

CHIMIE
Durée 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

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 surveillant qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 17 pages numérotées de 1 à 17.

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.

It's tea time, my dear friend ! *

Le sujet comporte trois parties indépendantes contenant chacune des questions indépendantes :

- *Partie A : Quelle eau pour mon thé ?*
- *Partie B : Étude de quelques composés chimiques du thé*
- *Partie C : Stratégie de synthèse de la (-)-nitidasine*

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de l'énoncé (page 17).

* : C'est l'heure du thé, mon cher ami !

Partie A : Quelle eau pour mon thé ?

Le thé, c'est 99 % d'eau. Autant dire que l'eau joue un rôle déterminant pour obtenir un thé infusé de qualité ! Il est préférable de choisir une eau faiblement minéralisée (douce) ou de l'eau du robinet filtrée. Si l'eau est trop dure, le thé peut devenir trouble lorsqu'il refroidit. On parle d'écume de thé. Sa présence provient d'une réaction entre les polyphénols contenus dans le thé et les ions calcium et magnésium de l'eau.

On se propose ici de déterminer la dureté de l'eau du robinet servant à préparer le thé. La dureté de l'eau est définie dans le *document 1*.

La **dureté de l'eau** mesure la concentration en quantité de matière (en mol·L⁻¹) en ions magnésium Mg²⁺ et en ions calcium Ca²⁺ dans l'eau. La dureté de l'eau est également appelée **titre hydrotimétrique (TH)** et se mesure le plus souvent en **degré français (°f)**. La relation permettant de calculer le titre hydrotimétrique TH s'écrit :

$$TH = \frac{[Ca^{2+}]_{eau} + [Mg^{2+}]_{eau}}{10^{-4}}$$

TH (°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 30	30 à 40	> 40
Eau	Très douce	Douce	Moyennement dure	Dure	Très dure

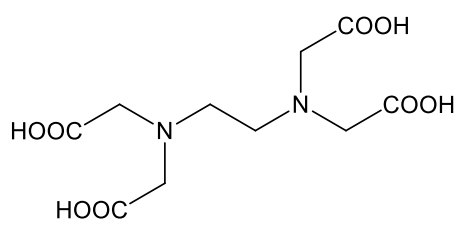
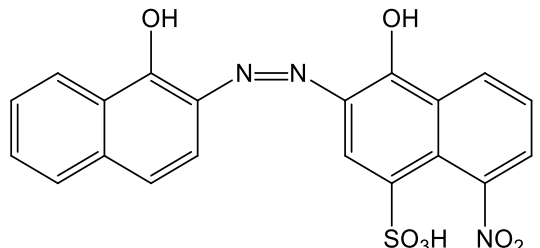
La connaissance de cette valeur pour une eau est importante car ces sels minéraux sont à l'origine des dépôts de calcaire et des formations de tartre.

Document 1 : définition de la dureté d'une eau et classement des eau par valeur de TH.

On effectue un titrage complexométrique de l'eau du robinet par l'EDTA dans un milieu tamponné à pH = 10. Les ions calcium et magnésium sont titrés simultanément selon le protocole suivant :

- Pipeter exactement $V_0 = 25,0$ mL d'eau du robinet et l'introduire dans un erlenmeyer de 150 mL. Ajouter $V_T = 25$ mL d'une solution tampon à pH = 10.
- Ajouter quelques grains de l'indicateur coloré Noir Eriochrome T (NET) de telle sorte que la solution soit colorée de manière soutenue tout en laissant encore la lumière la traverser. On admettra que le NET est entièrement complexé par les ions calcium et magnésium présents dans l'eau du robinet. La solution ainsi préparée est notée S_0 .
- Titrer la solution S_0 par une solution d'EDTA, notée S_E , de concentration $C_{EDTA} = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹. Le volume équivalent est repéré par le changement de couleur de la solution. On note pour l'expérience ainsi réalisée $V_{eq} = 8,3$ mL.

Les structures, couleurs et pK_A respectifs de l'EDTA et du NET sont regroupés dans le *document 2*.

Molécule	Structure	pK_A	Couleur
EDTA (noté H_4Y)		$pK_{A1} = 2,0$ $pK_{A2} = 2,7$ $pK_{A3} = 6,2$ $pK_{A4} = 10,3$	H_4Y : incolore H_3Y^- : incolore H_2Y^{2-} : incolore HY^{3-} : incolore Y^{4-} : incolore
NET (noté H_3Ind)		$pK_{A1} = 3,9$ $pK_{A2} = 6,4$ $pK_{A3} = 11,5$	H_3Ind : rose violacé H_2Ind^- : rose violacé $HInd^{2-}$: bleu Ind^{3-} : rose violacé

Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} libres sont incolores en solution aqueuse.

Le NET forme des complexes avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces deux complexes notés $[Ca(Ind)]^-$ et $[Mg(Ind)]^-$ apparaissent rose violacé en solution aqueuse.

L'EDTA forme des complexes avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces deux complexes notés $[CaY]^{2-}$ et $[MgY]^{2-}$ sont incolores en solution aqueuse.

Document 2 : structures, couleurs et pK_A de l'EDTA et du NET.

Préparation des solutions S_E et S_0 .

- A.1.** La solution contenue dans la burette est préparée à partir du sel disodique de l'EDTA de formule Na_2H_2Y . En excluant toute justification liée au coût des produits chimiques ou à leur dangerosité, expliquer pourquoi l'utilisation du sel disodique est préférable à celle de l'EDTA lui-même pour la préparation de la solution aqueuse S_E ?

La dissolution du sel disodique de l'EDTA conduit à l'apparition des ions Na^+ et H_2Y^{2-} dans la solution aqueuse titrante S_E .

- A.2.** Tracer les diagrammes de prédominance de l'EDTA et du NET. Quelles sont les formes complexantes de ces deux ligands ?
- A.3.** Écrire les équations des réactions de complexation des ions calcium et magnésium avec la forme complexante du NET.
- A.4.** Énoncer deux propriétés d'une solution tampon.

Avant de commencer le titrage, la solution aqueuse S_0 contient donc des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} libres ainsi que des ions calcium et magnésium complexés avec le NET.

Titration de la solution S_0

- A.5.** Le ligand EDTA se lie au cation Ca^{2+} (ou Mg^{2+}) par ses deux atomes d'azote et par quatre atomes d'oxygène (chaque atome d'oxygène appartient à chacun des groupes carboxyles). Sans représenter le complexe, indiquer sa géométrie autour de l'ion central.
- A.6.** Quelle est la forme majoritaire du NET en solution à $\text{pH} = 10$?
- A.7.** Écrire les équations des réactions de l'ion H_2Y^{2-} avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , que ceux-ci soient initialement libres ou complexés sous forme $[\text{Ca}(\text{Ind})]^-$ et $[\text{Mg}(\text{Ind})]^-$, dans la solution tamponnée à $\text{pH} = 10$.
- A.8.** Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} forment-ils un complexe plus stable avec le NET ou avec l'EDTA ?
- A.9.** À l'aide du *document 2*, indiquer la couleur de la solution titrée avant l'équivalence et après l'équivalence. Justifier la réponse.
- A.10.** Indiquer une raison qui justifie l'importance de se placer à $\text{pH} = 10$ lors du titrage de ces deux ions ?
- A.11.** Bien que la solution à titrer soit tamponnée, pourquoi est-il important de contrôler régulièrement son pH au cours du titrage ?
- A.12.** Exprimer, à l'équivalence, $([\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eau}})$ en fonction de C_{EDTA} , V_{eq} et V_0 .
- A.13.** À l'aide du *document 3*, indiquer dans quelle ville habite la personne qui a préparé le thé.

Pour que l'expérience soit correcte, il est important que les éléments calcium et magnésium soient présents en totalité sous forme d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} au début du titrage. En effet, si les hydroxydes solides $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ se forment, ceux-ci ne réagissent pas avec l'EDTA et le titrage est alors faussé.

- A.14.** Sachant que la concentration en masse des ions calcium dans l'eau ayant servi à préparer le thé est égale à $128 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, vérifier qu'au pH de l'expérience, les ions calcium et magnésium n'ont pas précipité.
- A.15.** Pour titrer les ions Ca^{2+} seuls, un protocole expérimental indique de se placer à $\text{pH} = 12$ pour faire précipiter les ions Mg^{2+} . Une fois la solution filtrée, le titrage est effectué avec un autre indicateur que le NET. Expliquer pourquoi cet indicateur ne convient pas dans ce cas précis.

Ville	Brest	Gap	Lyon	Paris	Reims
TH	12 °f	17 °f	22 °f	30 °f	33 °f

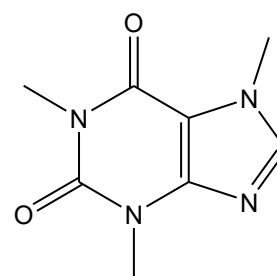
Document 3 : titre hydrotimétrique de l'eau du robinet de quelques villes en France
(source : <https://durete-eau.fr>)

Partie B : Étude de quelques composés chimiques du thé

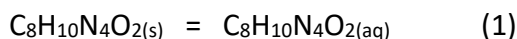
Les feuilles de thé renferment des milliers de composés chimiques. Principalement constituées d'eau, elles commencent à flétrir et à perdre leur humidité dès qu'elles sont cueillies. Leurs parois cellulaires se décomposent alors, déclenchant une réaction d'oxydation au cours de laquelle les composants actifs entrent en contact les uns avec les autres et avec le dioxygène. Parmi ces composants figurent les alcaloïdes. Le théier produit ces substances chimiques comme moyen de défense naturel contre les insectes et autres prédateurs. Ces alcaloïdes sont également à l'origine de l'amertume caractéristique de l'infusion de thé.

La caféine, représentée ci-contre est un alcaloïde de formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$. Elle appartient au groupe des composés chimiques appelés méthylxanthines, qui incluent la théophylline et la théobromine, également présentes dans le thé.

Récemment des chercheurs brésiliens (*IOSR-JHSS*, **2024**, 29, 59–67) ont étudié la réaction de dissolution de la caféine dans l'eau, notée (1), de constante thermodynamique d'équilibre K_1 :

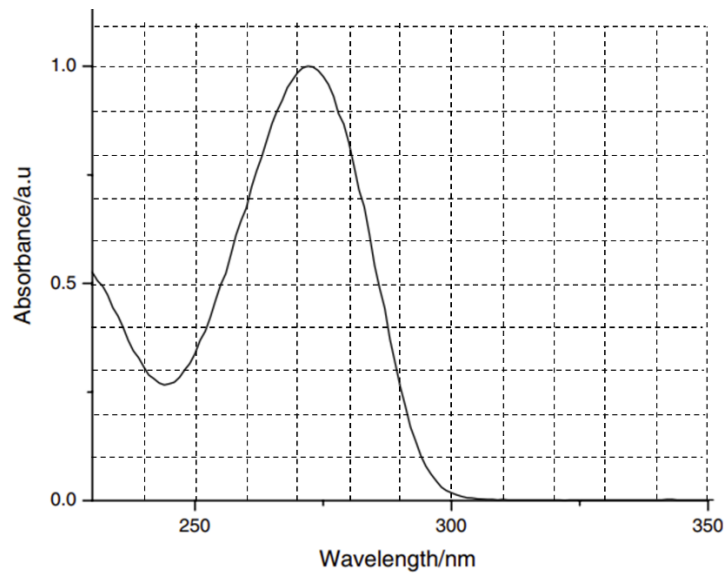


Caféine



Dans le cadre de cette étude, la solubilité de la caféine dans l'eau a été examinée entre 10 et 60 °C. À chaque température, une masse connue de caféine anhydre en excès a été ajoutée à une masse définie d'eau. Le mélange a ensuite été agité pendant 48 heures à la température souhaitée pour atteindre l'équilibre. Un prélèvement de 1 mL de la phase liquide a été effectué, dilué dans 1 L d'eau distillée (solution S_0) et analysé par spectrophotométrie UV-Visible. La cuve contenant l'échantillon a une épaisseur de 1 cm. Le spectre est présenté dans le *document 4*.

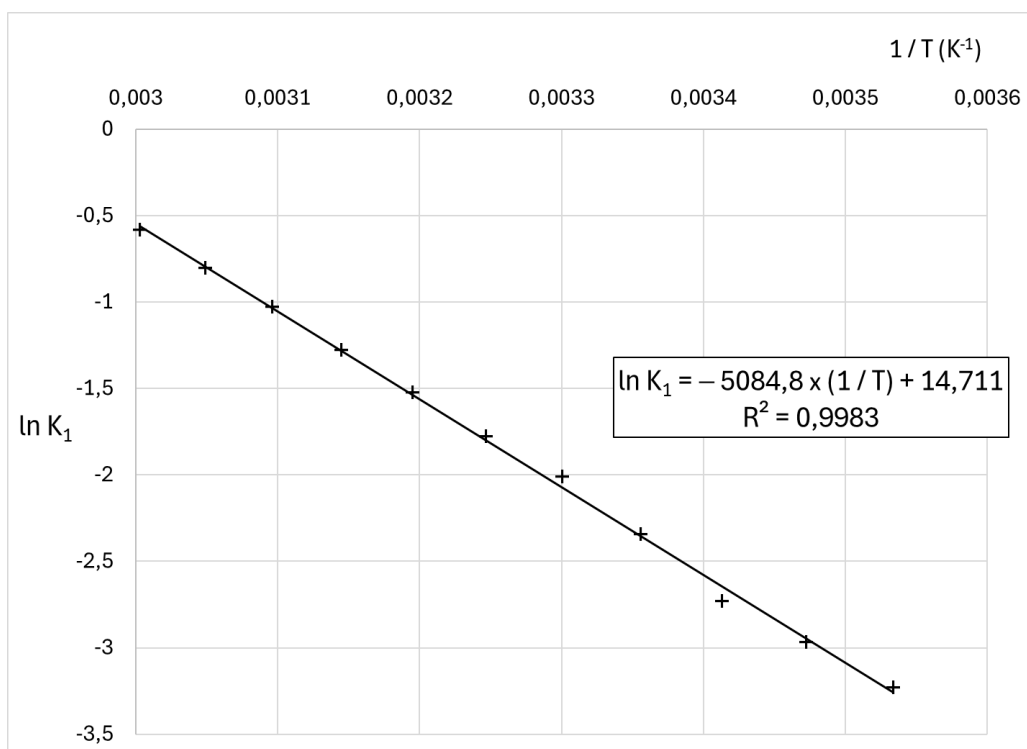
- B.1.** Définir la solubilité, notée s , de la caféine dans l'eau.
- B.2.** Expliquer en quoi une mesure spectrophotométrique permet de déterminer la valeur de solubilité de la caféine dans l'eau.
- B.3.** À quelle longueur d'onde convient-il de faire la mesure spectrophotométrique ? Justifier la réponse.
- B.4.** À partir des *documents 4, 5 et 6*, déterminer la concentration de la caféine dans la prise d'essai de 1 mL. En déduire la température à laquelle a été réalisée la dissolution de la caféine. On supposera que son coefficient d'extinction molaire ne dépend que de la longueur d'onde.
- B.5.** En exploitant la régression linéaire effectuée dans le *document 6*, déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1).
- B.6.** En expliquant la démarche, déterminer la solubilité de la caféine dans l'eau à 80 °C.



Document 4 : spectre d'absorption de la caféine dans l'eau (solution S_0) entre 200 nm et 350 nm.

λ (nm)	225	240	260	272	300
ε (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	5000	3200	6600	9800	300

Document 5 : valeurs du coefficient d'extinction molaire ε de la caféine en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

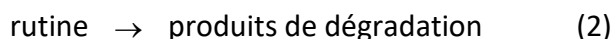


Document 6 : variation de la valeur de $\ln K_1$ avec l'inverse de la température

Le thé d'hibiscus, issu des calices de la fleur *Hibiscus sabdariffa*, est une infusion naturellement riche en flavonoïdes, des antioxydants aux multiples bienfaits pour la santé. Ces composés lui confèrent sa couleur rouge intense et participent à ses effets bénéfiques sur la santé, notamment en favorisant la protection cardiovasculaire.

Cependant, les processus de transformation, en particulier ceux impliquant de la chaleur, peuvent dégrader ces composés sensibles, diminuant ainsi leur activité antioxydante et leur efficacité biologique.

Une étude de la dégradation de la rutine, un flavonoïde de la famille des flavonols, a été menée à une température $T_1 = 110\text{ °C}$. On modélise la dégradation par la réaction (2) :



L'évolution de la concentration en rutine en fonction du temps est reportée dans le *tableau 1*.

t (min)	0	10	30	60	90	120	150
[rutine] (mol·L ⁻¹)	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$

Tableau 1

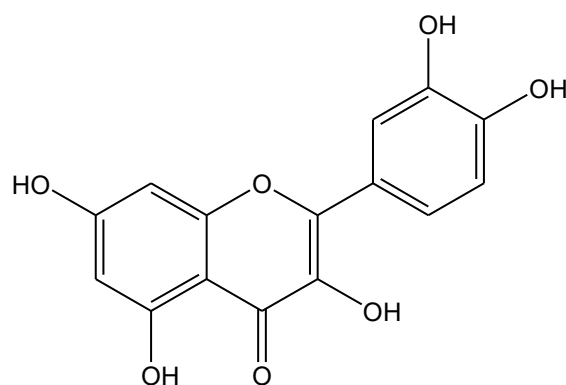
- B.7.** Montrer que la réaction de dégradation de la rutine, de constante de vitesse k_1 , suit une cinétique d'ordre 1. On établira l'expression de l'évolution temporelle de la concentration en rutine.
- B.8.** Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 de la réaction de dégradation de la rutine à la température T_1 .
- B.9.** Calculer le temps de demi-réaction à la température T_1 .

Cette étude a également été menée à une autre température $T_2 = 90\text{ °C}$. À cette température, la constante de vitesse est égale à $k_2 = 1,42 \cdot 10^{-2}\text{ min}^{-1}$

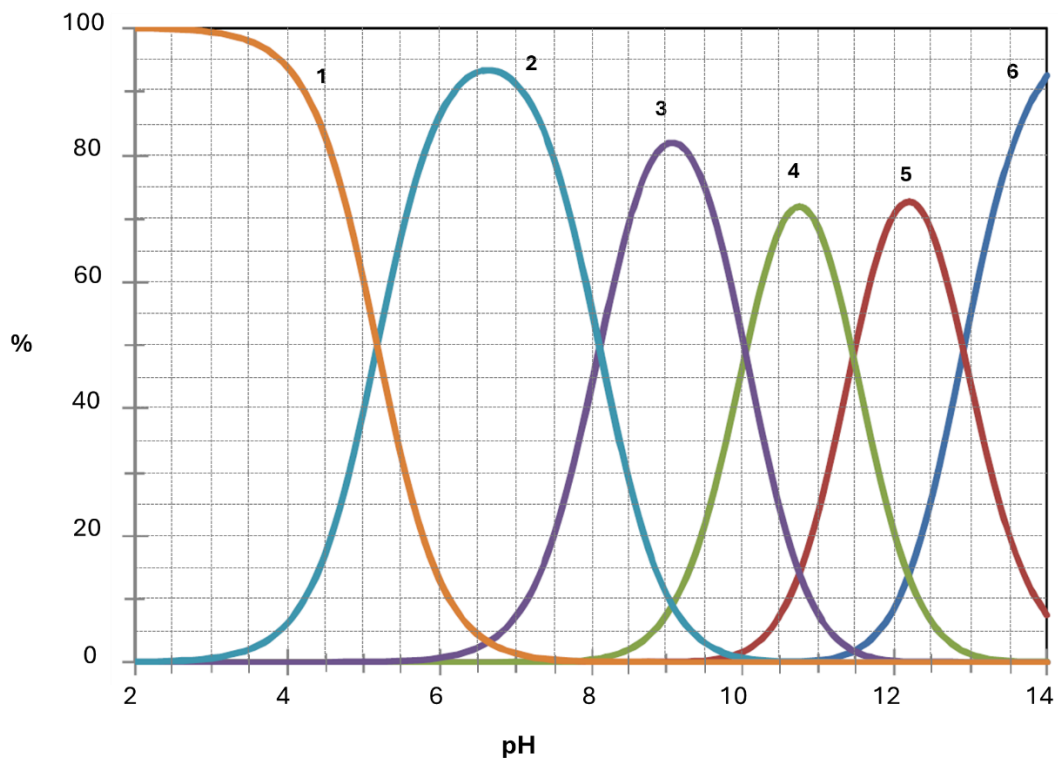
- B.10.** Calculer l'énergie d'activation E_A de la réaction de dégradation de la rutine.

Dans le corps humain, la rutine est hydrolysée dans l'intestin, libérant la quercétine dont la structure est reportée ci-contre.

En raison de la présence de plusieurs groupes phénoliques Ar-OH dans sa structure, la quercétine possède plusieurs constantes d'acidité K_{Ai} en solution aqueuse. Selon le pH de l'environnement, sa forme acido-basique prépondérante peut donc varier. Le diagramme de distribution de la quercétine en fonction du pH est reporté sur le *document 7*.



quercétine



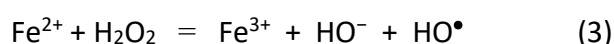
Document 7 : diagramme de distribution de la quercétine en fonction du pH.

	Estomac	Intestin	Salive	Sang
pH	1,5	5,3	6,4	7,4

Document 8 : valeurs du pH dans le corps humain.

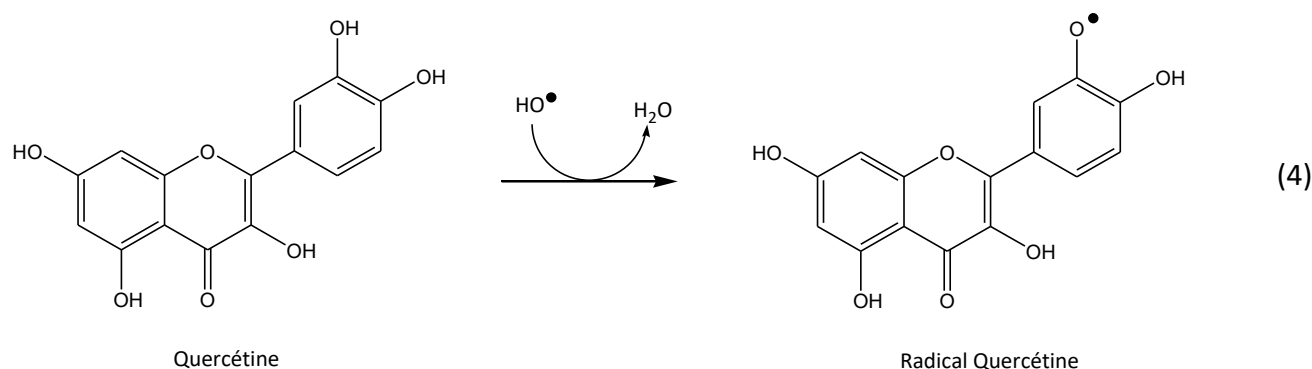
- B.11.** Attribuer les courbes numérotées de 1 à 6 sur le *document 7*. On notera H₅Q la forme totalement protonée de la quercétine.
- B.12.** En exploitant le diagramme de distribution du *document 7*, indiquer la valeur du pK_A du couple H₃Q²⁻/H₂Q³⁻.
- B.13.** Par une lecture graphique du *document 8*, indiquer les trois principales formes de la quercétine présentes dans la salive ainsi que leurs proportions relatives.

La quercétine est un puissant antioxydant qui neutralise les radicaux hydroxyles HO• par des réactions d'oxydoréduction et de don de protons. Le radical hydroxyle est une des espèces chimiques agressives du corps humain car il attaque les lipides, les protéines et l'ADN, entraînant un stress oxydatif et des dommages cellulaires. La réaction de Fenton, notée (3), produit ce radical.



- B.14.** Représenter la structure de Lewis du radical hydroxyle.

La quercétine piège les radicaux hydroxyles HO• selon la réaction suivante :

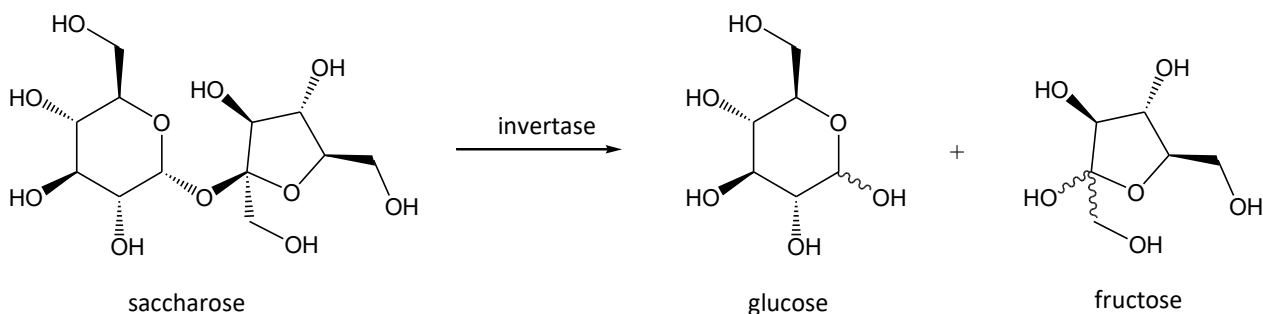


Le radical quercétine peut ensuite être régénéré en quercétine par réaction avec la vitamine C par exemple ou bien être éliminé de l'organisme.

- B.15.** Écrire les demi-équations électroniques des couples mis en jeu dans la réaction (4). La quercétine sera ici notée Q-OH et le radical quercétine Q-O•.
- B.16.** Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (4), notée K_4 et calculer sa valeur. Conclure.
- B.17.** Proposer une raison justifiant le fait que le radical quercétine est moins réactif que le radical hydroxyle HO•.

Après avoir exploré les multiples facettes du thé, intéressons-nous à un autre produit naturel souvent consommé en complément : le miel. Connue pour son pouvoir sucrant et ses arômes variés, il se décline en différentes couleurs, allant du miel d'acacia presque incolore au miel de sapin, d'un brun très foncé. Certaines personnes apprécient davantage les miels liquides, tandis que d'autres préfèrent les versions plus crémeuses, c'est-à-dire partiellement cristallisées.

Le miel est produit par les abeilles à partir du nectar des fleurs. Ce processus commence lorsque l'abeille ouvrière prélève le nectar et le stocke temporairement dans son jabot. Une enzyme appelée invertase, présente dans ce dernier, déclenche l'hydrolyse du saccharose contenu dans le nectar, le transformant en glucose et fructose :



~~~~~ Ce symbole signifie que les deux stéréochimies sont présentes

De retour à la ruche, l'abeille butineuse transmet le nectar à une abeille receveuse qui le mélange à ses propres sucs digestifs en le régurgitant et en l'avalant plusieurs fois. Ce mélange est ensuite déposé dans les alvéoles de la ruche, où il est progressivement déshydraté grâce à la ventilation assurée par d'autres abeilles. Le miel atteint sa maturité lorsque sa teneur en eau descend en dessous de 18 %, ce qui lui confère une excellente capacité de conservation.

Au laboratoire on procède à l'étude par polarimétrie d'un litre d'un mélange M contenant des masses  $m_G = 460$  g de glucose et  $m_F = 530$  g de fructose, des proportions typiquement retrouvées dans certains miels.

- B.18.** Calculer le pouvoir rotatoire, noté  $\alpha$ , du mélange contenu dans un tube polarimétrique de longueur  $L = 2,00$  dm.
- B.19.** En déduire, à partir du signe de  $\alpha$ , le caractère optique de cette solution.
- B.20.** Justifier l'appellation de l'enzyme « invertase » pour celle catalysant l'hydrolyse du saccharose.

La proportion de glucose et de fructose dans un miel permet d'évaluer sa tendance à cristalliser et donc à devenir crémeux.

Toutefois, dans un miel naturel, le pouvoir rotatoire mesuré diffère de celui du mélange M en raison de la faible teneur en eau. Considérant le miel comme un mélange ternaire (glucose, fructose, eau), on peut approximer que seules deux variables indépendantes suffisent pour décrire le système, en tenant compte de la relation :

$$x_{\text{eau}} + x_{\text{glucose}} + x_{\text{fructose}} = 1$$

où  $x_{\text{eau}}$ ,  $x_{\text{glucose}}$  et  $x_{\text{fructose}}$  désignent respectivement les fractions molaires (voir *document 9*) en eau, en glucose et en fructose.

Afin de déterminer les proportions exactes de ces trois composants dans un miel donné, deux paramètres sont mesurés : l'indice de réfraction  $n$  et le pouvoir rotatoire  $\alpha$ . L'exploitation de ces mesures à l'aide d'un abaque (*document 10*) permet d'établir les proportions respectives de glucose et de fructose.

Deux échantillons de miel ont été analysés : l'un est liquide, l'autre crémeux (cristallisé). Leur indice de réfraction et pouvoir rotatoire sont consignés dans le *tableau 2* suivant :

|                            | Miel A       | Miel B      |
|----------------------------|--------------|-------------|
| Indice de réfraction $n$   | 1,487        | 1,479       |
| Pouvoir rotatoire $\alpha$ | $-117^\circ$ | $-59^\circ$ |

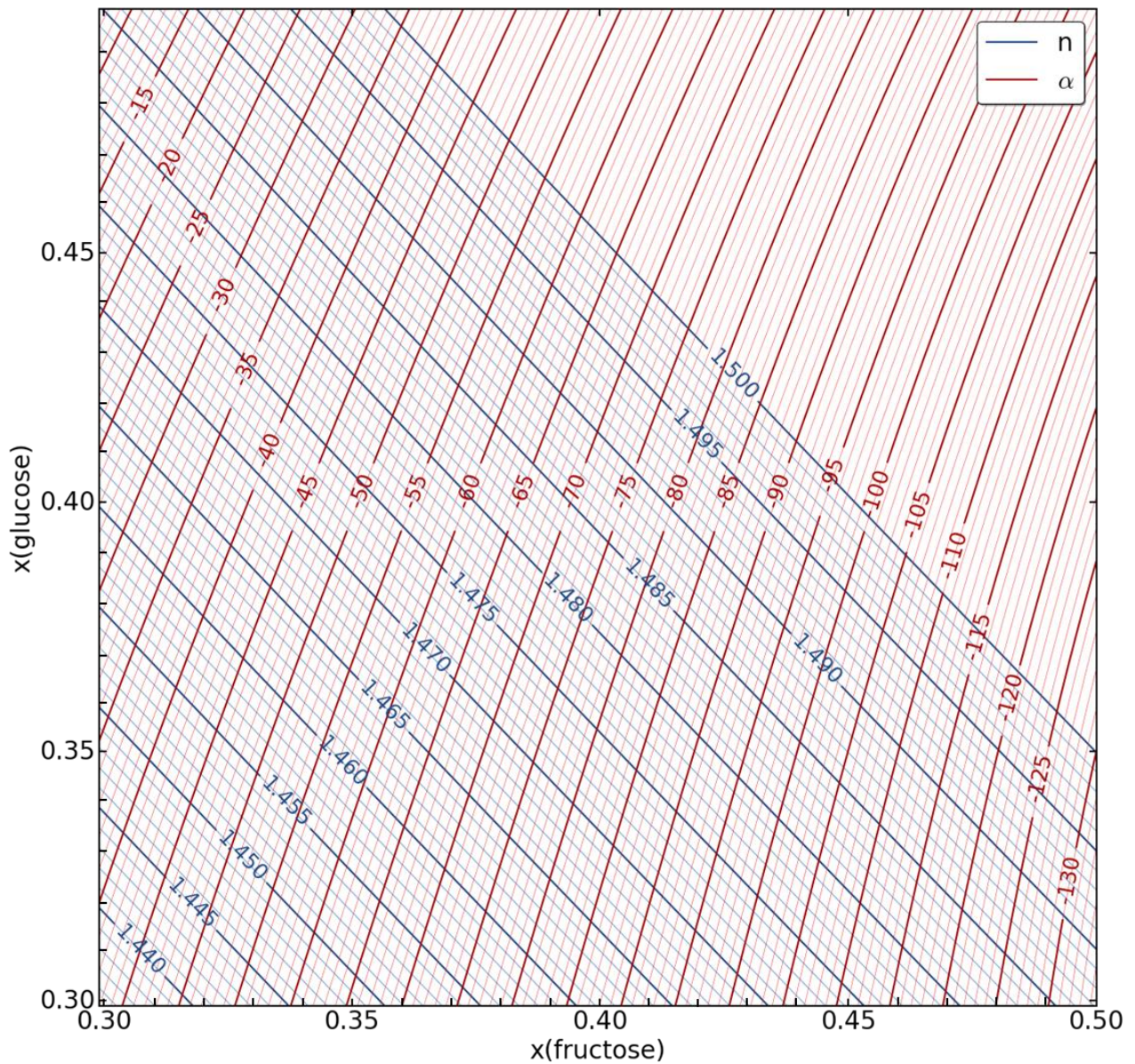
*Tableau 2*

- B.21.** Au regard des documents fournis (*tableau 2, documents 10 et 11*), identifiez l'état physique (liquide ou crémeux) des miels A et B. Justifier le raisonnement.

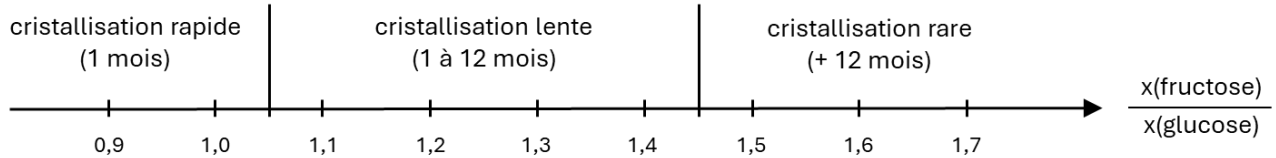
La fraction molaire  $x_A$  d'une espèce chimique A présente dans une solution correspond au rapport de la quantité de matière  $n_A$  de l'espèce A sur la somme des quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution, notée  $n_{\text{tot}}$ . Cette grandeur n'a pas d'unité.

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$$

*Document 9 : définition de la fraction molaire d'une espèce chimique.*



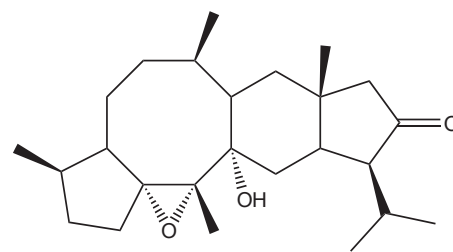
Document 10 : abaque permettant de déterminer les teneurs en glucose et en fructose d'un miel à l'aide des courbes d'isovaleurs pour  $n$  (en bleu) et  $\alpha$  (en rouge).



Document 11 : Influence du rapport fructose/glucose sur la cristallisation du miel.

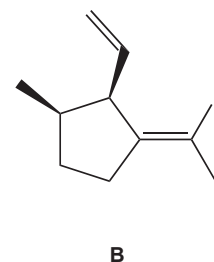
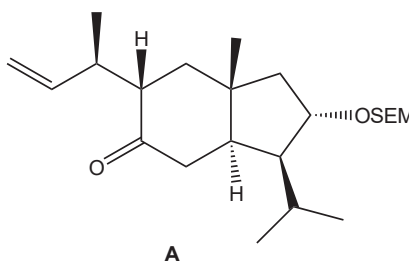
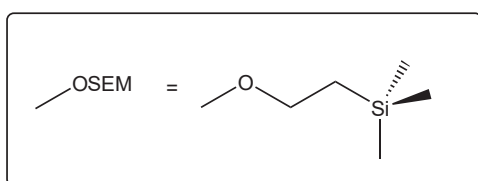
## Partie C : Stratégie de synthèse de la (-)-Nitidasine

La (-)-Nitidasine (ci-contre) est un sesterterpène contenu dans les arbustes *Gentianella nitida* et *Gentianella alborosea* qui servent à la préparation de l'infusion péruvienne « hercampuri ». Celle-ci était traditionnellement consommée par les personnes atteintes de diabète ou d'hypertension.



(-)-Nitidasine

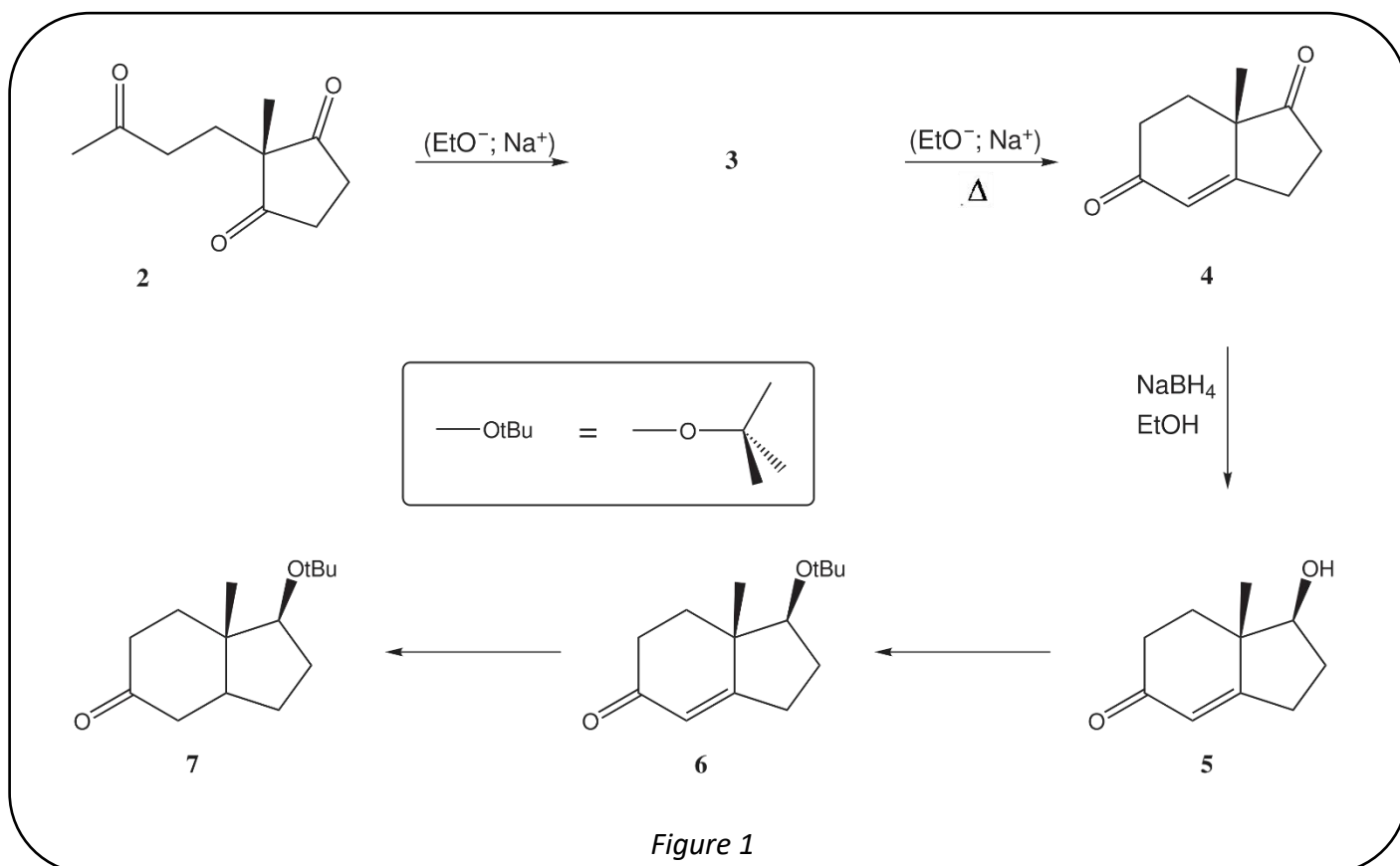
Une synthèse totale de la (-)-Nitidasine a été effectuée par l'équipe de Trauner (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 8513–8517). Leur analyse rétrosynthétique montre que les molécules **A** et **B** représentées ci-dessous sont des précurseurs appropriés permettant une synthèse efficace du produit final.



Le composé **A** comporte un groupe -OSEM protecteur de la fonction alcool.

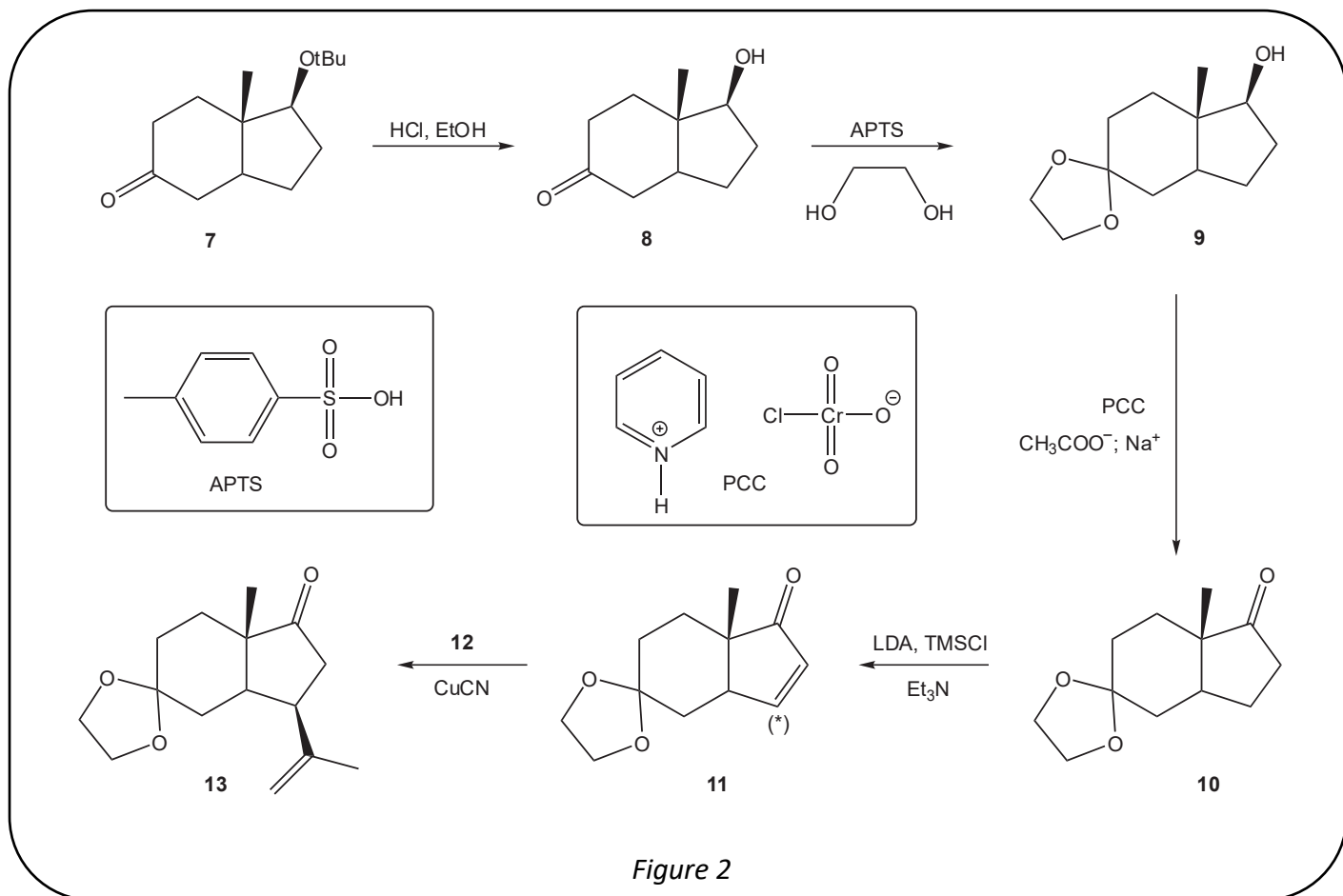
Nous nous proposons de débiter par l'étude de quelques étapes de la synthèse de ce composé **A**.

Les premières sont décrites sur la *figure 1* ci-dessous.



- C.1.** La tricétone **2** a été préparée à partir de la 2-méthylcyclopentan-1,3-dione **1**. Donner une représentation topologique de **1**.
- C.2.** Proposer une structure pour le composé **3** ainsi qu'un mécanisme conduisant à sa formation à partir de **2**. On ne tiendra pas compte de la stéréochimie.
- C.3.** Quel nom donne-t-on à la transformation **3** → **4** ?
- C.4.** Quelle est la nature de la transformation **4** → **5** ?
- C.5.** Proposer des conditions opératoires ainsi qu'une suite réactionnelle permettant de former le composé **6** à partir du composé **5**. Écrire le mécanisme pour chaque étape. On pourra utiliser des notations simplifiées (groupements R par exemple) pour les parties de la molécule n'intervenant pas directement dans la réaction. Quel est le nom de la fonction nouvellement formée dans **6** ?

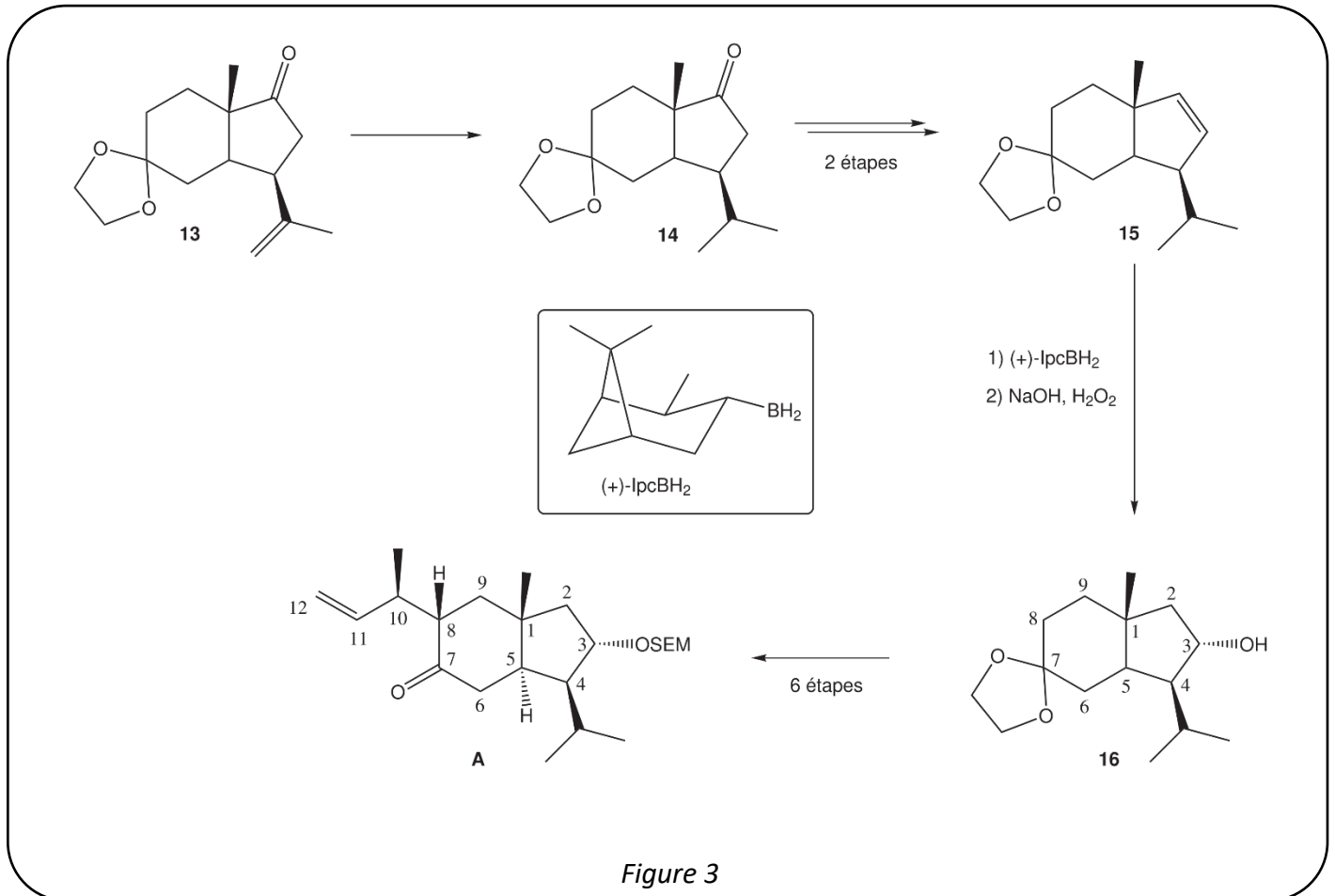
La suite de la synthèse est proposée sur le *figure 2* ci-dessous.



- C.6.** En conservant les mêmes conventions de simplification, proposer un mécanisme pour la transformation **8** → **9**.
- C.7.** En examinant la suite de cette synthèse, justifier l'intérêt de l'étape **8** → **9**.
- C.8.** L'intermédiaire **13** est formé en faisant réagir un composé organomagnésien **12** sur l' $\alpha$ -énone **11**. Donner la formule du composé organomagnésien utilisé.

**C.9.** L'organomagnésien **12** agit ici comme un nucléophile. Justifier pourquoi, au sein de la molécule **11**, le carbone marqué par un astérisque (\*) constitue un site d'attaque favorable pour ce réactif.

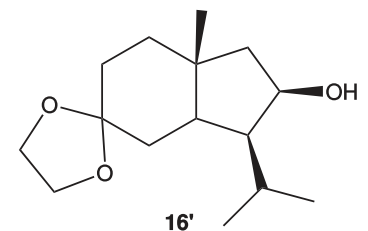
La *figure 3* présente les dernières étapes conduisant au composé **A**.



**C.10.** Proposer un réactif et un catalyseur permettant de réaliser la transformation **13** → **14**.

Une réaction d'hydroboration permet le passage de **15** à **16**.

**C.11.** Déterminer la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique numéroté 3 du composé **16**. Pourquoi ne forme-t-on pas le stéréoisomère **16'**, représenté ci-contre, lors de cette transformation ?



**C.12.** Dénombrer les atomes de carbone asymétrique du composé **A** ? Indiquer le numéro de chacun de ces atomes.

**C.13.** Combien de stéréoisomères du composé **A**, autres que celui présenté sur la *figure 3*, existe-t-il ?

La réaction entre les composés **A** et **B** conduit en quelques étapes supplémentaires à la (-)-Nitidasine comme indiqué sur la *figure 4*.

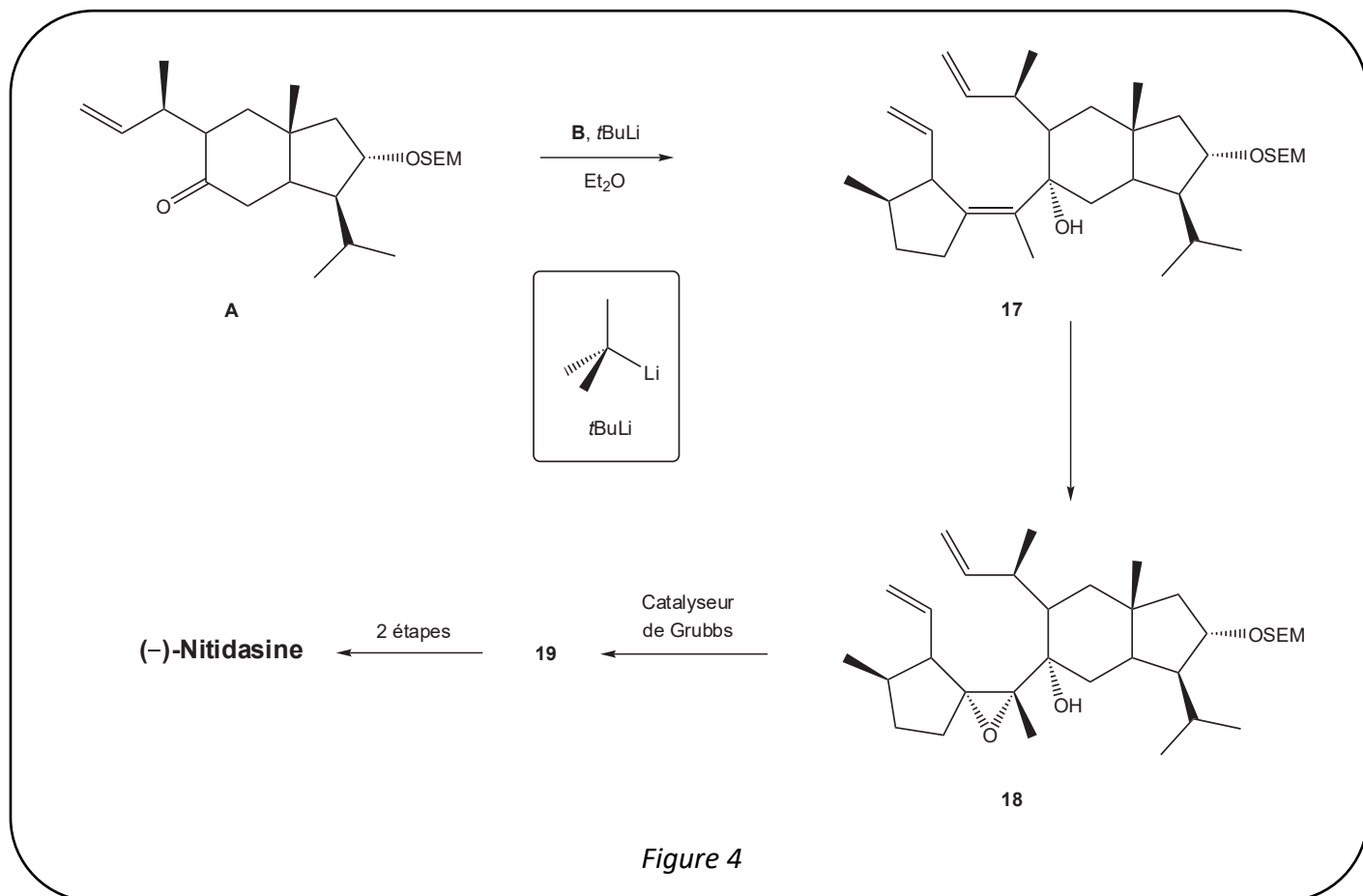
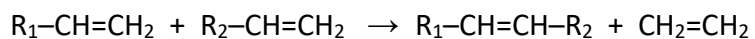


Figure 4

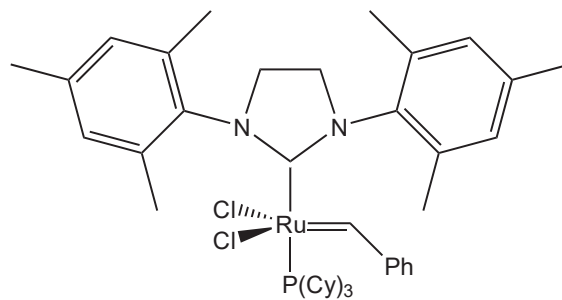
- C.14.** Proposer un réactif permettant de transformer **17** en **18**.
- C.15.** Quel(s) type(s) de sélectivité(s) est (sont) observée(s) lors de l'étape **17** → **18** ? Justifier la (ou les) sélectivité(s) observée(s).
- C.16.** À l'aide du *document 12*, proposer une structure pour le composé **19**.
- C.17.** Les catalyseurs de Grubbs contiennent l'élément ruthénium. Sachant que le numéro atomique de cet élément est  $Z = 44$ , écrire la configuration électronique attendue de l'atome de ruthénium dans son état fondamental.
- C.18.** Donner la valeur des nombres quantiques caractérisant les orbitales de valence du ruthénium.
- C.19.** Localiser, en le justifiant, l'élément ruthénium dans le tableau périodique.

Les **catalyseurs de Grubbs** sont une série de complexes à base de ruthénium utilisés servant à catalyser la réaction de métathèse des alcènes. Ils doivent leur nom au chimiste américain Robert H. Grubbs qui a reçu le prix Nobel de chimie en 2005 pour ses travaux dans ce domaine.

La réaction de **métathèse des alcènes** permet étymologiquement de changer des doubles liaisons de place. Elle a pour équation :



*Document 12 : catalyseurs de Grubbs et réaction de métathèse des alcènes*



Catalyseur de Grubbs de seconde génération

## Données à 298 K

### Données pour la partie A :

|                                            |                                          |       |                                          |         |
|--------------------------------------------|------------------------------------------|-------|------------------------------------------|---------|
| Numéros atomiques Z :                      | H = 1                                    | O = 8 | Mg = 12                                  | Ca = 20 |
| Masses molaires M :                        | Mg = 24,3 g·mol <sup>-1</sup>            |       | Ca = 40,0 g·mol <sup>-1</sup>            |         |
| Constantes de complexation (ligand EDTA) : | $\beta([\text{MgY}]^{2-}) = 10^{8,7}$    |       | $\beta([\text{CaY}]^{2-}) = 10^{10,7}$   |         |
| Constantes de complexation (ligand NET) :  | $\beta([\text{Mg(Ind)}]^{-}) = 10^{7,0}$ |       | $\beta([\text{Ca(Ind)}]^{-}) = 10^{5,4}$ |         |
| Produits de solubilité :                   | $K_S(\text{Mg(OH)}_2) = 10^{-11,2}$      |       | $K_S(\text{Ca(OH)}_2) = 10^{-5,3}$       |         |

### Données pour la partie B :

|                              |                                                                                                                                |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Constante des gaz parfaits : | $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$                                                                    |
| Potentiels standard :        | $E^\circ(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V}$<br>$E^\circ(\text{Q-O}^\bullet/\text{Q-OH}) = 0,33 \text{ V}$ |

Pouvoirs rotatoires spécifiques à 20 °C pour la raie D du sodium :

glucose :  $[\alpha]_G = 52,7 \text{ }^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}$

fructose :  $[\alpha]_F = -92,2 \text{ }^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}$

saccharose :  $[\alpha]_S = 66,5 \text{ }^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}$

$$T (\text{K}) = T (^\circ\text{C}) + 273$$

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

### Données pour la partie C :

|                                           |                |                          |
|-------------------------------------------|----------------|--------------------------|
| Electronégativités (échelle de Pauling) : | $\chi_C = 2,6$ | $\chi_{\text{Mg}} = 1,3$ |
|-------------------------------------------|----------------|--------------------------|

FIN DU SUJET