure pour H^{δ-}.

Q27.

Lors d'une électrolyse, on fournit de l'énergie électrique à un système de façon à forcer une transformation chimique non spontanée.

Schéma d'une cellule d'électrolyse :



Q28.

Pour réaliser une électrolyse, l'électrolyte doit être conducteur.

- L'eau désionisée est à exclure car la solution n'est pas conductrice.

L'énoncé précise que l'activité des espèces électroactives sera prise égale à 1 pour le calcul de E_{eq} par la loi de Nernst.

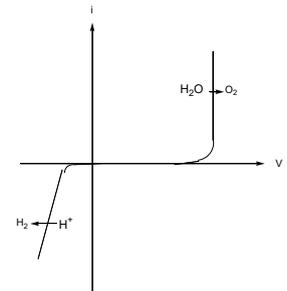
- Acide sulfurique H_2SO_4 :

Cathode

	E^0 (V)	E_{eq} (V)	$\eta_{c,0}$	E_{seuil} (V)	palier
$H^+ \rightarrow H_2$	0	0	- 0,1	- 0,1	non
$SO_4^{2-} \rightarrow SO_2$	0,17	0,17	- 1,4	- 1,23	oui

Anode

	E^0 (V)	E_{eq} (V)	$\eta_{a,0}$	E_{seuil} (V)	palier
$H_2O \rightarrow O_2$	1,23	1,23	+ 0,3	1,33	non
$SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-}$	1,96	1,96	+ 0,1	2,06	oui



On constate que les ions SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs puisque les courbes courant-potential associées sont à l'extérieur du domaine d'inertie électrochimique du solvant.

L'équation de la réaction d'électrolyse s'écrit :



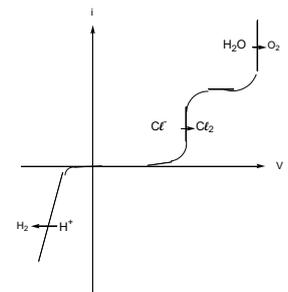
- Acide chlorhydrique HCl :

Cathode

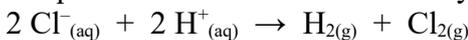
	E^0 (V)	E_{eq} (V)	$\eta_{c,0}$	E_{seuil} (V)	palier
$H^+ \rightarrow H_2$	0	0	- 0,1	- 0,1	non

Anode

	E^0 (V)	E_{eq} (V)	$\eta_{a,0}$	E_{seuil} (V)	palier
$H_2O \rightarrow O_2$	1,23	1,23	+ 0,3	1,53	non
$Cl^- \rightarrow Cl_2$	1,36	1,36	+ 0,1	1,46	oui



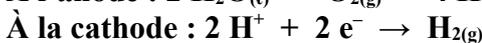
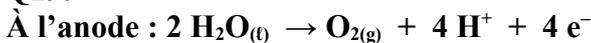
L'équation de la réaction d'électrolyse s'écrit :



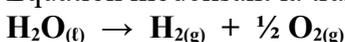
Conclusion :

Seul la solution aqueuse d'acide sulfurique permet la réaction d'électrolyse de l'eau.

Q29.



Équation modélisant la transformation :



Q30.

L'équation de la réaction de combustion du dihydrogène s'écrit : $\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - 1/2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)$
or $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$ car $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}$ sont dans leur état standard de référence.
 $\Delta_r H^\circ = -240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

à T et P constante : $\Delta H = Q = \Delta_r H^\circ \times \xi$ Q est l'énergie reçue par le système chimique
avec $\xi = n(\text{H}_2)$

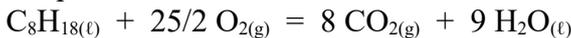
1 kg de dihydrogène correspond à $n(\text{H}_2) = m(\text{H}_2)/M(\text{H}_2) = 1000 / 2 = 500 \text{ mol}$
On en déduit l'énergie libérée par la combustion de 1 kg de H_2 dans l'air : $-Q = 240 \times 500 = 120 \text{ MJ}$

L'énergie massique de combustion de H_2 dans l'air est de $120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Cela est bien supérieur à $100 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ comme indiqué dans le document 2.

Q31.

L'équation de la réaction de combustion de l'octane s'écrit :



D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = 9 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 8 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18(\text{l})}) - 25/2 \times \Delta_f H^\circ(\text{O}_2)$
 $\Delta_r H^\circ = 9 \times (-240) + 8 \times (-390) + 230 - 25/2 \times 0 = -5050 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1 kg de dihydrogène libère 120 MJ. Pour obtenir une quantité d'énergie équivalente, il faut une quantité de matière d'essence de :

$$n(\text{essence}) = Q / \Delta_r H^\circ = -120.10^6 / -5050.10^3 = 23,8 \text{ mol}$$

La masse molaire de l'octane est $M = 8 \times 12 + 18 \times 1 = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

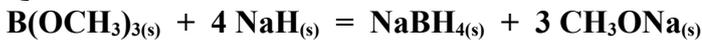
masse d'octane nécessaire = $23,8 \times 114 = 2710 \text{ g} = 2,7 \text{ kg}$

L'équivalence entre 1,0 kg de dihydrogène et 2,8 kg d'essence est donc correcte.

Il faut donc un volume V d'octane égal à : $V(\text{m}^3) = m(\text{kg}) / \rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) = 2,8 / 720 = 3,9.10^{-3} \text{ m}^3$

1 kg d'essence correspond à un volume de 3,9 L.

Q32.



Une réaction entre espèces solides n'est pas pratique à réaliser industriellement. Il faut broyer finement les solides et mélanger l'ensemble afin de permettre la réaction.

Q33.

Nombre de paramètres intensifs : $X = 6$
 $T, P, x(\text{B}_2\text{H}_6), x(\text{CH}_3\text{ONa}), x(\text{NaBH}_4), x(\text{B}(\text{OCH}_3)_3)$

Nombre de relations entre ces paramètres : $Y = 5$
4 phases (3 solides et 1 gazeuse)
1 équilibre qui donne 1 loi d'action des masses

$$v = X - Y = 6 - 5 = 1$$

La variance vaut 1.

Il suffit de fixer un seul paramètre intensif (comme la température ou la pression) afin que l'état d'équilibre soit parfaitement défini.

Q34.

Lors de la réaction (1) il y a **consommation d'espèces gazeuses donc l'ordre augmente.**
On peut prévoir $\Delta_r S^\circ < 0$.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q = RT \cdot \ln(Q/K^\circ)$$

On souhaite optimiser la réaction donc déplacer l'équilibre dans le sens direct ($d\xi > 0$).

La condition d'évolution spontanée est $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$.

Il faut donc faire des perturbations qui impliquent $\Delta_r G < 0$, c'est à dire $Q < K^\circ$.

Influence de la pression

$$Q = (a(\text{NaBH}_4)^3 \cdot a(\text{B}(\text{OCH}_3)_3)) / (a(\text{B}_2\text{H}_6)^2 \cdot a(\text{CH}_3\text{ONa})^3)$$

L'activité des solides vaut 1.

$$a(\text{B}_2\text{H}_6)^2 = P(\text{B}_2\text{H}_6)/P^\circ = P/P^\circ$$

$$Q = (P^\circ/P)^2$$

Partant d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$

On souhaite $Q < K^\circ$ donc il faut diminuer Q .

Pour cela il faut augmenter P .

Influence de la température

Partant d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$

On souhaite $Q < K^\circ$ donc il faut augmenter K° .

La loi de Van't Hoff donne : $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / (RT^2)$

avec $d \ln K^\circ > 0$ et $\Delta_r H^\circ < 0$ (le document 3 indique que la réaction (1) est exothermique).

Cela implique $dT < 0$.

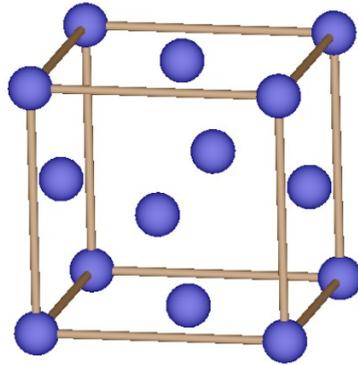
Il faut diminuer T .

Attention, il n'est possible de jouer que sur un seul des paramètres car la variance vaut 1.

La réaction (1) est optimisée à haute pression (la température est imposée) ou bien à basse température (la pression est imposée).

Q35.

Les ions BH_4^- sont en cfc :



À la limite, il y a contact sur la diagonale d'une face.
La condition de non-contact est : $a\sqrt{2} \geq 4 \cdot R(\text{BH}_4^-)$.

Il faut donc $R(\text{BH}_4^-) \leq 0,216 \text{ nm}$.

Q36.

Les ions Na^+ sont dans les sites octaédriques c'est à dire : **au milieu des arêtes et au centre du cube.**

Il y a contact anion/cation sur une demi arête : $a/2 = R(\text{Na}^+) + R(\text{BH}_4^-)$.

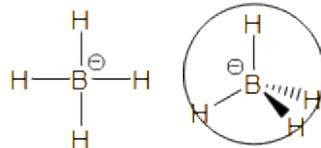
$$R(\text{BH}_4^-) = 0,610/2 - 0,100$$

$$R(\text{BH}_4^-) = \mathbf{0,205 \text{ nm}}$$

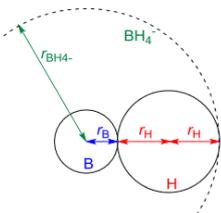
Rem : c'est en accord avec la question Q35.

Q37.

Structure de Lewis de l'ion BH_4^- :



D'après le modèle VSEPR, l'ion a une géométrie tétraédrique, on l'assimile ainsi à une sphère.



$$R(\text{BH}_4^-) = R(\text{B}) + 2 \cdot R(\text{H})$$

Si la liaison B–H est purement covalente, $R(\text{BH}_4^-) = 0,080 + 2 \times 0,040 = 0,160 \text{ nm}$.

$$R(\text{BH}_4^-)_{\text{covalent}} = \mathbf{0,160 \text{ nm}}$$

Si la liaison B–H est purement ionique, $R(\text{BH}_4^-) = 0,030 + 2 \times 0,160 = 0,350 \text{ nm}$.

$$R(\text{BH}_4^-)_{\text{ionique}} = \mathbf{0,350 \text{ nm}}$$

La longueur expérimentale du rayon de BH_4^- est intermédiaire entre les deux valeurs mais davantage proche de la valeur avec une liaison purement covalente.

La liaison B–H est donc covalente avec un léger caractère ionique.

Ce qui est en accord avec la faible différence d'électronégativité entre B et H.

Q38.

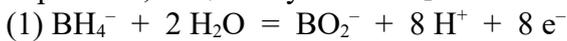
H_3BO_3 et BO_2^- appartiennent à un couple acide/base donc A (acide) = H_3BO_3 et B (base) = BO_2^- .
On en déduit que **C = BH_4^-** .

La droite en pointillés correspond au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ avec H_2O au-dessus et H_2 au-dessous (car $E = 0 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$).

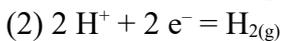
Le domaine de C et celui de l'eau sont disjoints pour tout pH donc BH_4^- n'est pas stable dans l'eau.

Q39.

À $\text{pH} = 14$, BH_4^- s'oxyde en BO_2^- :



L'eau se réduit en H_2 :



(1) + 4 × (2) donne :



$$\log K^\circ = 8/0,06 \times (E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{BO}_2^-/\text{BH}_4^-))$$

$$\log K^\circ = 8/0,06 \times (0 - (-0,41)) = 54,7$$

$$K^\circ = 10^{54,7}$$

La réaction peut donc être considérée quantitative.

La capacité est le rapport entre la masse de dihydrogène stockée et la masse de l'ensemble du système de stockage.

La solution (S) correspond à 36 g de NaBH_4 dans 100 mL d'une solution de soude.

$$n(\text{H}_2)/4 = n(\text{BH}_4^-) = n(\text{NaBH}_4)$$

$$n(\text{NaBH}_4) = m(\text{NaBH}_4)/M(\text{NaBH}_4) = 36 / (23+11+4 \times 1) = 0,947 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 3,79 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2) = 3,79 \times 2 = 7,58 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2) = 7,58 \text{ g}$$

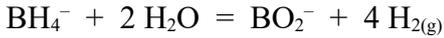
La solution de soude a une densité de 1 d'où $m(\text{eau}) = 100 \text{ g}$.

$$m(\text{ensemble}) = m(\text{eau}) + m(\text{NaBH}_4) = 136 \text{ g}$$

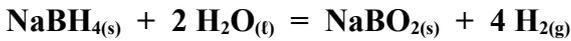
La capacité est donc de $7,58/136 = 0,056$.

La capacité est de 5,6 %.

Q40.



donne avec les solides :



mol	$\text{NaBH}_{4(\text{s})}$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$= \text{NaBO}_{2(\text{s})}$	$+ 4 \text{H}_{2(\text{g})}$
EI	n	$2n$	0	0
EF	0	0	n	$4n$

La réaction est totale.

La capacité est notée C :

$$C = m(\text{H}_2)/m(\text{ensemble})$$

$$m(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) = 4n \times 2 = 8n$$

$$m(\text{ensemble}) = m(\text{NaBH}_4) + m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NaBH}_4) \cdot M(\text{NaBH}_4) + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{ensemble}) = 38 \times n + 18 \times 2n = 74n$$

$$C = (8n)/(74n) = 8/74 = 0,108$$

La capacité est de 10,8 %.

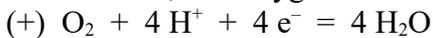
Q41.

Si on forme du borate hydraté, il faut introduire davantage d'eau donc au dénominateur **la masse de l'ensemble augmente et la capacité de stockage massique diminue.**

Q42.

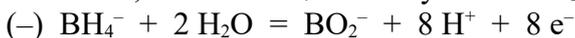
La pile fonctionne dans les conditions standard donc les activités valent 1.

À la cathode, le dioxygène est réduit en eau :



$$E_+ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

À l'anode, les ions BH_4^- sont oxydés en BO_2^- :



$$E_- = E^\circ(\text{BO}_2^-/\text{BH}_4^-) = -0,41 \text{ V}$$

La fem de la pile vaut $U = E_+ - E_-$ soit **$U = 1,64 \text{ V}$** .

Le travail électrique récupérable W_{elec} est égale à $U.I.t = U.Q$ avec $Q = n(\text{e}^-).F$.

$$W_{elec} = n(\text{e}^-).F.U.$$

Le combustible est NaBH_4 : $m(\text{NaBH}_4) = n(\text{NaBH}_4).M(\text{NaBH}_4)$.

De plus $n(\text{e}^-)/8 = n(\text{BH}_4^-) = n(\text{NaBH}_4)$

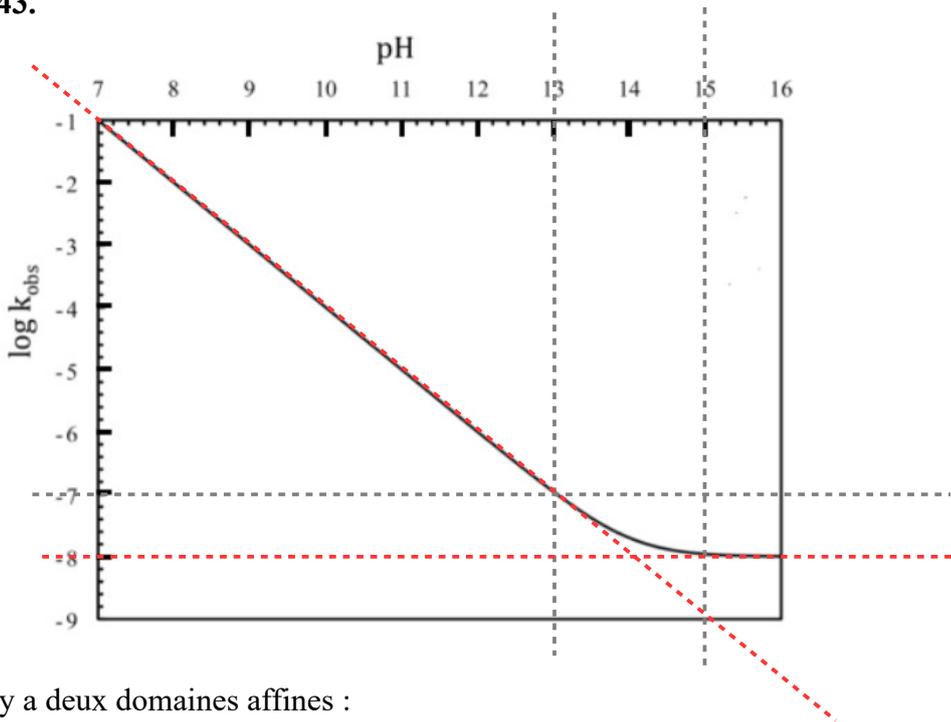
$$E = W_{elec}/m(\text{NaBH}_4) = (8.n(\text{NaBH}_4).F.U) / (n(\text{NaBH}_4).M(\text{NaBH}_4))$$

$$E = (8.F.U) / M(\text{NaBH}_4)$$

$$E = 8 \times 96500 \times 1,64 / 38$$

$$E = \mathbf{33,3 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}}$$

Q43.



Il y a deux domaines affines :
pour $pH < 13$ et pour $pH > 15$

- pour $pH < 13$
la pente de la droite vaut : $(-7 - (-1))/(13 - 7) = -1$
 $\log k_{obs} = (-1) \times pH + C$
 $\log k_{obs} = +1 \times \log [H_3O^+] + C$
 $k_{obs} = 10^C \times [H_3O^+]^1$ soit un ordre partiel de 1 vis à vis de H_3O^+

- pour $pH > 15$
la pente vaut 0
 $\log k_{obs} = C'$
 $k_{obs} = 10^{C'} = 10^{C'} \times [H_3O^+]^0$ soit un ordre partiel de 0 vis à vis de H_3O^+ .

Pour $pH < 13$, ordre partiel de 1 pour H_3O^+ ;
pour $pH > 15$, ordre partiel de 0 pour H_3O^+ .

Q44.

La vitesse de décomposition de BH_4^- s'exprime par $v = -d[BH_4^-]/dt$.

Elle est d'ordre 1 vis à vis de BH_4^- , soit $v = k_{obs} \cdot [BH_4^-]^1$

$$-d[BH_4^-]/dt = k_{obs} \cdot [BH_4^-]$$

$$d[BH_4^-]/[BH_4^-] = -k_{obs} \cdot dt$$

par intégration :

$$\ln ([BH_4^-]/[BH_4^-]_0) = -k_{obs} \cdot (t-0)$$

$$\text{soit : } [BH_4^-] = [BH_4^-]_0 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t)$$

pour $t = t_{1/2}$:

$$[BH_4^-]_0/2 = [BH_4^-]_0 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t_{1/2})$$

$$\text{soit } t_{1/2} = \ln(2)/k_{obs}$$

pour $pH = 7$, on lit $\log k_{obs} = -1$
 $k_{obs} = 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $t_{1/2} = 6,9 \text{ s}$

pour $pH = 14$, on lit $\log k_{obs} = -7,5$
 $k_{obs} = 10^{-7,5} \text{ s}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$
 $t_{1/2} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ s} = 254 \text{ j}$

Si on souhaite utiliser BH_4^- en milieu aqueux, il faut se placer à pH très basique pour éviter sa décomposition.

Q45.

La vitesse est définie comme $v = + d[\text{H}_3\text{BO}_3]/dt$

$$v = v_3$$

$$v = k_3 \cdot [\text{BH}_3]$$

AEQS à BH_3 :

$$d[\text{BH}_3]/dt = 0 = v_2 - v_3 \quad \text{d'où } v_2 = v_3$$

AEQS à BH_5 :

$$d[\text{BH}_5]/dt = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad \text{d'où } v_1 = v_{-1} + v_2$$

$v_1 = v_{-1} + v_2$ donne :

$$k_1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BH}_4^-] = k_{-1} \cdot [\text{BH}_5] + k_2 \cdot [\text{BH}_5]$$

$$[\text{BH}_5] = k_1 / (k_{-1} + k_2) [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$$

$$v = v_3 = v_2 = k_2 \cdot [\text{BH}_5]$$

$$v = k_1 \cdot k_2 / (k_{-1} + k_2) [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$$

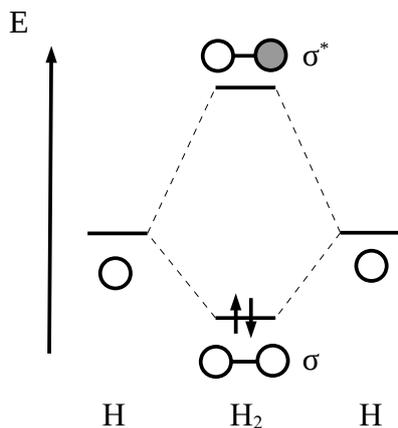
On trouve une vitesse de la forme :

$$v = k_{obs} \cdot [\text{BH}_4^-] \text{ avec } k_{obs} = k_1 \cdot k_2 / (k_{-1} + k_2) [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Ce mécanisme rend compte des constantes expérimentales (ordre 1 vis à vis de BH_4^- et ordre 1 vis à vis de H_3O^+) uniquement pour $pH < 13$.

Ce mécanisme n'est donc pas le bon.

Q46.



Q47.

Pour construire H_4 plan carré, il faut faire interagir H_2 selon x et H_2 selon y.

Symétrie selon les plans xz et yz

	σ_x	σ_x^*	σ_y	σ_y^*
xz	S	S	S	A
yz	S	A	S	S

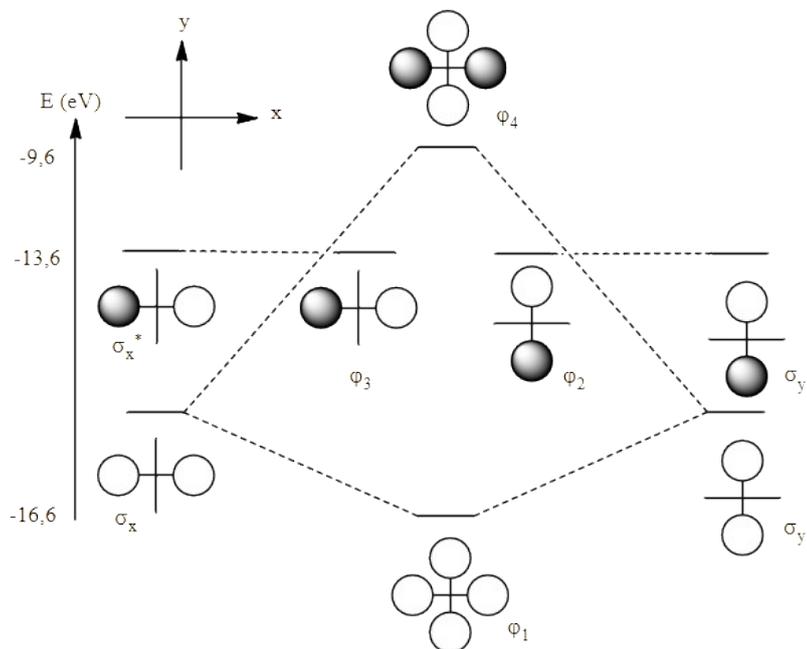
Seules les orbitales ayant les mêmes symétries peuvent interagir.

On en déduit que σ_x^* et σ_y^* ne peuvent interagir.

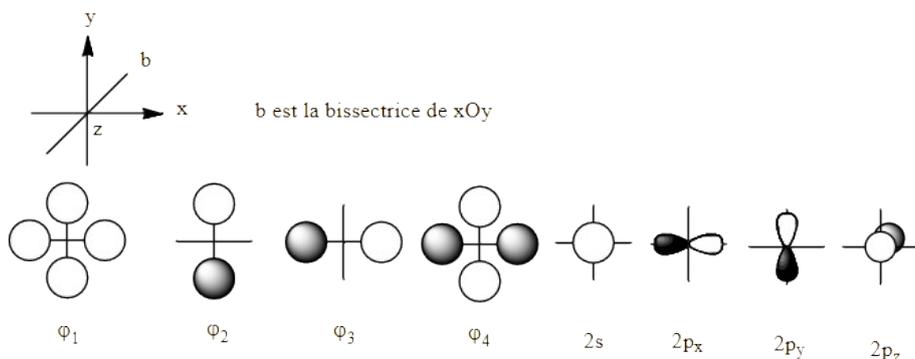
Étant initialement au même niveau d'énergie, elles donnent deux orbitales de fragment de H_4 dégénérées (φ_2 et φ_3).

σ_x et σ_y peuvent interagir pour donner une orbitale liante φ_1 et une orbitale antiliante φ_4 .

D'où le diagramme d'énergie :



Q48.



Symétrie selon les plans xz, yz, xy et bz :

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	2s	2p _x	2p _y	2p _z
xz	S	A	S	S	S	S	A	S
yz	S	S	A	S	S	A	S	S
xy	S	S	S	S	S	S	S	A
bz	S	-	-	A	S	-	-	S

Seules les orbitales ayant mêmes symétries peuvent interagir.

On en déduit les interactions :

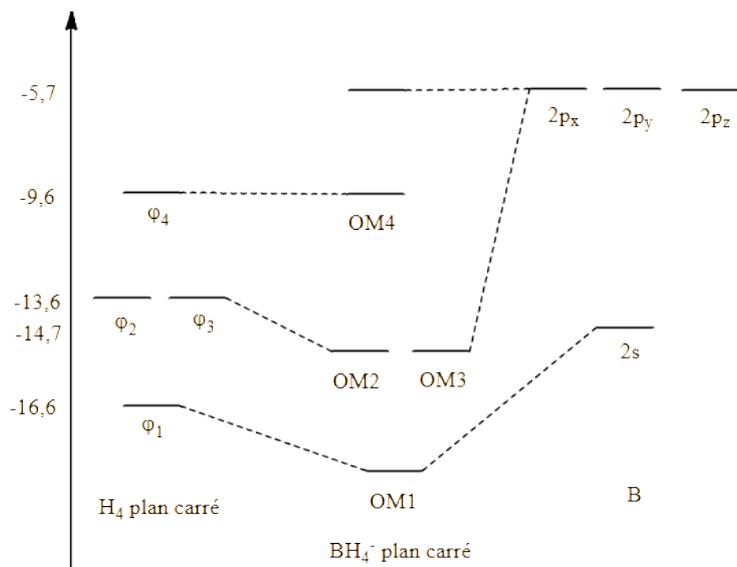
- (ASS-) : φ_2 avec 2p_y
- (SAS-) : φ_3 avec 2p_x
- (SSSS) : φ_1 avec 2s

φ_4 et 2p_z n'interagissent pas.

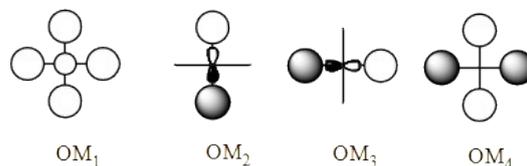
On trace un diagramme d'énergie partiel avec uniquement 5 niveaux.

On fait l'hypothèse que l'orbitale antiliante entre $\varphi_1 / 2s$ est au-dessus de φ_4 .

Les orbitales antiliantes entre $\varphi_2 / 2p_y$ et φ_3 et 2p_x sont forcément au-dessus de 2p_y et 2p_z.



Il en résulte en tenant compte de la dissymétrisation :



Q49.

La géométrie plan carrée présente deux OM dégénérées (OM2 et OM3).

Donc le diagramme 2 correspond à la géométrie plan carrée, et le diagramme 1 à la géométrie tétraédrique.

Il y a 8 électrons de valence dans BH₄⁻ donc **la HO est l'OM4.**

L'OM4 du diagramme 1 est plus basse en énergie que celle du diagramme 2.

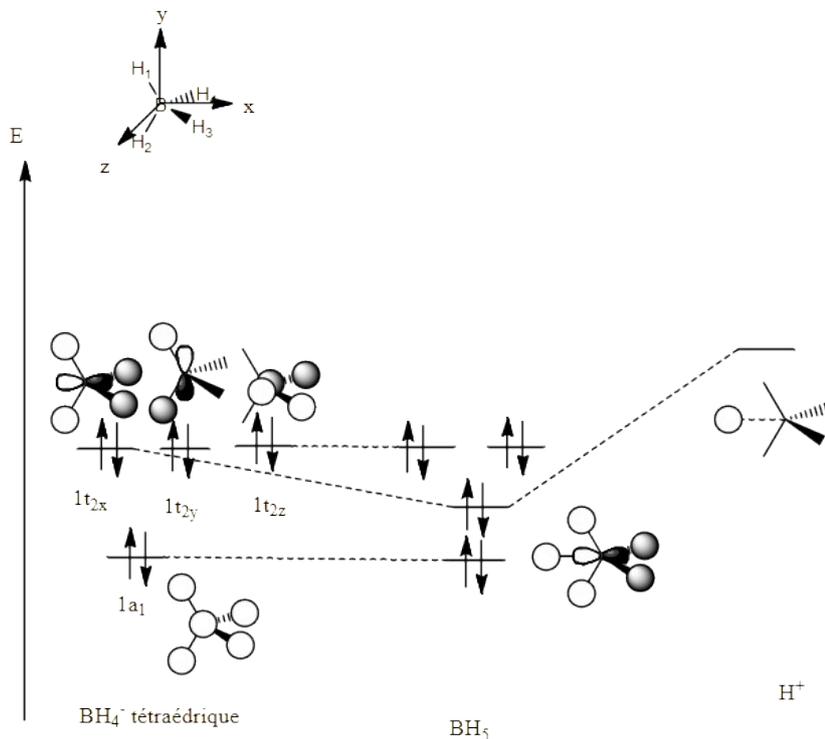
D'après la remarque de l'énoncé, c'est l'énergie de la HO qui permet de prévoir la géométrie.

BH₄⁻ est prévu tétraédrique par le modèle des OM.

Il y a accord avec le modèle VSEPR.

Q50.

On va rechercher la géométrie de BH_5 par interaction entre BH_4^- (tétraédrique) et H^+ .

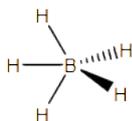


Une approche du 5^e H sur la bissectrice de l'angle H-B-H permet une stabilisation du système électronique.

Une des trois orbitales $1t_2$ (ici la $1t_{2x}$) est stabilisée par interaction avec la $1s$ de H^+ .

Le système électronique est plus stable sous forme de BH_5 que de « BH_4^- et H^+ ».

Géométrie possible :

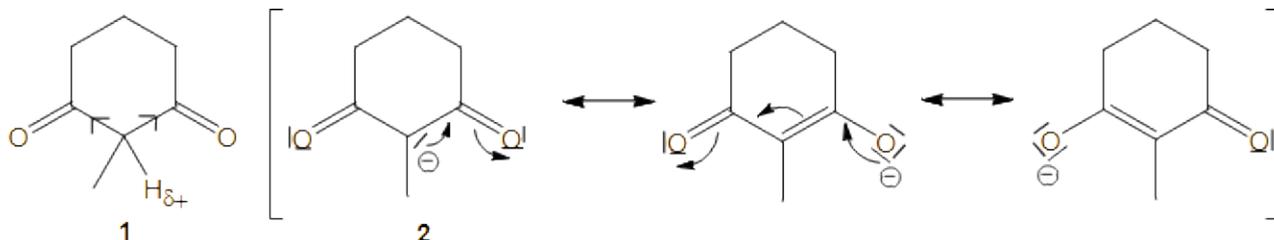


Correction Problème n°2 : Approche synthétique de l'andrastine C (CCP PC2 2014)

B1.1.

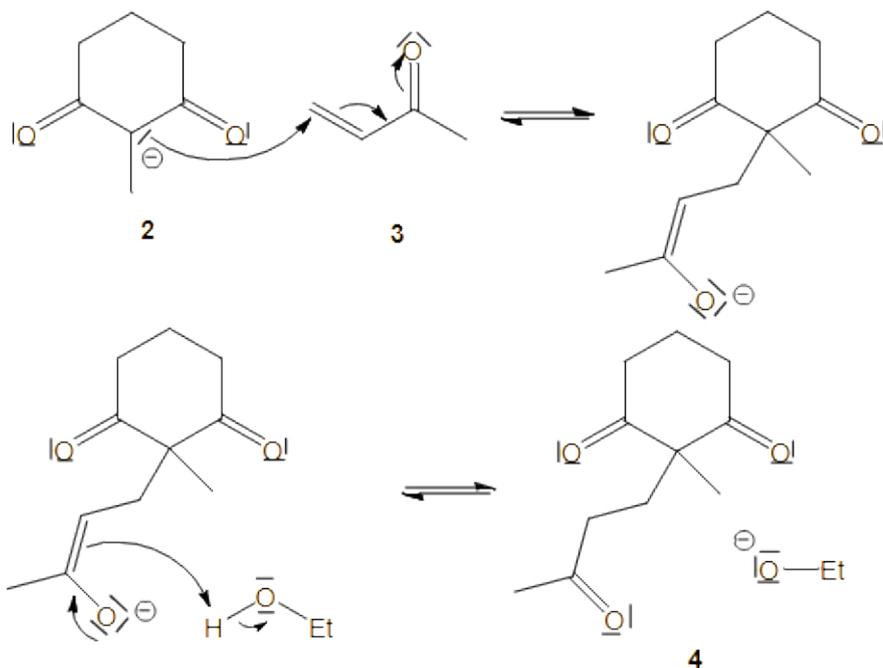
Les H en α de C=O sont acides à cause de l'effet attracteur de C=O et parce que la base conjuguée est stabilisée par délocalisation de la charge –.

Dans le cas de 1, c'est le H en α des 2 C=O qui est le plus acide car l'effet est double.



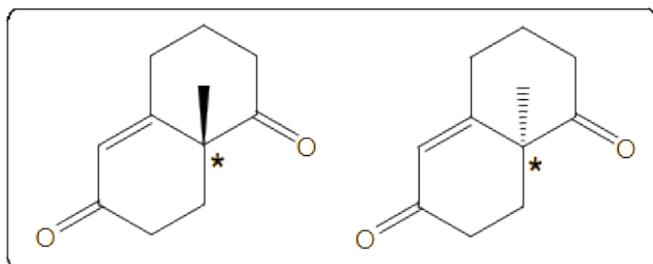
B1.2.

On réalise une addition de Michael de l'énolate 2 sur le C₄ de l'énone.



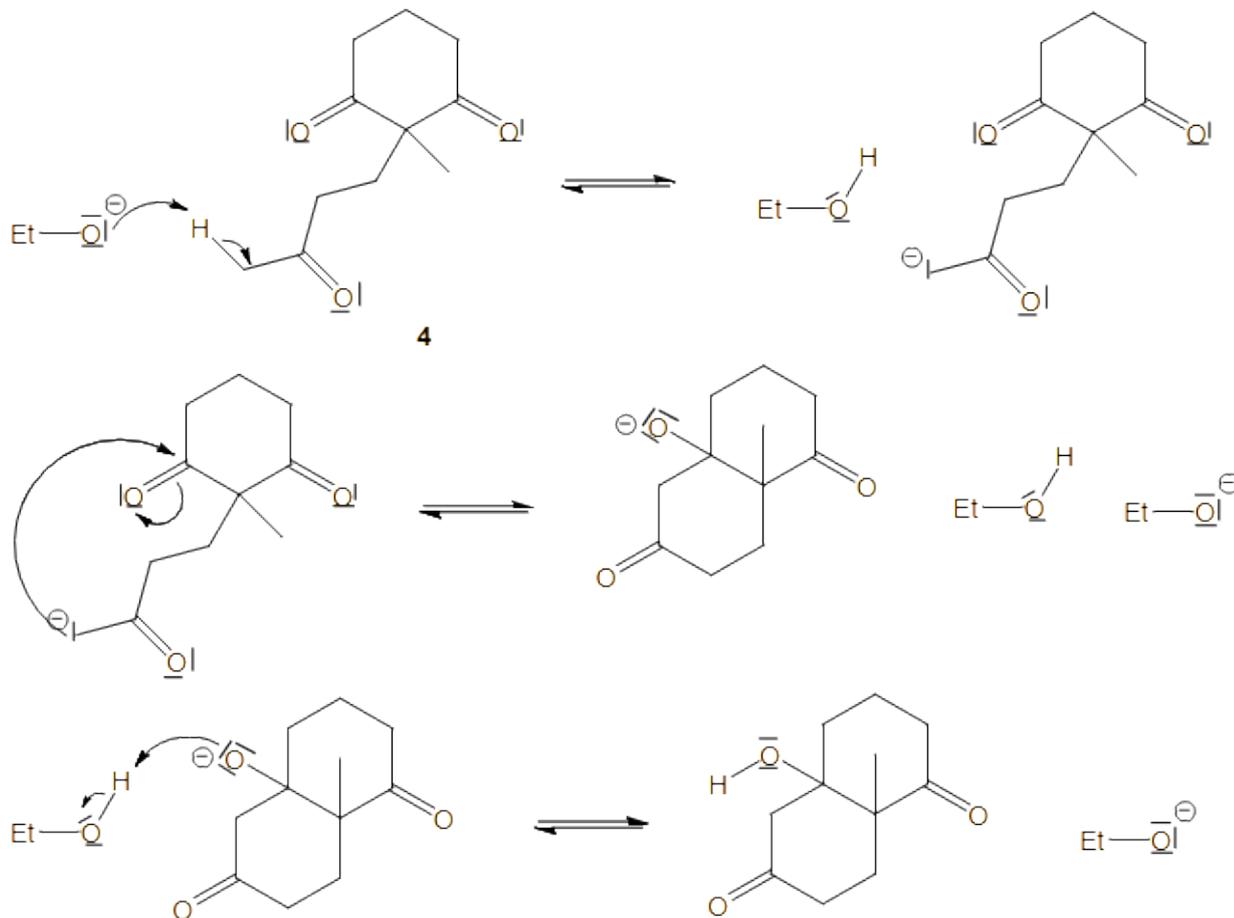
B1.3.

Le composé 5 possède un seul C asymétrique. Il est obtenu sous forme d'un racémique c'est à dire d'un mélange équimolaire des deux énantiomères :

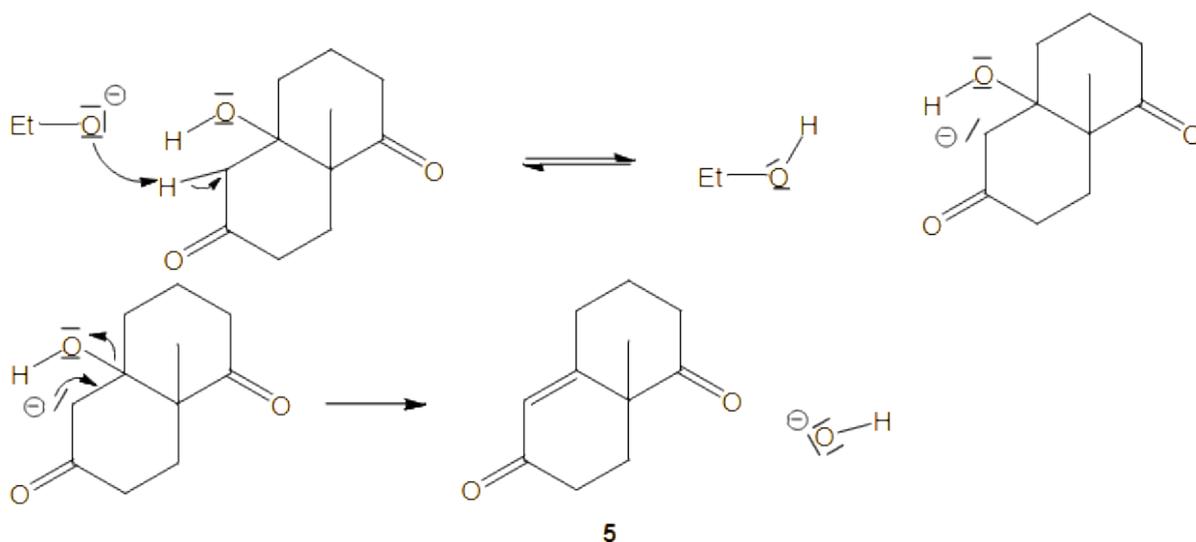


B1.4.

On réalise tout d'abord une **aldolisation croisée intramoléculaire** :



puis une **crotonisation** :



B1.5.

$[\alpha]_D^{22}$ est le **pouvoir rotatoire spécifique** de l'espèce **7**.

Le signe « - » signifie que l'espèce est **lévogyre**, elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement dans le sens antihoraire pour un observateur la voyant venir à lui.

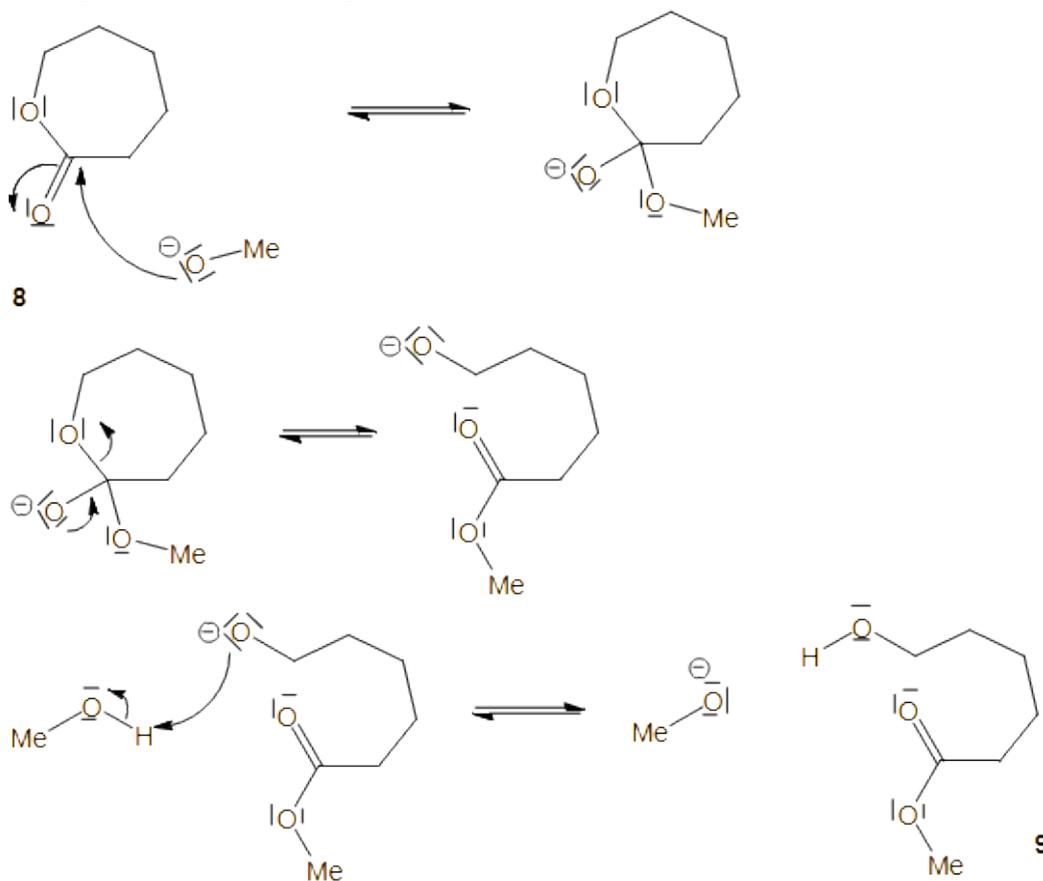
B2.1.

On crée une **fonction ester** dans **8** (ester cyclique = lactone).

B2.2.

On réalise une transestérification.

On simplifie l'écriture de **8** pour le mécanisme.



B2.3.

Nombre d'électrons de valence : $5 + 6 + 3 \times 7 = 32$

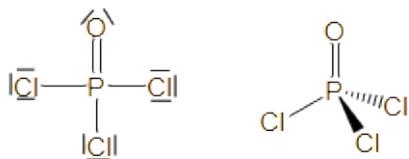
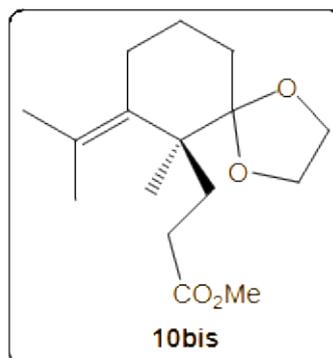


schéma de Lewis structure VSEPR (AX₅ tétraédrique)

L'angle de liaison est de 109,5° mais à cause de la double liaison plus répulsive, **les angles Cl-P-Cl sont légèrement inférieurs à 109,5°.**

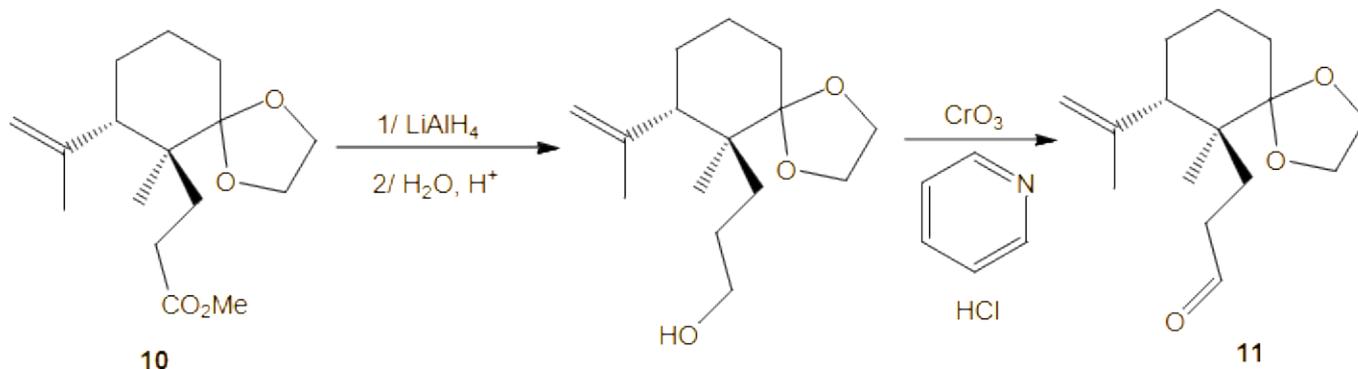
B2.4.

Il y a 2 H éliminables dans **9** qui donnent **10** et **10bis** :



B2.5.

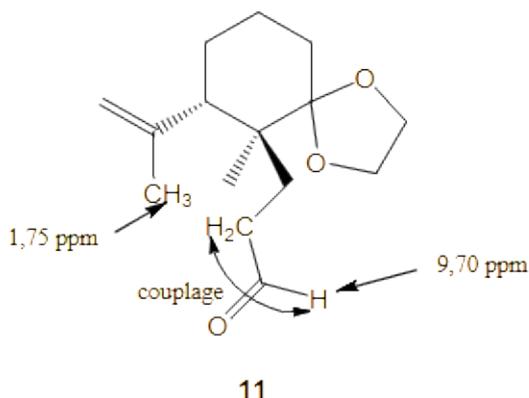
On réduit la fonction ester en alcool primaire puis on réalise une oxydation ménagée en aldéhyde.



B2.6.

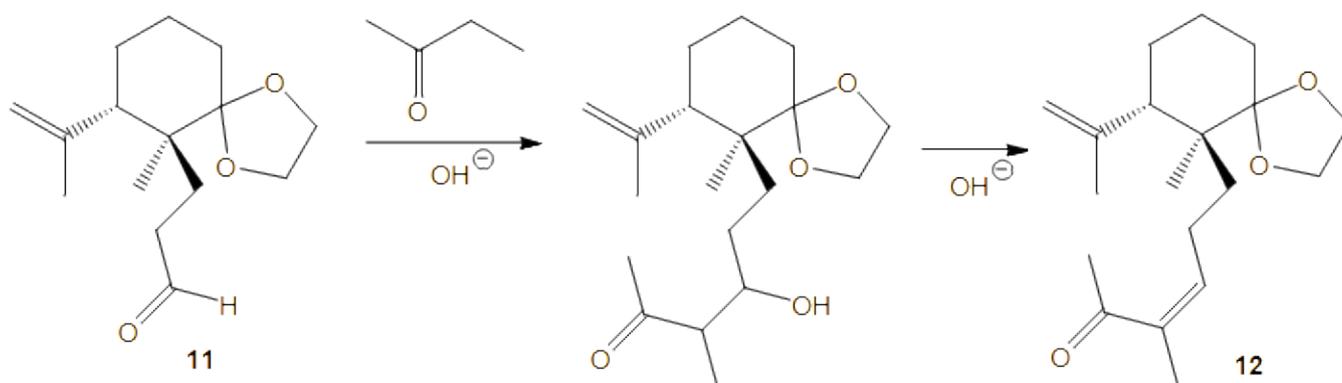
Le singulet 3H à 1,75 ppm correspond au groupe CH₃ porté par la double liaison C=C.
(L'autre groupe CH₃ est à un déplacement chimique plus petit).

Le triplet 1H à 9,70 ppm correspond au H de la fonction aldéhyde CHO. Il donne un triplet car il couple avec 2 H de CH₂ voisin.



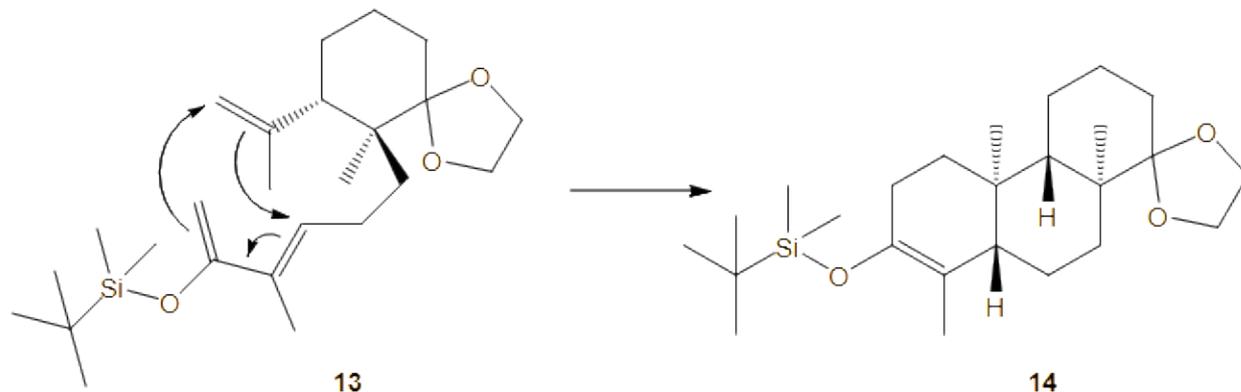
B2.7.

On réalise une aldolisation croisée avec de la butanone en milieu basique (OH⁻) suivie d'une crotonisation.



B2.8.

On réalise une réaction de **Diels-Alder intramoléculaire** :



La stéréochimie des substituents est obtenue par la lecture de **15**.

B3.1.

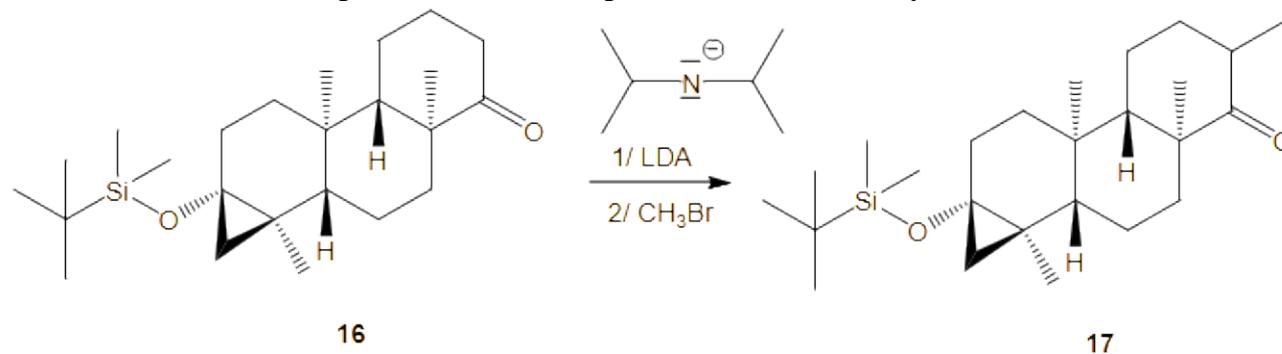
La fonction cétone a été protégée en acétal.

Lors du passage **10** → **11**, la **cétone aurait été réduite** en alcool comme l'est par LiAlH_4 .

Lors du passage **11** → **12**, la fonction cétone aurait été incompatible avec l'**aldolisation** réalisée, posant un problème de régiosélectivité.

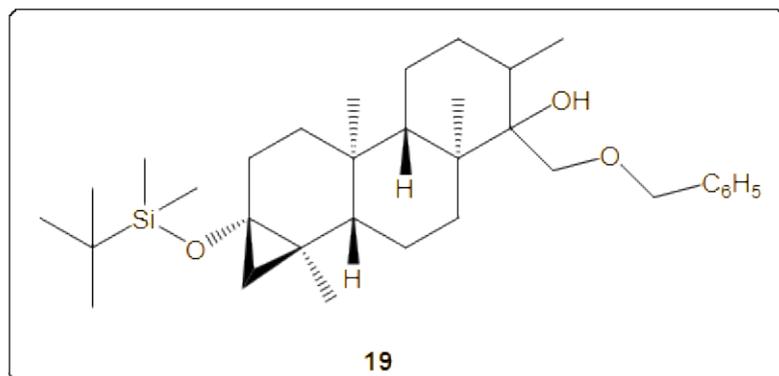
B3.2.

On forme l'énolate de **16** par action du LDA puis on réalise une alkylation avec CH_3Br .



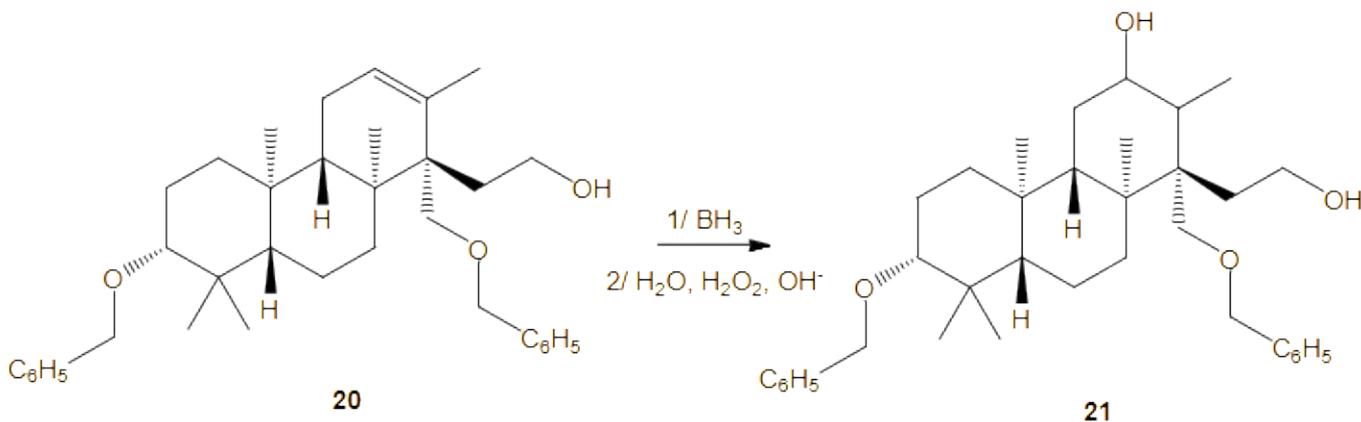
B3.3.

On réalise l'addition nucléophile sur la cétone puis l'hydrolyse acide pour donner l'alcool.

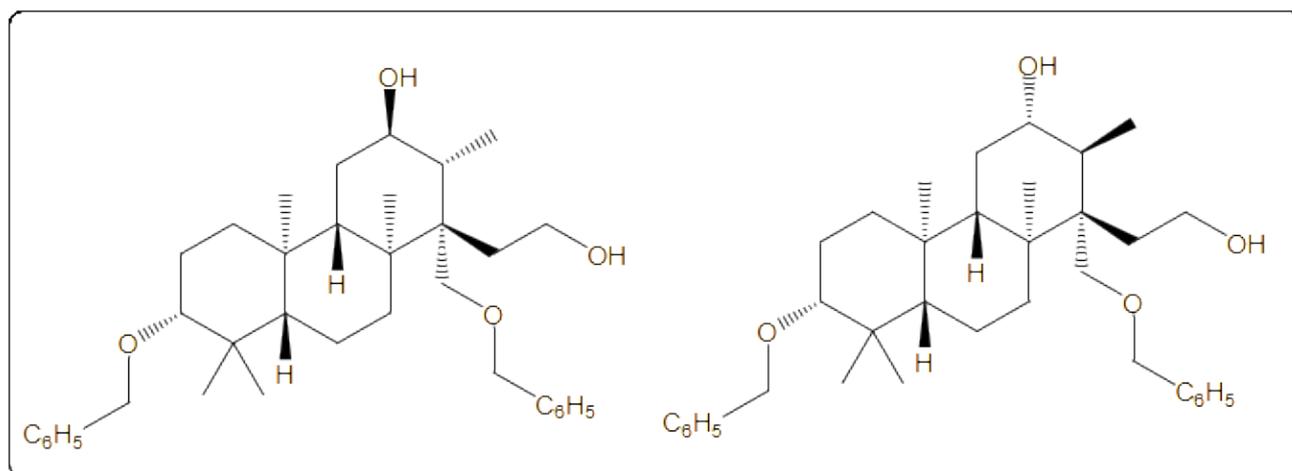


B3.4.

On forme l'alcool sur le C le moins encombré d'une double liaison C=C, c'est le résultat d'**hydroboration suivie d'une hydrolyse oxydante** :

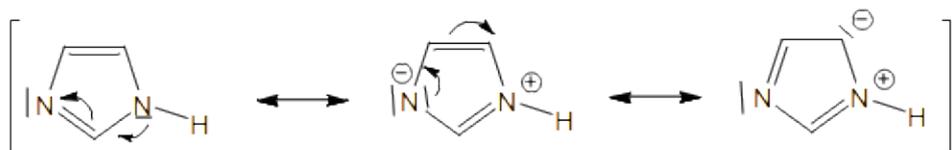


On peut former **deux stéréoisomères** correspondant à une **addition syn de « OH » et « H »** (OH et CH_3 se retrouvant donc en position trans).

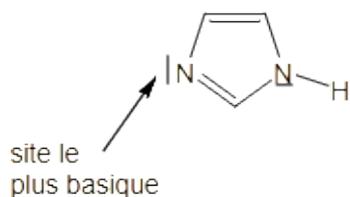


Ils sont **diastéréoisomères** car ils ne diffèrent que par 2 C^* parmi 8.

B3.5.



L'azote le plus basique est celui qui possède le doublet non liant ne participant pas à la délocalisation.



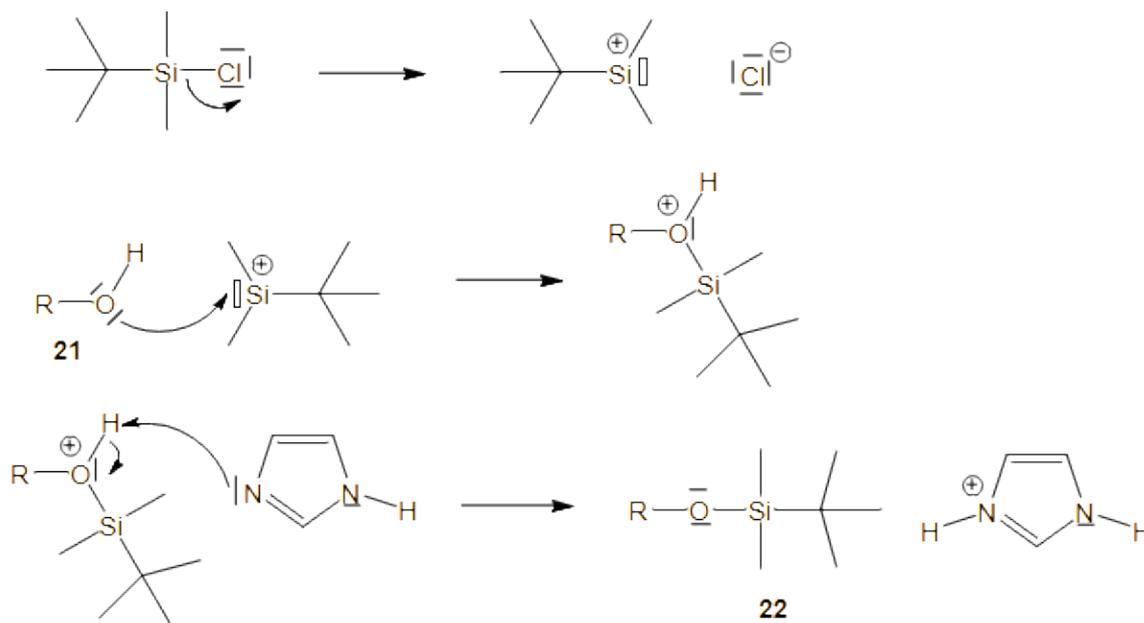
B3.6.

On réalise une **substitution nucléophile** entre l'alcool (nucléophile) et le composé possédant la liaison Si-Cl (Si électrophile par analogie avec C-Cl). Il se produit une S_N1 car le composé à base de silicium est tertiaire et donne un cation stabilisé (par analogie avec le carbone).

L'imidazole joue le rôle de base pour **éviter la formation de HCl**.

Comme la S_N1 est sensible à l'**encombrement stérique**, c'est l'**alcool primaire** qui est plus nucléophile. De plus, **un seul équivalent** de composé silylé est introduit.

On simplifie l'écriture de **21** pour le mécanisme.



B3.7.

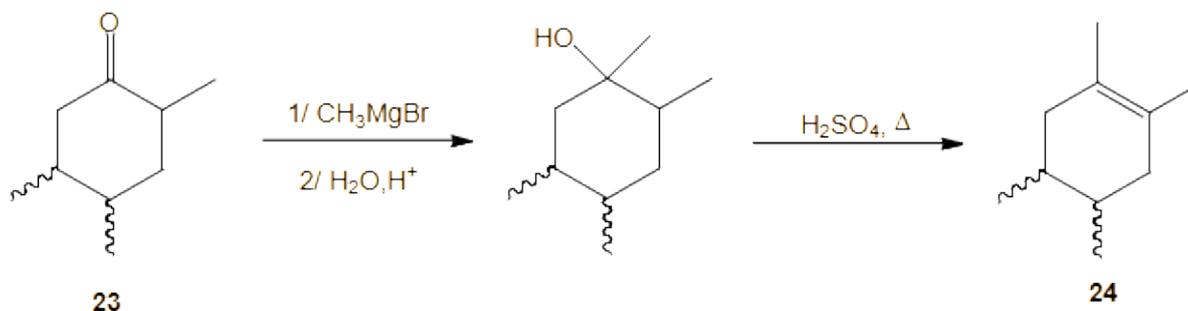
La bande à 1705 cm^{-1} correspond à la **liaison double C=O**.

B4.1.

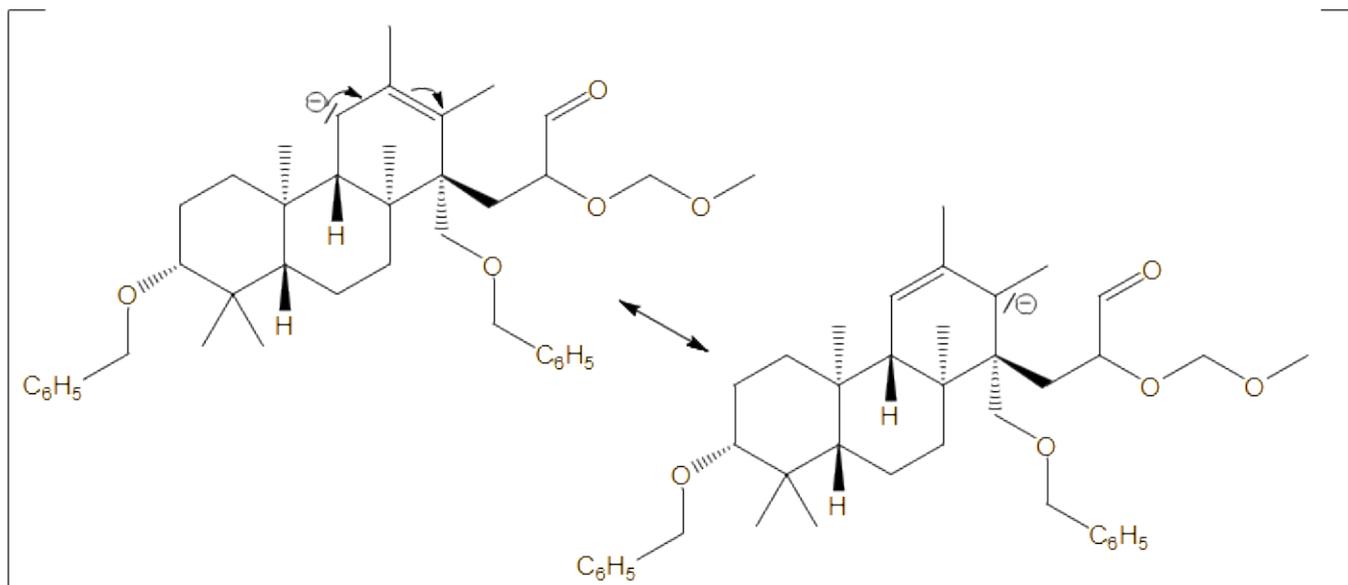
On constate qu'il y a un gain d'un carbone sur le C de C=O.

Il est donc possible d'ajouter un organomagnésien pour gagner un carbone puis de réaliser la déshydratation de l'alcool obtenu afin d'obtenir l'alcène.

On simplifie l'écriture de **23** et **24**.



B4.2a.



B4.2b.

On simplifie l'écriture de A pour le mécanisme.

