

Samedi 3 février 2007
DS n°6
Chimie Organique, Acido-Basicité et Cinétique Chimique
 Durée : 4 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 5 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la qualité de l'expression, de l'orthographe et de la présentation.
- 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 est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Première Partie : Force relative de quelques bases organiques (3 points)

- 1) Comment proposez-vous d'appeler les espèces organiques où un carbone est porteur d'une charge négative ?

Ces espèces ont des propriétés basiques plus ou moins marquées.

- 2) Nommer l'acide conjugué des cinq premières espèces suivantes :

$(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ (53) ; CH_3CH_2^- (50) ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$ (41) ; NCCH_2^- (25) ; $\text{CH}_3\text{COCH}_2^-$ (19) ; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{CH}^-$ (13) ; $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ (12.5) ; O_2NCH_2^- (10) ; $(\text{NC})_3\text{C}^-$ (-5).

- 3) Interpréter la force relative des neuf bases organiques précédentes où un carbone porte une charge négative (le pKa du couple acide-base correspondant est donné entre parenthèse). Pour ce faire, on classera ces espèces en trois groupes selon les effets électroniques observés.

Deuxième Partie : Jeu de piste n°1 (4 points)

Le but de ce problème est d'élucider la structure de l'alcool **A**, qui peut être extrait de la sève des conifères, à l'aide des **sept observations expérimentales** suivantes :

Observation 1 : la combustion de 100 mg de **A** produit 244mg de CO_2 et 60mg d' H_2O , la densité de sa vapeur par rapport à l'air est $d=6.21$.

- 1) En déduire la formule brute de **A** ainsi que son nombre d'insaturations.

Observation 2 : **A** ne donne pas de précipité avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine.

- 2) Sachant que les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) forment un précipité jaune en présence de 2,4-dinitrophénylhydrazine, quelle(s) information(s) déduisez-vous de ce test ?

Observation 3 : **A** est soluble dans une solution aqueuse de soude, mais pas dans une solution d'hydrogénocarbonate de potassium.

- 3) Le pKa des couples phénol/phénolate se situe autour de 10 alors que celui des couples alcool/alcoolate se situe autour de 17. Proposer une explication à cet écart.
- 4) Quelle(s) information(s) sur **A** déduisez-vous de l'observation 3 ? Justifiez votre réponse.

Observation 4 : **A** réagit avec l'acide benzoïque en présence d'un acide fort pour donner un produit **B** de formule brute $C_{17}H_{16}O_4$.

- 5) Comment s'appelle la réaction qui se produit ? Ecrire son équation-bilan avec les formules brutes des composés.

Observation 5 : En présence d'acide iodhydrique (HI) bouillant, **A** fournit un dégagement gazeux d'iodure de méthyle (ou iodométhane) et un autre composé **C**.

- 6) Proposez un mécanisme, sachant que cette réaction est un test de présence des fonctions méthoxy ($= -OCH_3$).

Observation 6 : **A** décolore rapidement une solution de dibrome pour donner deux produits **D** et **D'** de configuration (R, S) et (S, R).

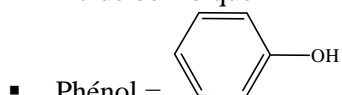
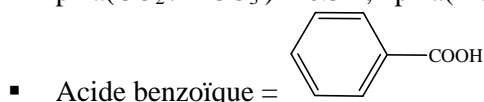
- 7) Conclusion ?

Observation 7 : L'ozonolyse de **A** conduit à de la vanilline (= 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) et à un second produit **E**.

- 8) L'ozonolyse a-t-elle est suivie d'une hydrolyse oxydante ou réductrice ?
- 9) Donner la structure de l'alcool **A** et identifier **toutes** (**B** à **E**) les entités rencontrées. Vérifier que l'observation 7 est en accord avec les autres.

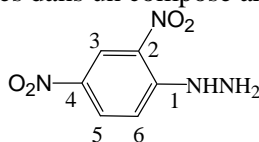
Données :

- $M_{air} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
- $pK_a(CO_2 / HCO_3^-) = 6.3$; $pK_a(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10.4$



(On appelle phénol une fonction alcool portée par un noyau benzénique.)

- Numérotation des carbones dans un composé aromatique, exemple :



2, 4-DNPH = 2, 4-dinitrophénylhydrazine

Troisième Partie : Jeu de piste n°2 (6 points)

On se propose de déterminer la structure d'une substance naturelle **A** présente dans l'algue marine du type dictyosphaerales. **A** se trouve sous la forme d'un mélange racémique (noté **A1** + **A2**).

L'analyse élémentaire permet de lui attribuer la formule brute $C_{11}H_{20}O$.

En présence d'un métal **très électropositif** tel que le sodium, **A** donne une réaction vive avec un dégagement gazeux.

- 1) Le sodium métallique est-il un oxydant ou un réducteur ?
- 2) Sachant que **A** comporte une fonction alcool, écrire les deux demies équations d'oxydoréduction correspondant à l'action du sodium sur un alcool que l'on notera ROH puis l'équation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction. Quelle est la nature du gaz qui se dégage ?

Soumis à l'action d'un **oxydant** : le dichromate de potassium en milieu acide, **A** donne un composé de même chaîne carbonée identifié comme un acide carboxylique.

- 3) Préciser la classe de l'alcool présent dans **A**.

Le passage de **A** sur alumine à 400°C conduit à un composé **B** de formule brute $C_{11}H_{18}$.

- 4) Ecrire le bilan de la transformation de **A** en **B** avec leurs formules brutes. Sachant que la réaction réalisée ici est la réaction inverse d'une réaction, elle, bien connue, proposer un nom pour la transformation de **A** en **B** puis préciser quelle nouvelle fonction est présente dans **B** par rapport à **A**.

En présence de bromure d'hydrogène, **B** est transformé en un produit **C** de formule brute $C_{11}H_{20}Br_2$.

- 5) Quelle précision cette réaction apporte-t-elle sur **B** et par conséquent sur **A** ?

L'ozonolyse de **B** donne après hydrolyse, un mélange de trois composés : du dioxyde de carbone **D**, un monoacide carboxylique **E** ($C_5H_{10}O_2$) et un diacide carboxylique **F** ($C_5H_6O_4$).

- 6) L'hydrolyse effectuée est-elle réductrice ou oxydante ?
- 7) Quelle information ultérieurement évoquée la formation de dioxyde de carbone corrobore-t-elle ?
- 8) Sachant que **E** possède une chaîne carbonée linéaire, donner son nom.
- 9) La chaîne carbonée de **F** peut-elle être insaturée ? Donner une formule semie-développée pour **F**.
- 10) Montrer qu'il existe trois stéréoisomères pour **F**, dont deux sont énantiomères. Les représenter dans l'espace et préciser les configurations des carbones asymétriques.

- 11) Les pKa des deux diastéréoisomères *CIS* et *TRANS* de **F** sont donnés ci-dessous :

	pKa ₁	pKa ₂
Premier isomère	3.32	6.64
Deuxième isomère	3.69	5.16

Identifier les stéréoisomères correspondants à ces valeurs. Dessiner les espèces acido-basiques des couples concernés et expliquer la différence entre les valeurs des pKa₁ puis des pKa₂.

C'est l'isomère *CIS* de **F** qui est l'unique produit obtenu à partir de **A** par la suite des réactions précédentes.

- 12) Des structures topologiques planes de **D**, **E** et **F**, déduire celles de **B** et de **A**.
- 13) Montrer qu'à la formule semie-développée de **A** peuvent correspondre quatre stéréoisomères (la substance naturelle **A** n'étant composée que de deux d'entre eux). Représenter ces quatre isomères en précisant les relations de stéréoisomérisation existant entre eux.
- 14) L'addition de dibrome sur **A** conduit à un mélange équimolaire d'énantiomères où les deux carbones bromés sont de configuration absolue R pour l'un et S pour le second. Donner le mécanisme de cette réaction. Quelle relation d'isomérisation existe-t-il entre les composés dibromés obtenus ?
- 15) En déduire les deux formules **A1** et **A2** constituant le mélange racémique à identifier.

Quatrième Partie : Décomposition thermique du DMSO (4 points)

Extrait de l'épreuve 2006 des Concours Communs Polytechniques

- 1) Donner la structure de Lewis du diméthylsulfoxyde (DMSO) de formule semi-développée $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.
- 2) A l'aide de la méthode VSEPR, proposer une géométrie pour le DMSO. S'agit-il d'une molécule plane ? Discuter de la valeur des angles valenciels autour de l'atome de soufre.

A haute température (340 °C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme : $\text{DMSO} = \text{produits de décomposition}$

Cette réaction a été étudiée par la méthode des vitesses initiales : dans le tableau ci-dessous la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

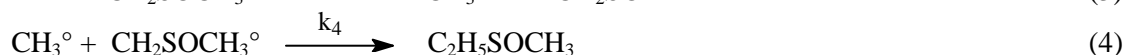
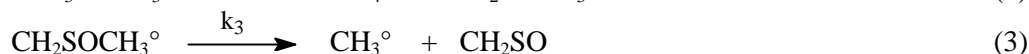
On suppose qu'initialement, la loi de vitesse s'écrit sous la forme : $v_0 = k [\text{DMSO}]_0^\alpha$.

On effectue les mesures suivantes :

$10^3 \cdot [\text{DMSO}]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 \cdot v_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

- 3) Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 .
- 4) Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de α ?
- 5) Trouver les valeurs de k et de α .

Pour décrire la réaction de décomposition du DMSO, on propose le schéma réactionnel suivant :



- 6) Donner la structure de Lewis de chacune des espèces intervenant dans le mécanisme réactionnel ci-dessus (hormis le DMSO).
- 7) A l'aide de la méthode VSEPR, proposer une géométrie pour la molécule CH_2SO . Discuter de la valeur des angles valenciels autour de l'atome de soufre.
- 8) Reconnaître les différentes étapes de ce mécanisme en chaîne.
- 9) Indiquer l'équation-bilan principale de la réaction de décomposition du DMSO (cette équation-bilan ne tiendra pas compte des sous-produits éventuellement formés).
- 10) La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels porteurs de chaîne, montrer que :

$$[\text{CH}_2\text{SOCH}_3^\circ] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4 [\text{CH}_3^\circ]}$$

- 11) En négligeant la vitesse de la rupture devant celle des étapes de propagation, exprimer v .
- 12) La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel. Ce résultat est-il en accord avec l'étude expérimentale ?

Donnée : $Z(\text{S}) = 16$

Cinquième Partie : Le sulfure d'hydrogène (3 points)

1) Dissolution du sulfure d'hydrogène dans l'eau

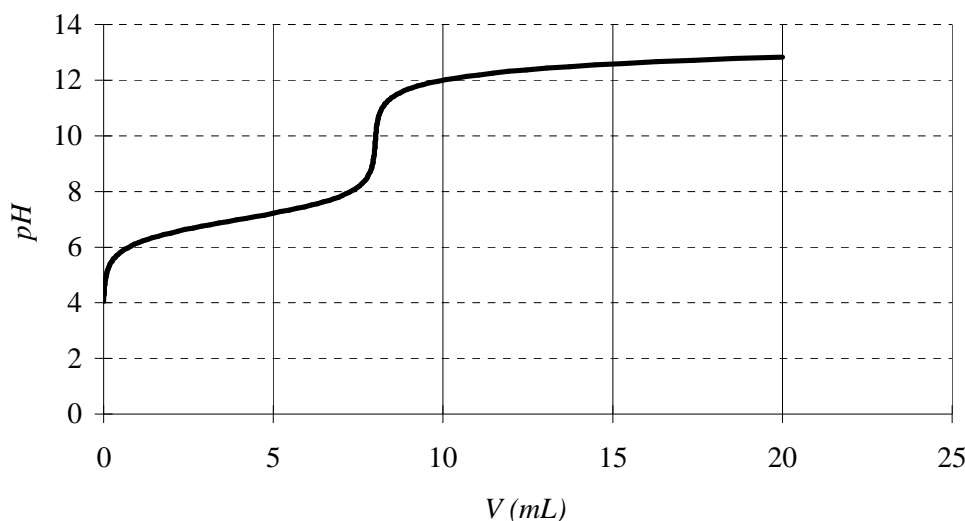
Le sulfure d'hydrogène est un gaz très soluble dans l'eau. On fait buller H_2S gazeux sous la pression de 1 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration de H_2S dans l'eau est alors de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. En solution aqueuse, H_2S est un diacide faible caractérisé par ses pK_a : $\text{pK}_{a1} = 7,0$ et $\text{pK}_{a2} = 12,0$.

Déterminer le pH de cette solution ainsi que les concentrations molaires de toutes les espèces en solution.

2) Dosage pH métrique d'une solution de sulfure d'hydrogène

Une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène de concentration C_0 est obtenue par dissolution **partielle** du gaz H_2S dans un volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ d'eau distillée. Cette solution est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On relève le pH de la solution en fonction du volume V de soude introduit. La figure ci-après correspond à la simulation du dosage. Pour cette question, l'équilibre de H_2S en solution avec sa forme gazeuse est négligé.

Dosage de 100 mL de sulfure d'hydrogène (C_0) par de l'hydroxyde de sodium $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.



- Commenter l'allure de la courbe de dosage et écrire l'équation-bilan/les équations-bilan de la/des réaction(s) de dosage.
- Le saut de pH est observé pour un volume $V_e = 8,0 \text{ mL}$. Déterminer numériquement C_0 .
- Retrouver par le calcul, le pH de la solution pour $V = V_e$.

Données :

- Constantes d'acidité (à 298 K) : $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ $\text{pK}_{a1} = 7,0$; $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ $\text{pK}_{a2} = 12,0$
- Produit ionique de l'eau : $\text{pK}_e = 14$
- Dissolution d'un gaz (à 298 K) : $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ $K^\circ_d = 0,1$