

Samedi 3 février 2007

DS n°6

Chimie Organique, Acido-Basicité et Cinétique Chimique

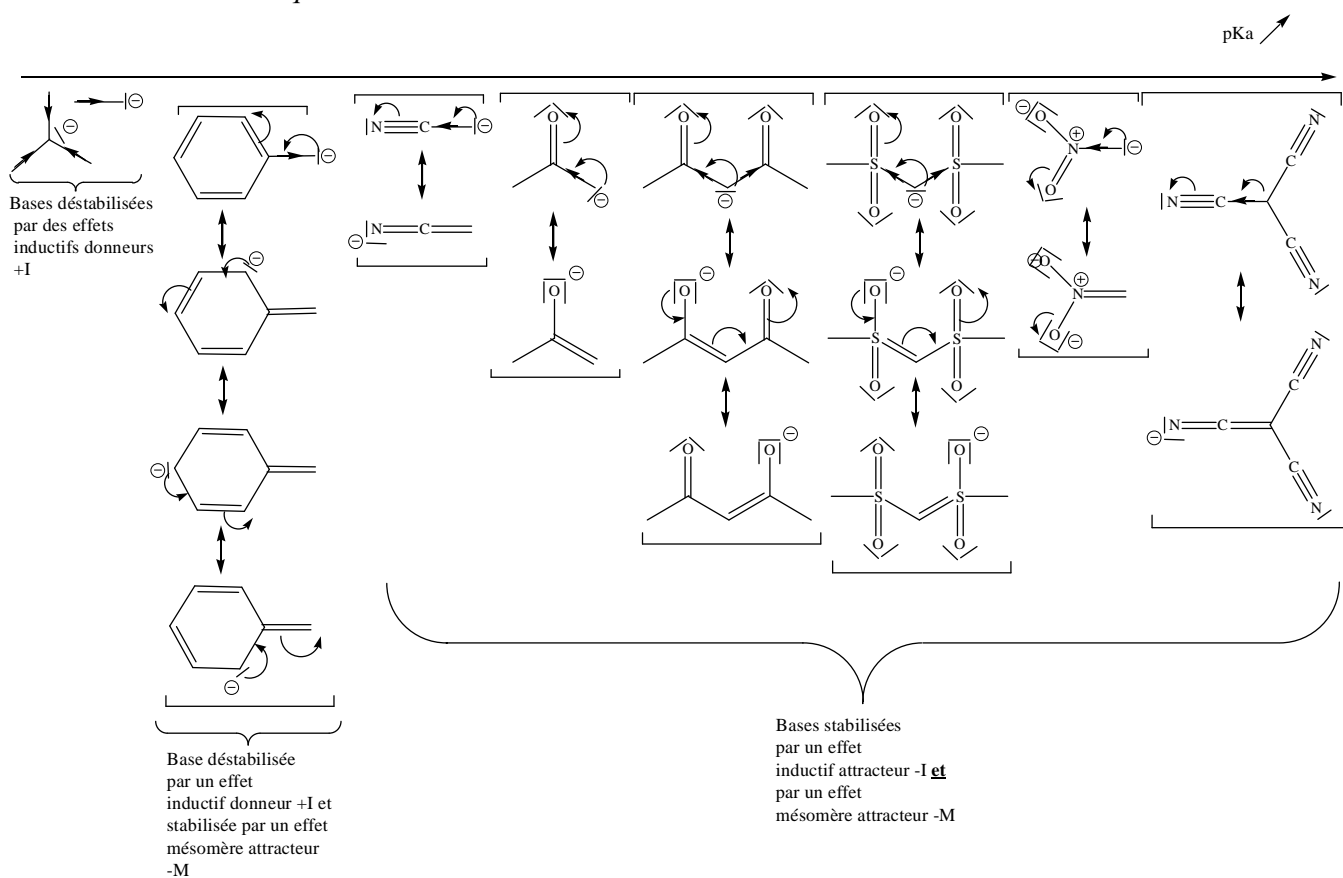
PC

Correction

Durée : 4 heures

Première Partie : Force relative de quelques bases organiques

- Comment proposez-vous d'appeler les espèces organiques où un carbone est porteur d'une charge négative ? Des carbanions.
- Nommer l'acide conjugué des espèces suivantes :  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$  ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$  ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$  ;  $\text{NCCH}_2^-$  ;  $\text{CH}_3\text{COCH}_2^-$ .  
 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$  : 2-méthylpropane  
 $\text{CH}_3\text{CH}_3$  : éthane  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  : méthylbenzène  
 $\text{NCCH}_3$  : éthanenitrile  
 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  : propanone
- Interpréter la force relative des neuf bases organiques  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$  (53) ;  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$  (50) ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$  (41) ;  $\text{NCCH}_2^-$  (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) ;  $\text{O}_2\text{NCH}_2^-$  (10) ;  $(\text{NC})_3\text{C}^-$  (-5). On classera ces espèces en trois groupes selon les effets électroniques observés.



Plus le pKa est élevé, plus la base est forte.

Or, en présence d'effets électroniques donneurs (+I ou +M), la densité électronique au niveau du carbanion est renforcée et la capacité du carbone à donner son doublet non-liant est donc accrue, ce qui est synonyme d'augmentation de la force de la base.

A l'inverse, la force de la base est amoindrie par des effets électroniques attracteurs (-I, -M).

Selon les effets électroniques induits par les substituants, on peut classer les bases évoquées ci-dessus en trois groupes :

- ❖ les bases déstabilisées par un ou plusieurs effets +I (les plus fortes)
- ❖ celles déstabilisées par effet +I et stabilisées par effets -M (de force intermédiaire)
- ❖ et enfin celle stabilisées par effet -I et -M (les plus faibles)

## Deuxième Partie : Jeu de piste n°1

*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<sub>2</sub> et 60mg d'H<sub>2</sub>O, 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.

$$d = \frac{m_A}{V_A} \cdot \frac{V_{air}}{m_{air}} = \frac{n_A M_A}{V_A} \cdot \frac{V_{air}}{n_{air} M_{air}} = \frac{M_A}{V_m} \cdot \frac{V_m}{M_{air}} = \frac{M_A}{M_{air}}$$

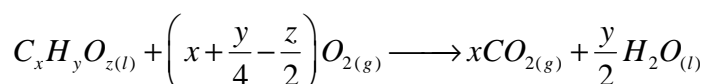
$$\Rightarrow d = M_A / M_{air} = 6.21 \Rightarrow M_A = 180 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n_A = m_A / M_A = 0.1 / 180 \Rightarrow n_A = 5.55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = m_{CO_2} / M_{CO_2} = 0.244 / (12 + 2 \cdot 16) \Rightarrow n_{CO_2} = 5.55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = m_{H_2O} / M_{H_2O} = 0.060 / (18) \Rightarrow n_{H_2O} = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Or, la combustion est une réaction totale et donc  $n_A = n_{CO_2} / x = n_{H_2O} / (y/2)$  d'après son équation-bilan :



Donc  $x = n_{CO_2} / n_A = 10$  et  $y = 2n_{H_2O} / n_A = 12$  et on en déduit  $z = 3$  (grâce à M<sub>A</sub>).

Conclusion : A a pour formule brute  $C_{10}H_{12}O_3$

$$\text{Et } i = (2 \cdot 10 - 12 + 2) / 2 = 5$$

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

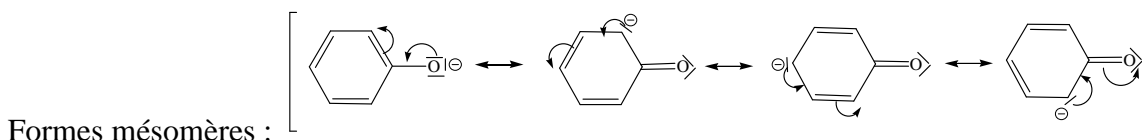
2) Sachant que les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) forment un précipité jaune en présence de 2,4-dinitrophénylhydrazine, quelle(s) information(s) déduisez-vous de ce test ?

On en déduit que A ne comporte pas de fonction aldéhyde ni de fonction cétone. Les cinq insaturations de A peuvent donc être des cycles, des liaisons multiples carbone-carbone ou encore des liaisons doubles C=O d'acide carboxylique ou de dérivés d'acide.

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

3) Le  $pK_a$  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.

L'ion phénolate est **stabilisé par mésomérie**, ce qui n'est pas le cas des ions alcoolates dérivant d'alcools aliphatiques. Un ion phénolate est donc une base plus faible qu'un alcoolate. Le  $pK_a$  des couples phénol/phénolate est donc plus faible que celui des couples alcool/alcoolate.



4) Quelle(s) information(s) sur **A** déduisez-vous de l'observation 3 ? Justifiez votre réponse.

Sachant que les ions sont solubles en phase aqueuse, on peut en déduire que **A** possède une fonction phénol (pouvant être déprotonée par la soude de  $pK_a=14$ , mais pas par une base plus faible comme  $HCO_3^-$  de  $pK_a=6.3$  ; un alcool en  $C_{10}$ , de  $pK_a$  compris entre 15 et 18, n'est pas déprotonable donc pas soluble dans les échelles de pH aqueux).

Ceci nous indique donc que **A** possède un cycle benzénique. Un cycle benzénique comptant pour quatre insaturations, ils ne restent plus qu'une insaturation à identifier.

On peut aussi dire que **A** ne possède pas de fonction acide carboxylique (dont le H a un  $pK_a$  de 4.5 environ et serait donc déprotoné par  $HCO_3^-$ , hors, **A** n'est pas soluble dans une solution d'  $HCO_3^-$ ).

**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 l'équation-bilan avec les formules brutes des composés.

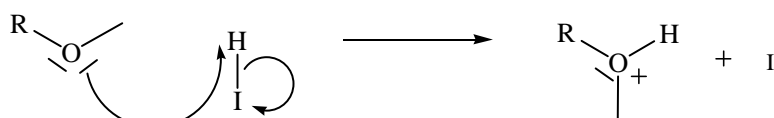
C'est une **estérification**. Bilan :  $C_{10}H_{12}O_3 + C_7H_6O_2 \rightarrow C_{17}H_{16}O_4 + H_2O$

Cette observation nous indique que **A** comporte une fonction alcool (...ce qui était mentionné dès le départ).

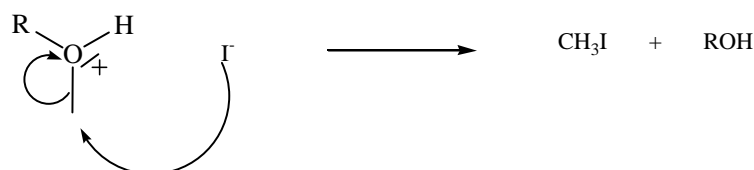
**Observation 5 :** En présence d'acide iodhydrique (HI) bouillant, **A** fournit un dégagement gazeux d'iodure de méthyle (ou iodométhane) et un autre composé **C**.

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

1) Protonation



2) Attaque nucléophile



**Observation 6 :** *A* décolore rapidement une solution de dibrome pour donner deux produits **D** et **D'**.

7) Conclusion ?

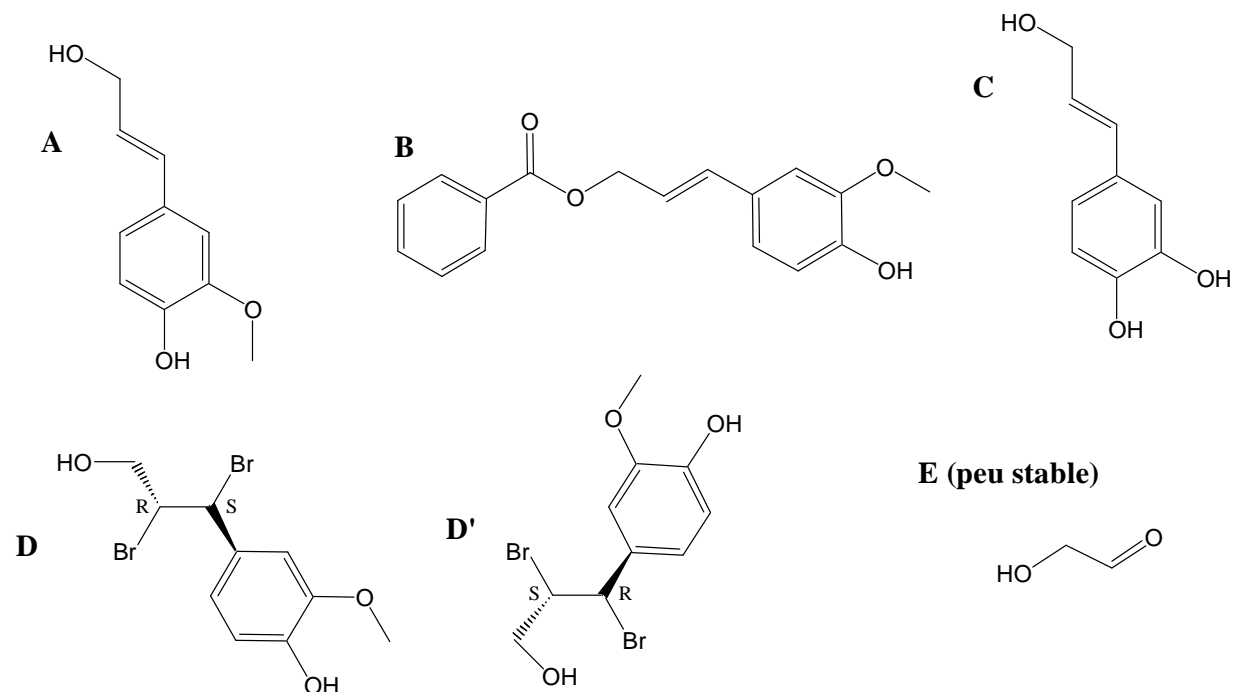
**A** est un alcène : il décolore une solution de dibrome car il se produit une addition électrophile ionique de  $\text{Br}_2$  sur la liaison  $\text{C}=\text{C}$ .

**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 ?

La vanilline comporte une fonction aldéhyde, l'hydrolyse est donc **réductrice**. (Dans le cas contraire, cette fonction aldéhyde aurait été oxydée en fonction acide carboxylique.)

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.



L'observation 7 est en accord avec les autres car elle confirme que **A** comporte une fonction phénol, une fonction méthoxy et une double liaison  $\text{C}=\text{C}$ , puisqu'il y a eu ozonolyse.

### Troisième Partie : Jeu de piste n°2

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

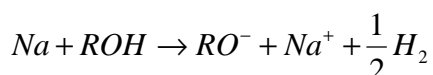
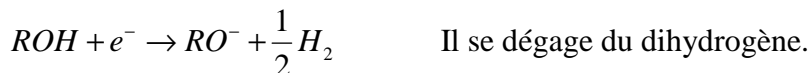
L'analyse élémentaire permet de lui attribuer la formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ .

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 ?

Un réducteur très puissant. (Etre très électropositif est synonyme de grande capacité à donner des électrons, donc à réduire.)

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 ?



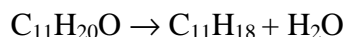
Soumis à l'action d'un **oxydant** : le dichromate de potassium en milieu acide, **A** donne un composé de même chaîne carbonée identifié comme un acide carboxylique.

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

Seuls les alcools **primaires** sont oxydés en acides carboxyliques. (Les alcools secondaires sont oxydés en cétones et les alcools tertiaires ne peuvent pas être oxydés en laissant la chaîne carbonée intacte.) **A** porte donc une fonction alcool primaire.

Le passage de **A** sur alumine à 400°C conduit à un composé **B** de formule brute C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>.

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**.



**A** perd une molécule d'eau. Il s'agit d'une **déshydratation** : la fonction alcool est transformée en alcène. **B** porte donc une fonction **alcène** de plus que **A**.

En présence de bromure d'hydrogène, **B** est transformé en un produit **C** de formule brute C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>.

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

**B** est capable de fixer deux molécules de HBr, il comporte donc deux liaisons doubles C=C. Comme il en compte une de plus que **A**, on en déduit que **A** possède une liaison double C=C. De plus l'hydrocarbure **B** possède trois insaturations, la dernière ne peut être qu'un cycle. On en conclut que les deux insaturations de **A** sont un cycle et une double liaison C=C.

L'ozonolyse de **B** donne après hydrolyse, un mélange de trois composés : du dioxyde de carbone **D**, un monoacide carboxylique **E** (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) et un diacide carboxylique **F** (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>).

6) L'hydrolyse effectuée est-elle réductrice ou oxydante ?

Les produits d'ozonolyse sont des acides carboxyliques et du dioxyde de carbone, soit des espèces ne pouvant être oxydées davantage (en conservant la chaîne carbonée). L'hydrolyse s'est réalisée en **milieu oxydant**.

7) Quelle information ultérieurement évoquée la formation de dioxyde de carbone corrobore-t-elle ?

La formation de dioxyde de carbone confirme la présence d'une fonction alcool **primaire**, donc **terminale**, qui s'est déshydratée pour donner une fonction alcène **terminale** dans B, produisant elle-même du CO<sub>2</sub> lors d'une ozonolyse oxydante.

8) Sachant que E possède une chaîne carbonée linéaire, donner son nom.

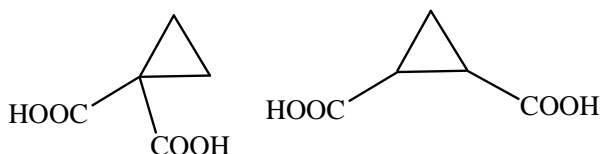
E possédant une chaîne carbonée linéaire, on en déduit qu'il s'agit de l'acide pentanoïque.

9) La chaîne carbonée de F peut-elle être insaturée ? Donner une formule semie-développée pour F.

F comporte trois insaturations. Or, elle porte deux fonctions acides carboxyliques, donc deux liaisons C=O. La chaîne carbonée de F est donc insaturée et cette insaturation ne peut être une liaison C=C, car celle-ci aurait été ozonolysée, ce ne peut donc être qu'un cycle.

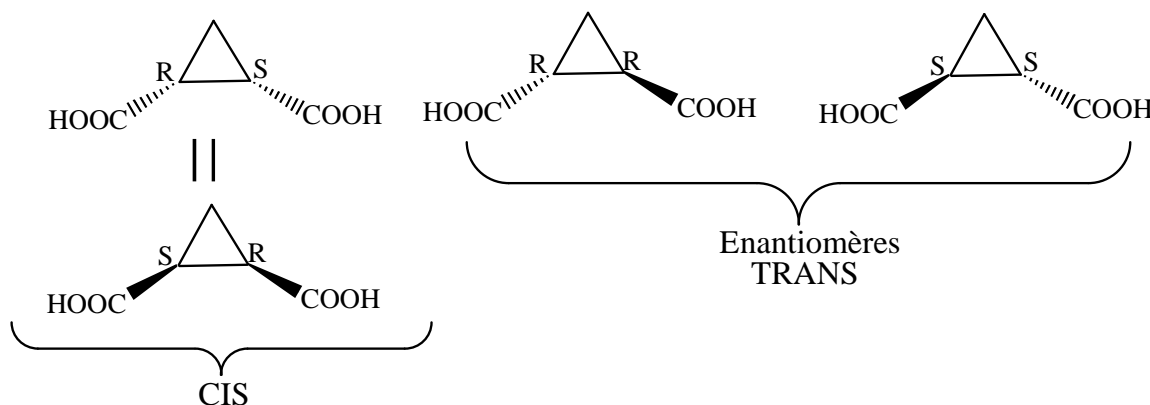
F est un acide cyclopropandioïque.

Reste à déterminer s'il s'agit de l'acide cyclopropan-1,1-dioïque ou de l'acide cyclopropan-1,2-dioïque.



En remontant à B puis à A, on constate qu'il ne peut s'agir que de l'acide cyclopropan-1,2-dioïque car A est chiral et seule la seconde formule permettra de proposer un couple d'énantiomères pour A.

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.



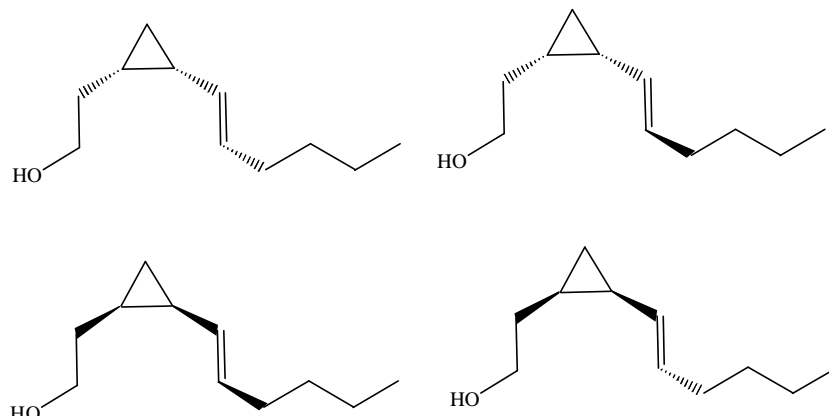
11) Les pKa des deux diastéréoisomères CIS et TRANS de F sont donnés ci-dessous :

	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
Premier isomère	3.32	6.64
Deuxième isomère	3.69	5.16

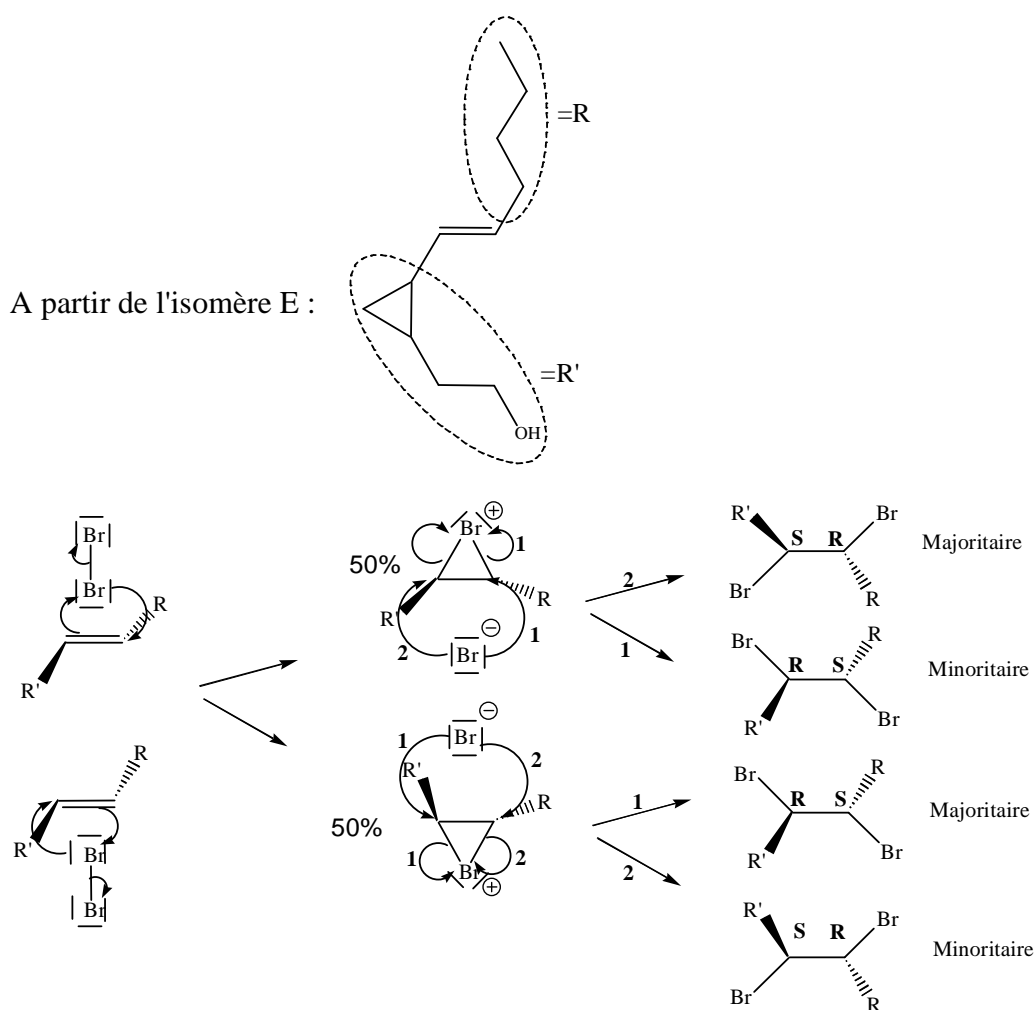
Identifier les stéréoisomères correspondants à ces valeurs. Dessiner les espèces acido-basiques des couples concernés et expliquer la différence entre les valeurs des pKa<sub>1</sub> puis des pKa<sub>2</sub>.



**A**



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'isomérisie existe-t-il entre les composés dibromés obtenus ?

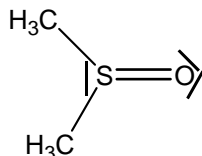




## Quatrième Partie : Décomposition thermique du DMSO

*Extrait de l'épreuve 2006 des Concours Communs Polytechniques*

- 1) Donner la structure de Lewis du diméthylsulfoxyde (DMSO) de formule semi-développée  $(CH_3)_2SO$ .



- 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.

Autour du soufre :  $AX_3E_1$ , la géométrie locale est **pyramidale**, les angles OSC sont plus grands que l'angle CSC, tout en restant inférieurs à  $109^\circ$  ( $AX_4$ ). En effet, la répulsion entre une double liaison et une simple liaison est plus importante que celle entre deux simples liaisons.

Autour de chaque atome de carbone, la géométrie est tétraédrique ( $AX_4$ ).

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

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 que la loi de vitesse s'écrit sous la forme :  $v_0 = k [DMSO]_0^\alpha$ .

On effectue les mesures suivantes :

$10^3 \cdot [DMSO]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	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  $v_0$ .

La vitesse initiale peut être obtenue à partir de la pente de la tangente à l'origine de la courbe  $[DMSO] = f(t)$ .

- 4) Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de  $\alpha$  ?

On applique la méthode différentielle de détermination de l'ordre en traçant  $\ln(v_0)$  en fonction de  $\ln([DMSO]_0)$ . Si l'ordre initial existe, on obtient un segment de droite de pente  $\alpha$ .

- 5) Trouver les valeurs de  $k$  et de  $\alpha$ .

$\ln([DMSO]_0)$	- 6,2	- 5,5	- 5,1	- 4,8	- 4,6
$\ln(v_0)$	- 13,4	- 12,7	- 12,3	- 12,0	- 11,7

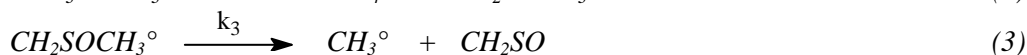
Le coefficient de corrélation est excellent ( $>0.9999$ ).

L'ordre initial existe et vaut  **$\alpha = 1$** .

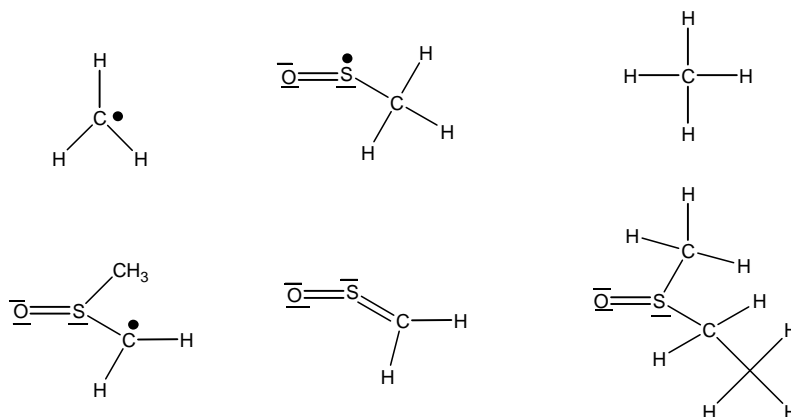
A partir de l'ordonnée à l'origine ( $\ln(k)$ ), on obtient  $k = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (avec une mauvaise précision car on passe une valeur expérimentale contenant une certaine erreur par rapport à la valeur réelle à l'exponentielle).

Il est plus précis de se servir directement de  $v_0 = k [\text{DMSO}]_0$ , on trouve alors  **$k = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$** .

Pour décrire la réaction de décomposition thermique du DMSO, le schéma réactionnel suivant a été proposé :



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  $\text{CH}_2\text{SO}$ . Discuter de la valeur des angles valentiels autour de l'atome de soufre.

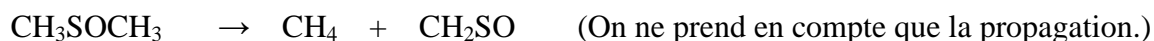
Autour du soufre :  $\text{AX}_2\text{E}_1$ . Géométrie coudée. L'angle OSC est légèrement inférieur à  $120^\circ$  (répulsion doublet non liant/double liaison supérieure à la répulsion double liaison/double liaison).

Autour du carbone  $\text{AX}_3$  : géométrie trigonale plane.

8) Reconnaître les différentes étapes de ce mécanisme en chaîne.

(1) : initiation ; (2) et (3) : propagation ; (4) : terminaison ou rupture

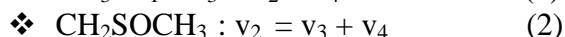
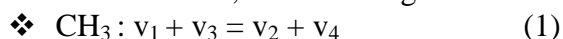
9) Indiquer l'équation-bilan principale de la réaction de décomposition du DMSO (cette équation-bilan ne tiendra pas compte des sous-produits éventuellement formés).



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 :

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

Appliquons l'AEQS aux intermédiaires réactionnels radicalaires (étant généralement des espèces très instables, leur vitesse globale de formation est nulle).



En sommant (1) et (2) membre à membre, on obtient :  $v_1 = 2 v_4$

Les actes élémentaires suivant la loi de Van't Hoff, on en tire :

$$[\text{CH}_2\text{SOCH}_3^\circ] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4[\text{CH}_3^\circ]} \quad (3)$$

11) En négligeant la vitesse de la réaction de rupture devant celle des étapes de propagation, exprimer  $v$ .

$$v = + \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3^\circ][\text{CH}_3\text{SOCH}_3]$$

En négligeant la vitesse de la réaction de rupture devant celles des étapes de propagation, (2) devient :  $v_2 = v_3$ .

$$\text{D'où } k_2[\text{CH}_3^\circ].[DMSO] = k_3[\text{CH}_2\text{SOCH}_3^\circ] \quad (2')$$

$$\text{De } (2') \text{ et } (3), \text{ on tire : } [\text{CH}_3^\circ]^2 = k_1 k_3 / 2k_2 k_4$$

Soit

$$v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4}} . [DMSO]$$

12) La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel. Ce résultat est-il en accord avec l'étude expérimentale ?

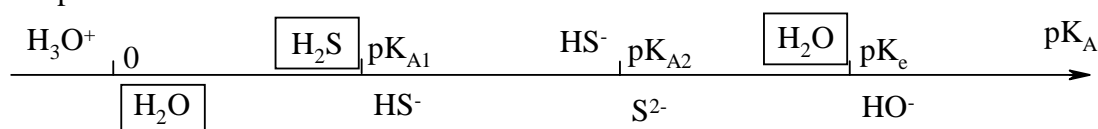
La réaction admet un ordre égal à 1 en accord avec l'étude expérimentale.

## Cinquième Partie : Le sulfure d'hydrogène

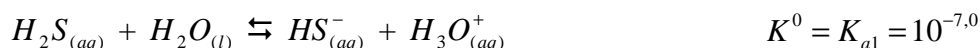
### 1) Dissolution du sulfure d'hydrogène dans l'eau

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très soluble dans l'eau. On fait buller  $\text{H}_2\text{S}$  gazeux sous la pression de 1 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'eau est alors de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . En solution aqueuse,  $\text{H}_2\text{S}$  est un diacide faible caractérisé par ses  $pK_a$  :  $pK_{a1} = 7,0$  et  $pK_{a2} = 12,0$ . Déterminer le pH de cette solution ainsi que les concentrations molaires de toutes les espèces en solution.

Espèces présentes dans la solution :



La réaction prépondérante fait intervenir l'acide le plus fort  $\text{H}_2\text{S}$  et la base la plus forte  $\text{H}_2\text{O}$  présents :



Notons  $C$  la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  dans la solution :  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Compte tenu de la faible valeur de la constante de la réaction, on peut considérer qu'elle est peu avancée. On suppose donc que  $h \ll C$ .

$$K_{a1} = \frac{[HS^-].h}{[H_2S].c^0} = \frac{h^2}{(C-h).c^0} \approx \frac{h^2}{C.c^0}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{pK_{a1} + pC}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 4,0}$$

Déterminons maintenant la concentration des espèces présentes à l'équilibre :

$$[H_2S] = 1,0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HS^-] = h = 1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit la concentration  $[S^{2-}]$  grâce à la constante  $K_{a2}$  :

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a2}.[HS^-].c^0}{h} = 1,0.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Pour finir, on vérifie que les hypothèses formulées sont exactes :**

- ✓  $h \ll C$  est vérifié  $\Rightarrow$  la réaction prépondérante est effectivement peu avancée.
- ✓  $[HO^-] \ll h$  est vérifié  $\Rightarrow$  la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable.
- ✓  $[S^{2-}] \ll [HS^-]$  est vérifié  $\Rightarrow$  la deuxième acidité de  $H_2S$  est négligeable.

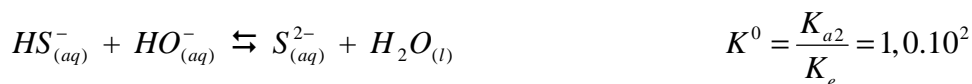
## 2) Dosage pH métrique d'une solution de sulfure d'hydrogène

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.

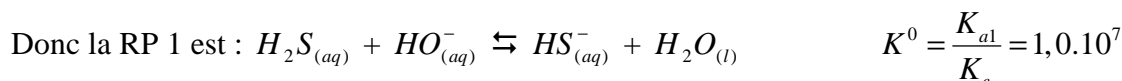
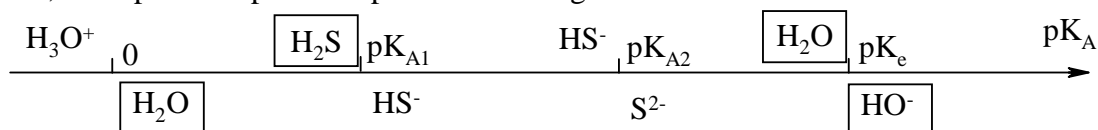
**Dosage pH-métrique :** Dosage de 100 mL de sulfure d'hydrogène de concentration  $C_0$  par de l'hydroxyde de sodium 1,0 mol.L<sup>-1</sup>.

a) Commenter l'allure de la courbe de dosage et écrire l'équation-bilan/les équations-bilan de la/des réaction(s) de dosage.

Allure de la courbe : on observe uniquement un saut de pH car la **deuxième acidité est « trop » faible** ; son dosage par la soude n'est pas quantitatif :

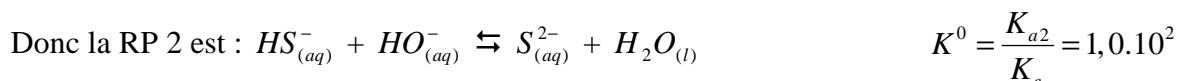
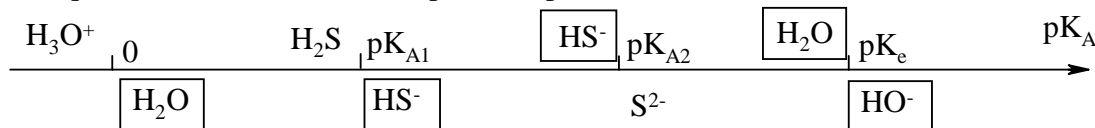


En effet, les espèces en présence pendant le dosage sont :



Cette première réaction de dosage est **quantitative, i.e. quasi-totale** puisque sa constante d'équilibre est supérieure à  $10^4$ .

Après l'équivalence de la RP 1, les espèces en présence sont :



Cette deuxième réaction n'est pas quantitative : elle ne constitue donc pas, comme on l'a dit à la question précédente, une réaction de dosage.

Enfin, puisque  $pK_{A2} > pK_{A1} + 4$ , la RP 1 et la RP 2 sont consécutives : la RP 2 ne perturbe pas la RP 1. On s'attend donc à une unique équivalence détectable sans ambiguïté, ce qui correspond bien aux observations expérimentales.

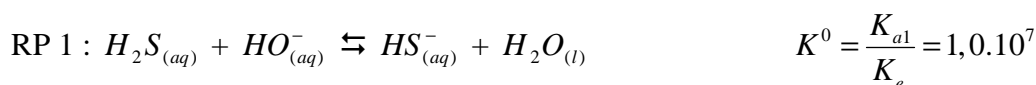
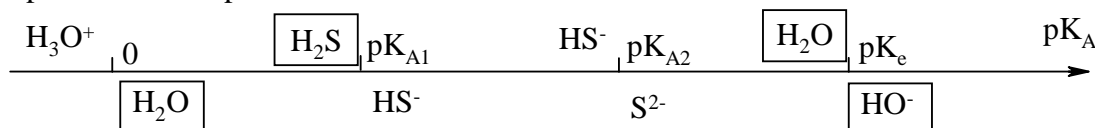
b) *Le saut de pH est observé pour un volume  $V_e = 8,0$  mL. Déterminer numériquement C.*

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques ; on a donc :

$$n_{H_2S}^{initial} = n_{HO^-}^{versé \text{ à l'équivalence}} \quad \text{soit} \quad \boxed{C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_e} \quad \rightarrow \quad \boxed{C_0 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

c) *Retrouver par le calcul, le pH de la solution pour  $V = V_e$ .*

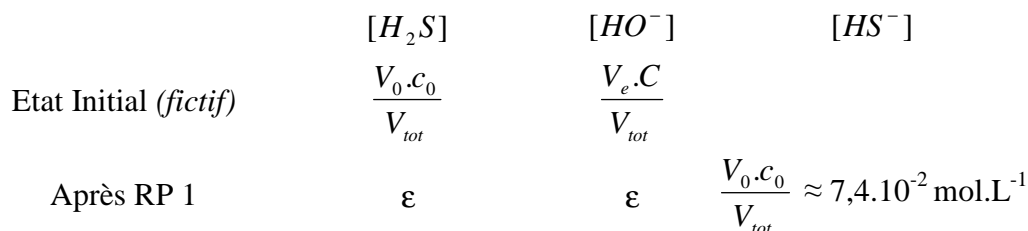
Les espèces mises en présence sont :



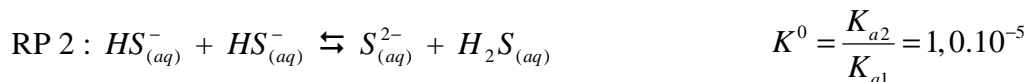
A l'équivalence,

$$V_{tot} = V_0 + V_e = 108 \text{ mL}$$

Cette réaction est quantitative et  $V_0 \cdot c_0 = V_e \cdot C$  donc :



Les espèces présentes à l'équilibre à l'équivalence sont donc :



La RP 2 est donc peu avancée. On fait l'approximation suivante :

$$[\text{HS}^-] \approx \frac{V_0 \cdot c_0}{V_{\text{tot}}} = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'après l'équation-bilan de la RP2,

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}]$$

Soit

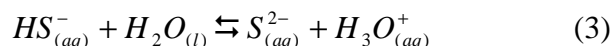
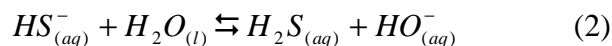
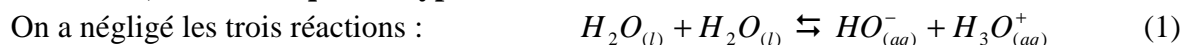
$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}] \cdot c_0^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0^2}$$

D'où

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}) = 9.5}$$

$$\text{Soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Pour finir, on vérifie que les hypothèses formulées sont exactes :**



- ✓ La réaction d'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable dans la mesure où  $h \ll [\text{HO}^-]$ .
- ✓ Pour vérifier les deux approximations effectuées, il suffit donc de vérifier d'une part que la concentration en ions hydroxyde est négligeable devant la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  et d'autre part que la concentration en ions oxonium est négligeable devant la concentration en ion  $\text{S}^{2-}$ .

On a vu que 
$$K^0 = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]^2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$$

Dans le cadre des hypothèses formulées :

$$[\text{HS}^-] \approx \frac{V_0 \cdot c_0}{V_{\text{tot}}} = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}]$$

On a donc :  $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] = [\text{HS}^-] \sqrt{K^0} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{S}^{2-}]$

Mais, on remarque toutefois que la relation  $10 \cdot [\text{HO}^-] < [\text{H}_2\text{S}]$  n'est pas vérifiée... il faudrait théoriquement prendre en compte la réaction (2).