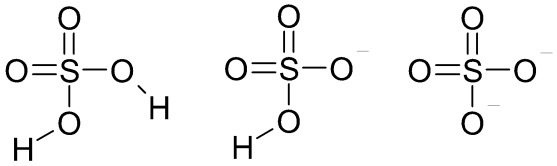
# Corrigé de l'épreuve de chimie : ENGEES 2001 PC

# Thiosulfate de sodium

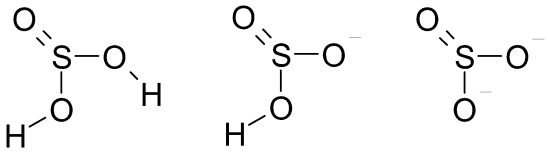
## I Soufre et oxygène

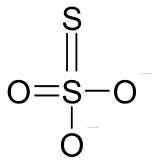
1. O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ ; S : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

2. Il faut mettre les doublets non liants sur O : 2 s'il n'y a pas de charge, 3 pour les $O^-$. Par mésomérie on voit que toutes les liaisons S–O sont identiques sauf si O est lié à H.



Les édifices sont de type $AX_4$ donc tétraédriques : tétraèdre régulier pour le sulfate, légèrement déformé pour les autres. N.O. = VI.

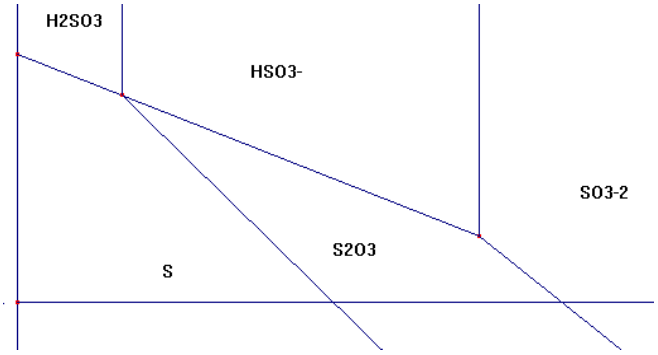
3.  Mêmes remarques. Les édifices sont de type $AX_3E$ donc tétraédriques déformés. N.O. = IV.

4.  2 doublets sur le S latéral, pour O comme ci-dessus. $AX_4$. S latéral N.O. = 0, S central N.O. = IV.

## II Equilibre S/ $SO_3^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$

1. $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2S + 3H_2O$ $\Delta_rG°_3 = 2\ \Delta_rG°_1 - \Delta_rG°_2$ donc $4\ E°_3 = 8\ E°_1 - 4\ E°_2$ soit : $E°_3 = 0{,}50$ V.

2. a.




2.b. La droite (1) a pour équation : $E = E°_1 + 0{,}015\log(c) - 0{,}06\ pH$, l'ordonnée à l'origine est de 0,43 V d'où $c = 4{,}6\ 10^{-2}$ mol/L.

2.c. (2) est l'équilibre S/ $S_2O_3^{2-}$ donc

$$E_2 = E°_2 + \frac{0{,}06}{4}\log\left(\left[S_2O_3^{2-}\right]h^6\right) = 0{,}48 - 0{,}09pH$$

3. Le thiosulfate est obtenu par la réaction de médiamutation (rétro dismutation), il faut d'abord calculer l'intersection des droites (1) et (2), il vient pH = 1,67, donc :

$1{,}67 < pH < 2$ $\quad H_2SO_3 + S \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 2H^+$ *(ceci est peut-être inutile vu le dessin fourni)*

$2 < pH < 7$ $\quad HSO_3^- + S \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + H^+$

$7 < pH$ $\quad SO_3^{2-} + S \rightleftharpoons S_2O_3^{2-}$

**III Synthèse du thiosulfate de sodium**

1. RP : $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$ $K = K_e/K_{a2} = 10^{-7}$, pH = 10,3.

2. Il a réagit 0,75 g de S soit 0,023 mole ce qui est le nombre de mole de thiosulfate formé. (Si on fait le calcul en supposant que tout le sulfite a réagit on arrive à 0,025 mole)

3.a. $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$

3.b. La concentration dans S'' est de : 2.0,1.11,8/10 = 0,236 mol/L, on a 0,1 L donc 0,0236 mol, résultat cohérent avec ce qui précède.

3.c. En milieu acide on forme $H_2SO_3$ et le chauffage fait dégager $SO_2$, cette opération est nécessaire pour ne pas avoir de réaction parasite entre $H_2SO_3$ et l'iode ou le tétrathionate (une réponse précise nécessite une table de potentiels).

**IV Cinétique de décomposition de l'ion thiosulfate**

En dessous de 1,7 le thiosulfate se dismute on ne peut observer les réactions acide base.

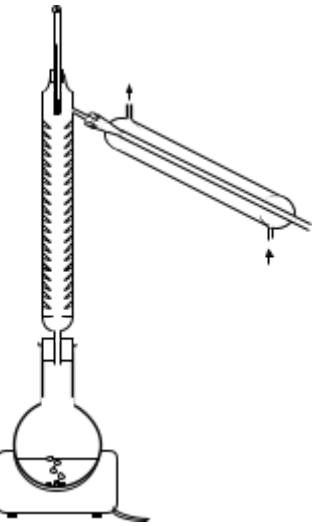
1. Le trouble c'est S. $S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + S$

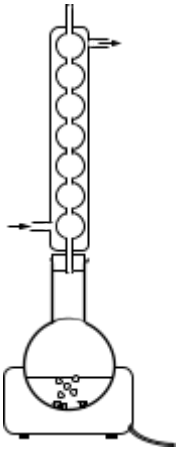
2.a. 1 et 3 sont des échanges de protons : c'est rapide. Donc 2 est probablement l'étape limitante. Ces deux rapports sont égaux aux $K_a$ respectifs.

2.b. La vitesse de la réaction est la vitesse de l'étape limitante donc $v = k2\left[HS_2O_3^-\right]$. Si l'on admet que l'équilibre 1 est réalisé de suite (la fixation d'un proton sur un oxygène n'a pas de commune mesure avec la rupture d'une double liaison S=S), alors $\left[HS_2O_3^-\right] = \frac{\left[S_2O_3^{2-}\right]h}{K_a}$ (h est la concentration du proton solvaté). Donc : $v = \frac{k_2}{K_a}\left[S_2O_3^{2-}\right]h$ ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

3. Le temps T est inversement proportionnel à la vitesse d'apparition du soufre, comme T est également inversement proportionnel à C, v est donc proportionnelle à C ce qui confirme l'ordre 1 par rapport à $H^+$. La concentration en thiosulfate étant constante on ne peut rien déduire.

# Vanilline et Eugénol





**I Extraction des produits naturels**

1. Reflux : la plante est mise en présence d'un solvant qui dissout la molécule d'intérêt, le chauffage sert à accélérer et augmenter la dissolution.

Hydrodistillation : la plante est mise en présence d'eau, la molécule est insoluble dans l'eau on apporte le mélange à ébullition, la vapeur qui se dégage est l'hétéroazéotrope en se refroidissant il y a séparation de l'eau et du composé désiré. Dans le montage il faut prévoir la possibilité de rajouter de l'eau (avec une ampoule)

2. Chromatographie sur papier ou sur couche mince pour analyser. On peut réaliser une séparation quantitative en chromatographie sur couche épaisse ou sur colonne.

3. Aldéhyde : Fehling, Tollens, 2,4-DNPH. Alcène : $Br_2$.

Guaïacol

vératrol

**II Synthèse du guaïacol**

1.a. Guaïacol : 2-méthoxyphénol ; vératrol : 1,2-diméthoxybenzène.

1.b. RMN : Guaïacol 1 H à 5,6ppm de OH qui n'existe pas dans le vératrol. Le rapport des hauteurs entre H des méthyl et H du cycle est de 3/4 dans le guaïacol, de 6/4 dans le vératrol.

IR : 1 bande à 3600 $cm^{-1}$ de OH pour le guaïacol qui n'existe pas dans le vératrol.

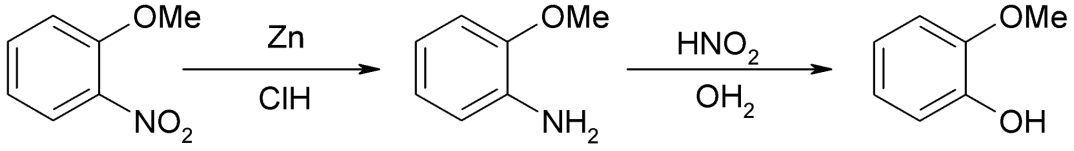
1.c. On a une SN : $RO^- + CH_3Cl \rightarrow ROCH_3 + Cl^-$, les conditions opératoires sont peu précises on peut supposer que avec $CH_3Cl$ on a une SN2.

1.d. Cristallisation fractionnée.

1.e Le vératrol est insoluble dans l'eau alors que le guaïacol doit se dissoudre en milieu basique (on raisonne par analogie avec le phénol).

2.a. Substitution nucléophile aromatique. Cette réaction difficile en général est rendue possible par la présence du groupe $NO_2$ qui est très électroattracteur.

2.b.




**III Synthèse de la vanilline à partir de l'eugénol**

1. Dans B la double liaison est conjuguée avec le cycle benzénique. Il y a une isomérie Z/E.

Dans le benzène il y a 6 électrons conjugués, donc une énergie : $E = E_1 + 2\ E_2 = 6\ \alpha + 8\ \beta$ ; dans le propène 2 électrons conjugués, plus les deux fournis par le méthyl donc $E = 2\ E_1 + 2\ E_2 = 4\ \alpha + 6{,}164\ \beta$, l'allylbenzène a une énergie qui est la somme de ces deux termes (puisqu'il n'y a pas de conjugaison) $E = 10\ \alpha + 14{,}164\ \beta$ ; dans le propènylbenzène 8 électrons conjugués, plus les deux fournis par le méthyl,

donc :$E = 2\ E_1 + 2\ E_2 + 2\ E_3 + 2\ E_4 + 2\ E_5 = 10\ \alpha + 14{,}598\ \beta$. La différence d'énergie entre ces deux molécules vaut : 0,434 β. On peut admettre que c'est aussi la différence d'énergie entre A et B puisque les contributions de OH et OMe sont les mêmes. Il y a stabilisation quand on passe de A à B ($\beta < 0$).

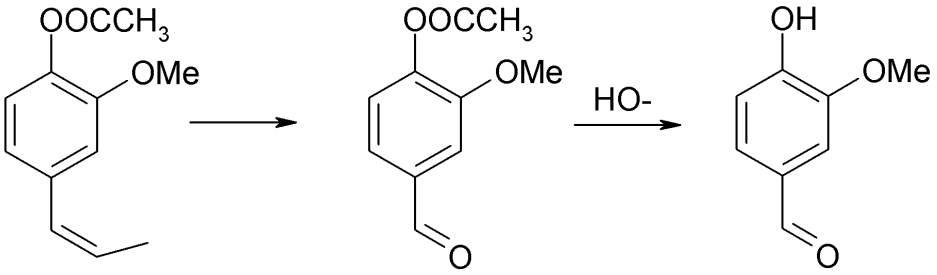
Mécanisme : en milieu basique on passe à la base conjuguée, ensuite :

2. Ozonolyse réductrice. Il se forme de l'éthanal.

3. On passe à l'ester.

En milieu basique l'alcool passe sous sa forme basique , on a ensuite :

4. On aura :

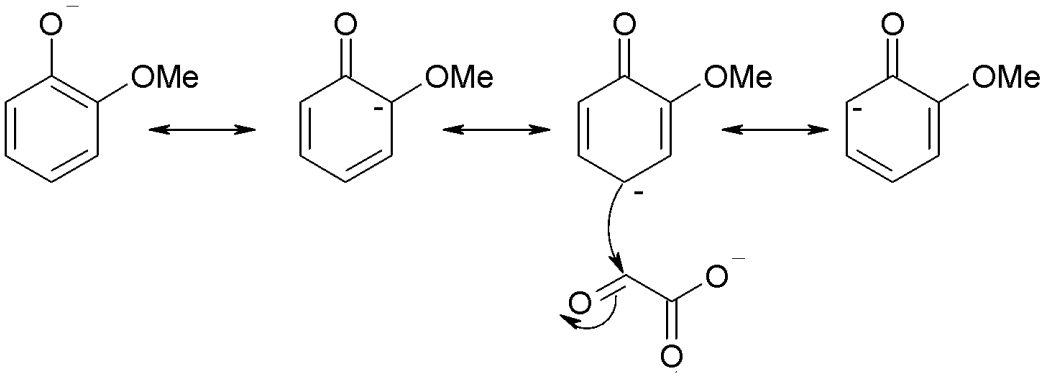


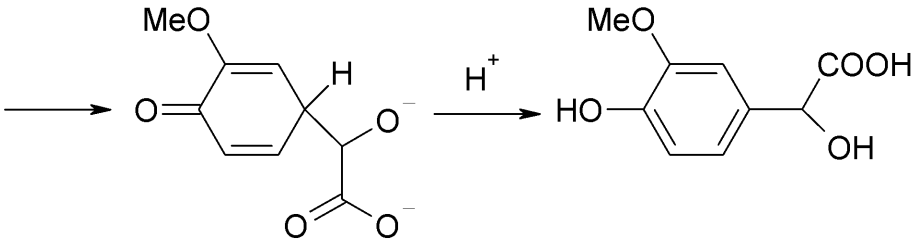

L'ester redonne l'alcool par saponification (l'aldéhyde est non énolisable). On a protégé la fonction alcool lors de l'ozonolyse.

**IV Synthèses de la vanilline à partir du guaïacol**

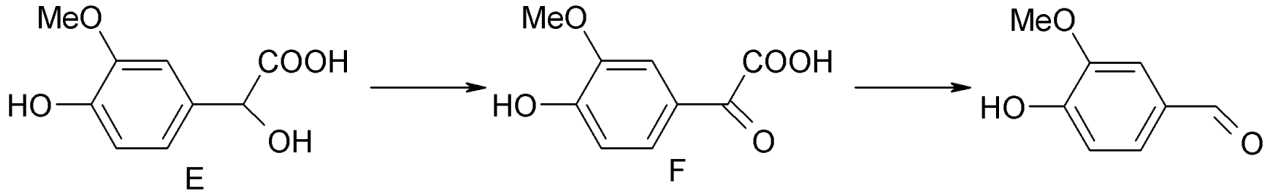
1. CHOCOOH.

2. En milieu basique le guaïacol passe sous forme basique, l'écriture des formes mésomères permet d'écrire l'attaque nucléophile sur le glyoxylate , la position choisie correspond à la forme mésomère la plus stabilisée par l'effet inductif attracteur du méthoxy :

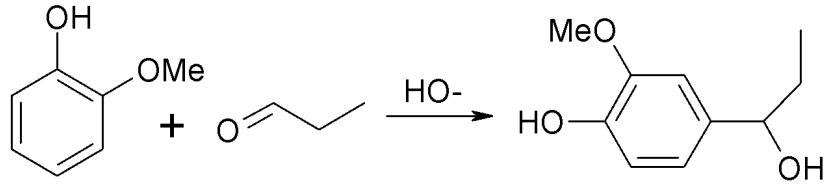


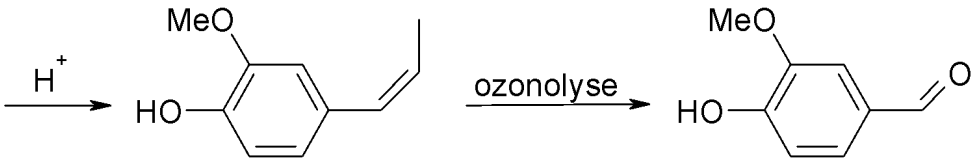




3.




4. Comme dans la partie III l'ozonolyse se fera avec protection de la fonction alcool par estérification avec $CH_3COCl$ suivie d'une saponification.




Corrigé proposé par Jean Michel Toledano jmtoledano@chimie.net