

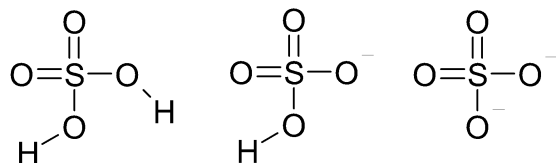
Corrigé de l'épreuve de chimie : ENGEES 2001 PC

Thiosulfate de sodium

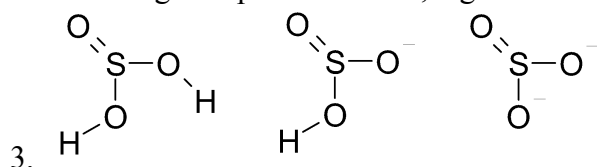
I Soufre et oxygène

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

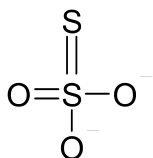
2. Il faut mettre les doublets non liants sur O : 2 s'il n'y a pas de charge, 3 pour les O^- . Par mésomérie on voit que toutes les liaisons S-O sont identiques sauf si O est lié à H.



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. $S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2S + 3H_2O$ $\Delta_r G^\circ_3 = 2 \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2$ donc $4 E^\circ_3 = 8 E^\circ_1 - 4 E^\circ_2$ soit : $E^\circ_3 = 0,50 V$.

2. a.

2.b. La droite (1) a pour équation : $E = E^\circ_1 + 0,015 \log(c) - 0,06 pH$, l'ordonnée à l'origine est de $0,43 V$ d'où $c = 4,6 \cdot 10^{-2} mol/L$.

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

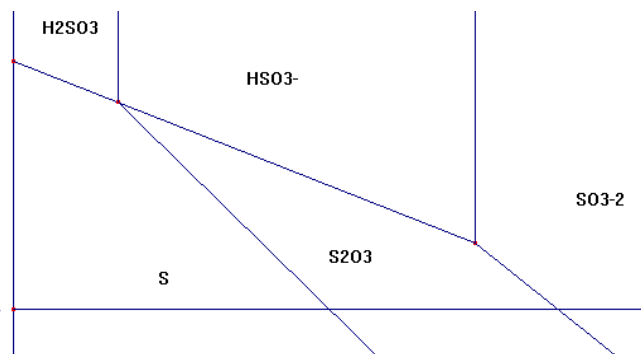
$$E_2 = E^\circ_2 + \frac{0,06}{4} \log([S_2O_3^{2-}] h^6) = 0,48 - 0,09 pH$$

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

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

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

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



III Synthèse du thiosulfate de sodium

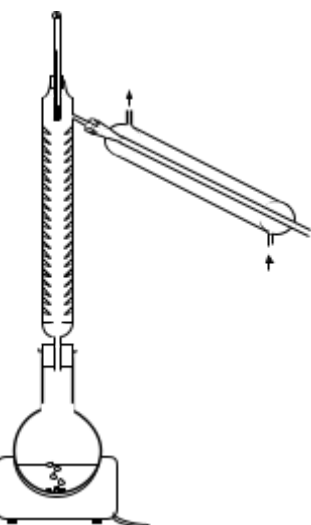
1. RP : $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ $K = K_e/K_{a2} = 10^{-7}$, $\text{pH} = 10,3$.
2. Il a réagi 0,75 g de S soit 0,023 mole ce qui est le nombre de mole de thiosulfate formé. (Si on fait le calcul en supposant que tout le sulfite a réagi on arrive à 0,025 mole)
- 3.a. $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
- 3.b. La concentration dans S'' est de : $2.0,1.11,8/10 = 0,236 \text{ mol/L}$, 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. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$
- 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 $v = k_2 [\text{HS}_2\text{O}_3^-]$. 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 $\text{S}=\text{S}$), alors
$$[\text{HS}_2\text{O}_3^-] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]h}{K_a} \quad (h$$
 est la concentration du proton solvaté). Donc :
$$v = \frac{k_2}{K_a} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]h$$
 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.

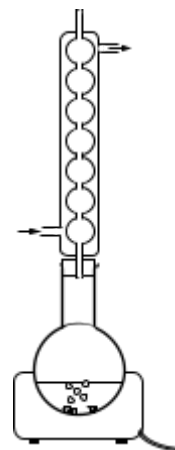
Vanilline et Eugénol



I Extraction des produits naturels

1. Reflux : la plante est mise en présence d'un dissolvant qui accélère la dissolution, le chauffage sert à 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)



solvant qui accélère et

d'eau, la mélange à

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 .

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.

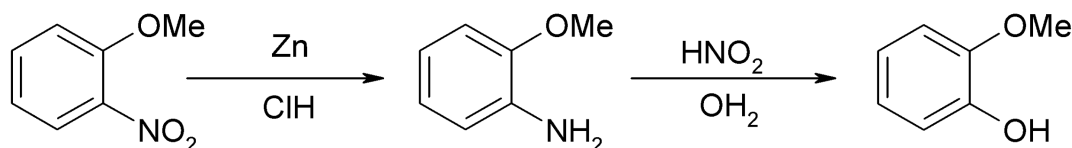
1.c. On a une SN : $\text{RO}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ROCH}_3 + \text{Cl}^-$, les conditions opératoires sont peu précises on peut supposer que avec CH_3Cl on a une SN2.

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.



Guaïacol

vératrol

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 isomérisation 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

(puisque'il n'y a pas de conjugaison) $E = 10 \alpha + 14,164 \beta$; dans le

propénylbenzène 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 : $0,434 \beta$. 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 ($\beta < 0$).

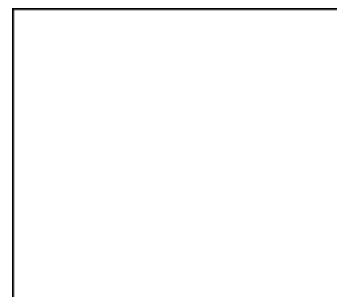
Mécanisme : en milieu basique on passe à la base conjuguée, ensuite :



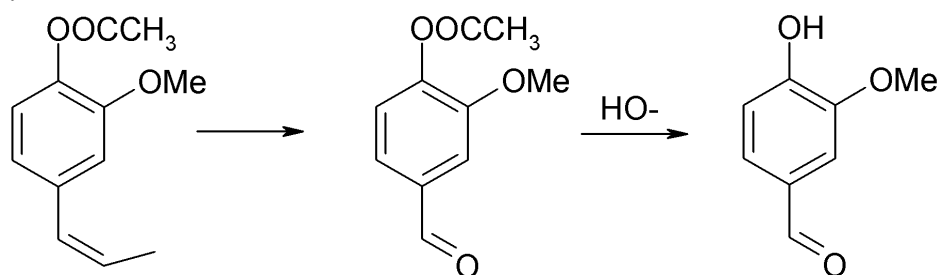
2. Ozonolyse réductrice. Il se forme de l'éthanal.

3. On passe à l'ester.

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



4. On aura :



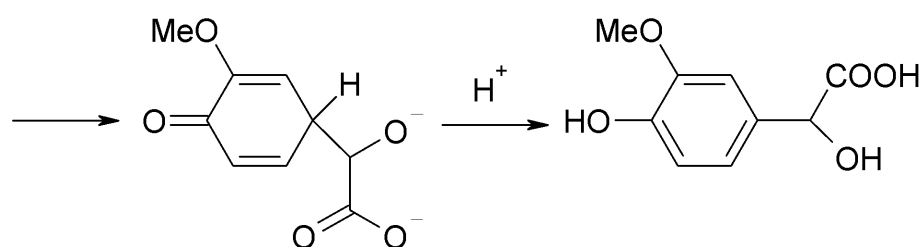
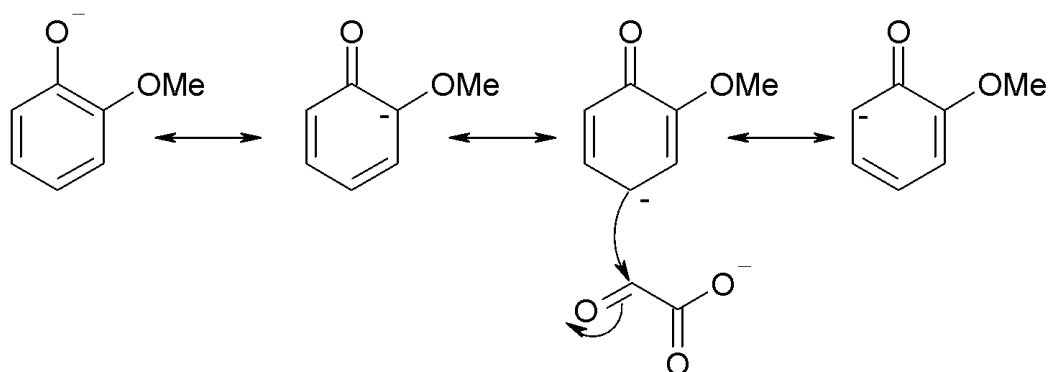
L'ester redonne l'alcool par saponification (l'aldéhyde est non énolisable). On a protégé la fonction alcool lors de l'ozonolyse.

IV Synthèses de la vanilline à partir du guaiacol

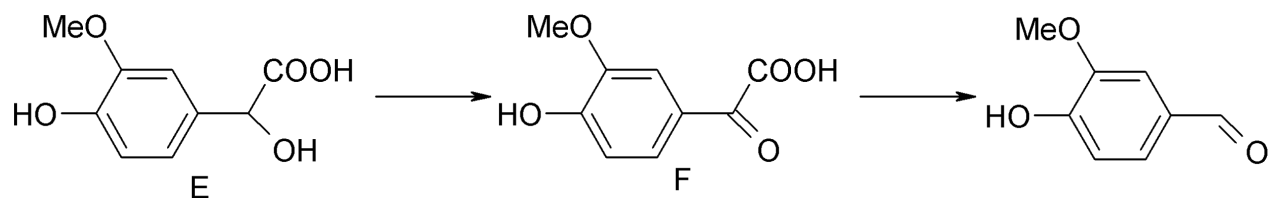
1. $\text{CHOCO}(\text{OH})$.



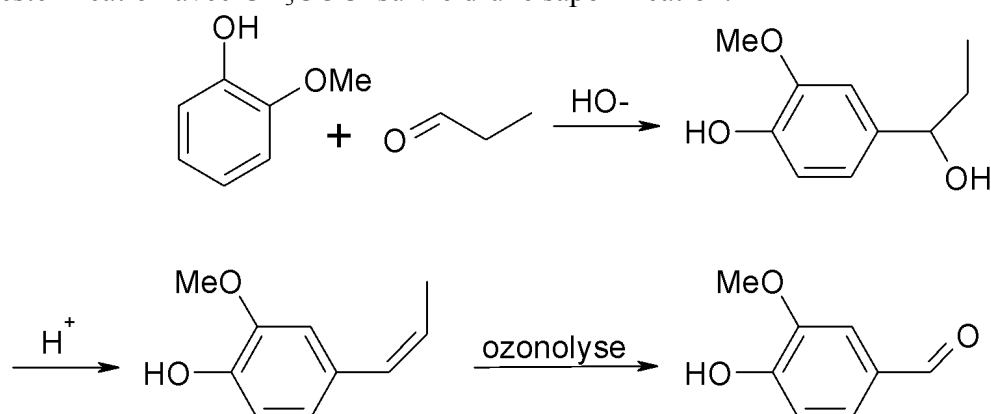
2. En milieu basique le guaïacol passe sous forme basique, l'écriture des formes mésomères permet d'écrire l'attaque nucléophile sur le glyoxylate, la position choisie correspond à la forme mésomère la plus stabilisée par l'effet inductif attracteur du méthoxy :



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