

Le sujet comporte 38 questions pour un total de 97 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Autour de la serricornine [CCINP PC 2019]

La serricornine existe sous deux formes en équilibre en présence de traces d'acide. Elle est donc souvent acétylée afin d'en faciliter l'analyse (schéma 1) :

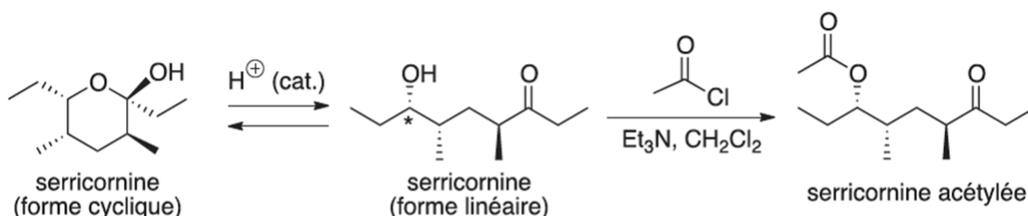
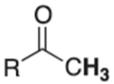
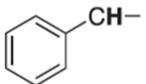


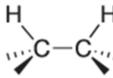
Schéma 1

1. Donner le nom de la forme linéaire de la serricornine en nomenclature systématique. (1)
 2. Reproduire les deux formes de la serricornine (cyclique et linéaire) et entourer les groupes fonctionnels caractéristiques. À quelles fonctions correspondent-ils ? (2)
 3. Attribuer le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la forme linéaire de la serricornine marqué par un astérisque. Justifier la réponse. (2)
 4. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la forme cyclique de la serricornine à partir de la forme linéaire en présence de traces d'acide. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction. (3)
 5. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la serricornine acétylée à partir de la serricornine linéaire en précisant le rôle de la triéthylamine. (4)
- Le spectre de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) à 400 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) de la serricornine acétylée présente, entre autres, un signal [$\delta = 4,64$ ppm (dt, $^3\text{J} = 7,9$ Hz et $4,9$ Hz, 1 H) ; ppm = partie par million, dt = doublet de triplet].
6. Attribuer le signal observé sur le spectre de RMN ^1H à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques de la serricornine acétylée. Justifier la multiplicité (voir données). (2)
 7. Le spectre de spectroscopie infrarouge (IR) de la serricornine acétylée présente, entre autres, deux bandes d'absorption intenses à 1735 et 1715 cm^{-1} . Proposer une attribution pour ces bandes d'absorption (voir données). (1)

Données

RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques de quelques hydrogènes caractéristiques et valeurs typiques des constantes de couplage 3J (*)

Protons	δ (ppm)
$-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	1,5 – 2,4
	2,2 – 2,6
	2,3 – 2,8
$-\text{CH}-\text{N}-$	3,5 – 4,2
$-\text{CH}-\text{O}-$	3,5 – 4,8
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	4,6 – 7,0
	9,1 – 10,3

Structures	3J (Hz)
	4 – 8
	10 – 18

IR (gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques) (*)

Liaisons	ν (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool	3 200 – 3 650	Intense et large
C=O ester saturé	1 730 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 720 – 1 740	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 705	Intense
C=O cétone conjuguée	1 665 – 1 885	Intense
C=C alcène	1 645 – 1 675	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

II) Synthèse totale du longifolène [E3A PC 2024]

Le longifolène est un hydrocarbure tricyclique de formule brute $C_{15}H_{24}$ appartenant à la catégorie des sesquiterpènes et est présent dans la résine de certains pins. Il constitue un intermédiaire de synthèse utile dans la préparation d'un agent d'hydroboration chiral.



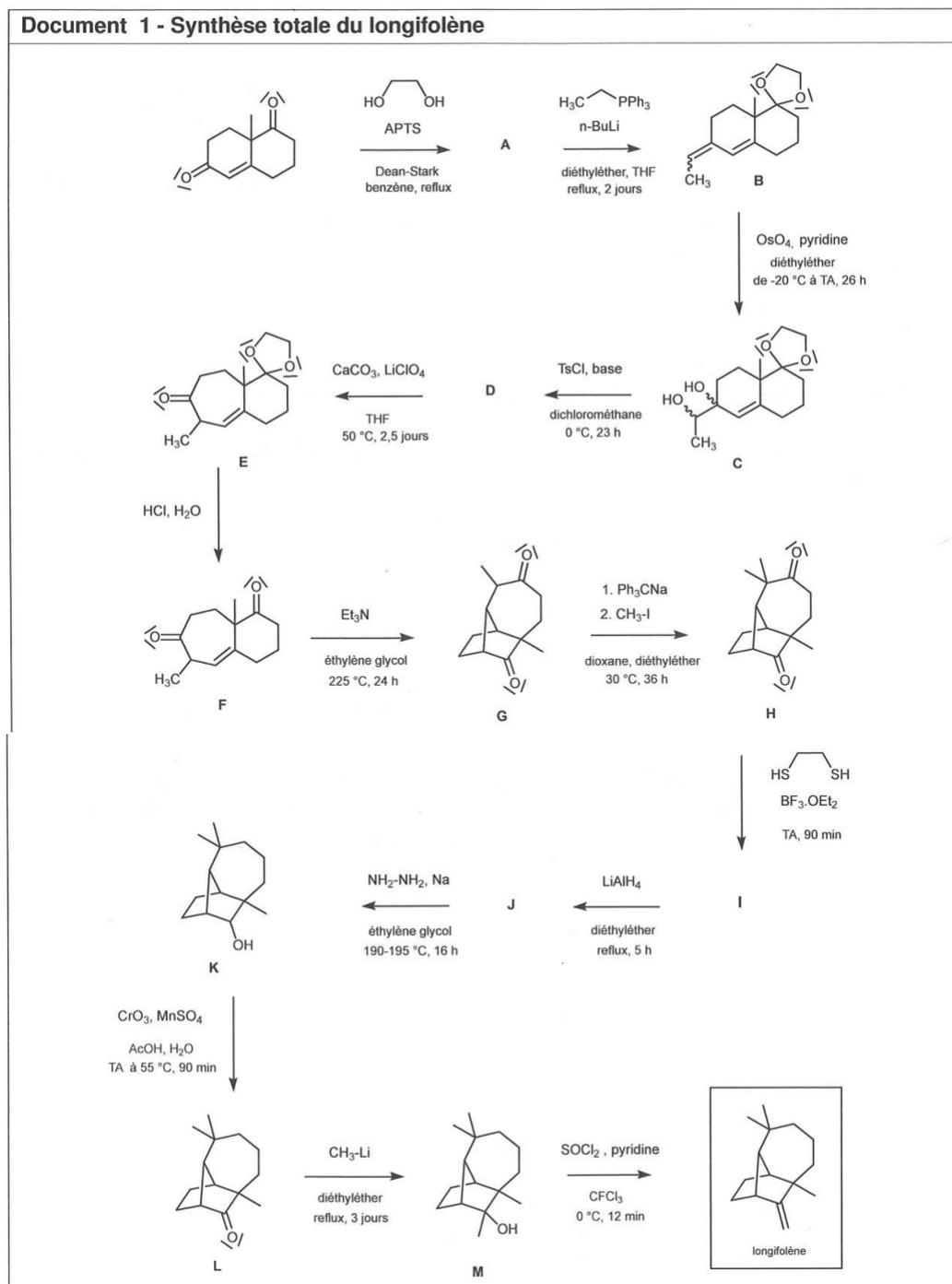
Structure du longifolène

Sa synthèse totale a été réalisée pour la première fois par E.J. Corey et son équipe (1961) à partir de la cétone de Wieland-Miescher, un intermédiaire couramment utilisé dans la synthèse de terpènes à cette époque.

Nous nous proposons d'étudier la synthèse historique au cours de laquelle une grande variété de réactifs sont utilisés. Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté au document 1 et les abréviations permettant d'éclaircir les notations employées au tableau 1.

abréviation	nom	formule	abréviation	nom	formule
APTS	acide <i>p</i> -toluènesulfonique		Ph	phényle	
n-BuLi	n-butyllithium		pyr	pyridine	
Ts	tosyle		AcOH	acide éthanique	/
THF	tétrahydrofurane		TA	température ambiante	/
Et ₃ N	triéthylamine				

TABEAU 1 – Abréviations et structures des réactifs utilisés au cours de la synthèse



8. Schématiser le montage Dean-Stark utilisé lors de la première étape et expliquer son intérêt. (4)

9. Indiquer la structure du produit **A** et le mécanisme de sa formation. (5)

Le produit **C** obtenu est mis en réaction avec du chlorure de tosyloxy, noté TsCl , en présence d'une base. C'est ici le groupement hydroxyle le moins encombré qui réagit et on supposera que la base utilisée est de la pyridine.

10. Indiquer la structure du produit **D** et proposer un mécanisme pour sa formation. (5)

La transformation de **E** en **F** est une hydrolyse de la fonction acétal de **E** par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

11. Expliquer l'utilité du passage par un acétal. (1)

La transformation chimique de **F** en **G** est une cyclisation réalisée en présence d'une base, la triéthylamine, notée Et_3N . La transformation ne se fait pas directement à partir de **F** mais à partir d'un intermédiaire généré in situ, noté **F'**, et de formule topologique :

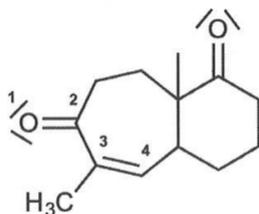
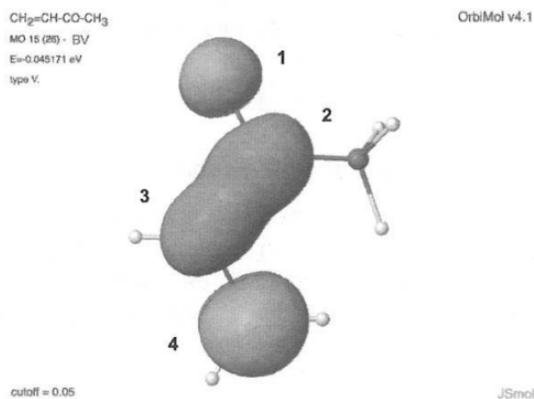


FIGURE 3 – Structure de l'intermédiaire **F'**

Pour expliquer sa réactivité, on peut modéliser la fonction α -énone de l'intermédiaire **F'** par la molécule de but-3-èn-2-one qui présente un système conjugué similaire. Des informations complémentaires sont proposées dans le document 2.

Document 2 - Orbitales frontalières de la but-3-èn-2-one

L'orbitale basse vacante (BV) de la but-3-èn-2-one est représentée ci-dessous. La numérotation sur le document correspond à la numérotation des atomes du système conjugué.



numéro de l'atome	1	2	3	4
nature de l'atome	O	C	C	C
coefficients	0,42	-0,48	-0,44	0,61

Source : <http://www/lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/>, P. Chaquin et F. Fuster, OrbiMol, Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC.

12. Identifier deux sites électrophiles possibles appartenant au système conjugué de **F'**. Justifier par l'écriture des formes mésomères de la but-3-èn-2-one. (3)

13. Compte tenu de la structure du produit **G**, interpréter la régiosélectivité de la transformation à l'aide de la théorie des orbitales frontalières. (1)

14. En déduire le mécanisme de la réaction de cyclisation du composé **F'**. (4)

La transformation de **G** en **H** est une C-alkylation en α de la fonction cétone. Cette réaction implique la formation d'un énolate grâce à l'action du carbanion trityle Ph_3C^- qui joue le rôle de base. Il est possible d'adopter la représentation suivante afin de simplifier l'écriture de la molécule **G**.

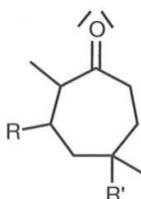


FIGURE 4 – Représentation simplifiée de la molécule **G**

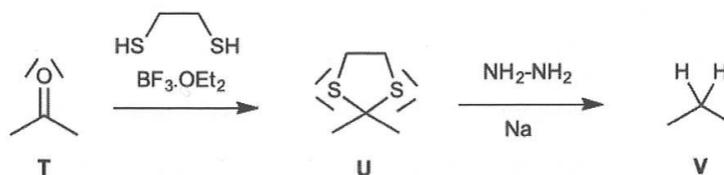
15. Écrire les structures des deux énolates possiblement formés lors de la transformation de **G** en **H** et indiquer, en justifiant, lequel est le plus stable. Indiquer si le produit **H** est issu de l'énolate le plus stable ou le moins stable et proposer une justification. (3)

16. Écrire le mécanisme de la transformation conduisant au composé **H**. (4)

Les propriétés voisines des atomes de soufre et d'oxygène permettent de réaliser des réactions analogues. La transformation de **H** vers **I** est une thioacétalisation qui fonctionne sur le modèle de la réaction d'acétalisation. La molécule **I** est ensuite mise en présence du tétrahydruroaluminat de lithium LiAlH_4 , puis le produit **J** obtenu est ensuite mis en présence d'hydroxine $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ et de sodium métallique Na pour obtenir le composé **K**.

Document 3 - Variante de la réduction de Wolff-Kishner

Cette réaction est constituée d'un enchaînement de deux transformations chimiques. La première est une thioacétalisation et permet de former un thioacétal à partir d'un dérivé carbonyle. La deuxième est une réduction, adaptée de la réduction de Wolff-Kishner, qui permet de réduire le thioacétal en rompant les deux liaisons C-S avec la chaîne carbonée principale.



On rappelle les électronégativités de quelques éléments selon l'échelle de Pauling : $\chi_H = 2,20$; $\chi_C = 2,55$; $\chi_O = 3,44$.

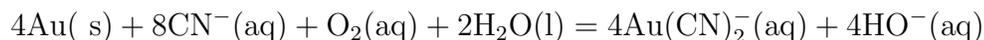
- Montrer que la variante de la réaction de Wolff-Kishner présentée dans le document 3 correspond à une réduction du groupement carbonyle de **T** en alcane **V**. (2)
- Déterminer la structure des molécules **I** et **J**. (2)
- Indiquer les deux objectifs de l'enchaînement des transformations chimiques conduisant de la molécule **H** à **K**. Justifier. (1)

III) Extraction de l'or par cyanuration [CCINP PC 2023]

L'un des procédés les plus utilisés pour extraire l'or d'un minerai brut met en jeu la cyanuration. Le minerai est d'abord finement broyé, puis mis en solution aqueuse sous forme de complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ par cyanuration. La solution ainsi obtenue est ensuite traitée par du charbon actif, puis une électrolyse permet ensuite de récupérer l'or séparé de la majorité des autres constituants du minerai.

1 - Cyanuration de l'or

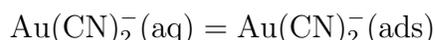
L'étape de cyanuration consiste à faire passer l'or métallique du minerai en solution aqueuse sous forme de complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Pour cela, l'or est dissous dans une solution aqueuse aérée contenant du cyanure de potassium selon la transformation modélisée par la réaction d'équation :



20. Déterminer le nombre d'oxydation de l'or dans le complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. (1)
21. Indiquer le type de réaction qui se produit lorsque l'or est dissous dans une solution aqueuse aérée contenant du cyanure de potassium. Justifier. (1)

2 - Adsorption par le charbon actif

Le charbon actif permet d'absorber sélectivement certaines espèces présentes en solution. Concernant la solution obtenue, ce dernier retient sélectivement le complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ selon l'équilibre :



associé à une enthalpie standard d'adsorption $\Delta_{\text{ads}} H^\circ < 0$ où $\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{ads})$ représente le complexe adsorbé sur le charbon actif.

Le charbon actif est ainsi introduit dans la solution obtenue à l'issue de l'étape de cyanuration, l'ensemble étant refroidi à température $\theta_1 = 0^\circ\text{C}$ pendant quelques heures. L'ensemble est ensuite filtré sous vide et l'essorat contenant le charbon actif est récupéré, puis plongé dans une solution d'eau chaude de température $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$ pendant quelques dizaines de minutes. Le mélange est enfin filtré sous vide et on récupère le filtrat.

22. En utilisant la relation de Van't Hoff appliquée à l'équilibre d'adsorption du complexe, interpréter les températures θ_1 et θ_2 imposées lors de ces étapes mettant en jeu le charbon actif. (3)

3 - Électrolyse permettant d'obtenir l'or métallique

L'étape suivante consiste à réduire le complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$ du filtrat aqueux précédemment obtenu par électrolyse afin de former l'or métallique brut. Elle est réalisée à $pH = 14$ en appliquant une tension de 1,7 V avec une intensité de courant correspondante de 20 mA. La cathode utilisée est en laine d'acier (filaments fins d'acier) tandis que l'anode est en plomb.

23. Représenter un schéma légendé du dispositif permettant de réaliser l'électrolyse, en précisant le sens de circulation des électrons et les polarités des électrodes. (3)
24. Écrire toutes les réactions pouvant se produire à chaque électrode. (3)
25. À l'aide d'un tracé des courbes courant-potentiel, préciser la réaction électrochimique se déroulant à chaque électrode et justifier la tension appliquée lors de l'électrolyse. On prendra en compte le fait que les potentiels standard sont donnés à $pH = 0$. (6)
26. Préciser l'intérêt de l'utilisation, à la cathode, de laine d'acier comparativement à une plaque d'acier. Justifier le choix du plomb à l'anode plutôt que l'acier pour cette électrolyse. (2)
27. Estimer la durée de l'électrolyse permettant d'obtenir un dépôt de 1,0 g d'or en estimant le rendement de cette électrolyse à 90%. (3)

Données à 298 K

Numéros atomiques

Élément	H	C	N	K	Au
Z	1	6	7	19	79

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	N	O	Na	P	K	Au
M (g · mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	31,0	39,1	197,0

Constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température)

Couple	H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)/HPO ₄ ²⁻ (aq)	HPO ₄ ²⁻ (aq)/PO ₄ ³⁻ (aq)
pK _a	7,2	12,3

Constante d'autoprotolyse de l'eau : pK_a = 14,0

Produits de solubilité (supposés indépendants de la température)

Couple	KCN(s)	AgCN(s)
pK _s	-2,08	15,8

Potentiels standard à $pH = 0$ (les espèces qui n'apparaissent pas sont supposées électropassives)

Couple	H ₃ O ⁺ (aq)/H ₂ (g)	Au(CN) ₂ ⁻ (aq)/Au(s)	O ₂ (g)/H ₂ O(l)
E° (V)	0,00	-0,60	1,23

Surpotentiels anodiques en oxydation (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	O ₂ (g)/H ₂ O(l) sur plomb	O ₂ (g)/H ₂ O(l) sur acier
η (V)	+0,6	+1,0

Surpotentiels cathodiques en réduction (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	H ₂ O(l)/H ₂ (g) sur plomb	H ₂ O(l)/H ₂ (g) sur acier
η (V)	-0,9	-0,4

Conductivités molaires ioniques (supposées indépendantes de la température)

Espèce	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{NO}_3(\text{aq})$	$\text{K}^+(\text{aq})$	$\text{CN}^-(\text{aq})$
$\lambda_1 (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	6,2	7,1	7,3	7,8

À 298 K : $R7 \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Conversion d'unités de température : $T = \theta + 273$ avec T en K et θ en $^\circ\text{C}$

IV) Désulfuration de gazoles [Agrégation externe de chimie 2009]

Les notations suivantes seront employées dans tout le problème :

- Q_e : débit volumique total à l'entrée du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- Q_s : débit volumique total à la sortie du réacteur, exprimé, par exemple, en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- n_i : quantité de matière, dans une phase, du constituant A_i de masse molaire M_i ;
- C_i ou $[A_i]$: concentration molaire du constituant A_i dans une phase de volume V ;
- $F_{i,e}$: flux d'entrée, dans le réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$;
- $F_{i,s}$: flux de sortie, du réacteur, du constituant A_i , exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

En notant A_j un produit et A_i un réactif :

- D_i : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de consommation ($D_i > 0$) de A_i par la transformation chimique ;
- D_j : le débit molaire, exprimé, par exemple, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, de production ($D_j > 0$) de A_j par la transformation chimique ;
- v_j vitesse de formation du produit A_j ;
- v_i vitesse de disparition du réactif A_i .

Les vitesses ainsi définies sont positives, il s'agit de débits molaires spécifiques de transformation chimique, c'est-à-dire de la quantité de A_j ou de A_i transformée par unité de temps et de volume.

Les transformations chimiques étudiées se déroulent dans les réacteurs idéaux suivants :

- réacteur fermé parfaitement agité fermé (RPAF) : il n'y a ni flux entrant, ni flux sortant ;
- réacteur parfaitement agité continu (RPAC) : il y a un flux entrant et un flux sortant.

L'expression parfaitement agité signifie, en fait, de composition, pression et température uniformes dans tout le volume V du réacteur. Lors de transformations dans un RPAC, seuls les régimes permanents sont considérés.

Relations générales

Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un réactif A_i , on peut écrire :

$$(I) : F_{i,e} = F_{i,s} + D_i + \frac{dn_i}{dt}.$$

Quel que soit le réacteur, à chaque instant et pour un produit A_j on peut écrire :

$$(I') : D_j + F_{j,e} = F_{j,s} + \frac{dn_j}{dt}.$$

28. Quelle est la signification chimique des relations (I) et (I') ?

(1)

29. Quelle relation lie D_i , v_i et V dans un réacteur parfaitement agité pour un réactif ?
Quelle relation lie D_j , v_j et V dans un réacteur parfaitement agité pour un produit ? (2)

Réacteur fermé parfaitement agité fermé RPAF

30. Que deviennent les relations (I) et (I') dans un RPAF (réacteur fermé) de volume V constant ? (2)
31. Exprimer v_i et v_j . (2)

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau I), en notant R le composé sulfuré qui réagit selon l'équation bilan : $R = \text{produits}$.

t (h)	0	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0
$[R]$ (mol.m ⁻³)	30,0	22,3	17,4	12,1	8,0	5,1

Tableau I : Évolution des concentrations de R au cours du temps dans un RPAF.

32. En appliquant la méthode intégrale, vérifier que la réaction est d'ordre 1 d'après le tableau I. Déterminer la valeur de la constante de vitesse. (5)

Réacteur parfaitement agité continu RPAC

On se limite aux réacteurs fonctionnant en régime permanent et dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux. Le temps de passage τ est défini par $\tau = V/Q_e$.

33. Que représente le temps de passage τ ? (1)
34. Quelle relation lie $C_{i,s}$ (concentration du constituant A_i à la sortie du réacteur) et C_i (concentration du constituant A_i dans le réacteur) ? (1)
35. A l'aide de la relation (I), exprimer v_i (vitesse de disparition d'un réactif A_i) en fonction de $C_{i,e}$, $C_{i,s}$ et τ . (3)
36. Dans le cas d'un unique réactif R, on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n , τ et k la constante de vitesse. (2)

Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau II), en notant R le composé sulfuré. La concentration d'entrée du composé sulfuré est $[R]_e = 30,0$ mol.m⁻³.

τ (h)	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[R]_s$ (mol.m ⁻³)	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Tableau II : Évolution des concentrations de R en fonction du temps de passage dans un RPAC.

37. Vérifier l'ordre partiel 1 par rapport à R en utilisant le tableau II. Déterminer la valeur de la constante de vitesse. (5)
38. Comparer les lois de vitesse obtenues dans les deux réacteurs. (1)