

Les travaux pratiques de chimie aux écrits

Tout pour CPGérer

Table des matières

A	État des lieux : Qu'est-ce qui tombe aux écrits ?	2
A.I	Chimie des solutions	2
A.II	Incertitudes	2
A.III	Python	2
A.IV	Chimie Organique	2
A.V	Sujets plus rares, mais déjà tombés	2
B	Exercices classiques	3
C	Parties Bonus	10
C.I	Sujet classique de Centrale : Centrale PC 2025	10
C.II	Chimie Organique, d'après E3A PC 2013	10

Liste des exercices

1	<u>Exercice</u> (Contrôle qualité du produit commercial, d'après Centrale PC 2024)	3
2	<u>Exercice</u> (Analyse d'un protocole en anglais, d'après Centrale PC 2024)	5
3	<u>Exercice</u> (Synthèse d'un solide, d'après Centrale PC 2020)	6
4	<u>Exercice</u> (Hydrodistillation et CCM, d'après Lyon 2015)	8
5	<u>Exercice</u> (Chimie des solutions, d'après G2E 2002)	8

A État des lieux : Qu'est-ce qui tombe aux écrits ?

A.I Chimie des solutions

- Comme d'habitude, on vous donne les résultats (V_{eq} , etc ...) et on vous demande de faire l'exploitation.
- Parfois on vous introduit une machine que vous ne connaissez pas. On vous dit que une grandeur que l'on mesure est proportionnelle est proportionnelle à la concentration. On fait alors un dosage par étalonnage (E3A 2019, Centrale 2025).
- De plus en plus, on vous demande d'analyser une courbe donnée (cf Centrale 2023, 2024 et 2025).

A.II Incertitudes

Tombe systématiquement à Centrale PC depuis 2 ans.

- Étant donné la valeur et l'incertitude, écrire le résultat (24 et 25)
- Propagation d'incertitudes (25)
- Calcul de z-score / d'écart-normalisé et commenter (24 et 25, Chimie A 25)
- Accord régression linéaire avec points (avec incertitudes) (24 et 25)
- Compléter un code de type Monte-Carlo (24)

A.III Python

Tombe systématiquement à Centrale depuis 4 ans

- Faire de petites fonctions (23 et 25) qui écrivent en `Python` une expression littérale trouvée.
- Faire un petit code (23), rien de méchant
- Compléter un gros code (22 et 24)

A.IV Chimie Organique

A.IV.1 Classiquement

- On vous donne le protocole, mais on ne vous demande que le produit, et très peu d'analyser le protocole.
- Conditions opératoires pour les organomagnésiens (CCINP 2021, CCINP 2018)
- Interprétation de spectres IR et RMN (Toutes les annales).

A.IV.2 En vogue en ce moment

- De plus en plus, on vous donne des protocoles, souvent en anglais, et on vous demande l'utilité de chaque étape. (cf Centrale 2025, 2024, 2022, CCINP 2022, 2020)
- De plus en plus, on vous demande d'analyser la dangerosité d'une synthèse (cf Centrale 2022, 2024 & CCINP 2024)

A.IV.3 Rarement

- Analyse de plaques CCM (CCINP 2023)

A.V Sujets plus rares, mais déjà tombés

- Diagramme binaires (Centrale 2025, CCINP 2020, Centrale 2023, CCINP 2024)
 - Aspect théorique des courbes : Centrale 2023
 - Aspect théoriques de la distillation : Centrale 2025 (hydrodistillation), CCINP 2024 (dist fractionnée), CCINP 2020 (Dean-Stark)
- Calorimétrie (Ulm 2020, Lyon 2021, CCINP PSI 2024, Chimie A 2025)

B Exercices classiques

Exercice 1 (Contrôle qualité du produit commercial, d'après Centrale PC 2024) ★★☆☆☆

Cette partie porte sur un contrôle qualité d'un comprimé commercial d'ibuprofène dont une des indications de la notice est la suivante :

« La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé »

Dans l'optique de vérifier la conformité de la notice, un expérimentateur (expérimentateur A) souhaite estimer la masse d'ibuprofène contenue dans un comprimé et l'incertitude-type associée. Le protocole mis en oeuvre est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit un comprimé d'ibuprofène ainsi que de la soude en excès. Après agitation vigoureuse durant 15 minutes, le comprimé est dissous puis le contenu de l'erlenmeyer filtré à l'aide d'un dispositif de type Büchner. La solution obtenue est transférée dans un bécher de 200 mL. La fiole à vide est soigneusement rincée avec de l'eau distillée, l'eau de rinçage étant ensuite additionnée à la solution précédente. Soit (S) la solution contenue dans le bécher. On suit par pH-métrie le titrage de la solution (S) par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe de titrage et sa dérivée première sont données sur la figure 1.

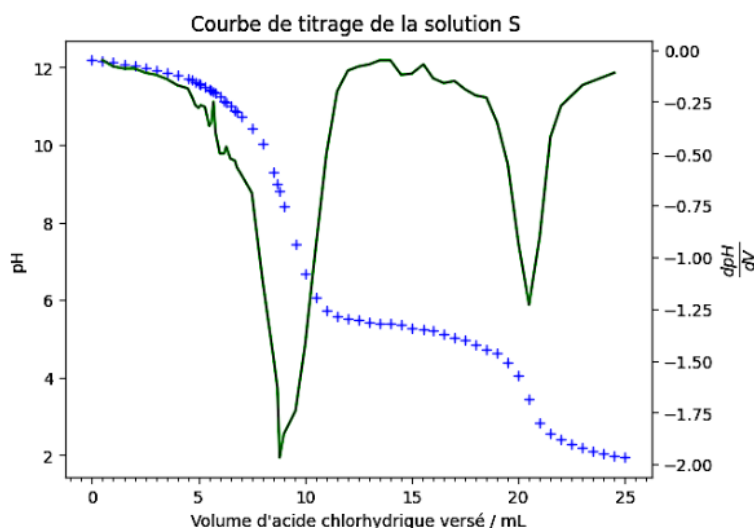


FIGURE 1 – Courbe de titrage pH-métrique de la solution (S) par l'acide chlorhydrique et dérivée première

- Q.1.** Indiquer l'intérêt de filtrer la solution à titrer avant le titrage.
- Q.2.** En adoptant une représentation simplifiée, écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre la substance active et la soude lors de la dissolution du comprimé. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique et conclure.
- Q.3.** En supposant que les autres substances contenues dans le comprimé ne présentent pas de réactivité acido-basique, exploiter le titrage afin de déterminer une valeur de la masse d'ibuprofène contenue dans le comprimé.

Par une analyse de sa procédure, l'expérimentateur est amené à considérer les données suivantes :

- précision des solutions fournies par les techniciens : 1% ;
- indication sur la burette graduée : $\pm 0.03 \text{ mL}$;
- demi-étendue associée aux volumes équivalents estimée à $\pm 0.05 \text{ mL}$;
- la variabilité des différentes grandeurs est simulée à l'aide d'une loi uniforme.

En s'appuyant sur ces indications et sur le recueil de données expérimentales, l'expérimentateur estime l'incertitude-type sur la masse en ibuprofène en mettant à l'épreuve une simulation de type Monte-Carlo codée en langage Python. Lors de l'exécution du script, la console renvoie : $u_m = 0.0019126$ g.

Q.4. Écrire, en langage Python, la série d'instructions permettant de compléter la partie « simulation Monte-Carlo » du programme dont le début et la fin sont détaillées ci-dessous. On supposera les grandeurs expérimentales pertinentes déjà définies en amont dans le programme. ⁽¹⁾

```
#Importation des bibliothèques
import numpy as np          #pour faire des calculs
import numpy.random as rd    #sous-module de numpy pour générer des nombres aléatoires

#Données du problème
M = 206.27
C2 = 0.100
u_C2 = C2/100

# ** Partie à compléter par le candidat **
Veq1 =
Veq2 =
u_Vb =                      #Incrtitude-type lié à la burette
u_Veq =                     #Incrtitude-type lié aux volumes équivalents

#Simulation Monte-Carlo
N = 100000 #nombre de simulations

# ** Partie à compléter par le candidat **

u_m = np.std(m_sim, ddof=1)
print('u_m = ', u_m, 'g')
```

Q.5. Présenter la masse déterminée par titrage à la question **Q.3** munie de son incertitude-type puis évaluer la compatibilité avec l'indication figurant dans la notice.

La description complète de la composition de l'excipient du comprimé commercial d'ibuprofène est la suivante :

« La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé. Les autres substances sont :

- Acide stéarique, silice colloïdale anhydre, croscarmellose sodique, citrate de sodium, laurylsulfate de sodium.
- Enrobage : gomme arabique, talc, carmellose sodique, saccharose, macrogol 6000, dioxyde de titane (E171).
- Encre d'impression rouge : gomme laque (Shellac), oxyde de fer rouge (E172), propylène glycol (E1520), hydroxyde d'ammonium (E527), siméthicone. »

Q.6. Proposer une interprétation détaillée de la réponse apportée à la **Q.5**.

Le titrage a été réalisé quatre autres fois dans des conditions identiques par un autre expérimentateur (expérimentateur B). Pour chacun des titrages, la masse de principe actif a été calculée puis consignée dans le tableau 1 ci-dessous.

Titrage	1	2	3	4
m en mg	232	228	231	235

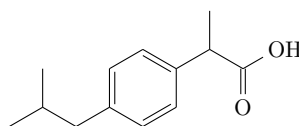
TABEAU 1 – Masses de substance active déterminée par l'expérimentateur A et B

Q.7. Comparer les résultats des deux expérimentateurs A et B. Commenter succinctement.

(1). Par souci d'homogénéité des notations, elles sont ici définies.

Données :

- A propos de l'ibuprofène :
- Formule topologique :



- Masse molaire : $M = 206.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'acidité : $pK_a = 4.4$
- Constantes d'acidité de l'acide citrique noté H_3Cit : $pK_{a1} = 3.1$; $pK_{a2} = 4.8$; $pK_{a3} = 6.4$ ⁽²⁾
- Constante d'acidité de l'acide stéarique noté RCO_2H : $pK_a = 4.8$
- Constante d'acidité de l'ion ammonium NH_4^+ : $pK_a = 9.2$
- Constante d'autoprotolyse de l'eau : $pK_e = 14.0$
- Spécifications Python ⁽³⁾
Fonction `rd.uniform(min, max, N)` : crée un tableau d'un tirage de N valeurs suivant une loi uniforme dans l'intervalle `[min, max]`.

Exercice 2 (Analyse d'un protocole en anglais, d'après Centrale PC 2024) ★★☆☆☆

Le composé **10** est préparé à partir du composé **6** en 4 étapes détaillées dans la séquence réactionnelle présentée sur la figure 2.

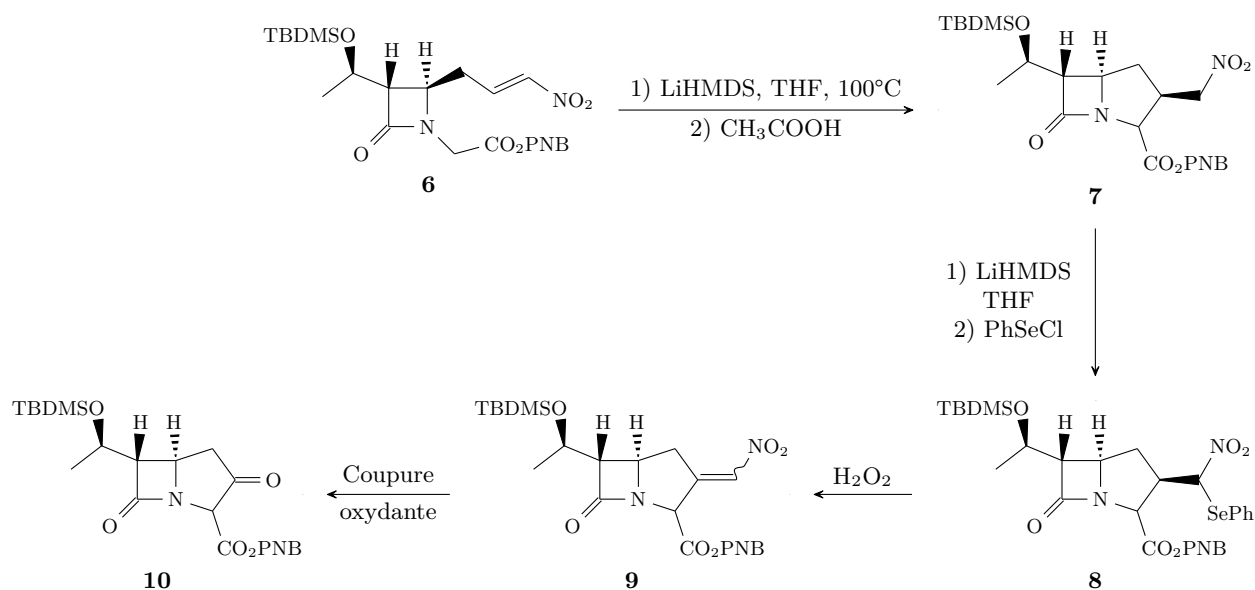


FIGURE 2 – Synthèse du composé **10**

Le composé **7** est préparé en traitant d'abord le composé **6** par de l'hexaméthylsilazane de lithium puis en neutralisant le milieu réactionnel avec de l'acide éthanoïque.

Q.1. Proposer un mécanisme pour la cyclisation du composé **6** en composé **7** sans justifier la stéréosélectivité.

Le protocole de la transformation **7** $\longrightarrow$ **8** décrit dans la publication est le suivant :

(2). L'énoncé original a écrit $pK_{a3} = 12.3$, ce qui est faux. Sûrement un copier-coller ...

(3). Non rappelée par le sujet original, le jury s'en est excusé.

*To a solution of 69 mg of hexamethyldisilazane ($M = 161.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in 1.0 mL of THF at 0°C under argon was added 0.32 mL of $1.29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *n*BuLi in hexane and the mixture was stirred⁽⁴⁾ at 0°C for 20 min. The solution was cooled at -100°C and treated with 198 mg of compound **7** ($M = 495.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in 6 mL of THF at -78°C . After being stirred at -100°C for 15 min, the solution was slowly warmed to -80°C and treated with 90 mg of phenylselenenyl chloride PhSeCl ($M = 191.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) in 2 mL of THF. The mixture was warmed to -40°C , acetic acid was added until pH = 5, and then, the solution was diluted with 30 mL of saturated NaCl solution. The aqueous layer was extracted with $2 \times 25 \text{ mL}$ of EtOAc; the organic layer⁽⁵⁾ was treated in the usual manner, followed by chromatography on silica gel using a mixture of 10 : 2 hexane/EtOAc as eluant gave 184 mg of product **8** ($M = 650.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) as an oil.*

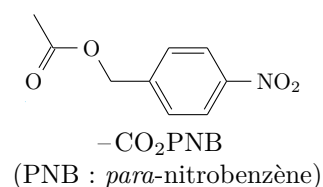
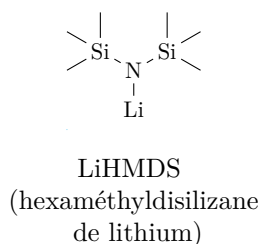
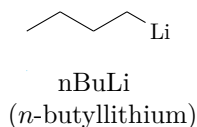
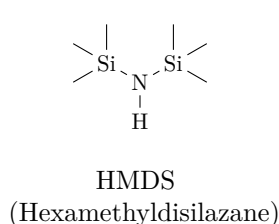
- Q.2.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation décrite dans la phrase en italique. Indiquer l'intérêt de cette étape.
- Q.3.** Expliquer le rôle de l'ajout de 30 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium ainsi que l'intérêt d'extraire deux fois la phase aqueuse avec $2 \times 25 \text{ mL}$ d'acétate d'éthyle.
- Q.4.** Décrire succinctement les étapes implicitement évoquées dans la phrase « the organic layer was treated in the usual manner ».
- Q.5.** Déterminer le rendement de la transformation **7** $\longrightarrow$ **8**.

Le spectre de RMN du composé **10** est totalement décrit ci-après, à l'exception des signaux associés aux noyaux d'atomes d'hydrogène des groupes CO_2PNB et TBDMSO. Chacun des signaux est ainsi présenté sous le format : δ (ppm) (multiplicité, intégration, couplage). Les abréviations utilisées sont les suivantes : singulet s, doublet d, triplet t, multiplet m.

- 4.75 (s, 1H) ;
- **4.31** (m, 1H, $^3J = 6 \text{ Hz}$) ;
- **4.14** (td, 1H, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J = 1.9 \text{ Hz}$) ;
- **3.15** (dd, 1H, $^3J = 5.1 \text{ Hz}$, $^3J = 1.9 \text{ Hz}$) ;
- 2.89 (dd, 1H, $^2J = 18.8 \text{ Hz}$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$) ;
- 2.45 (dd, 1H, $^2J = 18.8 \text{ Hz}$, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$) ;
- **1.28** (d, 3H, $^3J = 6 \text{ Hz}$) ;

- Q.6.** Attribuer les signaux du spectre RMN repérés en **gras** et dont les déplacements chimiques (en ppm) sont 4.31 ; 4.14 ; 3.15 et 1.28.

Données :



- $pK_a(\text{LiHMDS} / \text{HMDS}) = 30$
- NB : Pour la RMN, aucune constante de couplage classique n'était dans les données. Seules quelques valeur de déplacement chimique (peu utile en réalité).

Exercice 3 (Synthèse d'un solide, d'après Centrale PC 2020) ★★☆☆☆

(4). To stir : agiter

(5). The organic layer : la phase organique

Dans tout cet exercice, on notera HP la 2-hydroxypyridine.

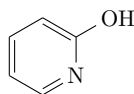


FIGURE 3 – Formule de la 2-hydroxypyridine

A - Synthèse de la 2-méthoxypyridine

Le protocole de la synthèse mis en œuvre au laboratoire est décrit ci-après.

Dans un ballon de 50 mL, introduire 200 mg de HP (2,1 mmol), 580 mg de carbonate d'argent, Ag_2CO_3 (2,1 mmol), et 10 mL d'hexane (716,1 mmol). Ajouter deux millilitres d'iodométhane et adapter un réfrigérant. Agiter le contenu du ballon à l'obscurité pendant 24 heures puis chauffer pendant quelques minutes à 50°C pour chasser l'excès d'iodométhane. Filtrer le carbonate d'argent sur Büchner garni de célite. Ajouter de l'eau et traiter trois fois le milieu au dichlorométhane puis au sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, 43,5 mg de 2-méthoxypyridine (0,4 mmol) sont recueillis sous forme d'un liquide incolore.

- Q.1.** Préciser le rôle de chaque espèce chimique présente dans le ballon. Montrer que l'iodométhane est introduit en excès.
- Q.2.** Expliquer le rôle des traitements au dichlorométhane et au sulfate de magnésium anhydre.
- Q.3.** Déterminer la valeur du rendement de synthèse de la 2-méthoxypyridine. Commenter.

B - Synthèse d'un ligand

La synthèse du ligand Rim_4 s'effectue à partir du tétra(alcool)cavitand **5** selon le protocole opératoire suivant.

Sous atmosphère inerte et à 0°C, dissoudre 420 mg (soit 0,45 mmol) de tétra(alcool)cavitand **5** dans 8 mL de DMF anhydre (figure 4). Ajouter goutte-à-goutte la solution obtenue à une suspension de 544 mg d'hydruide de sodium à 60% dans le DMF anhydre. Agiter pendant 30 min à 0°C puis pendant 2 h à température ambiante. Ajouter, à 0°C et à 15 min d'intervalle, 606 mg (soit 3,6 mmol) de 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole (figure 4) en quatre fractions. Agiter la suspension orange obtenue à température ambiante pendant toute une nuit. Après hydrolyse puis diverses opérations de lavage et de purification, on obtient 389 mg d'un solide blanc cassé, soit un rendement de 64%.

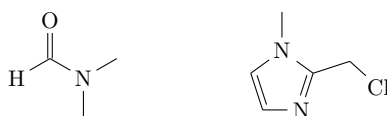
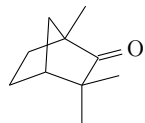


FIGURE 4 – Structure du DMF (à gauche) et du 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole (à droite)

- Q.4.** Rappeler les caractéristiques du solvant DMF et justifier son utilisation lors de cette étape de la synthèse du ligand Rim_4 .
- Q.5.** La dernière étape dans le traitement du produit de la synthèse consiste en la recristallisation du solide obtenu dans un mélange éthanol/eau dans les proportions 50/50 en volume. Préciser l'objectif ainsi que le principe de la recristallisation.

Données :

- Densité sous 1 bar de l'iodométhane (à 298 K) : $d = 2.28$
- Masses molaires : H : 1 ; C : 12 ; I : 126.9

Exercice 4 (Hydrodistillation et CCM, d'après Lyon 2015) ★★★★★☆

(d)-fenchone

Les huiles essentielles sont utilisées depuis des millénaires pour leur parfum, leur arôme ou leurs propriétés médicinales. Elles sont obtenues majoritairement par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur de matières premières végétales. Très prisées par les industries cosmétiques, pharmaceutiques ou agro-alimentaires, les huiles essentielles sont des mélanges complexes de molécules volatiles comprenant en particulier des hydrocarbures terpéniques, des molécules aromatiques, ainsi que des dérivés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, ester). C'est notamment le cas de l'huile essentielle de graines de fenouil comprenant entre autres la (d)-fenchone ou (d)-1,3,3-triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one, un composé monoterpénique

odorant qui va nous intéresser dans ce problème.

- Q.1.** La (d)-fenchone est une molécule chirale possédant différents stéréoisomères. Donner le nom d'un scientifique français, chimiste, physicien et microbiologiste qui a étudié et introduit la notion de stéréoisomérisation en précisant quels stéréoisomères il a particulièrement étudiés.
- Q.2.** Proposer une méthode expérimentale permettant de mesurer le pouvoir rotatoire de la (d)-fenchone en donnant la signification de (d).
- Q.3.** Préciser et justifier le nombre de stéréoisomères de la (d)-fenchone qui peuvent exister. Préciser quelle(s) relation(s) de stéréochimie il existe entre eux.
- Q.4.** Rappeler brièvement (5 lignes maximum) le principe de l'hydrodistillation.
- Q.5.** Faire un schéma légendé d'un montage d'hydrodistillation.

La (d)-fenchone et l'eau forment un binaire avec une solubilité nulle des deux composés à l'état liquide à température et pression ambiante.

Température d'ébullition de la (d)-fenchone	193°C
Température de l'hétéroazéotrope eau-(d)-fenchone	96°C
Fraction massique en fenchone de l'hétéroazéotrope	0.65

TABLEAU 2 – Données

- Q.6.** En supposant que l'huile essentielle de graines de fenouil ne comporte qu'un seul constituant, la (d)-fenchone, représenter le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-(d)-fenchone. Indiquer dans chaque domaine quelles sont les phases en présence et en nommer les courbes. *Le diagramme binaire sera tracé en fonction de la fraction massique en eau.*

En réalité, l'huile essentielle de graines de fenouil n'est pas composée que de (d)-fenchone. En analysant par chromatographie sur couche mince (CCM) de gel de silice l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, on met en évidence après révélation à l'aide d'une solution de *para*-anisaldéhyde, plusieurs produits dont deux majoritaires : le *trans*-anethol (*trans*-1-méthoxy-4-(prop-1-enyl)benzène) et la (d)-fenchone dont les rapports frontaux sont respectivement $R_f(\text{anethol}) = 0.84$ et $R_f(\text{fenchone}) = 0.67$ dans le cas où l'éluant utilisé est un mélange de 6/4 de cyclohexane/acétate d'éthyle.

- Q.7.** Après avoir rappelé succinctement le principe de la CCM, représenter la plaque de CCM obtenue en précisant quel est le composé le plus polaire entre le *trans*-anéthol et la (d)-fenchone.
- Q.8.** Proposer, en justifiant, un nouveau ratio du mélange d'éluant cyclohexane/acétate d'éthyle qui permettrait d'abaisser les rapports frontaux obtenus. Préciser si la technique de CCM permettrait de différencier les différents stéréoisomères de la fenchone.
- Q.9.** Proposer une technique expérimentale qui permettrait de séparer la fenchone des autres composés présents dans l'huile essentielle.

Exercice 5 (Chimie des solutions, d'après G2E 2002) ★★☆☆☆

Le nitrate d'ammonium pur est trop hygroscopique pour pouvoir être utilisé en agriculture. Les ammonitrates sont obtenus par fixation du nitrate d'ammonium sur un support inerte et se présentent sous forme de granulats existant à différentes teneurs de l'ordre de 20 à 34.5% en élément azote.

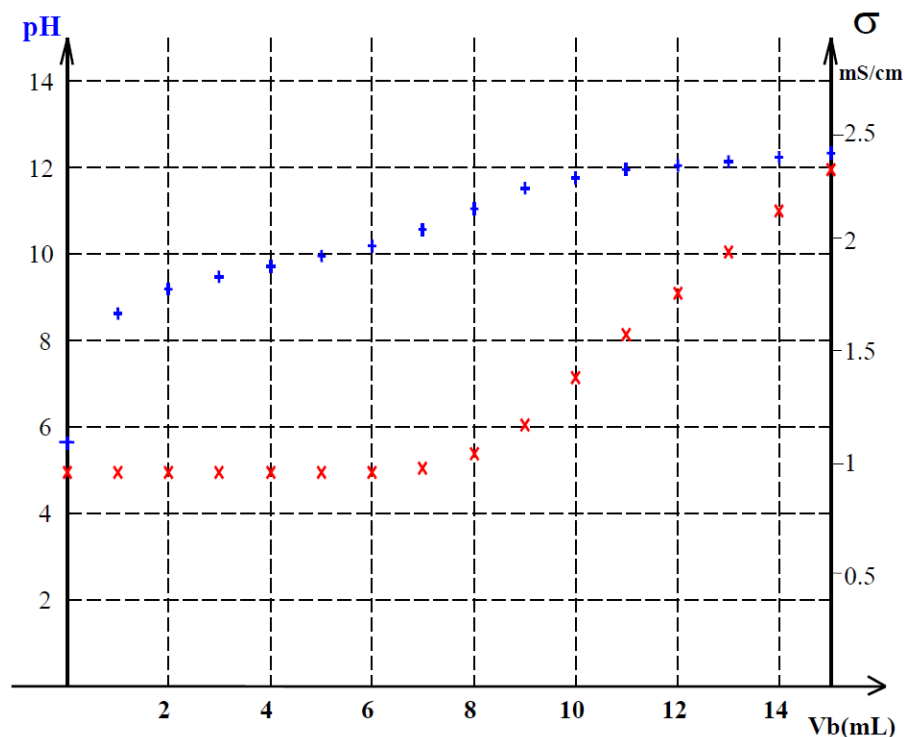


FIGURE 7 – Dosages pH-métrique (+) et conductimétriques (x) de la solution d'ammonitrate

Dans la suite du problème, on étudie quelques méthodes de dosages d'un engrais commercial.

Pour cela, on prépare une solution notée A, contenant 6.3456 g/L d'ammonitrate commercial.

Le dosage des ions ammonium de la solution A par une solution titrée d'hydroxyde de sodium (solution B) de concentration exacte égale à $0.096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est étudié en premier. Ce dosage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.

- Q.1.** Quelles électrodes sont nécessaires à la mesure du pH d'une solution aqueuse ?
- Q.2.** Faire un schéma clair d'une cellule de conductimétrie. Préciser la grandeur mesurée grâce à cette cellule. En quoi consiste l'étalonnage d'un conductimètre ? Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?
- Q.3.** Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydroxydes et les ions ammonium.

Dans un bécher, sont placés :

- les électrodes du pH-mètre,
- la cellule de conductimétrie,
- 10 mL de solution A,
- 90 mL d'eau distillée.

Un volume V_b de la solution B de soude est versé avec une burette graduée et la mesure simultanée de la valeur du pH et de la valeur de la conductivité σ (en mS/cm) de la solution est effectuée pour chaque ajout de soude. Les résultats obtenus ont été reportés sur le graphe (figure 7).

- Q.4.** Pourquoi un grand volume d'eau distillée est-il initialement ajouté dans le bécher ? Quelles autres méthodes pourrait-on utiliser ?
- Q.5.** Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie et exprimer les coefficients directeurs des segments de droite en fonction des conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ° présents dans les données.
- Q.6.** A partir des courbes, déterminer le volume équivalent de la solution B. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.

Q.7. Donner la concentration en ions ammonium de la solution A en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer l'écart relatif à la valeur initiale.

Données

— Numéros atomiques Z :

Élément	H	N	O	Al	S	Cr
Z	1	7	8	13	16	24

— Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1 ; N : 14 ; O : 16.

— Potentiels standard d'oxydo-réduction à $pH = 0$ et à 298 K :

$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$E^\circ = 0.77 \text{ V}$ (en milieu acide sulfurique)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$E^\circ = 1.33 \text{ V}$
$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	$E^\circ = 0.96 \text{ V}$
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1.23 \text{ V}$
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}(\text{s})$	$E^\circ = -1.66 \text{ V}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Hg}(\text{l})$	$E^\circ = 0.27 \text{ V}$
$\text{AgCl}(\text{s}) / \text{Ag}(\text{s})$	$E^\circ = 0.22 \text{ V}$

— Conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ° en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K :

Ion	NH_4^+	Na^+	HO^-	NO_3^-
λ°	7.34	5.01	19.32	7.14

— Quelques constantes thermodynamiques à 298 K :

- $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: $pK_a = 9.2$
- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$: $pK_s = 32.0$
- $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $\log \beta_4 = 34.0$

— Quelques données thermodynamiques à 298 K :

Espèce	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	0	-46.11
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	130.68	191.68	192.45
$c_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	28.82	29.12	35.06

— $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0.06 \text{ V}$ à 298 K.

C Parties Bonus

C.I Sujet classique de Centrale : Centrale PC 2025

Le sujet Centrale PC 2025 contient énormément de points classiques abordés précédemment. A faire !

C.II Chimie Organique, *d'après E3A PC 2013*

L'acide acanthoïque est un diterpène tricyclique isolé de l'Acanthopanax koreanum, arbuste poussant sur l'île de Jeju en Corée, par CHUNG et ses collaborateurs en 1988. Des études sur les propriétés biologiques de ce produit naturel ont mis en évidence que l'acide (-)-acanthoïque est un agent anti-inflammatoire puissant.

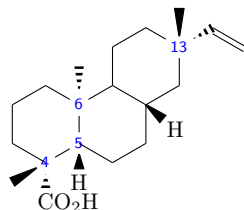
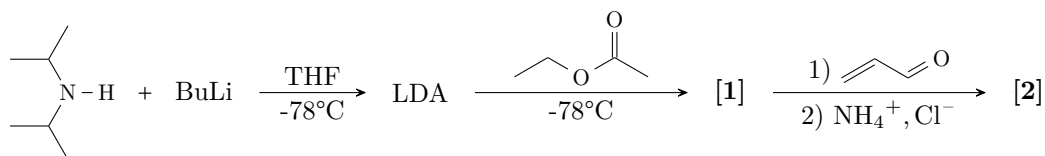


FIGURE 8 – Formule topologique de l'acide (-)-acanthoïque

- Q.1.** Préciser la signification de (-) dans la dénomination du composé.
- Q.2.** Indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration de cette molécule (leur représentation n'est pas demandée) et donner, en la justifiant, la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques notés 4 et 6 de cette molécule.

La synthèse proposée par Ling et ses collaborateurs vise à obtenir l'acide (-)-acanthoïque de façon stéréosélective.



22 mL d'une solution de butyllithium à 2.5 mol/L dans l'hexane sont ajoutés à un mélange de 7.7 mL de diisopropylamine et 200 mL de THF. L'ensemble est agité pendant 15 min à -78°C. 50 mmol d'acétate d'éthyle sont ensuite additionnés lentement puis le mélange réactionnel est à nouveau agité pendant 45 minutes. 3.35 mL d'acroléine (prop-2-énal, masse molaire $M = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 10 mL de THF sont ajoutés goutte à goutte et le mélange réactionnel est encore agité pendant 10 min. Après ajout de 10 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, le mélange est extrait par 3 fois 150 mL d'éther. L'évaporation du solvant, puis une purification par chromatographie sur gel de silice permet d'obtenir 5.47 g de l'alcool allylique [2] souhaité (masse molaire $M = 144 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- Q.3.** Écrire l'équation de la réaction de formation du LDA, diisopropylamidure de lithium, à partir de la diisopropylamine et le butyllithium. Préciser les propriétés du LDA.
- Q.4.** Indiquer la structure de l'anion [1] formé par action du LDA sur l'acétate d'éthyle et justifier sa relative stabilité.
- Q.5.** Sur le modèle de la réaction d'aldolisation, proposer un mécanisme pour la formation de l'alcool allylique [2] et donner la représentation topologique de ce composé.
- Q.6.** Expliquer l'intérêt majeur d'effectuer trois extractions avec 150 mL d'éther plutôt qu'une seule extraction avec 450 mL d'éther.
- Q.7.** Proposer un dispositif expérimental qui peut être utilisé pour évaporer rapidement un solvant comme l'éther. *Le schéma n'est pas demandé.*
- Q.8.** Calculer le rendement de la synthèse de l'alcool allylique [2].

À une solution de 5,0 g du composé [2] dans 60 mL d'acétone sont additionnés 40 mL de réactif de Jones ($\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$) pendant 2 h à 0°C, sous agitation vigoureuse. Après addition complète du réactif, le mélange réactionnel est encore agité pendant 4 h à 25°C. Après une série de traitements adaptés, le composé [3] est isolé avec un rendement de 56%.

Le spectre RMN du proton du composé [3] présente les signaux suivants :

- un multiplet entre 5.95 et 6.48 ppm, d'intensité relative 2 ;
- un multiplet à 5.58, d'intensité relative 1 ;
- un multiplet vers 4.2 ppm, d'intensité relative 2 ;

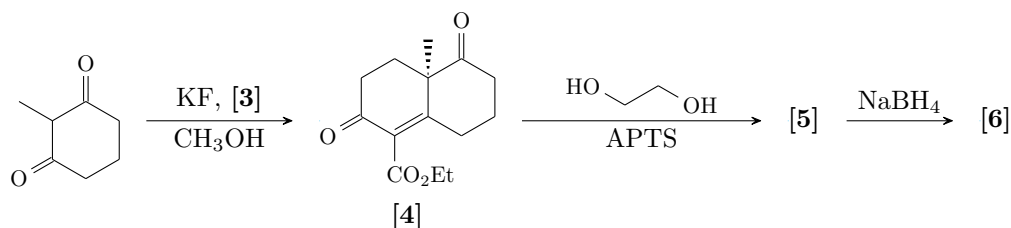
- un singulet à 3,63 ppm, d'intensité relative 2 ;
- un multiplet entre 1,25 et 1,31 ppm, d'intensité relative 3.

- Q.9.** Donner la représentation topologique du composé [3] et indiquer la nature de la réaction [2] $\longrightarrow$ [3].
- Q.10.** Interpréter toutes les données spectroscopiques relatives au composé [3]. Préciser quelle multiplicité peut être attendue pour le signal vers 4.2 ppm et celui entre 1.25 et 1.31 ppm.
- Q.11.** En plus des principaux signaux indiqués précédemment, deux singulets sont également observés : l'un à 11.8 ppm et l'autre à 5.06 ppm. Interpréter ces observations en considérant la présence d'un composé [3'] en équilibre avec [3] puis justifier la relative stabilité de ce composé [3'].

Le cétoester [3], la 2-méthylcyclohexane-1,3-dione et KF dans le méthanol sont agités à 25°C pendant 16 h. Après traitement du milieu réactionnel, le solide [4] de température de fusion 68°C est obtenu avec un rendement de 74%.

Une masse de 5.95 g du composé [4], ainsi que 0.41 g d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et 1.7 g d'éthane-1,2-diol dans 100 mL de benzène sont chauffés à reflux (dans un appareil de Dean Stark) pendant 4 h. Quand la réaction est terminée, le mélange réactionnel est traité par 5 mL de triéthylamine puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Après purification par chromatographie, le composé [5] est obtenu avec un rendement de 74%.

Le composé [5] est ensuite opposé à NaBH₄ dans l'éthanol en présence de CeCl₃ pour conduire à l'alcool [6] avec un rendement de 82%.



- Q.12.** Donner le nom de l'appareil permettant de mesurer une température de fusion.
- Q.13.** Expliquer le rôle joué par l'acide paratoluènesulfonique lors de la formation de [5].
- Q.14.** Indiquer, en justifiant la réponse, la fonction carbonyle la plus réactive du composé [4].
- Q.15.** Représenter le composé [5], sachant qu'une seule fonction carbonyle a réagi puis écrire le mécanisme de sa formation à partir de [4].
- Q.16.** Donner la représentation topologique du composé [6].
- Q.17.** Préciser l'intérêt de l'étape [4] $\longrightarrow$ [5].