

CHIMIE

Durée : 2 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.

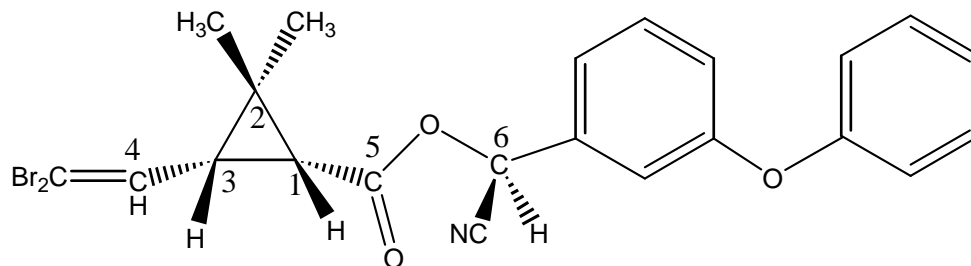
Le sujet comporte deux problèmes totalement indépendants.

PROBLÈME 1

LA DELTAMÉTHRINE

La deltaméthrine intervient comme matière active pour la préparation d'insecticides à usages agricole, vétérinaire et ménager. Sa toxicité exige un usage contrôlé.

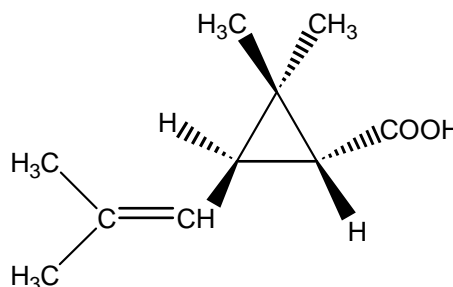
Sa formule est :



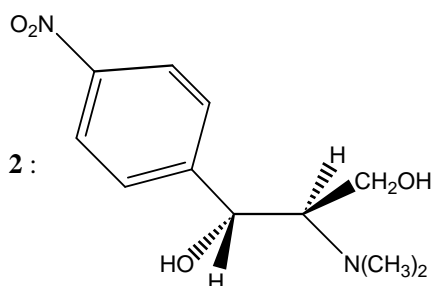
La numérotation qui n'est pas celle de la nomenclature systématique sera utilisée à la question A.4.

Dans ce problème, on étudie quelques étapes d'une synthèse industrielle qui fait intervenir divers intermédiaires dont :

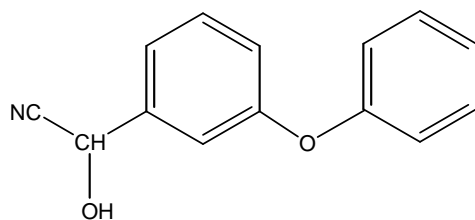
Acide *trans*-chrysanthémique dextrogyre **1** :



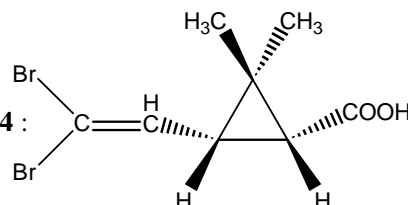
Le composé **2** :



Le composé **3** :



Le dérivé dibromovinyle de l'acide *cis*-chrisanthémique **4** :



A. Étude structurale

1. Représenter, selon CRAM, le composé **3** dont le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone asymétrique est *S*. Une brève justification est demandée.
2. Quel est le nombre d'atomes de carbone asymétriques présents dans la deltaméthrine ?
3. Combien de stéréoisomères de configuration possède la deltaméthrine ?
4. Indiquer le descripteur stéréochimique de chaque atome de carbone asymétrique de la deltaméthrine. Une brève mais claire justification est demandée dans chaque cas. On utilisera la numérotation indiquée en début d'énoncé.

B. Quelques étapes de la synthèse

Les questions de cette partie sont indépendantes.

5. Une étape conduit simultanément à deux mélanges racémiques, l'un correspond au *trans*-chrysanthémate d'éthyle, l'autre correspond au *cis*-chrysanthémate d'éthyle dans la proportion respective de 5/95. L'isomérisation du *cis* en *trans* s'effectue par l'éthanolate de sodium dans l'éthanol.
 - 5.a) Comment préparer une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol ? Écrire une équation de la réaction utilisée.
 - 5.b) Proposer un mécanisme pour l'isomérisation, en précisant la quantité d'éthanolate de sodium utilisée. (*On peut s'inspirer du début de la réaction de CLAISEN.*)
 - 5.c) Interpréter la formation quasi-exclusive de l'isomère *trans*.
6. L'action d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sur le *trans*-chrysanthémate d'éthyle racémique suivie d'une acidification jusqu'à pH = 3 conduit à l'acide *trans*-chrisanthémique racémique.
 - 6.a) Écrire les équations des deux transformations.
 - 6.b) Proposer un mécanisme pour cette suite de réactions.
7. L'action du composé **2**, optiquement actif sur l'acide *trans*-chrisanthémique racémique conduit à un mélange de deux composés **A** et **A'** que l'on peut séparer. À partir de chacun d'eux, on peut obtenir les énantiomères séparés de l'acide *trans*-chrisanthémique et récupérer le produit **2**.
 - 7.a) Expliquer le principe de cette méthode de séparation d'énantiomères.
 - 7.b) Écrire les équations des réactions mises en jeu pour obtenir les énantiomères séparés de l'acide *trans*-chrisanthémique. Une écriture simplifiée de chaque constituant est acceptée, ainsi un énantiomère de l'acide peut être écrit R*COOH.

8. On considère la synthèse du composé **3**.

8.a) Comment s'appelle le groupe fonctionnel présent sur l'atome de carbone asymétrique de **3** ?

8.b) Indiquer une méthode permettant de passer de l'aldéhyde adéquat à **3**.

8.c) Proposer un mécanisme pour cette réaction.

8.d) Le composé obtenu est-il optiquement actif ? Justifier brièvement la réponse.

9. La réaction de l'alcool **3** dont le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone asymétrique est *S* avec le chlorure d'acyle dérivant de **4**, dans le butanol en présence de triéthylamine conduit, avec un bon rendement, à la deltaméthrine qui est insoluble dans ce milieu.

9.a) Indiquer un réactif permettant de passer de **4** à son chlorure d'acyle. Écrire l'équation correspondante.

9.b) Proposer un mécanisme pour la réaction conduisant à la deltaméthrine.

10. La deltaméthrine étant toxique, on doit disposer d'un moyen pratique de sa destruction. Proposer une méthode simple à mettre en œuvre pour cette destruction.

PROBLÈME 2

QUELQUES RÉACTIONS AUTOUR DU BROME

Ce problème comporte trois parties indépendantes. Dans ces trois parties la température est constante et vaut 298 K. Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

A. Équilibre du dibrome et de ses dérivés en phase aqueuse

11. Rappeler succinctement la signification de l'indice zéro présent dans $\Delta_f G^\circ$.

12. Après avoir rappelé l'expression du potentiel chimique d'un soluté en solution aqueuse très diluée, rétablir l'expression de la constante de l'équilibre homogène, en solution aqueuse, mettant en jeu $\text{Br}_{2(\text{aq})}$, $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{Br}_3^-_{(\text{aq})}$.

13. Calculer la valeur numérique de la constante de l'équilibre précédent. Commenter brièvement.

14. Quel est l'état standard de référence du brome à 298 K ?

B. Oxydo-réduction de l'élément brome.

15. Peut-on obtenir du dibrome par oxydation des anions bromure par les anions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) à pH = 0 ? *Une simple réponse qualitative est demandée ici.* Écrire l'équation de la réaction correspondante.

16. On étudie la dismutation du dibrome aqueux ($\text{Br}_{2(\text{aq})}$) en anion bromure ($\text{Br}^-_{(\text{aq})}$) et en anion bromate ($\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})}$). L'acide bromique (HBrO_3) n'est pas considéré ici.

16.a) Écrire une représentation de Lewis de l'anion bromate.

16.b) Écrire l'équation de cette réaction.

16.c) Calculer la constante de cet équilibre.

16.d) Discuter de l'influence du pH sur la stabilité du nombre d'oxydation (0) du brome en solution aqueuse. *Une simple réponse qualitative est demandée ici.*

17. Calculer E° , le potentiel standard du couple ($\text{Br}_{2(\text{l})}/\text{Br}^-_{(\text{aq})}$).

C. Cinétique

Une solution contient, initialement, du bromoéthane à la concentration de $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de l'hydroxyde de sodium à la concentration de $7,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le **tableau (I)**, fourni dans les données, indique, pour diverses durées t de la réaction, le volume V (en mL) d'une solution $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique nécessaire pour doser l'hydroxyde de sodium restant dans 10 mL du mélange réactionnel.

18. Écrire l'équation de la réaction se produisant entre le bromoéthane et l'anion hydroxyde.

19. Prévoir l'ordre partiel par rapport à chaque réactif de cette réaction, en tenant compte des conditions opératoires.

20. Vérifier ces ordres à l'aide des valeurs du **tableau (I)**.

21. Calculer k la constante de vitesse de cette réaction à 298 K.

Données

Numéros atomiques : oxygène : 8 ; brome : 35

Valeurs numériques : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Enthalpies libres standard de formation à 298 K

Composé	$\text{Br}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Br}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{Br}_{2(\text{aq})}$	$\text{Br}_{2(\text{l})}$	$\text{Br}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 102,8	- 105,8	4,09	0	3,13

Potentiels standard à 298 K

Couple	$\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^-_{\text{aq}}$	$\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{Br}_{2(\text{aq})}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$
$E^\circ (\text{V})$	1,087	1,487	1,330

Tableau (I)

t (heures)	0,5	1	2	4
V (mL)	12,84	11,98	10,78	9,48

FIN DE L'ÉPREUVE