

Devoir surveillé de chimie n°6

Samedi 21 Février 2026

Durée : 3H00

L'utilisation d'une calculatrice en mode examen est autorisée pour cette épreuve

Le sujet est constitué de deux problèmes indépendants.

Problème 1 : autour du phénol

Ce problème comporte trois parties indépendantes.

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante de FARADAY : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$ à 298K.

Masses molaires

Espèce	Phénol	2,4,6-tribromophénol
Formule moléculaire	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}$
M (g mol^{-1})	94,1	330,8

Données thermodynamiques à 298 K :

couple	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{IO}_3^-(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})$	$\text{BrO}_3^-(\text{aq})/\text{Br}_2(\text{aq})$
E° / V	0,09	0,54	1,08	1,20	1,50

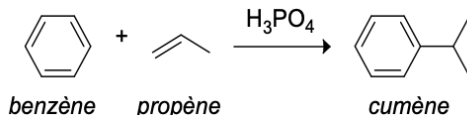
espèce	benzène (ℓ)	propène (g)	cumène (ℓ)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	49,1	20,0	?
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	173,3	270,3	287,7

L'**empois d'amidon** est un indicateur coloré incolore qui devient violet en présence de diiode.

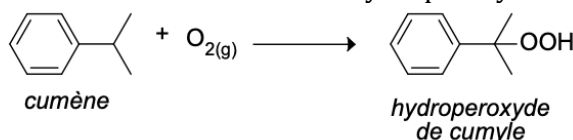
I. Thermodynamique de la synthèse du phénol

Le procédé de la synthèse du phénol se déroule en trois étapes décrites ci-après.

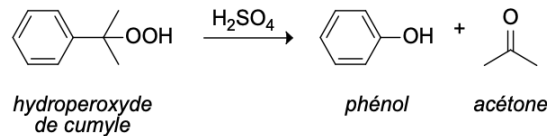
• **Étape 1** : du benzène liquide est mis à réagir avec du propène gazeux. Le cumène (isopropylbenzène) liquide est obtenu. La réaction a lieu en présence d'acide phosphorique (catalyseur) à une température de 190 °C et à la pression de 34 bar. L'enthalpie standard de la réaction de l'**étape 1** vaut $\Delta_r H^\circ = -113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.



• **Étape 2** : Le cumène formé liquide est oxydé par le dioxygène de l'air à une température comprise entre 90°C et 130 °C, sous une pression de 10 bar. Elle aboutit la formation d'hydroperoxyde de cumyle liquide.



- **Étape 3 :** On provoque la scission de l'hydroperoxyde de cumyle, à 60 °C, sous pression de 10 bar en présence d'acide sulfurique en solution dans le phénol. On obtient alors un mélange de phénol et d'acétone (propanone).

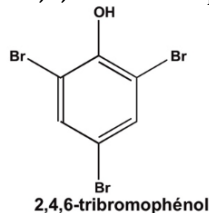
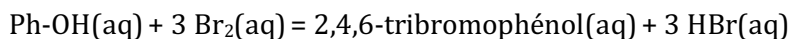


Dans toute la suite, l'approximation d'ELLINGHAM est supposée vérifiée.

1. Préciser en quoi consiste cette approximation.
2. L'enthalpie standard de la réaction de l'**étape 1** vaut $\Delta_r H^\circ = -113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de formation du cumène liquide à 298 K.
3. Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction de l'**étape 1** à 298 K. Commenter.
4. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K. En déduire la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K. Commenter.
5. Justifier l'effet d'une augmentation de pression en dioxygène sur l'équilibre de la réaction de l'**étape 2** à température constante.

II. Dosage du phénol dans une eau fluviale par oxydo-réduction

Une des méthodes de dosage d'une solution aqueuse contenant du phénol consiste à le faire réagir avec du dibrome. Il se forme alors un solide, le 2,4,6 tribromo-phénol selon l'équation :



Protocole

• Étape 1 :

Dans un erlenmeyer de 200 mL, mélanger dans cet ordre :

- un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau fluviale susceptible de contenir du phénol à titrer.
- un volume V_1 de 20,0 mL d'une solution de bromure de potassium KBr de concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de bromate de potassium KBrO_3 de concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

• Étape 2 :

Additionner lentement, sous agitation 10 mL d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; boucher et laisser sous agitation 5 minutes puis laisser reposer.

• Étape 3 :

Ajouter 10,0 mL de solution d'iodure de potassium à $0,600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; boucher ; agiter pendant 2 minutes.

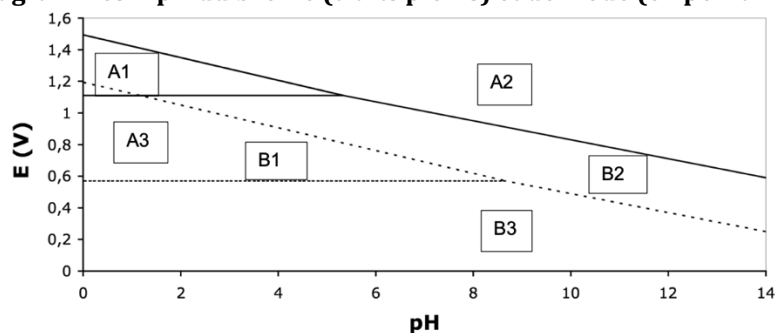
• Étape 4 :

Titrer par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon. Une disparition de la coloration violette est observée pour un volume versé de thiosulfate $V_{\text{eq}} = 5,94 \text{ mL}$. Toutes les réactions de ces différentes étapes sont supposées quantitatives.

La convention de frontière est la suivante : la concentration totale en espèces dissoutes vaut $C_{\text{tot}} = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ et il y a égalité des concentrations en espèces dissoutes.

6. Dans le diagramme potentiel-pH ci-dessous, associer aux espèces du brome (bromure Br^- , bromate BrO_3^- , Br_2 dibrome) les domaines A1 ; A2 et A3 et aux espèces de l'iode (iodure I^- , diiode I_2 et iodate IO_3^-) les domaines B1 ; B2 ; B3 en justifiant l'attribution.

Diagrammes E-pH du brome (traits pleins) et de l'iode (en pointillés)



7. Établir l'équation de la frontière séparant les domaines entre les espèces B1 et B3.
8. Établir et calculer la pente de la frontière séparant les domaines entre les espèces B1 et B2.
9. En se limitant aux espèces du brome, indiquer ce qu'il se passe au cours de l'étape 2 quand le mélange d'ions bromure et d'ions bromate est acidifié. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
10. Indiquer l'étape au cours de laquelle le phénol réagit avec le dibrome formé en large excès.
11. Expliquer l'intérêt de l'ajout d'ions iodure. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation.
12. Donner la raison pour laquelle il faut rester en milieu acide pour l'étape 3. Évaluer le pH à ne pas dépasser et indiquer le nom du phénomène en jeu.
13. Écrire l'équation de la réaction relative à l'étape 4.
14. Calculer les quantités de matière initiales en ions bromure et bromate. En déduire le réactif limitant.
15. Calculer la quantité totale de dibrome formé.
16. Calculer la quantité de matière de diiode formé et en déduire la quantité de dibrome n'ayant pas réagi avec le phénol.
17. La teneur maximale d'un échantillon d'eau fluviale ne doit pas dépasser $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer si l'échantillon est pollué par le phénol.

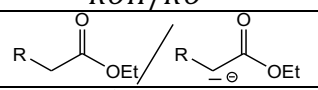
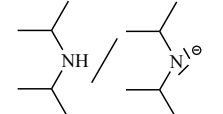
Problème 2 : synthèse stéréosélective de la (+)-tubéclactomicine A

Dans ce problème, de nombreuses questions sont indépendantes les unes des autres.

Données

RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques).⁷

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
	0,8–1,3		3,4–4,2
	1,5–2,4		3,9–5,2
	1,9–3,1		4,5–7,2
	1,9–2,8		6,5–9,0
	2,3–2,9		9,0–10,5
	2,3–3,7		6–10
	3,3–4,2		10–12

Couple	pK _A
$ROH/RO^{\ominus}$	16-18
	25
	35

La (+)-tubélactomicine A (1) (Schéma 1) a été isolée de bouillons de culture d'une souche d'actinomycètes de *Nocardia* sp. MK703-102F1 et a montré une activité antimicrobienne forte et spécifique contre *Mycobacterium* sp. Sa structure, qui a été déterminée par cristallographie de diffraction aux rayons X, est constituée d'une macrolactone (ester cyclique) à 16 chaînons fusionnée avec un squelette trans-décaline.

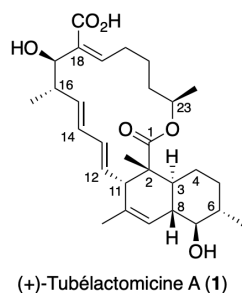


Schéma 1. structure de la (+)-tubélactomicine A.

18. Donner le descripteur stéréochimique du centre stéréogène 16 de la (+)-tubélactomicine A (1) en justifiant votre réponse.

Une synthèse totale de la (+)-tubélactomicine A (1), décrite par l'équipe de Tadano, repose sur un ensemble d'étapes dont celles de la préparation de l'aldéhyde **4** (schéma 2). Le schéma 3 montre l'ensemble des transformations qui sont l'objet de ce problème.

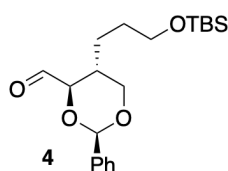


Schéma 2. Structure de l'aldéhyde **4**

La synthèse stéréosélective de l'aldéhyde **4** a été réalisée, en plusieurs étapes, à partir d'une source de chiralité commerciale, l'acide (R)-malique (**6**) (Schéma 3).

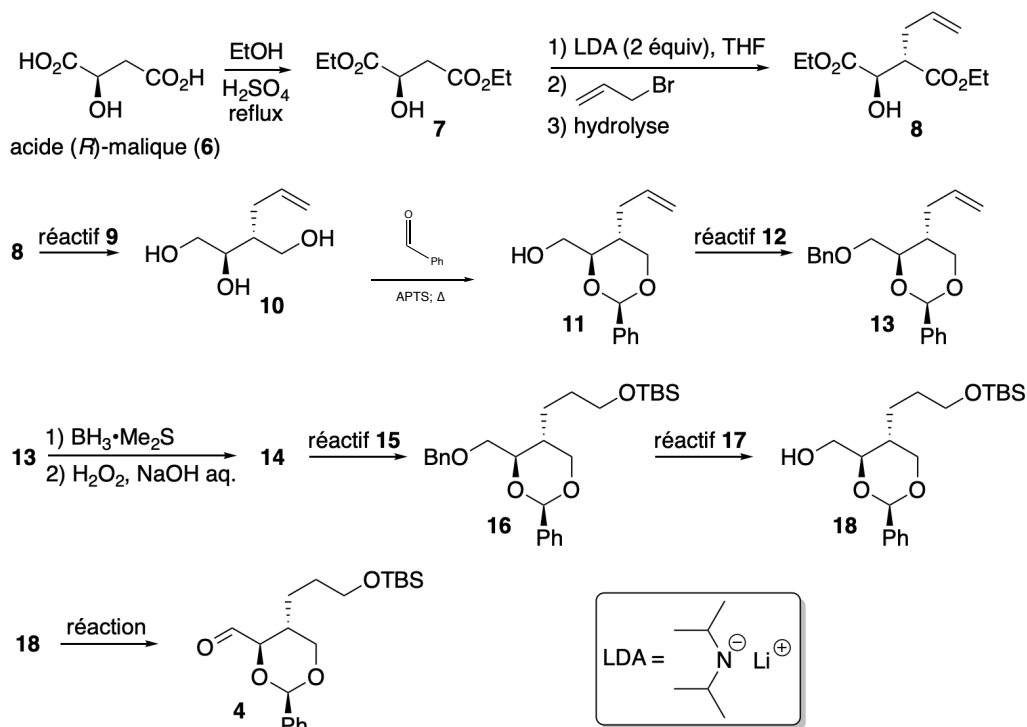
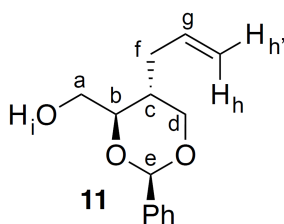


Schéma 3. Synthèse de l'aldéhyde **4** à partir de l'acide (R)-malique (**6**)

L'acide (R)-malique (**6**) est dans un premier temps estérifié à l'aide d'éthanol en excès en utilisant le protocole suivant : à une solution d'acide (R)-malique (**6**) (6,7 g ; $M = 134 \text{ g mol}^{-1}$) dans l'éthanol (300 mL ; $\rho = 0,789 \text{ g mL}^{-1}$, $M = 46 \text{ g mol}^{-1}$) sont ajoutés 1,4 mL d'acide sulfurique à 99,8 %. Le mélange est chauffé au reflux pendant 2 heures, concentré sous vide puis purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner 8,6 g ($M = 190 \text{ g mol}^{-1}$) du diester **7** sous forme d'une huile incolore.

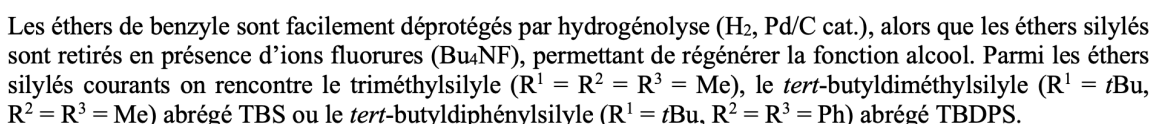
- Proposer un mécanisme pour la réaction d'estérification d'un acide carboxylique (noté RCO_2H) par de l'éthanol en milieu acide. Rappeler les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques de cette transformation.
- Calculer le rendement obtenu dans cette première étape. Indiquer les conditions usuelles qui permettent d'optimiser le rendement de cette transformation.
- Proposer d'autres conditions opératoires permettant de transformer **6** en **7**.
- Donner la structure de l'intermédiaire formé par action du diisopropylamidure de lithium (LDA) sur le substrat **7** et justifier la quantité de LDA utilisée.
- Proposer un mécanisme pour la formation de **8** à partir de **7**.
- Donner le réactif **9** permettant de transformer **8** en **10** et préciser la nature de la transformation mise en jeu.
- Écrire le mécanisme simplifié permettant de transformer **8** en **10** en ne le développant que sur un seul des esters.

L'acétalisation du triol **10** en hydroxyacétal **11** est effectuée en utilisant du benzaldéhyde en présence d'acide paratoluène sulfonique (APTS). Le spectre RMN du proton du produit **11** (300 MHz, CDCl_3) présente, notamment, les deux signaux suivants (δ en ppm) : 3,91 ppm (2H, d) et 5,48 ppm (1H, s).



- Attribuer ces deux signaux à des groupes de protons du composé **11** en justifiant leur multiplicité.

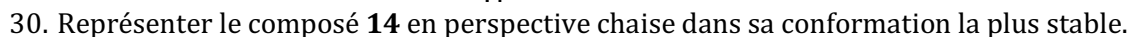
Dans une synthèse, les groupements hydroxy sont, la plupart du temps, protégés. Parmi les groupements protecteurs couramment utilisés, on rencontre les éthers de benzyle ($R-OBn$) ou les éthers silylés ($R-OSiR^1R^2R^3$) qui sont formés via des réactions de substitution.



Lors de la transformation de **10** en **11**, l'analyse spectroscopique du brut réactionnel montre la formation de trois composés minoritaires **11'**, **11''** et **11'''** appartenant à la même famille chimique que le composé **11**.

28. Donner la structure de **11'**, **11''** et **11'''** indiquer le terme de sélectivité caractérisant la transformation **10** $\rightarrow$ **11**.

Le composé **14** a pour structure :



31. Préciser les conditions opératoires **15** et **17** permettant de transformer **14** en **18**.

32. Donner la nature de la transformation permettant de transformer **18** en aldéhyde **4**. Donner un réactif qui permettrait d'effectuer la transformation inverse, c'est-à-dire celle de **4** en **18**.