

CHIMIE

Durée 3 heures

*L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.**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 a été amené à prendre.**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 chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.**Dans une première partie, ce sujet traite de la bouteille magique et dans une deuxième partie il traite de la synthèse du cholestérol***Partie I : Chimie et Magie – La bouteille magique**

Changements de couleurs, feu magique, nuage de fumée, lévitation, télékinésie, marcher sur l'eau, tours de fakirs... on peut vite se prendre pour un magicien si on a quelques notions finalement très scientifiques ! Dans la suite, on s'intéresse plus particulièrement au tour de la « bouteille magique ». A grands renforts de mise en scène, le magicien prépare une solution qui devient bleue, puis qui se décolore, puis qui se recolore, et ainsi de suite.

Le chimiste y verra une réaction plus ou moins rapide, un suivi spectrophotométrique, et même un soupçon de thermodynamique. Peut-être moins glamour, mais tout aussi intéressant...

Cette partie comporte de nombreuses questions indépendantes. Les données sont regroupées en fin de partie I.

Doc1 : Description de l'expérience

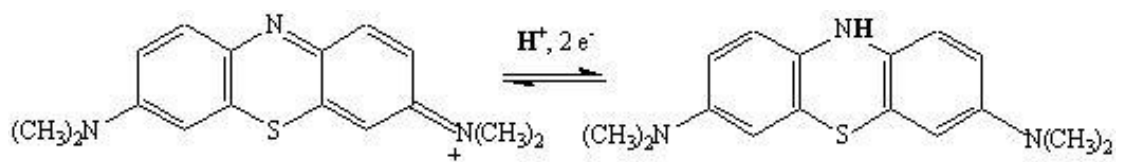
Dans un erlenmeyer, dissoudre 1,5g de potasse KOH dans 25mL d'eau. Ajouter 0,5g de glucose. Introduire ensuite 0,5mL d'une solution de bleu de méthylène à 0,1% (pourcentage massique, soit 0,1 g de bleu de méthylène pour 100 g d'eau) pour obtenir une coloration bleue persistante quoiqu'encore transparente.

La solution se décolore au bout de quelques instants.

Boucher l'erlenmeyer puis agiter. La couleur bleue réapparaît, puis s'estompe de nouveau. Le phénomène coloration – décoloration peut ainsi se répéter.

Doc2 : Formes oxydée et réduite du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène se présente soit sous sa forme oxydée bleue, notée BM^+ , soit sous sa forme réduite incolore BMH :



A. Etude des réactions chimiques

On traite dans un premier temps la coloration du milieu. Les espèces chimiques impliquées sont le bleu de méthylène $\text{BMH}_{\text{incolore}}$ et le dioxygène O_2 présent dans l'erenmeyer.

1. Quel est le type de la réaction qui se produit dans le milieu ? Justifier la réponse.
2. A partir des couples BM^+/BMH et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, écrire les deux demi-équations électroniques impliquées.
3. En déduire l'équation bilan de la réaction.

La présence de potasse KOH donne au milieu un caractère fortement basique.

4. En ne prenant en compte que la potasse, calculer le pH de la solution. Commenter le résultat obtenu.

Doc3 : Potentiel apparent E_{app} - <http://www.edu.upmc.fr>

Le **potentiel standard apparent** E_{app} est le nouveau potentiel d'un couple redox, recalculé dans des conditions où un paramètre comme le pH ou un équilibre comme une précipitation ou une complexation intervient dans l'équilibre du couple.

En effet, le potentiel standard E^0 est le potentiel d'un couple lorsque toutes les espèces sont à l'état standard, soit un $\text{pH}=0$ (cas le plus fréquent dans les tables). En pratique, le pH d'une solution est souvent très différent de cette valeur. Le potentiel d'équilibre de la solution aura alors une valeur très différente du potentiel standard du couple.

On a donc été amené, dans la formule de Nernst du potentiel d'électrode, à sortir les activités de H^+ de l'expression du quotient réactionnel Q_r et à les inclure dans la valeur du potentiel standard désigné dans ce cas comme **potentiel apparent** E_{app} .

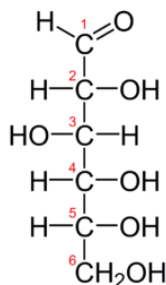
Prenons l'exemple du couple $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{O}_2$: la demi-équation électronique s'écrit

$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$. La formule de Nernst donnant son potentiel est

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = E^0 - 0,06\text{pH} + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

On peut alors définir un potentiel apparent $E_{\text{app}} = E^0 - 0,06\text{pH}$ plus représentatif du couple redox et qui varie suivant la valeur du pH de la solution.

On s'intéresse ensuite à la décoloration de la solution. Cette fois-ci, les espèces chimiques impliquées sont le bleu de méthylène sous sa forme oxydée $\text{BM}^+_{\text{bleu}}$ et le glucose. Ce dernier sera, pour cette partie, envisagé sous sa forme linéaire que l'on notera pour la suite RCHO par simplification :



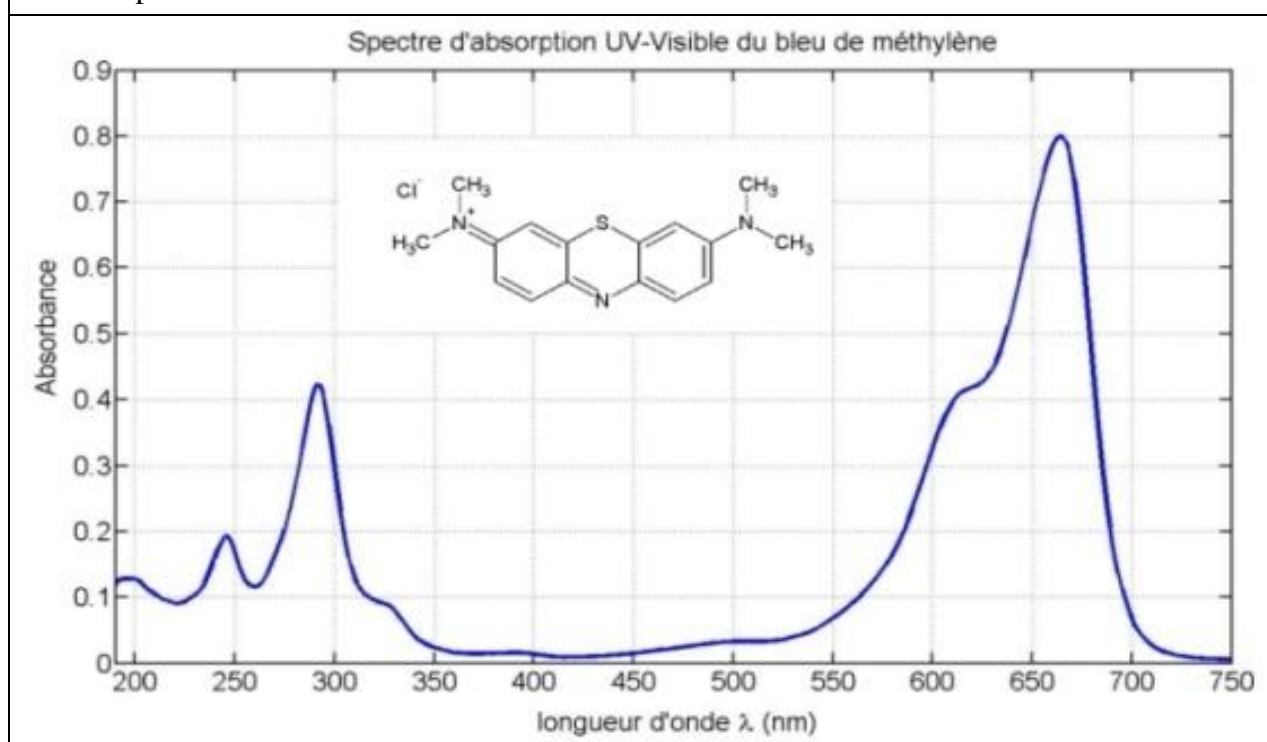
5. A partir des couples BM^+/BMH et $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCHO}$, écrire les deux demi-équations électroniques impliquées.
6. Quelle est la fonction chimique qui s'oxyde dans le glucose ? Comment s'appelle la fonction obtenue ?
7. Discuter des possibilités d'oxydation des autres groupements présents dans le glucose.
8. Dédurre des deux demi-équations électroniques vues à la question 5, l'équation bilan de la réaction en milieu acide.
9. Que donne ce bilan en milieu basique ?
10. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre K^0 de la réaction en milieu basique. Commenter le résultat obtenu.

B. Suivi par spectrophotométrie UV-visible

L'apparition puis la disparition de la couleur bleue de la solution rend son suivi direct par spectrophotométrie UV-visible.

11. A l'aide des formes oxydée et réduite du bleu de méthylène fournies dans le Doc2, justifier que l'une soit colorée et l'autre incolore.
12. Le spectre UV-visible de BM^+ est donné dans le Doc4. Quelle longueur d'onde retiendra-t-on pour la suite de l'étude ? Justifier votre réponse.
13. Quelle formule relie l'absorbance d'une espèce chimique colorée à sa concentration ? Nommer cette loi en explicitant les termes utilisés ainsi que leur unité.

Doc4 : Spectre UV-visible de BM^+



C. Cinétique de la décoloration

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de décoloration, plus lente que le processus de coloration, ce qui permet son suivi cinétique.

14. Calculer les concentrations initiales des réactifs présents dans le milieu. On considèrera pour le bleu de méthylène que la totalité de l'indicateur coloré introduit est désormais sous forme oxydée BM^+ .

On admet que la réaction admet un ordre, ce qui permet d'en écrire la vitesse sous la forme :

$$v = k[\text{HO}^-]^p [\text{glucose}]^q [\text{BM}^+]^r .$$

15. Que représentent les lettres k , p , q et r ?
16. Au vu des conditions initiales étudiées précédemment à la question 14, proposer une expression simplifiée pour v .

Les résultats de l'étude cinétique sont regroupés dans le Doc5.

17. En justifiant soigneusement la méthode appliquée, déterminer l'ordre de la réaction.
18. En déduire l'expression du temps de demi-réaction.

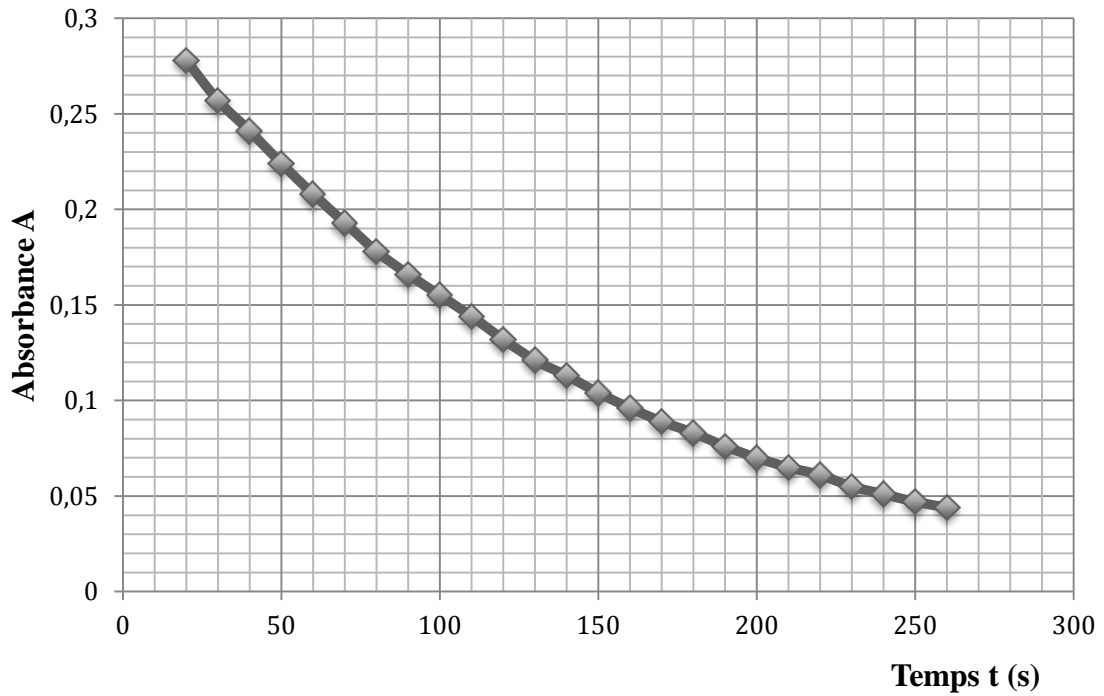
On s'intéresse également à l'influence de la température sur la vitesse de la décoloration du milieu.

19. Nommer et exprimer la loi reliant k_{app} et la température T du milieu. On explicitera les termes utilisés, ainsi que leur unité.
20. En utilisant les données fournies dans le Doc5, calculer les constantes de vitesse apparentes $k_{\text{app}(1)}$ et $k_{\text{app}(2)}$.
21. Exprimer puis calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction de décoloration.

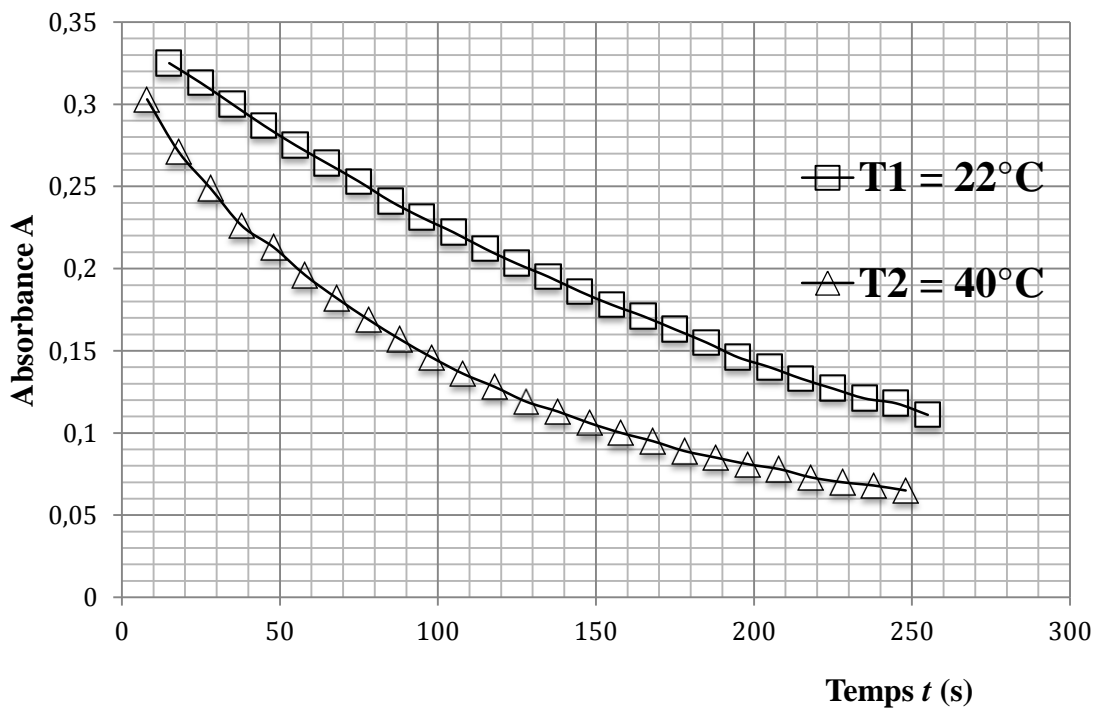
Enfin, le bleu de méthylène agit en réalité comme un catalyseur de la réaction rédox qui se produit entre le glucose et le dioxygène.

22. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?
23. Illustrer son rôle à l'aide d'un diagramme d'énergie potentielle.

Relevé de l'absorbance $A=f(t)$



Influence de la température



D. Etude de la re-coloration

Habituellement, en chimie, quand une réaction semble terminée et que l'on souhaite la recommencer, on ajoute à nouveau un réactif. Ici, cela semble magique, il suffit d'agiter pour observer de nouveau la coloration du milieu en bleu.

24. Quel réactif est en réalité ré-introduit dans le milieu durant l'agitation ? Aurait-on pu observer la re-coloration du milieu en laissant l'erenmeyer au repos, sans limite de temps ?

Pour la suite, on étudie l'équilibre $O_{2(g)} = O_{2(dissous)}$

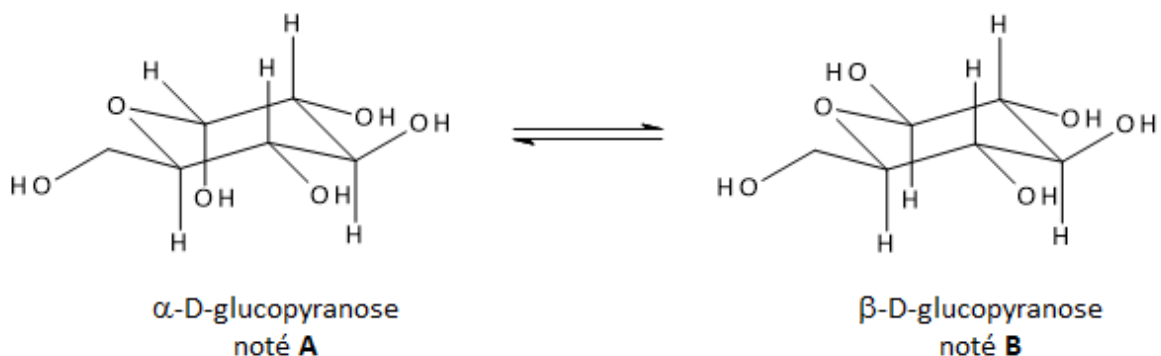
25. Donner l'expression du potentiel chimique μ_g de l'espèce $O_{2(g)}$, en considérant qu'il s'agit d'un gaz parfait et que l'air est un mélange idéal de gaz. On définira les termes utilisés.
26. Donner également l'expression du potentiel chimique μ_d de l'espèce $O_{2(dissous)}$, en considérant que le milieu réactionnel est une solution idéale.
27. Quelle relation lie μ_g et μ_d ? En déduire l'expression de la concentration à l'équilibre en dioxygène dissous en fonction des données du problème et de $P_{O_{2(g)}}$, pression partielle en dioxygène gazeux.
28. Calculer cette concentration pour une température $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et une pression totale $P = 1\text{ bar}$.

L'effet « spectacle » de la bouteille magique vient assurément de son caractère renversable, et de l'apparente facilité à enchaîner coloration et décoloration du milieu.

29. Au vu de l'ensemble des données et des réponses aux questions précédentes, la manipulation vous semble-t-elle éternellement reproductible ? Si non, peut-on estimer le nombre de séquences coloration-décoloration que l'on peut observer ? (On travaillera par exemple avec un erlenmeyer de 100 mL).

E. Retour sur le glucose

Dans l'étude précédente, la molécule de glucose a été considérée comme linéaire. Cependant, en solution aqueuse, le glucose se cyclise lors d'une réaction intramoléculaire sous forme de glucopyranose (cycle à 6 atomes). La forme cyclique existe sous deux formes stéréoisomères de stabilité différente, l' α -D-glucopyranose et le β -D-glucopyranose (en quantité majoritaire à l'équilibre).



30. Ecrire le bilan de la réaction intramoléculaire de cyclisation du glucose. On utilisera pour cette question la représentation topologique des espèces chimiques impliquées.
31. De quel type de réaction s'agit-il ? Dans quel autre cadre cette réaction est-elle souvent utilisée ?
32. Proposer un mécanisme pour cette réaction en milieu basique.
33. Quelle est la conformation la plus stable du D-glucopyranose ?
34. Quelle relation de stéréoisomérisation lie l' α -D-glucopyranose et le β -D-glucopyranose ?
35. Déterminer le pouvoir rotatoire à l'équilibre si le mélange est constitué de 37% d' α -D-glucopyranose et 63 % de β -D-glucopyranose pour un tube de polarimétrie de 20 cm et une solution de glucose préparée par dilution de 10 g de glucose dans 50 mL de solvant.

Données relatives à la partie I

Masses molaires

$$M_K = 39 \text{ g.mol}^{-1}; M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}; M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}; M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}; M_{BMH} = 320 \text{ g.mol}^{-1}$$

Données thermodynamiques

Potentils rédox apparents à pH = 14 :

$$E_{\text{app}}(\text{BM}^+/\text{BMH}) = 0,10\text{V} ; E_{\text{app}}(\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCHO}) = -0,95\text{V} .$$

Produit ionique à 298K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiel chimique standard à 298K :

$$\mu^0_{\text{O}_2(\text{g})} = \mu^0_{\text{g}} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \mu^0_{\text{O}_2(\text{dissous})} = \mu^0_{\text{d}} = 16,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

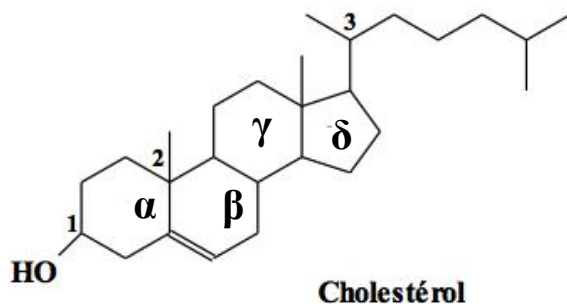
Données polarimétriques

Pouvoirs rotatoires spécifiques :

$$\alpha_{\alpha\text{-D-glucopyranose}} = 112^\circ.g^{-1}.mL.dm^{-1} ; \alpha_{\beta\text{-D-glucopyranose}} = 19^\circ.g^{-1}.mL.dm^{-1}$$

Partie II : Synthèse du cholestérol

Les structures des composés A à Q intervenant dans la synthèse sont regroupées en fin de partie.



Le cholestérol est un stéroïde dont la formule plane est donnée ci-contre. Les lettres α , β , γ et δ désignent les cycles présents dans la structure de cette espèce chimique. C'est un composé intermédiaire dans la biosynthèse de tous les stéroïdes du corps humain. Un seul des stéréoisomères correspondant à cette formule plane est le cholestérol. Une synthèse totale de ce composé a été publiée sous la référence *The Total Synthesis of Steroids* R. B. Woodward, Franz Sondheimer, David Taub, Karl Heusler, W. M. McLamore J. Am. Chem. Soc., **1952**, 74 (17), pp. 4223–4251.

On propose ici une synthèse partielle du cholestérol. De nombreuses questions sont indépendantes.

A. Stéréochimie du cholestérol

36. Combien d'atomes de carbone asymétriques présente le cholestérol ?
37. À combien de stéréoisomères correspond cette formule plane ?
38. Représenter selon Cram les carbones n°1, 2 et 3 tels que les configurations absolues soient respectivement (1S), (2S) et (3R). Justifier la réponse.

B. Formation d'un précurseur du cycle δ

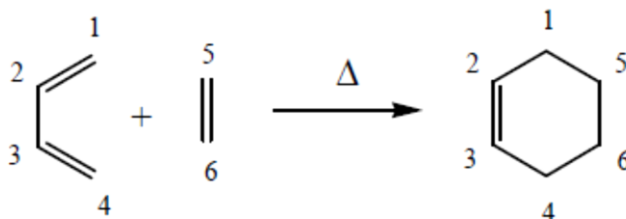
Dans le cadre d'une réaction de Diels-Alder, **A** réagit avec **B**, le buta-1,3-diène, pour donner **C**. Cette réaction consiste à créer une liaison C-C dans un composé cyclique. Les déplacements d'électrons correspondants sont détaillés dans le document 6.

39. En utilisant l'exemple fourni dans le Doc6, proposer un mécanisme d'obtention de **C** à partir de **A** et **B**, en identifiant l'emplacement du diène et du diénophile. On travaillera uniquement avec les formules planes des composés.

Doc6 : Bilan et mécanisme de la réaction de Diels-Alder

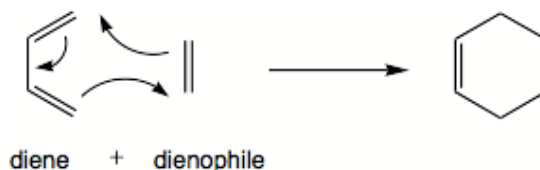
Découverte en 1928 par deux chimistes allemands, Diels et Alder, cette réaction centrale de la chimie organique permet de former des cycles de six atomes. Pour ces travaux, Diels et Alder ont reçu le Prix Nobel de chimie en 1950. Cette découverte est en effet importante, car elle facilite la synthèse de nombreux médicaments qui contiennent des cycles avec 6 carbones (exemple le Taxol, un anticancéreux).

La réaction de Diels-Alder permet la création de cycle de 6 atomes par simple chauffage d'un **diène** et d'un **diénophile**.

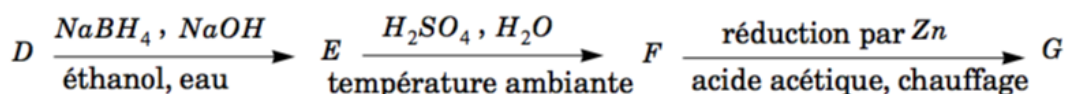


Un des partenaires apporte 4 électrons π (le diène) et l'autre 2 électrons π (le diénophile – qui aime les diènes) : on parle de **cycloaddition thermique [4+2]**.

Des études expérimentales et théoriques ont montré **qu'aucun intermédiaire n'est formé au cours de la réaction**. Les modifications structurales (formation des deux liaisons simples et rupture des deux doubles π) se font donc au cours **d'une seule étape** selon les déplacements d'électrons suivants :



Placé dans une solution méthanolique d'hydroxyde de potassium, l'un des stéréoisomères obtenus s'isomérise en **D**. **D** subit ensuite un aménagement fonctionnel détaillé ci-dessous :

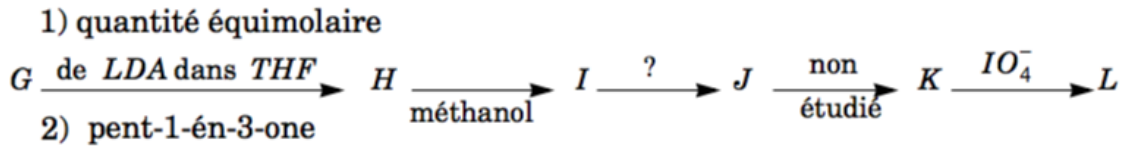


40. Représenter le composé **E** sachant que le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 est utilisé en excès.
41. Pour 1 mole de **D**, quelle quantité de NaBH_4 est effectivement consommée lors de la réaction ?

C. Formation des cycles β puis α

Le passage de **F** à **G** correspond à la réduction du groupe alcool secondaire -CH(OH)- en groupe méthylène -CH₂-.

On réalise ensuite l'enchaînement suivant :

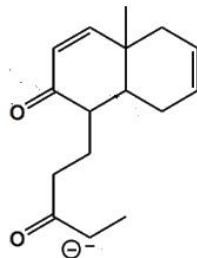


Le LDA est une base forte très encombrée, le diisopropylamide de lithium. Le THF est le solvant tétrahydrofurane.

42. Représenter l'anion obtenu à partir de **G** par l'action du LDA. Comment s'appelle ce type d'anion ?
43. Donner la représentation topologique de la pent-1-én-3-one. Quelle particularité de structure présente ce composé ?

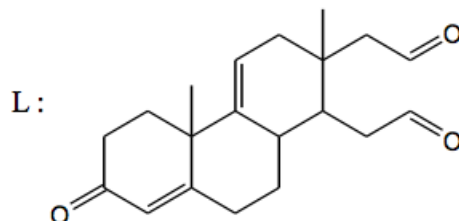
L'anion obtenu à partir de **G** s'additionne en 1,4 sur la pent-1-én-3-one pour former dans un premier temps un énolate. On admettra pour cela que le carbone 1 de la pent-1-én-3-one est le site le plus électrophile de la molécule.

L'ajout de méthanol permet ensuite une isomérisation de cet intermédiaire de réaction en composé donné ci-dessous :



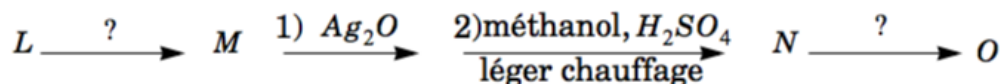
44. Comment appelle-t-on l'enchaînement d'étapes permettant l'obtention de **I** à partir de ce composé ?
45. Ecrire le mécanisme correspondant (Le détail de la dernière étape n'est pas attendu).
46. Dans quelles conditions peut-on passer de **I** à **J** ?

Les passages **J** → **K** puis **K** → **L** ne sont pas étudiés.



D. Formation du cycle δ

On suit l'enchaînement suivant :



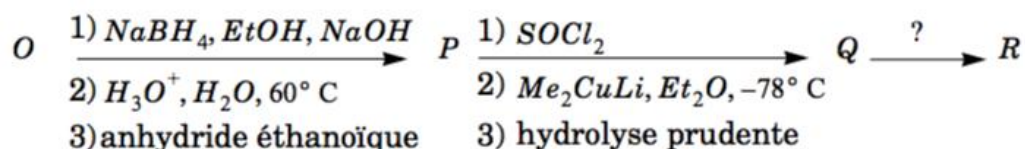
47. Proposer des conditions opératoires permettant de passer de **L** à **M** et nommer les réactions correspondantes. Représenter l'autre composé que l'on peut former dans ces conditions.

Pour la suite, l'oxyde d'argent Ag_2O est un oxydant doux permettant de transformer un groupe aldéhyde en un groupe acide carboxylique.

48. Représenter **N**. Peut-on utiliser le permanganate de potassium à la place de l'oxyde d'argent pour oxyder **M** ?

49. Proposer, en justifiant, des conditions opératoires pour passer de **N** à **O**.

Le composé **O** est ensuite réinvesti dans la séquence suivante :



50. Quelles réactions observe-t-on lors des phases 1, 2 et 3 permettant de passer de **O** à **P** ?

51. Représenter **P**.

52. Écrire le mécanisme de l'étape 3 en considérant le cas plus simple d'un alcool ROH.

53. Quel groupe fonctionnel obtient-on après traitement de **P** par $SOCl_2$?

Q est mis en présence d'une quantité identique d'un organomagnésien. Après hydrolyse acide, on isole **R** ne comportant que deux atomes d'oxygène.

54. Représenter l'organomagnésien utilisé compte tenu de la structure du cholestérol et écrire la formule topologique de **R**.

55. Imaginer un protocole opératoire pour récupérer **R** pur.

56. Quel est l'intérêt de l'estérification lors du passage de **M** à **N** ? Quel est l'intérêt de l'acylation effectuée lors du passage de **O** à **P** ?

Données relatives à la partie II : structures des composés A à Q.

