A PROPOS DES ALCOOLS

Le mot alcool, de l'arabe *al khoul* ou *al koh'l*, désignait à l'origine une poudre très fine à base de stibine (sulfure d'antimoine).
Paracelse nommait *alcool vini* celui qu'on recueillait lors de la distillation du vin. L'alcool de vin, dont le nom officiel est maintenant éthanol, a donné lieu à un nombre important de transformations chimiques qui présentaient de grandes analogies avec celles caractérisant deux autres composés : l'alcool de bois, aujourd'hui appelé méthanol et l'alcool cétylique extrait du blanc de baleine.
Progressivement, le mot alcool devint générique et désigna l'ensemble des composés dérivant d'un hydrocarbure par substitution, sur un atome de carbone saturé, d'un atome d'hydrogène par un groupe hydroxyle.
La nature nous fournit un grand nombre de ces composés, soit sous la forme d'alcools proprement dits, soit sous forme de dérivés, notamment d'esters.
Le méthanol est un solvant des corps gras, des huiles, de résines, de nitrocellulose. Il intervient dans la production de colorants, du méthanal, de solutions antigel, de carburants spéciaux et de matières plastiques. C'est l'une des plus importantes matières premières industrielles de synthèse.
L'éthanol est utilisé comme solvant de produits tels que les laques, vernis, colles, composés pharmaceutiques mais aussi de certains composés de masse molaire élevée. L'éthanol sert également à obtenir de l'ETBE (éthyltertiobutyléther) qui est utilisé comme additif de formulation dans les essences et supercarburants utilisés en France. En 1998 la production nationale d'éthanol, issu de la fermentation alcoolique, était de 98 000 tonnes, ce qui a permis d'obtenir 208 000 tonnes d'ETBE. Une telle production représente une couverture végétale de 25 200 hectares (40% de blé, 60% de betterave) et permet de créer ou maintenir 1 100 emplois. De nombreux projets ont été engagés entre 1994 et 1997 relativement à la filière éthanol-ETBE. Un autre projet concerne l'étude de l'incorporation d'alcool dans le gazole en vue d'une réduction des émissions de polluants gazeux et de particules de moteur diesel.
L'éthanol est aussi fabriqué industriellement par hydratation de l'éthylène.
Les alcools à longue chaîne ou alcools gras sont obtenus par méthanolyse de corps gras naturels tels que les graisses animales ou végétales, puis hydrogénolyse des esters méthyliques des acides gras.

L'éthanol sera plus particulièrement étudié dans ce problème.

Les différentes parties de ce problème sont indépendantes.
Dans la partie I, on étudie quelques propriétés spectroscopiques des alcools.
Dans les parties II et III, on s'intéresse à la synthèse de l'éthanol.
Dans la partie IV, on étudie les propriétés oxydo-réductrices de l'éthanol puis on s'intéresse aux propriétés de son analogue soufré, l'éthanethiol, en solution aqueuse.
Dans la partie V on étudie des alcools issus du raisin.

Partie I.

1. Donner la représentation de Lewis de l'éthanol de formule C_2H_5OH. Quelle géométrie peut-on prévoir autour des atomes de carbone et d'oxygène ?

Données :
Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; H : 1.

2. On donne dans le tableau suivant les propriétés physiques, à 1,013 bar, des alcools et d'analogues choisis parmi les alcanes.

Composé	T_{fus} (°C)	T_{eb}(°C)	Solubilité dans l'eau à 23°C
CH_3OH CH_4	-97,8 -182,5	**65,0** -161,7	Infinie 3,5 mL(gaz) / 100 mL
CH_3CH_2OH CH_3CH_3	-114,7 -183,3	**78,5** -88,6	Infinie 4,7 mL (gaz) / 100 mL
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ $CH_3CH_2CH_2CH_3$	-89,5 -138,3	**117,3** -0,5	8,0 g /100 mL 3,25 mL(gaz) / 100 mL

2.1 A quel(s) phénomène(s) peut-on attribuer les valeurs élevées des températures d'ébullition des alcools comparées à celles des alcanes correspondants ?

2.2 De nombreux alcools sont très solubles dans l'eau comme l'indique le tableau précédent. Un tel comportement contraste avec celui des alcanes correspondants. Comment expliquer cette différence de solubilité dans l'eau ?

2.3 Les alcools supérieurs tels que le pentan-1-ol deviennent très solubles en solvant non polaire comme l'hexane alors que leur solubilité dans l'eau devient très réduite. Comment expliquer ce phénomène ?

3. On étudie maintenant les propriétés spectroscopiques des alcools et en particulier la spectroscopie infrarouge.

3.1 Donner la définition de la transmittance T correspondant à la grandeur portée en ordonnée sur un spectre infrarouge.

3.2 Quelle est la relation entre la transmittance T et l'absorbance A ?

3.3 Comment appelle-t-on la région du spectre infrarouge comprise entre 1300 et 900 cm^{-1} ?

3.4 On considère le spectre infrarouge de l'éthanol pur qui est représenté en **ANNEXE 1**.
Associer les bandes d'absorption situées dans la région comprise entre 4000 et 1300 cm^{-1}, appelée région des groupes fonctionnels, à des modes de vibration de liaison.

3.5 On considère les documents de l'**ANNEXE 2**. Ils représentent tous les deux un extrait du spectre infrarouge de l'éthanol soit en phase vapeur, soit en solution dans le tétrachlorométhane.
Attribuer à chacun des spectres l'état de l'alcool correspondant en expliquant les différences observées, en particulier l'évolution de la forme et du nombre d'onde de la bande située le plus à gauche sur le spectre.

4. On considère maintenant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

4.1 Donner la définition du déplacement chimique δ.

4.2 A quelle condition concernant le noyau peut-on observer un signal en résonance magnétique nucléaire ?

4.3 Le spectre de l'éthanol pur montre habituellement pour le proton du groupe hydroxyle un pic légèrement élargi à $\delta = 5{,}35$ ppm.
A une concentration comprise entre 5 et 20%, dans un solvant comme CCl_4 ou $CDCl_3$, le pic hydroxylique se trouve entre 2 et 4 ppm.
On montre également qu'un changement de solvant déplace le pic hydroxylique.
Expliquer pourquoi le déplacement chimique du proton hydroxyle dépend du solvant et de la concentration de l'alcool.

4.4 Le pic du proton hydroxyle apparaît généralement sous forme d'un singulet.
Par contre, dans le DMSO ou l'acétone deutérés purifiés, le proton hydroxyle donne un signal dont la multiplicité dépend de la classe de l'alcool.

Résonance du proton hydroxyle dans le DMSO		
Composé	Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité
Méthanol	4,08	Quadruplet
Ethanol	4,35	Triplet
Propan-2-ol	4,35	Doublet

- Justifier la multiplicité du signal hydroxylique dans le cas des trois alcools mentionnés dans le tableau.
- Expliquer pourquoi, en général, le signal hydroxylique devient un singulet.

Partie II.

A. Etude thermodynamique de la synthèse d'éthanol.

L'éthanol fut d'abord un produit fabriqué par fermentation de divers composés d'origine agricole :

- jus sucrés (mélasses résiduelles des sucreries),
- jus amylacés (céréales, pomme de terre),
- résidus bisulfitiques de pâtes à papier.

C'est seulement après la seconde guerre mondiale que l'éthanol de synthèse supplanta l'alcool de fermentation. Avant 1948, on utilisait le procédé sulfurique qui ne sera pas étudié ici. La première unité utilisant le procédé d'hydratation directe fut démarrée par Shell en 1948 aux Etats Unis.

On fait réagir en phase gazeuse, de l'éthylène (ou éthène) avec de la vapeur d'eau pour produire de l'éthanol.
Cette réaction conduit à un état d'équilibre.
L'équation de la réaction est :

$$\mathbf{C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)}}$$

La constante d'équilibre associée à cette réaction est notée K°.

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

	$C_2H_{4(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$C_2H_5OH_{(g)}$
$\Delta_fH°_{(298)}$ en kJ.mol^{-1}	+ 52,5	- 241,8	- 235,1
$S°_{(298)}$ en J.K^{-1}.mol^{-1}	219,6	188,8	282,7
$C°_P$ en J.K^{-1}.mol^{-1}	43,6	33,6	65,4

où $\Delta_fH°_{(298)}$ et $S°_{(298)}$ représentent respectivement l'enthalpie standard de formation et l'entropie molaire standard à 298 K , $C°_P$ représente la capacité thermique molaire standard isobare supposée indépendante de la température.

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

1. Définir l'expression "état standard".

2. Déterminer, en justifiant, la variance du système à l'équilibre. Quelle conséquence déduire de la valeur obtenue ?

3. Etablir la relation entre les pressions partielles des constituants du mélange gazeux à l'équilibre et la constante K°.

4. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction à T_1 = 400 K.

5. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K_1 = K°_{(400)}$ à cette température.

6. Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques, on appelle taux d'avancement noté α, le nombre de moles d'éthanol formé par mole d'éthylène initial.
   6.1 Exprimer la relation entre la constante d'équilibre K°, le taux d'avancement à l'équilibre α_{eq} , la pression totale P et la pression standard notée P°.
   6.2 Calculer $\alpha_{eq\,1}$ à T_1 = 400 K, sous $P_1 = P°$ = 1,00 bar.

7. On veut étudier l'influence de la température T sur l'équilibre précédent.
   7.1 Prévoir, en justifiant, dans quel sens l'équilibre précédent est déplacé lors d'une élévation de température à pression constante, le système étant fermé.
   7.2 Application : on élève la température de 150 K à partir de la valeur initiale T_1 = 400 K. Déterminer la valeur K_2 de la constante K° à la nouvelle température. En déduire la valeur du coefficient de dissociation $\alpha_{eq\,2}$ une fois le nouvel état d'équilibre établi.
8. On veut maintenant étudier l'influence de la pression totale P sur l'équilibre précédent.
   8.1 Prévoir, en justifiant, dans quel sens l'équilibre précédent est déplacé lors d'une augmentation de pression à température constante, le système étant fermé.
   8.2 Application : on considère l'équilibre à T_1 = 400 K sous $P_1 = P°$ = 1 bar.
   On augmente la pression jusqu'à atteindre P_3 = 10 bars, la température restant égale à 400 K.
   Calculer la valeur du coefficient de dissociation $\alpha_{eq\,3}$ une fois le nouvel état d'équilibre établi.

9. Expérimentalement on travaille à 300 °C sous une pression de 70 bars.
   Ces conditions expérimentales sont-elles en accord avec les prévisions faites précédemment ?

B. Séparation de l'éthanol.

Les effluents du réacteur de synthèse sont refroidis et ramenés à la pression normale dans un séparateur où une partie de l'éthanol formé et de l'eau se liquéfie. L'éthylène est séparé et recyclé tandis que la phase aqueuse est soutirée et introduite dans une colonne à distiller.

On étudie les mélanges liquides eau-éthanol et pour cela, on utilise les courbes donnant les volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol en fonction de la fraction molaire en eau dans le mélange, notée x_B. Ces courbes sont représentées à l'**ANNEXE 3**.

1. Rappeler la définition d'un mélange liquide idéal. Le mélange liquide eau / éthanol est-il idéal ?

2. *Application* :
   On mélange 40 cm^3 d'éthanol et 60 cm^3 d'eau. Calculer le volume du mélange obtenu.
   Données :

masses volumiques	de l'éthanol	$\rho_A = 785\ kg.m^{-3}$
	de l'eau	$\rho_B = 1000\ kg.m^{-3}$
masses molaires	de l'éthanol	$M_A = 46\ g.mol^{-1}$
	de l'eau	$M_B = 18\ g.mol^{-1}$

   On utilisera le diagramme isobare (P = 1,013 bar) du système binaire eau / éthanol, fourni en **ANNEXE 4 (A RENDRE AVEC LA COPIE)**, pour répondre aux questions suivantes. On désigne par x_B et y_B la fraction molaire de l'eau respectivement dans le liquide et dans la vapeur. Sur le diagramme de l'**ANNEXE 4,** indiquer avec soin les constructions qui permettent de répondre aux questions posées.

3. Comment s'appelle le point du diagramme de coordonnées $x_B = 0,11$ et $T = 78,3°C$?

4. Préciser sur le diagramme les positions des courbes d'ébullition et de rosée ainsi que la nature des phases présentes dans les différents domaines.

5. On considère une mole d'un mélange liquide de fraction molaire $x_B = 0,8$ (diagramme de l'**ANNEXE 3**), initialement à 20°C, que l'on chauffe sous une pression constante de 1,013 bar.
   5.1 A quelle température T_{eb} exprimée en degré Celsius l'ébullition commence-t-elle et quelle est la fraction molaire en alcool y_A de la première bulle formée ?
   5.2 A quelle température T_{ev} la dernière goutte de liquide s'évapore-t-elle et quelle est la fraction molaire en alcool x_A dans cette dernière goutte ?

6. On place à 80°C une mole d'un mélange équimolaire d'eau et d'éthanol. A l'aide du diagramme isobare, déterminer numériquement :
   6.1 Les fractions molaires x_A, y_A, x_B , y_B en éthanol et en eau dans les deux phases.
   6.2 Les quantités (en mol) de liquide et de gaz en présence, en expliquant la méthode employée.
   6.3 Les quantités (en mol) d'éthanol dans les deux phases gazeuse et liquide (notées $n_{A,G}$ et $n_{A,L}$) ainsi que les quantités d'eau dans les deux phases gazeuse et liquide (notées $n_{B,G}$ et $n_{B,L}$).

6.4 Le volume total de la phase gazeuse qui sera assimilée à un gaz parfait (on rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$).

7. Quelles sont les conséquences pratiques de l'existence du point minimum commun aux deux courbes d'ébullition et de rosée sur la distillation des mélanges eau / éthanol ? Comment s'appelle le distillat récupéré ? Quelle en est sa composition ?

8. On chauffe progressivement un mélange eau / éthanol de fraction molaire $x_B = 0{,}11$ initialement à la température de 20°C , en enregistrant la température. Représenter qualitativement la courbe donnant l'évolution de la température en fonction du temps, en faisant apparaître clairement les domaines monophasés et biphasés.

Partie III.

La fermentation alcoolique des jus sucrés sous l'action de micro-organismes tels que les levures et les bactéries est une source d'alcools.
L'éthanol est fabriqué industriellement par fermentation sous l'action du complexe enzymatique zymase présent dans la levure de bière, de mono et disaccharides comme le glucose, ou de jus sucrés naturels comme le sucre de canne et les mélasses des sucreries.
Dans le cas du glucose, l'équation-bilan de la réaction est la suivante :

$$\mathbf{C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2}$$

Des produits secondaires sont formés dont les plus importants sont le glycérol, l'acide succinique, l'acide acétique et l'acide amylique.
L'intérêt de cette méthode par rapport à la production classique d'éthanol par hydratation de l'éthylène est qu'on utilise de la biomasse au lieu d'utiliser du pétrole et que la dépense énergétique est moindre.

1. Dans la fabrication de la bière, on utilise le malt (orge germée et séchée) comme matière première. Au cours d'une étape appelée brassage, le malt est broyé puis mis en suspension dans l'eau. L'amidon, principal constituant du malt, subit une transformation chimique et l'on obtient alors le moût. Le moût est ensuite soumis à la fermentation alcoolique.
   1.1 En quoi l'amidon est-il transformé au cours du brassage ?
   1.2 Que faut-il ajouter au moût pour que la fermentation alcoolique ait lieu ?

2. Les études cinétiques sont effectuées à T et V constants. Pour transformer le glucose en éthanol, les enzymes sont indispensables. Les réactions engendrées sont complexes et multiples. Nous nous intéresserons ici à la première étape de la fermentation alcoolique, c'est-à-dire à la réaction (R_1) suivante qui fait intervenir un enzyme E_1 :

   G + ATP = GPh + ADP (R1) catalysée par E_1

   où les abréviations représentent les composés suivants :
   G : glucose ; ATP : adénosine triphosphate ; ADP : adénosine diphosphate ;
   GPh : glucose phosphate ; E_1 : hexokinase.

Cette réaction (R_1) peut être décomposée en trois étapes élémentaires :

E_1 + G = E_1G (R_2) <u>équilibre rapidement établi</u> de constante thermodynamique K_2

E_1G + ATP → GPh + E_1 + ADP (R_3) <u>étape limitante non inversable</u> de constante de vitesse k_3

GPh + E_1 = GPhE_1 (R_4) <u>équilibre rapidement établi</u> de constante thermodynamique K_4

La réaction (R_4) traduit l'inhibition de l'enzyme E_1 par le produit de la réaction (R_3) c'est à dire GPh.
Les activités seront assimilées aux concentrations.

2.1 On note $[E_1]_0$ la concentration initiale de l'enzyme E_1.
Grâce à un bilan de matière sur l'enzyme E_1, établir l'expression de $[E_1]_0$ en fonction des concentrations $[E_1G]$, [G], [GPh] et des constantes d'équilibre K_2 et K_4 des réactions (R_2) et (R_4) respectivement .

2.2 Donner l'expression de la vitesse de formation du produit GPh, $v_1 = +\frac{d[GPh]}{dt}$ en fonction de k_3, K_2, K_4 et des concentrations [GPh], [G], [ATP] et $[E_1]_0$.

Lors d'une campagne expérimentale, on a pu mesurer la vitesse initiale $v_{1,0} = +\left(\frac{d[GPh]}{dt}\right)_0$ dans les conditions suivantes :
$[E_1]_0 = 1.10^{-6}$ mol.L^{-1} ; $[ATP]_0 = 5.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $[ADP]_0 = 0$ mol.L^{-1} .
Les concentrations initiales et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

$[G]_0$ (10^{-5} mol.L^{-1})	5	10	20	50	50	50
$[GPh]_0$ (10^{-5} mol.L^{-1})	1	1	1	1	5	8
$v_{1,0}$ (10^{-5} mol.L^{-1}.min^{-1})	3,385	5,388	7,652	10,233	8,000	6,875

2.3 En exploitant les résultats des quatre premières expériences du tableau, montrer que les grandeurs $\frac{1}{v_{1,0}}$ et $\frac{1}{[G]_0}$ sont liées par une relation affine du type $\frac{1}{v_{1,0}} = b_1 + a_1 \frac{1}{[G]_0}$ et déterminer les valeurs des constantes a_1 et b_1 en précisant leurs unités respectives.

2.4 Utiliser la constante b_1 pour en déduire la constante de vitesse k_3 en précisant son unité.

2.5 En exploitant les résultats des trois dernières expériences du tableau, montrer que les grandeurs $\frac{1}{v_{1,0}}$ et $[GPh]_0$ sont liées par une relation affine du type

$\frac{1}{v_{1,0}} = b_2 + a_2 . [GPh]_0$ et déterminer les valeurs des constantes a_2 et b_2 en précisant leurs unités respectives.

2.6 En déduire les valeurs des deux constantes d'équilibre K_2 et K_4.

Partie IV.

A. Diagramme E-pH et applications.

Dans cette partie, la température est égale à T = 298 K.
On donne à 298 K :

- $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,06$ V (où R est la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday) ;
- Constante d'acidité du couple CH_3COOH / CH_3COO^- dans l'eau : $K_A = 10^{-4,8}$;
- Potentiels standard à pH = 0 :
  - couple CH_3COOH / CH_3CH_2OH : $E°_1 = 0,037$ V ;
  - couple $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} : $E°_2 = 1,33$ V ;
  - couple Fe^{3+} / Fe^{2+} : $E°_3 = 0,77$ V.
- Masse molaire de l'éthanol : $M_{(CH3CH2OH)} = 46$ g.mol^{-1} ;
- Densité de l'éthanol par rapport à l'eau : d = 0,79 ;
- Masse molaire du sel de Mohr : $M_1 = 392,15$ g.mol^{-1} ;
- Masse molaire du dichromate de potassium : $M_2 = 294,2$ g.mol^{-1} .

1. L'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide faible en solution aqueuse.
   Tracer le diagramme de prédominance acido-basique en fonction du pH.

2. En solution aqueuse, l'acide éthanoïque est un oxydant dont le réducteur associé est l'éthanol .
   Ecrire la demi-équation électronique correspondante.

3. On souhaite tracer le diagramme potentiel-pH en solution aqueuse relatif aux trois espèces CH_3COOH, CH_3COO^- et CH_3CH_2OH. Par convention, à la frontière entre deux espèces dissoutes, les concentrations des deux espèces sont égales.
   3.1 Quels sont les domaines de pH à considérer ainsi que le couple Ox / Red correspondant à chacun de ces domaines ?
   3.2 Donner l'expression du potentiel d'oxydo-réduction de chaque couple.
   En utilisant les conventions aux frontières, exprimer ces potentiels à la frontière sous la forme $E_f = a + b.pH$ en déterminant les valeurs de a et b.
   3.3 Le diagramme potentiel-pH de l'élément chrome est donné en **ANNEXE 5 (A RENDRE AVEC LA COPIE)**, la concentration de tracé étant égale à 1,0 mol.L^{-1}.

Tracer sur ce diagramme les frontières étudiées à la question 3.2, en précisant les espèces qui prédominent dans les différents domaines.

4. Déduire si l'éthanol peut être oxydé par l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide pour un pH inférieur à 2,7.

5. On se propose ici de doser l'éthanol dans le rhum. On oxyde l'éthanol par un excès de dichromate de potassium en milieu acide. L'excès de dichromate est ensuite dosé par le sel de Mohr dont la formule est $FeSO_4,(NH_4)_2SO_4,6H_2O$. Le repérage de l'équivalence est obtenu en utilisant un indicateur coloré rédox, le diphénylamine sulfonate de baryum, violet en milieu oxydant et incolore en milieu réducteur (E° = 0,84 V). En fait le milieu passe du violet au vert à l'équivalence du fait de la présence des ions Cr^{3+} qui sont de couleur verte.

   On prépare une solution diluée de rhum de concentration C_0 en éthanol en diluant 500 fois le rhum.

   5.1 Indiquer comment procéder pour préparer 1,00 L de cette solution diluée de concentration C_0.

   5.2 On prépare également une solution de sel de Mohr à 40,0 $g.L^{-1}$. Cette solution peut se troubler légèrement et devenir jaune-orangé.
   A quelle espèce peut-on attribuer ce trouble orangé ?
   Comment cette espèce a-t-elle pu se former ?

   Dans le cas de l'apparition d'un trouble, la solution de sel de Mohr est alors filtrée.

   <u>Mode opératoire :</u>
   Dans un erlenmeyer de 250 mL on introduit successivement :

- *10,0 mL de solution diluée de rhum*
- *20,0 mL de solution de dichromate de potassium à 5,00 $g.L^{-1}$*
- *10 mL d'acide sulfurique concentré.*

On agite puis on laisse reposer 20 minutes. En effet, la réaction d'oxydo-réduction est lente et cette attente est indispensable. Au bout de 20 minutes, on ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré.
Dans la burette, on introduit la solution de sel de Mohr. On ajoute la solution de sel de Mohr et la solution contenue dans l'erlenmeyer devient alors verte. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution de sel de Mohr versé V_E = 13,5 mL.

   5.3 Ecrire les équations des réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans ce dosage. Peut-on les considérer comme quantitatives ?

   5.4 Calculer la concentration d'éthanol dans l'erlenmeyer.

   5.5 En déduire le degré alcoolique du rhum qui correspond au volume d'éthanol (en mL) correspondant à 100 mL de rhum.
   Le résultat est-il en accord avec l'indication portée sur la bouteille de rhum qui indique un degré alcoolique voisin de 50° ?

B. <u>Propriétés chimiques de l'éthanethiol en solution aqueuse.</u>

On se place à 25°C et on étudie les propriétés de l'éthanethiol CH_3CH_2SH, analogue soufré de l'éthanol CH_3CH_2OH.

L'éthanethiol est oxydable en disulfure selon la demi-équation électronique suivante :

$2\ CH_3CH_2SH = CH_3CH_2SSCH_2CH_3 + 2\ H^+ + 2\ e^-$ $E°_1 = 0,40$ V

De plus l'éthanethiol est un acide faible en solution aqueuse, le couple CH_3CH_2SH / $CH_3CH_2S^-$ ayant un pK_A égal à 10.

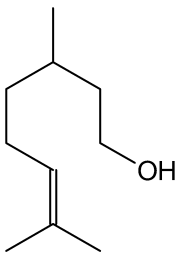
1. Le pK_A du couple CH_3CH_2OH / $CH_3CH_2O^-$ étant égal à 15,9 , comparer les propriétés acides de l'éthanol et de l'éthanethiol en solution aqueuse.
   Justifier la différence d'acidité.

2. On oxyde l'éthanethiol en disulfure par le diiode . On donne le potentiel standard du couple I_2 / I^- : $E°_2 = 0,54$ V.
   2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu relativement à une mole de diiode.
   2.2 Dans un litre de solution tamponnée à pH = 5, on introduit $1,0 \times 10^{-3}$ mole d'éthanethiol et $2,0 \times 10^{-2}$ mole de diiode.
   Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre.

3. Les ions Ag^+ forment avec l'ion éthanethiolate $CH_3CH_2S^-$ un composé peu soluble CH_3CH_2SAg dont le produit de solubilité est $K_S = 10^{-20}$.
   3.1 On introduit dans de l'eau pure de l'éthanethiol à la concentration $3,0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}.
   Calculer le pH de cette solution.
   3.2 On ajoute à un litre de cette solution $4,0 \times 10^{-2}$ mole d'ions Ag^+.
      3.2.1 Montrer que la précipitation du composé CH_3CH_2SAg peut avoir lieu.
      3.2.2 Ecrire la réaction de précipitation observée lorsque les ions Ag^+ sont ajoutés à la solution d'éthanethiol.
      3.2.3 Calculer la constante thermodynamique de cette réaction. Conclure.
      3.2.4 Calculer les concentrations des diverses espèces à l'équilibre ainsi que le pH de la solution.

Partie V.

Le citronellol peut présenter la conformation suivante :



Des alcools, isomères entre eux, se distinguent du citronellol par la présence d'une seconde double liaison mais avec le même squelette : le géraniol de configuration (E), le nérol de configuration (Z) et enfin le linalol qui est un isomère de position du nérol qui porte un groupe méthyle et un groupe hydroxyle en position 3.
On se propose dans cette partie d'étudier ces trois alcools monoterpéniques issus du raisin et responsables, avec le citronellol, de l'arôme caractéristique des Muscats et du Riesling.

A. Synthèse du géraniol.

Une des multiples synthèses du géraniol part du 1-chloro-3-méthyl-but-2-ène noté (**A**). Le magnésien de (**A**) réagit avec le 4-chloro-3-méthyl-but-2-èn-1-ol (**B**) selon une réaction de type Würtz. On obtient un produit (**C**).

1. Le géraniol est le stéréoisomère de **(C)** de configuration E.
   Donner sa structure.

2. Donner le schéma expérimental du montage utilisé lors de la synthèse d'un organomagnésien en indiquant les précautions à prendre.

3. Quelle réaction secondaire se produit entre le composé (**B**) et l'organomagnésien ?
   Donner le bilan réactionnel correspondant.

4. Le géraniol étant un liquide dont la température d'ébullition sous la pression atmosphérique est de 230°C, indiquer les opérations pratiques qui vont permettre d'isoler le géraniol du milieu réactionnel et de le purifier.

5. Combien de stéréoisomères présente le composé (**C**)?

6. Le spectre RMN ^1H du géraniol, enregistré dans $CDCl_3$ sur un appareil de 200 MHz, présente, entre autres, trois signaux caractéristiques dans la région comprise entre 4 et 6 ppm :
   - doublet (intégration : 2H) entre 4,1 et 4,2 ppm ;
   - triplet (intégration : 1H) vers 5,1 ppm ;
   - triplet (intégration : 1H) vers 5,4 ppm.

   Attribuer ces signaux en utilisant la table de déplacement chimique δ donnée en **ANNEXE 6** en justifiant leur multiplicité et leur intensité relative.

7. L'écart entre les deux pics du signal centré à 4,14 ppm est de 0,037 ppm.
   Calculer la constante de couplage J correspondante exprimée en Hz.

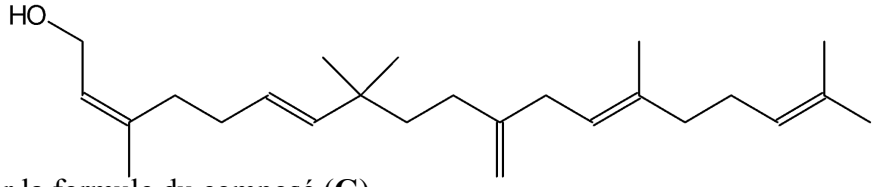
B. Analyse rétrosynthétique : détermination de la structure du nérol.

- Mis en présence d'hydrure de sodium NaH, puis de bromure de benzyle, le nérol conduit à un composé (**B**). Lors de cette réaction, le nérol que l'on notera R_1OH réagit par sa fonction alcool.
- L'ozonolyse partielle de (**B**) puis la réduction par $NaBH_4$ dans l'éthanol fournit du propan-2-ol et un autre alcool (**C**) noté R_2CH_2OH.
- Le traitement de (**C**) par le chlorure de paratoluène sulfonyle noté TsCl le transforme en tosylate R_2CH_2OTs dont le chauffage dans la propanone à reflux en présence de bromure de lithium permet d'obtenir un dérivé halogéné (**D**) R_2CH_2Br et la base conjuguée de l'acide paratoluène sulfonique TsOH.
- Le magnésien préparé à partir de (**D**) réagit mole à mole avec un aldéhyde (**E**). On obtient, après hydrolyse acide, un produit (**F**) dont la déshydratation en milieu acide fournit majoritairement le composé (**G**).
- Le traitement de (**G**) par un réactif approprié noté [**H**X] permet de scinder la fonction éther-oxyde avec obtention de (**H**) et d'un dérivé benzylique suivant la réaction :

[HX]

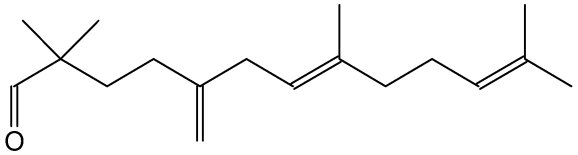
R-O-CH_2Ph ⟶ **R-OH + $PhCH_2X$**

Le composé (**H**) est le moénocinol qui est un alcool lipidique obtenu lors de l'hydrolyse de deux antibiotiques : la moénomycine et la prasinomycine. Sa structure est représentée ci-après :



1. Donner la formule du composé (**G**).

2. On donne la formule de l'aldéhyde (**E**) utilisé dans la synthèse :



   En déduire les formules des composés (**F**) et (**D**).
   Rappeler le mécanisme général de la réaction entre un organomagnésien et un aldéhyde, suivie d'une hydrolyse acide.

3. Donner la formule du composé (**C**) et justifier le passage par l'intermédiaire du tosylate.
   Pourquoi ne pouvait-on pas simplement traiter (**C**) par HBr aqueux pour obtenir (**D**) ?

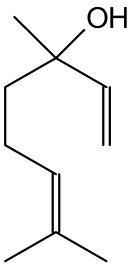
4. Par quel type de réaction passe-t-on du tosylate à (**D**) ?
   Préciser et justifier le mécanisme probable.

5. Donner la formule de (**B**).
   En déduire celle du nérol de formule brute $C_{10}H_{18}O$ qui présente une configuration (Z).

6. Écrire le mécanisme du passage du nérol au composé (**B**).

C. Conversions.

On donne ci-contre la formule du linalol :



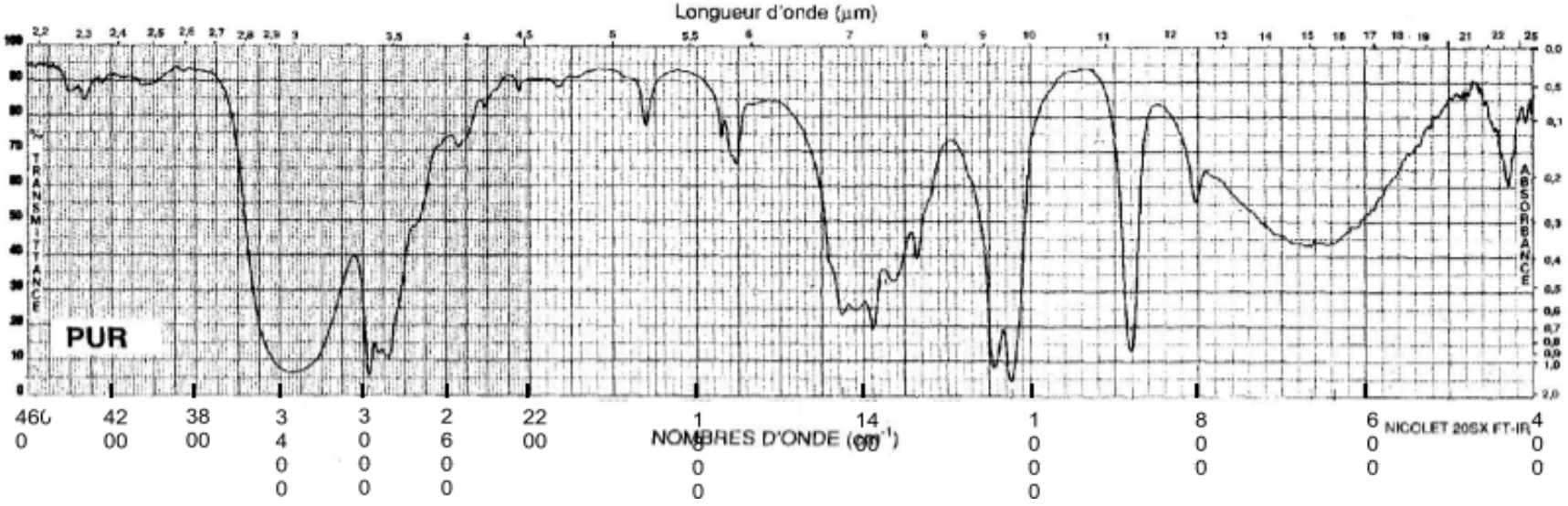
1. Montrer, en proposant un mécanisme, qu'on peut facilement passer, en milieu acide, du linalol au géraniol ou au nérol.

2. On admet que la fonction alcool n'est globalement pas modifiée lors d'une ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur.
   2.1 Rappeler les réactifs nécessaires pour réaliser une ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur.
   2.2 Donner la formule semi-développée des produits obtenus lors d'une ozonolyse suivie d'une hydrolyse réductrice du linalol et du géraniol respectivement.

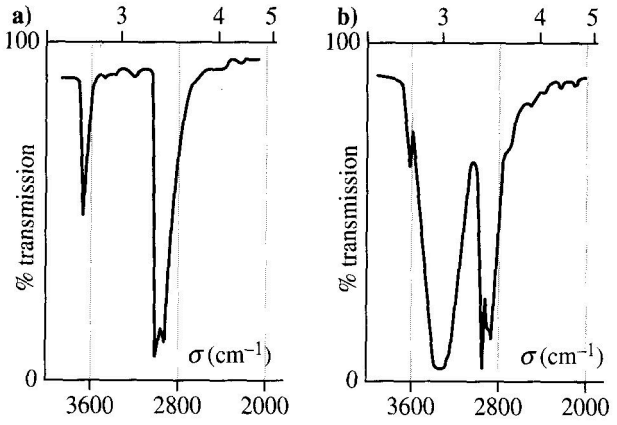
3. Lors du vieillissement du Riesling en bouteille, on constate une diminution des concentrations des quatre composés (**A**), (**B**), (**C**) et (**D**) qui représentent respectivement le citronellol, le géraniol, le nérol et le linalol, et l'apparition avec le temps de leurs composés homologues oxygénés (**A'**), (**B'**), (**C'**) et (**D'**) , obtenus par addition d'eau sur la double liaison gem-diméthylée des 4 composés initiaux.
   Préciser les structures de (**A'**), (**B'**), (**C'**) et (**D'**) et leur mode de formation respectif à partir de (**A**), (**B**), (**C**) et (**D**) sachant que le pH du Riesling est voisin de 4. On donnera un mécanisme général pour cette dernière réaction et on justifiera la régiosélectivité de l'addition.

ANNEXE 1 :

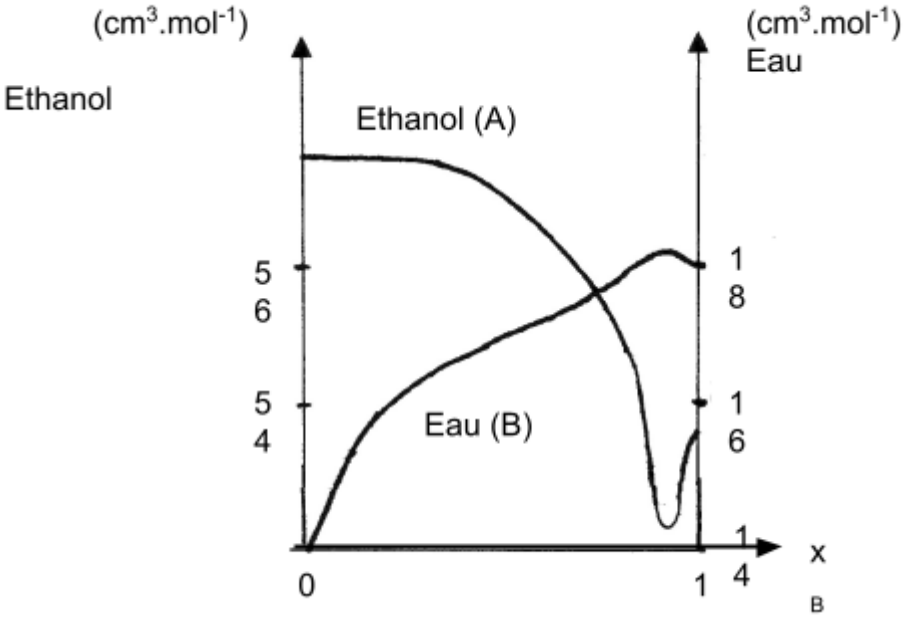
CH_3CH_2OH



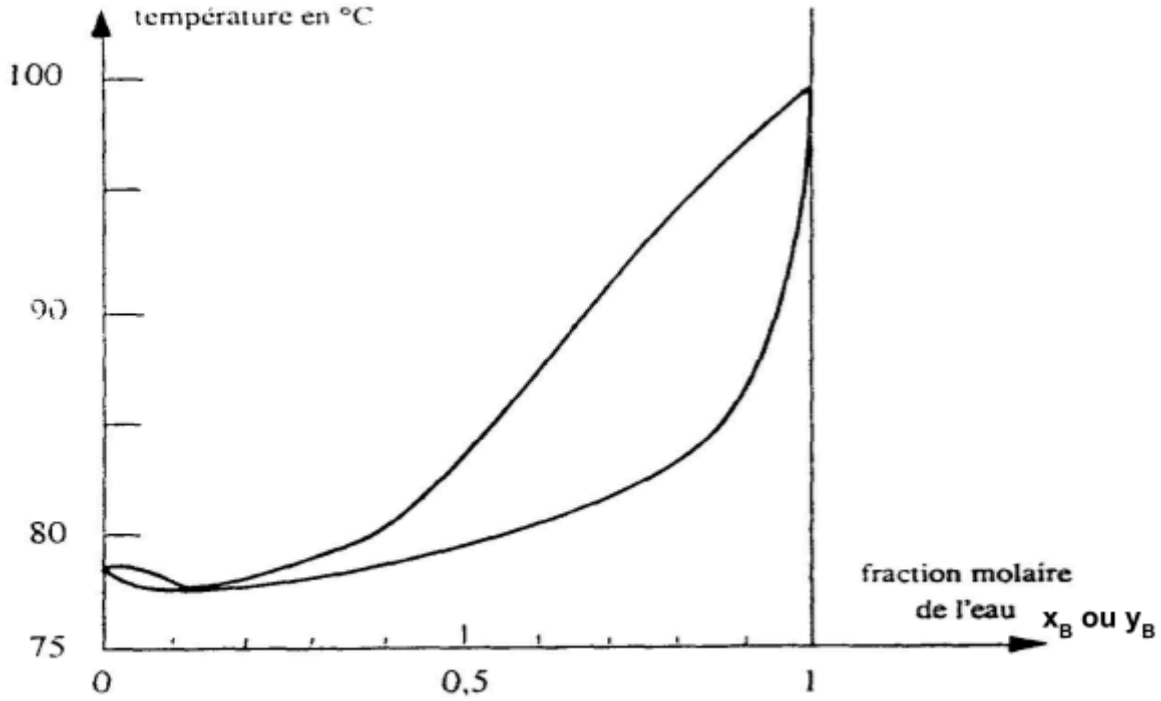
ANNEXE 2 :



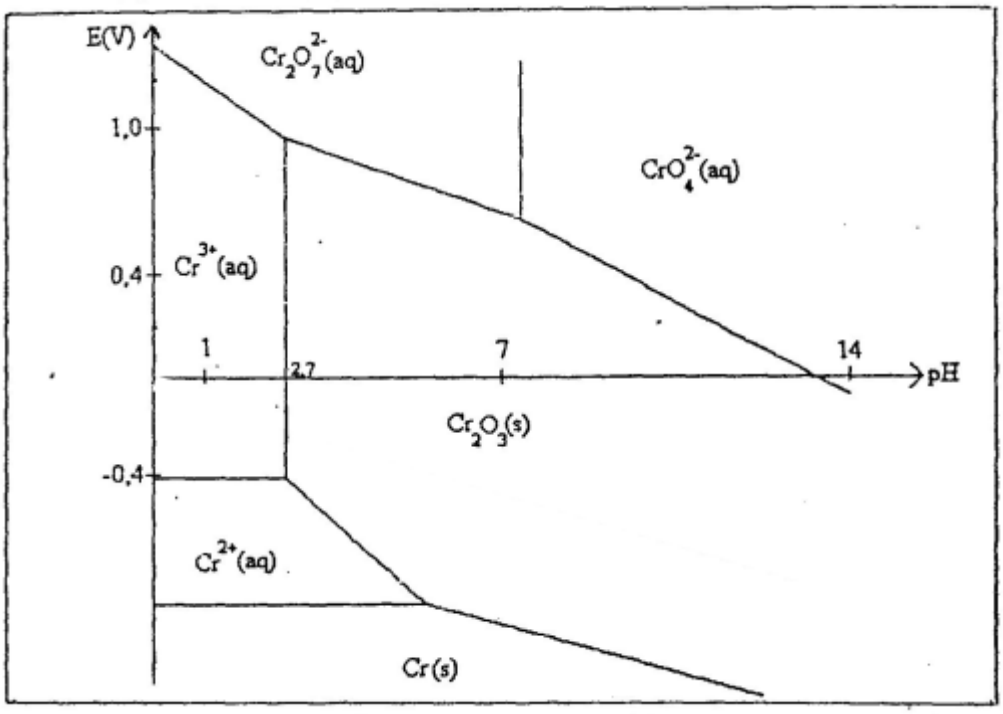
ANNEXE **3** :



ANNEXE 4 : (à rendre avec la copie)



ANNEXE 5 (à rendre avec la copie)



CES ANNEXES SONT A RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE 6 :

Proton	**δ (ppm)**
R-C**H**$_3$	0,8 – 1,0
R-C**H**$_2$-R	1,2 – 1,4
R$_3$-C**H**	1,4 – 1,7
R-C**H**$_2$-OH	3,3 – 3,4
RO-**H**	0,5 – 6,0
R$_2$C=C**H**$_2$	4,5 – 6,3
R$_2$C=C**H**R’ (acyclique)	4,5 – 8,0
-CH=C**H**- (cyclique)	5,2 – 6,0
C**H**$_3$-C(R’)=CR$_2$	1,6 – 2,0