

BANQUE D'ÉPREUVES G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

**Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées.
L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.**

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question traitée.

Il est conseillé d'accorder la plus grande attention à la clarté de la rédaction, à la présentation et aux schémas.

Les données nécessaires à la résolution des calculs numériques sont consignées à la page 8 (annexe).

De très nombreuses parties sont indépendantes. Il est conseillé aux candidats de prendre connaissance rapidement de la totalité du texte du sujet.

- **Partie A :** héli-synthèse d'un stéroïde (chimie organique) ;
- **Partie B :** calcaire, chaux et pollution (chimie générale).

Partie A

- CHIMIE ORGANIQUE : HÉMI-SYNTHÈSE D'UN STÉROÏDE -

La DHEA (déhydroépiandrostérone) est une molécule sécrétée par les glandes corticosurrénales. Elle est un précurseur des hormones mâles (androgènes) et des hormones femelles (oestrogènes). Sa production par l'organisme baisse avec l'âge, à partir de 30 ans. Pour compenser ce déficit, une prise de DHEA de synthèse peut être prescrite. Son automédication peut cependant engendrer des surdosages dangereux pour la santé.

Il est proposé, **page 7**, une voie héli-synthétique de cette molécule de « jouvence » à partir du stigmastérol **A** (stéroïde extrait naturel de certaines plantes oléagineuses). Chaque flèche peut représenter plusieurs étapes. Quelques-unes de celles-ci sont étudiées dans ce problème.

IMPORTANT

- Pour consulter plus aisément le document de travail, les candidats pourront détacher les feuilles annexes (pages 7 et 8).
- Pour alléger l'écriture, les candidats pourront ne faire figurer, dans la représentation des molécules, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée.

1. SYNTHÈSE (1) : **A** → **C**

Le stigmastérol **A** est traité par un oxydant doux (CrO_3 dans la pyridine, par exemple). Après extraction et purification, le produit **B** est isolé.

- 1.1. Donner le nombre d'insaturations présentées par le stéroïde **A**.
- 1.2. Représenter la formule topologique du composé **B**.
- 1.3. Pourquoi faut-il éviter l'intervention d'un oxydant puissant (KMnO_4 dilué à froid, en solution aqueuse, par exemple) dans l'étape **A** → **B** ?
- 1.4. Quel réactif permet le passage **B** → **C** ?
Cette réaction nécessite-t-elle un catalyseur ?
- 1.5. Proposer un mécanisme réactionnel illustrant la formation de **C** à partir de **B**.

2. SYNTHÈSE (2) : **C** → **G**

Le diène **C**, traité mole à mole par le dibrome Br_2 dans un solvant apolaire et à froid, conduit au produit **D**. Le composé **D** est ensuite soumis à l'action de l'ozone, suivie d'hydrolyse en milieu aqueux : le produit **E** est isolé. Le traitement de **E** par le zinc solide Zn(s) , dans une solution aqueuse d'acide éthanoïque, permet de régénérer la double liaison $\text{C}=\text{C}$ et d'aboutir à **F**.

2.1. Addition de dibrome

- 2.1.1. La réactivité des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, au cours des additions électrophiles, dépend du degré de substitution de chacun des deux atomes de carbone. L'étude (dans des conditions expérimentales identiques) des vitesses relatives v d'addition du dibrome sur quelques composés éthyléniques (avec l'éthène comme référence) a permis d'établir le tableau suivant :

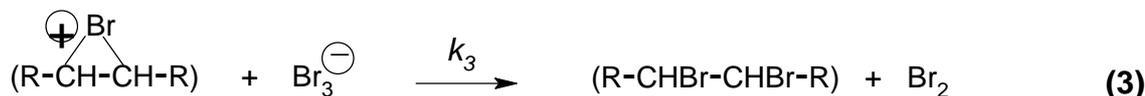
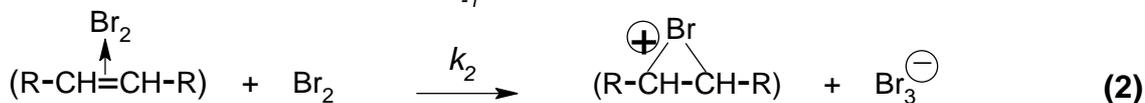
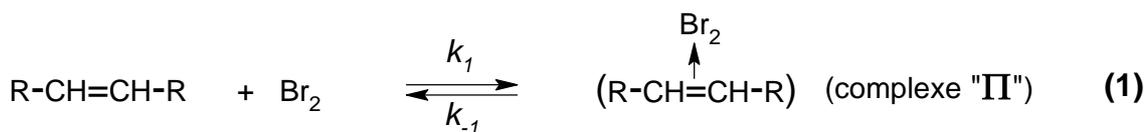
Alcène	Ethène (éthylène)	Propène	But-2-ène	Diméthyl-2,3-but-2-ène
v (relative)	1	1×10^2	4×10^3	1×10^6

L'étude de ce tableau permet de déduire une information intéressante. Laquelle ?

Dessiner la formule topologique du composé **D**.

- 2.1.2. On souhaite illustrer, à l'aide d'un exemple simple, la stéréochimie d'addition du dibrome, en milieu peu polaire, sur la double liaison. Représenter le (les) produit(s) qui résulte(nt) de l'action de Br_2 sur le (E)-pent-2-ène.
S'agit-il d'un (de) composé(s) érythro, thréo ou méso ?
- 2.1.3. Donner un exemple de solvant apolaire, ou peu polaire.

2.1.4. La réaction de bromation de l'alcène est étudiée à 25 °C, dans le trichlorométhane, à l'abri de la lumière et pour une concentration suffisante en Br₂. Le mécanisme, vérifié par l'expérience, est constitué des actes élémentaires suivants :



Les actes « direct et inverse » de l'étape (1), ainsi que l'acte (3), sont faciles (rapides). L'acte (2) est l'étape cinétiquement limitante. Est-il possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire au complexe « II » ?
Déterminer l'ordre global de la réaction de bromation.

2.2. Action de l'ozone

2.2.1. Donner la formule topologique de la molécule **E**.

2.2.2. Préciser les conditions expérimentales de l'étape **D** → **E**.

2.2.3. A l'aide de la théorie de Lewis et de la théorie V.S.E.P.R., prévoir la géométrie de la molécule d'ozone O₃, molécule dans laquelle un atome d'oxygène central est lié à chacun des deux autres atomes.

Comment montrer, grâce aux formules de Lewis, l'équivalence des liaisons entre l'atome d'oxygène central et les deux autres atomes ?

2.3. Traitement par le métal zinc

2.3.1. Donner la configuration électronique de l'atome de zinc, dans son état fondamental.

2.3.2. Préciser le degré d'oxydation de l'ion monoatomique le plus courant de l'élément zinc.

2.3.3. En fin de réaction **E** → **F**, l'élément zinc se retrouve en solution aqueuse sous forme ionique (bromure de zinc). Le composé **E** a-t-il subi une oxydation ou une réduction ?

2.4. Dernière étape

Indiquer une réaction qui permet de réaliser l'étape **F** → **G**.

3. SYNTHÈSE (3) : **G** → **K**

L'ester **G** est introduit dans un excès de bromure de phénylmagnésium Φ-Mg-Br, en solution dans l'éthoxyéthane. Après hydrolyse en milieu acide dilué (solution aqueuse de chlorure d'ammonium, par exemple), le produit **H** est isolé. Le substrat **H**, soumis à l'action du dibrome dans un solvant apolaire, permet d'obtenir le produit **I**. Le traitement du composé **I**, à chaud, par de l'acide sulfurique en quantité catalytique conduit au produit **J**. L'action oxydante d'un sel de chrome (VI) sur le composé **J** permet d'aboutir à la cétone **K**.

3.1. Action de l'organométallique

3.1.1. Comment obtenir le bromure de phénylmagnésium, à partir du benzène ?

3.1.2. Détailler un mécanisme réactionnel illustrant l'obtention de **H** à partir de **G**.

3.2. Traitement par l'acide sulfurique

3.2.1. Dessiner la formule topologique du composé **J**.

3.2.2. Proposer un mécanisme réactionnel illustrant l'obtention de **J** à partir de **I**.

Ce mécanisme réactionnel est probablement un mécanisme limite. Lequel et pourquoi ?

3.3. Sel de chrome

Le sel de chrome (VI) est le nom générique de composés minéraux oxydants qui contiennent l'élément chrome au degré d'oxydation + VI. Proposer la formule d'un de ces composés.

4. SYNTHÈSE (4) : **K** → **L**

4.1. Présenter, sans écrire les mécanismes, une séquence de réactions permettant d'obtenir le produit **L** à partir de la cétone **K**.

4.2. Quelle(s) particularité(s) possède le spectre RMN proton du composé **L** que ne possède pas celui du composé **K** (aucune valeur de déplacement chimique, ou de couplage, n'est demandée) ?

5. SYNTHÈSE (5) : **L** → **P** (DHEA)

L'alcène-alcool **L**, traité par l'anhydride éthanoïque $\text{H}_3\text{C-CO-O-CO-CH}_3$, conduit au produit **M**. Grâce à l'action d'un sel de chrome (VI), le substrat **M** est oxydé : le composé **N** est isolé. L'action, en milieu acide aqueux, du zinc solide sur **N** (voir §. 2.) permet d'obtenir **O**. L'hydrolyse, en milieu basique, du composé **O** permet d'aboutir, enfin, à la DHEA **P**.

5.1. Ecrire l'équation de réaction de l'étape **L** → **M**.

5.2. Représenter la formule topologique du composé **N**.

5.3. Ecrire l'équation de réaction de l'étape **O** → **P** (DHEA).

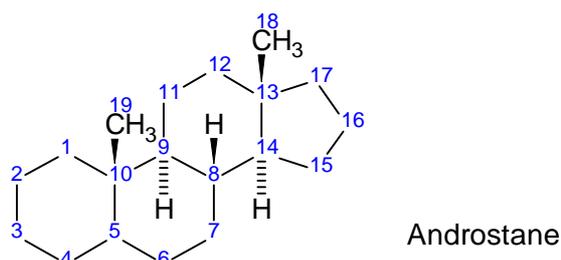
5.4. Proposer un mécanisme réactionnel illustrant cette dernière étape **O** → **P**.

6. REMARQUES GÉNÉRALES

6.1. Des protections et déprotections de groupements fonctionnels ont été conduites au cours de la synthèse **A** → **P**. Citer la (les) fonction(s) qui a (ont) été, au moins une fois, protégée(s). Indiquer un exemple de réaction qui, ainsi, a pu être évitée.

6.2. Dans l'hypothèse où le composé naturel **A** est optiquement pur (un seul stéréoisomère de configuration), donner le nombre de stéréoisomères de configuration que peut contenir la DHEA synthétisée.

6.3. L'androstane est l'hydrocarbure qui correspond au squelette carboné de la DHEA :



Indiquer, dans la molécule d'androstane, la configuration absolue des carbones asymétriques numérotés C_9 et C_{14} .

6.4. En s'inspirant d'un certain nombre d'étapes décrites dans l'hémi-synthèse de la DHEA, proposer une suite de réactions qui permet le passage $\text{R-CH}_2\text{-COOH} \rightarrow \text{R-COOH}$.

6.5. La majorité des composés (**A**, **B**, ..., **O**, **P**), à pression atmosphérique et à température ambiante, sont des solides. Ce sont des cristaux moléculaires.

6.5.1. Préciser la nature des interactions qui assurent la cohésion de tels cristaux.

6.5.2. Citer un exemple de cristal moléculaire non organique.

6.5.3. Que peut-on dire de la conductivité de ces cristaux ?

6.5.4. Ces composés sont purifiés par recristallisation. Citer les grandes étapes de cette opération.

Partie B

- CHIMIE GÉNÉRALE : CARBONATE DE CALCIUM -

Le carbonate de calcium, présent en grande quantité dans les roches calcaires, est une matière industrielle de première importance. Si il est utilisé à l'état brut dans la construction (il entre dans la composition des ciments à hauteur de 80 % en masse), la sidérurgie, l'industrie du verre,... il permet aussi d'obtenir, après calcination, l'oxyde de calcium (chaux vive) qui est une base industrielle très intéressante.

1. "CUISSON" DU CALCAIRE

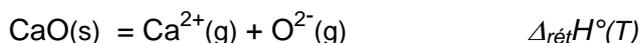
Sous l'effet de la chaleur, le carbonate de calcium CaCO_3 solide se décompose en oxyde de calcium (II) CaO solide et dioxyde de carbone gazeux.

- 1.1. Ecrire l'équation de cette réaction, notée **(1)**.
- 1.2. Calculer la variance de ce système réactionnel.
- 1.3. Si la pression totale P_{tot} est imposée, peut-on envisager l'existence d'un équilibre du système à toute température ?
- 1.4. Donner l'expression de la constante thermodynamique de réaction K°_1 .
- 1.5. Calculer :
 - 1.5.1. l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}(1000 \text{ K})$;
 - 1.5.2. l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^{\circ}(1000 \text{ K})$;
 - 1.5.3. la pression d'équilibre $p(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$ à la température de 1000 K.
- 1.6. Justifier simplement le signe de $\Delta_r S^{\circ}(1000 \text{ K})$.
- 1.7. En considérant l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}$ constante, déterminer la pression d'équilibre $p(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$ à la température $T = 1173 \text{ K}$.
- 1.8. Lors de la décomposition du carbonate de calcium, un équilibre est établi à température constante.
 - 1.8.1. Etudier la réponse du système réactionnel au maintien d'une pression en dioxyde de carbone inférieure à la pression $p(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$.
 - 1.8.2. L'addition, à pression totale constante, d'un constituant gazeux chimiquement **inactif** entraîne-t-elle la même réponse ? Justifier.
- 1.9. Dans l'industrie, la réaction est conduite dans un « four à chaux », à la température de 1173 K (900 °C) grâce à des brûleurs au gaz naturel. Le calcaire y est calciné sous la pression totale $P_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$. Dans le réacteur, le mélange gazeux est un mélange de CO_2 et de vapeur d'eau.
 - 1.9.1. Quelle est l'origine probable de cette vapeur d'eau ?
 - 1.9.2. La pression partielle en eau vapeur est estimée à $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,4 \text{ bar}$. Les conditions expérimentales choisies dans l'industrie, sont-elles favorables à la production de chaux vive ? Justifier.

2. "CHAUX VIVE" ET "LAIT DE CHAUX"

Il s'agit d'étudier une des principales propriétés de l'oxyde de calcium et de souligner quelques aspects de son utilisation.

- 2.1. Le cristal CaO est un cristal ionique. A une température T donnée, l'enthalpie réticulaire standard $\Delta_{\text{rét}}H^{\circ}(T)$ de l'oxyde de calcium correspond à la dissociation du cristal $\text{CaO}(s)$ en ses ions à l'état gazeux :



- 2.1.1. Exprimer $\Delta_{\text{rét}}H^{\circ}(T)$ en fonction des enthalpies standard $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(T)$, $\Delta_{\text{ion}}H^{\circ}(T)$, $\Delta_fH^{\circ}(T)$, $\Delta_{\text{diss}}H^{\circ}(T)$ et $\Delta_{\text{capt}}H^{\circ}(T)$ des réactions définies en annexe (page 8).
- 2.1.2. *Application numérique.* Calculer $\Delta_{\text{rét}}H^{\circ}(298 \text{ K})$.
- 2.1.3. L'anion oxyde O^{2-} se comporte comme une base forte en solution aqueuse. Ecrire la réaction entre l'anion O^{2-} et l'eau.

- 2.2. Par addition d'eau, et en respectant les conditions stoechiométriques, l'oxyde de calcium CaO(s) s'hydrolyse totalement en hydroxyde de calcium (II) solide $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ (« chaux éteinte »).
- 2.2.1. Ecrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse.
- 2.2.2. L'hydroxyde $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ est peu soluble. En négligeant tout caractère acide du cation Ca^{2+} , calculer le pH d'une solution saturée en $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ (solution aussi appelée « lait de chaux »).
- 2.2.3. A une température T donnée, la filtration d'une solution saturée en $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ permet d'obtenir un filtrat limpide appelé « eau de chaux ». Laisseée au contact de l'air ambiant, à cette même température T , l'eau de chaux se trouble (apparition d'une suspension solide). Expliquer ce phénomène. Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu.
- 2.3. La chaux vive et la chaux éteinte sont employées en agriculture, dans l'amendement des sols (« chaulage » des terres cultivables). Quel est le but recherché dans ce traitement ?
- 2.4. Le lait de chaux est un agent efficace dans la lutte antipollution.
- 2.4.1. Il est, notamment, utilisé pour traiter les gaz de combustion (gaz d'incinération des ordures ménagères et des déchets industriels) en piégeant certains effluents gazeux nocifs (SO_2 , HCl , HF ,...). Comment le lait de chaux permet-il, par exemple, d'éliminer le chlorure d'hydrogène gazeux ?
- 2.4.2. Il permet aussi le traitement des eaux usées en provoquant la précipitation des ions métalliques « lourds » (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ,...). Sous quelle forme ces ions précipitent-ils ?

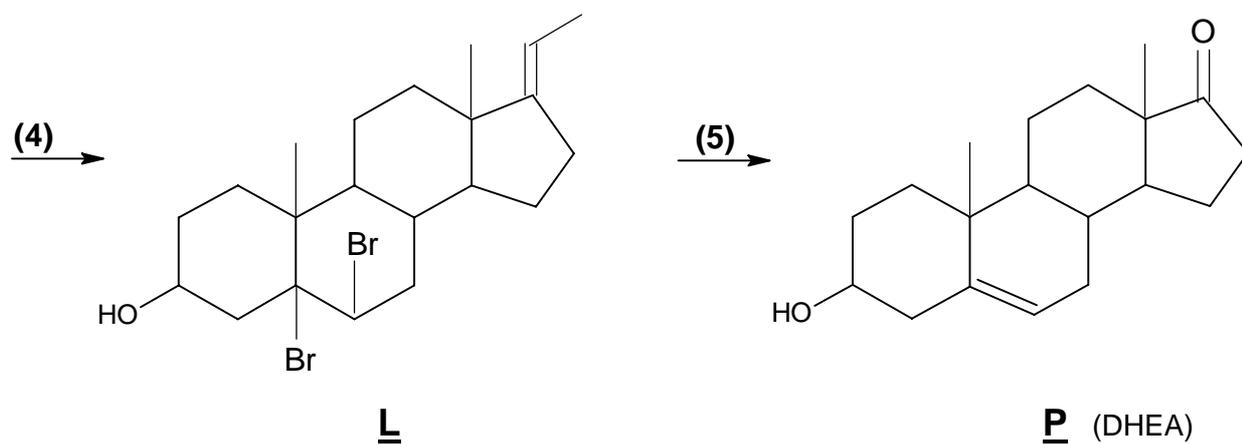
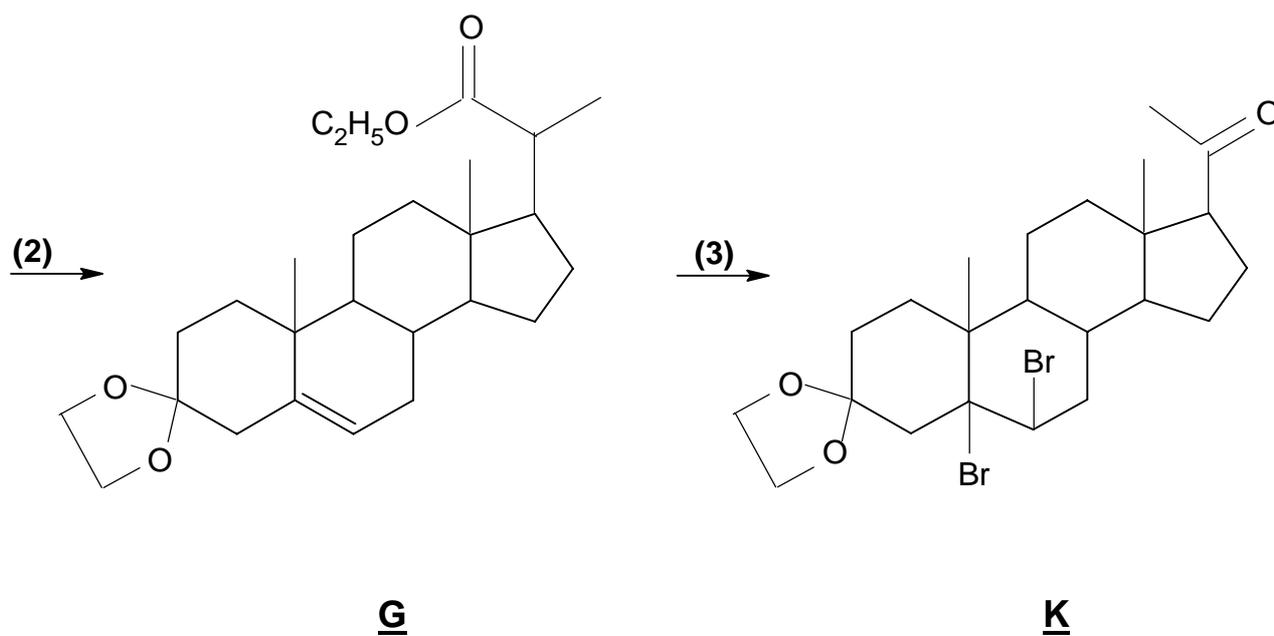
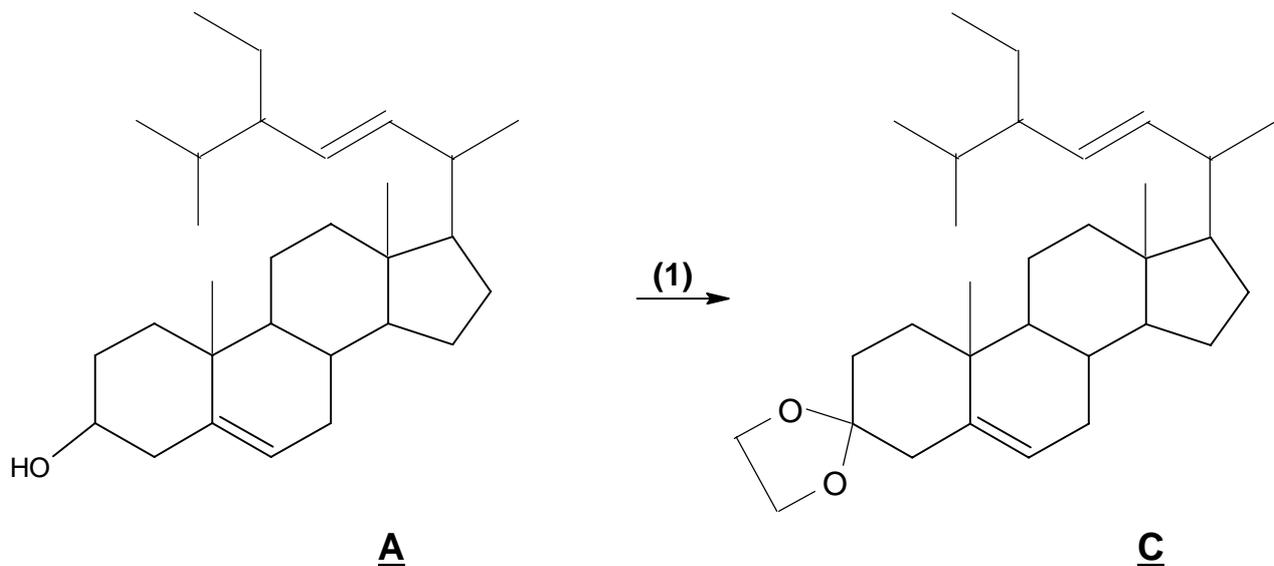
3. ACTION DES POLLUANTS ATMOSPHÉRIQUES SUR LE CALCAIRE

Il s'agit d'illustrer l'influence, à long terme, de la pollution atmosphérique sur l'intégrité de la roche calcaire. Le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ est un sel peu soluble en solution aqueuse. Une solution **S**, saturée en carbonate de calcium, est préparée, à 298 K, à partir d'eau pure et de $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ en large excès.

- 3.1. Sans tenir compte du caractère basique de l'ion carbonate CO_3^{2-} , calculer la solubilité hypothétique s_{hyp} de CaCO_3 , exprimée en mol L^{-1} , dans l'eau pure.
- 3.2. On relève expérimentalement, à l'équilibre, un pH supérieur à 7 : il s'avère donc nécessaire de prendre en considération les réactions acido-basiques dans le calcul de la solubilité.
- 3.2.1. Représenter le diagramme de prédominance des espèces CO_3^{2-} , HCO_3^- et $\text{CO}_2\text{(aq)}$ en fonction du pH .
- 3.2.2. Exprimer, en fonction des concentrations $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_2\text{(aq)}]$, la solubilité s_o du carbonate de calcium dans l'eau pure.
- 3.2.3. En admettant que la réaction d'autoprotolyse de l'eau n'intervient pas, montrer, sans calcul, que deux réactions coexistent : une réaction acido-basique prépondérante et une réaction de précipitation. Ecrire l'équation de ces deux réactions.
- 3.2.4. La solution **S** présente un $\text{pH} = 9,90$. Calculer la solubilité s_o .
- 3.2.5. Quelle peut-être l'influence, sur la solubilité s de CaCO_3 , d'une diminution du pH ?
- 3.3. Un barbotage continu de dioxyde de carbone $\text{CO}_2\text{(g)}$, sous la pression $p(\text{CO}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$, est assuré dans la solution **S**. La réaction **(2)**, d'équation $\text{CO}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(aq)}$ et de constante thermodynamique K°_2 , est mise en jeu et un équilibre s'établit, ce qui permet de maintenir la concentration constante $[\text{CO}_2\text{(aq)}]$.
- 3.3.1. Calculer $[\text{CO}_2\text{(aq)}]$.
- 3.3.2. Le barbotage de dioxyde de carbone s'accompagne d'une diminution de la valeur du pH ($\text{pH} < 7,4$). Identifier les espèces majoritaires.
- 3.3.3. Le dioxyde de carbone réagit avec les ions carbonate. Montrer que la situation peut être décrite par une seule équation de réaction **(3)** impliquant $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ et $\text{CO}_2\text{(aq)}$. Calculer la constante K°_3 de cette réaction.
- 3.3.4. Calculer la nouvelle solubilité s' de CaCO_3 . Conclure.
- 3.4. Quel est l'effet d'une augmentation des rejets, dans l'atmosphère, de dioxyde de carbone et d'effluents acides (SO_2 , HCl , HF ,...) sur la pierre calcaire ?
- 3.5. Citer un test chimique, simple et rapide, utilisé par les géologues, pour identifier une roche calcaire.

ANNEXE I

Voie hémi-synthétique de la molécule DHEA :



ANNEXE II

- Numéros atomiques

Élément	O	Zn
Z	8	30

- Données thermodynamiques, à 1000 K

Composé	CaCO ₃ (s)	CaO(s)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-1149,0	-605,4	-367,4
S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	192,8	88,9	258,7

- Constante du gaz parfait

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

- Enthalpies standard de réaction, à 298 K

Ca(s) = Ca(g)	$\Delta_{sub}H^\circ = 178,2 \text{ kJ mol}^{-1}$	sublimation du calcium ;
Ca(g) = Ca ²⁺ (g) + 2 e ⁻	$\Delta_{ion}H^\circ = 1157,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	« double » ionisation du calcium gazeux ;
Ca(s) + (1/2) O ₂ (g) = CaO(s)	$\Delta_f H^\circ = -635,1 \text{ kJ mol}^{-1}$	formation de l'oxyde de calcium solide ;
O ₂ (g) = 2 O(g)	$\Delta_{diss}H^\circ = 498,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	dissociation du dioxygène gazeux ;
O(g) + 2 e ⁻ = O ²⁻ (g)	$\Delta_{capt}H^\circ = 650,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	« double » capture électronique de l'oxygène.

- Constantes thermodynamiques, à 298 K

Ca(OH) ₂ (s)	$K_{s1} = 5,0 \times 10^{-6}$;
Pb(OH) ₂ (s)	$K_{s2} = 1,3 \times 10^{-15}$;
Cd(OH) ₂ (s)	$K_{s3} = 6,0 \times 10^{-15}$;
Hg(OH) ₂ (s)	$K_{s4} = 3,0 \times 10^{-26}$;
CaCO ₃ (s)	$K_{s5} = 3,5 \times 10^{-9}$;
CO ₂ (aq) / HCO ₃ ⁻	$pK_{a1} = 6,4$;
HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	$pK_{a2} = 10,3$;
CO ₂ (g) = CO ₂ (aq)	$K^\circ_2 = 3,5 \times 10^{-2}$.

Fin de l'énoncé