

Devoir Non Surveillé n°7 - PC (Classe à distance)

12/06/2020

CHIMIE ORGANIQUE, CHIMIE DES SOLUTIONS ET TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE

Équilibres de précipitation, d'oxydo-réduction et protection de fonctions

**** Calculatrices autorisées ****

Remarques générales

Si vous utilisez un résultat du cours pour la première fois, vous devez le redémontrer.

Toutes les réponses doivent être justifiées.

Les applications numériques doivent être accompagnées d'unités sinon les points ne seront pas comptés.

N'oubliez pas de compter les atomes de carbone.

Ne laissez pas de blancs sur votre copie. À la fin du DS, numérisez votre copie et déposez UN FICHER PDF UNIQUE avec votre NOM sur le cloud dans le dossier commun PC-PSI

Données :

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

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

1. Exercice 1 : Utilisation des composés du soufre en chimie générale

d'après E3A 2019

1.1. Précipitation sélective à l'aide de sulfure d'hydrogène

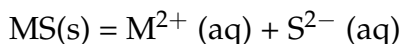
Le sulfure d'hydrogène H_2S est à température ambiante un gaz très soluble dans l'eau et à l'odeur désagréable d'oeuf pourri.

On fait buller du sulfure d'hydrogène H_2S (g) sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration molaire de H_2S (aq) dans l'eau est alors constante et vaut $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

À 1,0 L de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) deux sels très solubles : 0,90 g de nitrate de manganèse (II) $Mn(NO_3)_2$ (s) et 0,92 g de nitrate de nickel (II) $Ni(NO_3)_2$ (s).

On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide ou de base, tout en maintenant la saturation de H_2S (aq) avec un apport de gaz constant ; on admet donc que la concentration molaire en H_2S reste égale à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ indépendamment du pH obtenu.

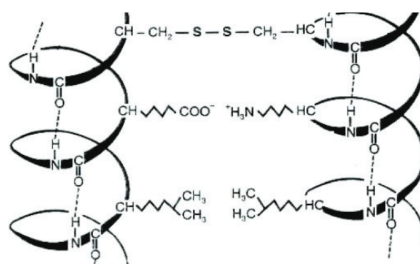
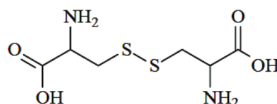
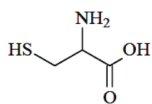
L'équation de la réaction de dissolution du sulfure métallique est :



- 1.1. Exprimer la concentration en ions sulfure S^{2-} en fonction de la concentration C de H_2S , de la concentration en ions H_3O^+ et des constantes d'acidité $K_{A,1}$ et $K_{A,2}$ des couples H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-} .
- 1.2. Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques.
- 1.3. Déterminer le pH de fin de précipitation pour chacun des sulfures métalliques. On supposera dans ce cas que 99% du précipité s'est formé.
- 1.4. En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

1.2. Un dérivé soufré dans une permanente capillaire

La chaîne polypeptidique du cheveu, la kératine, contient l'acide aminé cystéine et sa forme dimère disulfure, appelée cystine. Les ponts disulfures lient les chaînes de kératine entre elles.



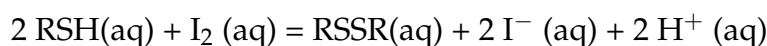
Pour imprimer aux cheveux des formes permanentes, on utilise les propriétés oxydo-réductrices de la cystéine et de la cystine présentes dans la kératine.

L'action des solutions liquides commerciales pour permanente se déroule en deux étapes :

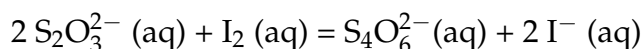
- rupture temporaire des ponts disulfures de cystine par l'action d'un agent réducteur puissant, l'acide thioglycolique $HS-CH_2-CO_2H$ pour permettre une nouvelle mise en forme ;
- oxydation par de l'eau oxygénée H_2O_2 pour reconstituer des ponts disulfures afin de rigidifier la mise en forme.

La réglementation française impose un pourcentage massique maximal de 8 % pour l'acide thioglycolique dans les solutions commerciales pour permanente. On souhaite vérifier qu'une solution commerciale pour permanente respecte la réglementation. On réalise le dosage de l'acide thioglycolique, noté RSH, par iodométrie selon le protocole suivant :

- dans un erlenmeyer on place $V_1 = 20,0$ mL d'une solution aqueuse de diiode I_2 à la concentration $C_1 = 4,8 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ;
- on ajoute une masse $m = 1,5$ g d'une solution commerciale pour permanente dans l'erlenmeyer et on laisse sous agitation quelques minutes. La coloration brune liée au diiode s'atténue mais ne disparaît pas. L'équation de la réaction est :



- on effectue le titrage du diiode restant dans la solution précédente par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à la concentration $C_2 = 0,10$ mol.L⁻¹ en présence d'un indicateur coloré (thiodène); le virage de l'indicateur coloré est obtenue pour un volume de solution titrante versé $V_E = 10,2$ mL. L'équation de la réaction est :

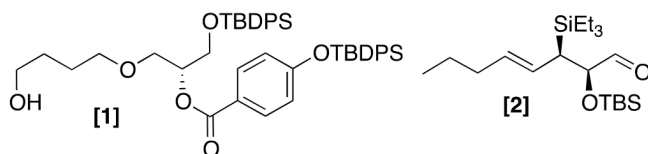
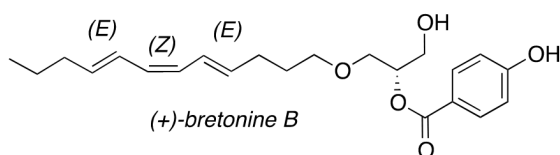


- 1.5. Établir l'expression de la constante thermodynamique de la réaction chimique relative au titrage du diiode. Commenter la valeur obtenue après calcul.
- 1.6. Déterminer la quantité n d'acide thioglycolique puis le pourcentage massique d'acide thioglycolique contenu dans l'échantillon commercial. La solution étudiée respecte-t-elle la réglementation ?

2. Exercice 2 : Utilisation du silicium en synthèse organique

d'après G2E 2019

La (+)-Bretonine B est une molécule naturelle qui a été isolée à partir d'une éponge de la famille des *Demospongiae*, que l'on trouve notamment en mer du Nord. Cette molécule présente trois doubles liaisons C=C conjuguées avec un enchaînement (E,Z,E) de ces dernières. Sa synthèse totale a ainsi été proposée en 2012 par l'équipe de T. Bach de l'université de Munich à partir des fragments [1] et [2]. On se propose ici d'étudier quelques étapes simplifiées de cette synthèse et de comprendre le rôle des groupes silylés utilisés.



- 2.1. Que signifie le préfixe (+) utilisé dans la dénomination de la Bretonine B? Comment ce signe peut-il être déterminé?
- 2.2. La (+)-bretonine B possède un unique carbone asymétrique de stéréodescripteur (S). La modification de dernier en configuration (R) conduirait-elle à la (-)-bretonine B? Justifier.

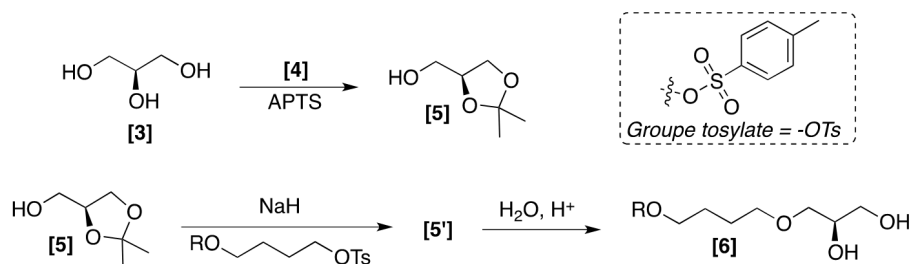


Schéma 1 : Obtention de l'intermédiaire [6]. R est un groupe protecteur qui ne sera pas explicité ici. Le groupe tosylate -OTs est explicité dans l'encadré en haut à droite du schéma.

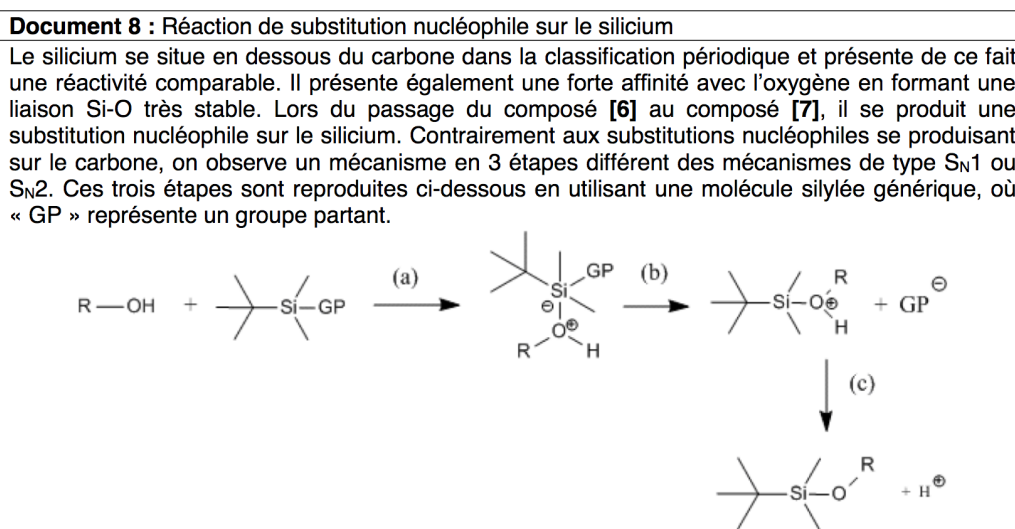
2.3. Le composé [5] est obtenu par une réaction d'acétalisation entre le composé [3] et le composé [4]. Déterminer la formule topologique du composé [4]. Pour transformer le composé [3] en [5], on utilise du cyclohexane comme solvant de réaction, de l'APTS (acide para-toluènesulfonique) comme catalyseur et un séparateur de Dean-Stark. Justifier chacun de ces choix.

2.4. Le composé [5] réagit en présence d'hydrure de sodium (NaH) et d'un ester sulfonique pour donner un intermédiaire [5']. L'hydrolyse en milieu acide de ce dernier donne le composé [6]. Donner la structure de l'intermédiaire [5'] et proposer un mécanisme pour le passage de cet intermédiaire à [6].

La suite de la synthèse se poursuit par l'action du chlorure de tert-butyldiphénylsilane de formule $((\text{CH}_3)_3\text{C})\text{Ph}_2\text{Si}-\text{Cl}$, aussi noté TBDPSCI, en présence du composé [6] et de la triéthylamine Et_3N . Le produit [7] est obtenu. Ce dernier réagit ensuite avec un acide carboxylique pour conduire au fragment [1].



2.5. Écrire l'équation de la réaction entre le composé [6] et le chlorure de tert-butyldiphénylsilane. Quel rôle joue la triéthylamine ? Comment interpréter la régiosélectivité de la réaction ?



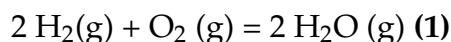
2.6. Proposer un mécanisme pour la formation du composé [7] en reproduisant le mécanisme du document 8. On fera également apparaître les flèches courbes, les doublets non liants et les différents substituants. Décrire le type de réaction se produisant pour chacun des actes élémentaires (a), (b), (c).

2.7. Expliquer pourquoi ce mécanisme n'est pas observé lorsque le groupe partant est porté par un atome de carbone.

3. **Exercice 3 : Propriétés électrochimiques de l'eau**

À partir de CCP PC 2009

La réaction de synthèse de l'eau, qui intervient dans le modèle le plus simple de pile à combustible est la suivante :



Pour de faibles températures de fonctionnement, la pile à combustible conduit à la synthèse d'eau liquide. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier certaines des propriétés électrochimiques de l'eau liquide.

Par rapport à l'ESH, les potentiels standard des couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à 300 K sont respectivement : $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$.

A 300 K, on prendra $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$

- 3.1. Qu'est-ce que l'ESH? Faire un schéma expliquant sa construction.
- 3.2. Donner les demi-équations redox correspondant aux couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Établir les expressions des potentiels d'oxydoréduction associés à ces deux couples en fonction notamment des pressions partielles des constituants gazeux exprimées en bar.
- 3.3. Comment s'écrit la demi-équation redox correspondant au couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ en milieu basique? Donner l'expression de son potentiel redox en fonction du potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$, $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$.
- 3.4. Vérifier que $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ vaut $-0,84 \text{ V}$.

On considère un litre d'eau désaérée initialement neutre sous $P=P^\circ$. Un fil de zinc pur y est introduit. On donne le potentiel standard suivant : $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$.

- 3.5. Quelles sont les valeurs des potentiels d'électrode des couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à $\text{pH} = 7$?
- 3.6. Donner la réaction chimique qui est thermodynamiquement favorisée avec le fil de zinc. Quelle est sa constante d'équilibre à 300 K? Conduit-elle à une évolution du pH de la solution? Préciser le sens de cette évolution si c'est le cas.

On définit le seuil de corrosion du zinc. Il s'agit du pH auquel on produit, par oxydation du zinc, une quantité d'ions Zn^{2+} à l'équilibre qui vaut : $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3.7. Calculer le pH de la solution au seuil de corrosion.
- 3.8. Quels sont alors les potentiels d'oxydoréduction de chacune des deux demi-équations redox impliquées dans la corrosion du zinc?

Pour comprendre le principe de fonctionnement d'une pile à combustible, nous allons considérer le modèle simple d'une cellule électrochimique composée de deux compartiments constitués d'une électrode de platine plongeant dans un électrolyte d'acide phosphorique ($\text{pH} = 0$), séparés par une jonction électrolytique supposée idéale. Un des compartiments est alimenté en continu par du dihydrogène tandis que l'autre est alimenté par du dioxygène.

- 3.9. Faire un schéma de principe de la pile à combustible décrite ci-dessus en indiquant le nom de chaque électrode ainsi que la réaction dont elle est le siège, la polarité de la pile, le sens conventionnel du courant et le sens de circulation des électrons.
- 3.10. Quel est le rôle de l'électrolyte et quelle est la réaction globale de fonctionnement de la pile? On notera (2) cette réaction.

3.11. Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu, de la température T et des pressions partielles P_{H_2} et P_{O_2} d'alimentation en gaz des électrodes.

Données :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V \text{ à } 25^\circ C$$

Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$)

H	C	N	O	P	S	Cl	Mn	Ni	Br
1,0	12,0	14,0	16,0	31,0	32,1	35,5	54,9	58,7	79,9

Constantes de solubilité à $25^\circ C$: $K_s(MnS) = 10^{-9,6}$ $K_s(NiS) = 10^{-20,5}$

Constantes d'acidité à $25^\circ C$: $K_{A,1}(H_2S/HS^-) = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_{A,2}(HS^-/S^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-13}$

Potentiels standard à $pH = 0$ et à $25^\circ C$:

$$\begin{array}{ll}
 E^\circ(H^+(aq)/H_2(g)) = 0 \text{ V} & E^\circ(S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)) : 0,10 \text{ V} \\
 E^\circ(S(s)/H_2S(aq)) = 0,14 \text{ V} & E^\circ(HSO_4^-(aq)/S(s)) = 0,34 \text{ V} \\
 E^\circ(I_2(aq)/I^-(aq)) = 0,54 \text{ V} & E^\circ(O_2/H_2O(\ell)) = 1,23 \text{ V}
 \end{array}$$