

Chimie Partie II – exercice 1

Cet exercice fait appel aux notions de base de chimie des solutions : précipitation, acido-basicité et oxydoréduction.

1. a) À chaque fois qu'une quantité n de sulfure de cadmium se dissout dans l'eau, il se forme en solution une quantité n d'ions cadmium et une quantité n d'ions sulfure qui se répartissent sous forme d'ions sulfure, d'ions hydrogènesulfure et de sulfure d'hydrogène dissous. La solubilité s du sulfure de cadmium est égale à n/V si V désigne le volume de la solution.

Nous avons donc la relation : $s = c(S^{2-}) + c(HS^-) + c(H_2S)$ relation (1)

b) En traduisant l'équilibre acido-basique établi en solution nous obtenons les relations :

$$K_{a1} = \frac{c(HS^-)h}{c(H_2S)} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{c(S^{2-})h}{c(HS^-)}$$

Dans ces relations, h désigne le rapport non dimensionné de la concentration en ions hydrogène $H^+(aq)$ et de la concentration de référence c° .

Nous en déduisons immédiatement : $c(HS^-) = \frac{c(S^{2-})h}{K_{a2}}$ et $c(H_2S) = \frac{c(S^{2-})h^2}{K_{a1}K_{a2}}$

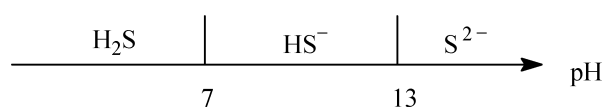
c) La relation (1) devient :

$$s = c(S^{2-}) \cdot \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

En multipliant des deux côtés de l'égalité par la concentration en ions cadmium et en tenant compte de l'égalité (résultant de l'établissement de l'équilibre de solubilité – le produit de solubilité est « atteint » – nous obtenons la relation entre la solubilité du sulfure de cadmium et le pH de la solution sous la forme :

$$s^2 = c^{o2} K_s \cdot \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \quad \text{relation (2)}$$

d) Rappelons le diagramme de prédominance des espèces issus de l'ion sulfure :



Dans chacun des domaines ainsi délimités, la relation (1) – et donc la relation (2) – se simplifie.

— Si $pH < 7$: H_2S est prédominant et nous avons : $s^2 \approx c^{o2} K_s \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}$ soit $s \approx c^\circ \sqrt{K_s \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}}$

— Si $7 < \text{pH} < 13$: HS^- est prédominant et nous avons : $s^2 = c^{\circ 2} K_s \frac{h}{K_{a2}}$ soit $s = c^{\circ} \sqrt{K_s \frac{h}{K_{a2}}}$

— Si $\text{pH} > 13$: S^{2-} est prédominant et nous avons $s^2 = c^{\circ 2} K_s$ soit $s = c^{\circ} \sqrt{K_s}$

NOTE : Dans ce domaine de valeurs du pH, limité par 14 par valeur supérieure, cette relation n'est que très approchée car il est difficile de négliger la concentration en ions hydrogénosulfure. En revanche, il est tout à fait légitime de négliger la concentration en sulfure d'hydrogène dissous.

e) Dans une solution molaire de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) le pH vaut 0 en première approximation (à condition de négliger les corrections de non idéalité des solutions).

$$s \approx c^{\circ} \sqrt{K_s \frac{1}{K_{a1} K_{a2}}}$$

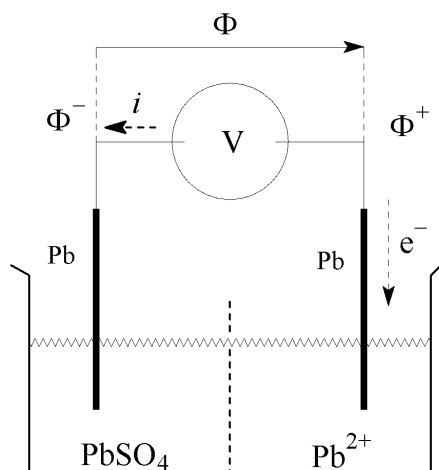
Dans ces conditions, la solubilité du sulfure de cadmium est

$$\square \text{ Application numérique : } s \approx 10^{-3,05} c^{\circ}$$

Or une masse de 14,5 g de sulfure de cadmium représente 0,10 mol de ce composé. Il est donc impossible de dissoudre une telle quantité de sulfure de cadmium dans un litre de solution molaire de chlorure d'hydrogène.

2. *Il manque une information capitale dans l'énoncé : la nature de l'électrode plongeant dans le compartiment 2 !! Il doit s'agir, au vu des questions posées, d'une lame de plomb...*

a) Le schéma du dispositif est représenté sur la figure ci-après.



La polarité de la pile est déterminée par la valeur des potentiels Φ^+ et Φ^- des deux électrodes de plomb plongeant dans les deux compartiments. Il s'agit en fait d'une pile de concentration, puisque les couples mis en jeu dans les deux compartiments sont les mêmes, faisant intervenir le plomb(0) et le plomb(II). La relation de Nernst appliquée au couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ permet d'écrire :

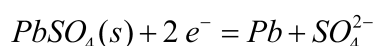
$$E_i = E^{\circ}(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + \frac{\alpha}{2} \log \frac{c(\text{Pb}^{2+})_i}{c^{\circ}} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{RT}{F} \ln 10$$

l'indice i se référant au compartiment choisi.

Puisque le sulfate de plomb est un sel peu soluble, en présence d'une forte concentration d'ions sulfate, la concentration en ions Pb^{2+} doit être faible, certainement inférieure à c° . Nous pouvons en déduire que $E_1 > E_2$ donc, en admettant comme il l'est fait usuellement que le potentiel de l'électrode s'identifie au potentiel thermodynamique d'oxydo-réduction du couple mis en jeu, que l'électrode de plomb du compartiment 1 constitue le pôle positif de la pile alors que celle plongeant dans le compartiment 2 en constitue le pôle négatif.

b) Nous avons en fait déjà répondu. Les demi-équations aux électrodes sont : $Pb^{2+} + 2 e^- = Pb$

□ REMARQUE : nous pourrions aussi considérer qu'au pôle (+) la demi-équation est bien celle écrite et qu'au pôle (-) elle se met sous la forme suivante, faisant intervenir les espèces prédominantes :



L'inconvénient de cette écriture est qu'alors, le potentiel d'électrode (2) ne s'exprime plus à l'aide du potentiel standard du couple Pb^{2+} / Pb .

c) La tension aux bornes de la pile se mesure avec un voltmètre. Pour être sûr que cette tension correspond à la fem de la cellule, il faut que la pile ne débite pas, donc que le voltmètre possède une très grande impédance d'entrée. Il est aussi possible de brancher un générateur de tension variable en opposition à la pile. Lorsque l'intensité circulante est nulle, la fem de la cellule est égale en valeur absolue à la tension délivrée par le générateur.

d) Nous pouvons écrire, compte tenu de l'expression des deux potentiels :

$$E = E_1 - E_2 = \frac{\alpha}{2} \log \frac{c(Pb^{2+})_1}{c(Pb^{2+})_2}$$

Nous en déduisons la valeur de la concentration en ions plomb dans le compartiment (2) et, puisque l'équilibre hétérogène est atteint :

$$K_s(PbSO_4) = \frac{c(Pb^{2+})_2 \cdot c(SO_4^{2-})_2}{c^{o2}}$$

□ Application numérique : sans indication de l'énoncé nous prenons $\alpha = 0,060 \text{ V}$

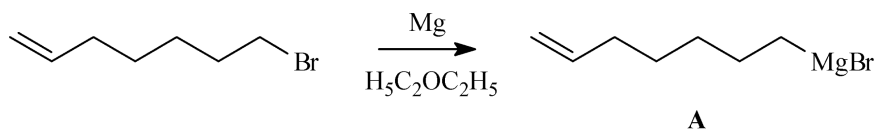
Il vient alors : $pK_s(PbSO_4) = 7,67$

Chimie Partie II – exercice 2

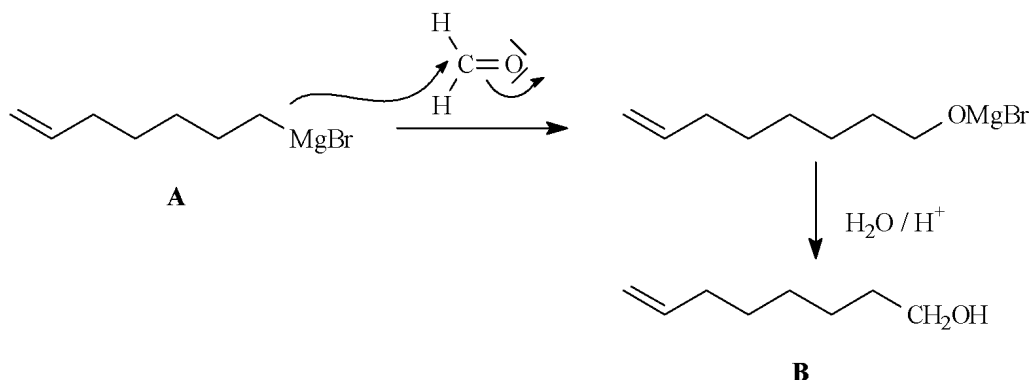
Ce problème aborde l'ensemble de la chimie organique exceptée la réactivité des composés aromatiques.

1. Une phéromone est une hormone qui régule des comportements chez les animaux, notamment les insectes. Il existe des phéromones d'alarme, des phéromones sexuelles, etc.
2. Il s'agit bien entendu du magnésien du 7-bromohept-1-ène.

Le composé **A** est représenté ci-dessous.

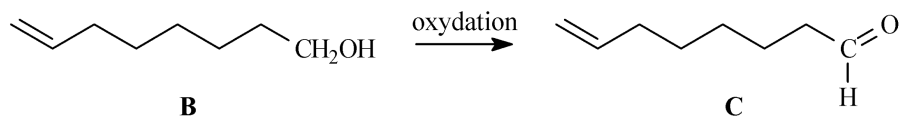


3. a) Le magnésien réagit selon une addition nucléophile sur l'atome de carbone électrophile du méthanal, schématisée ci-après. L'hydrolyse conduit à l'alcool primaire **B**.
b) Le composé **B** est représenté ci-après.

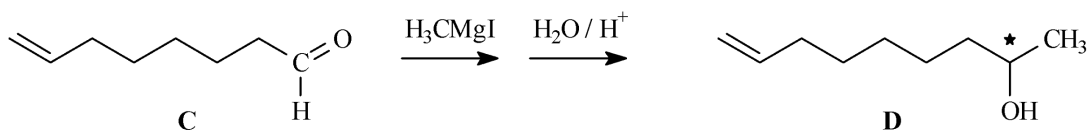


4. *La question est TOTALEMENT incohérente. Il est connu que le dichromate de potassium oxyde les alcools primaires en acides carboxyliques (les aldéhydes sont plus réducteurs que les alcools et seul un contrôle cinétique de l'oxydation peut empêcher la formation de l'acide, comme dans le cas de l'oxydation par des dérivés du chrome au degré d'oxydation VI en milieu non aqueux). Or les caractéristiques du composé sont celles d'un aldéhyde. Par ailleurs l'unité du nombre d'onde d'absorption IR de B est le cm^{-1} !! Cela fait beaucoup...*

Un composé qui réagit avec le réactif de Tollens (solution de nitrate de diamminoargent(I)...) est un aldéhyde, composé parmi les plus réducteurs de la chimie organique classique. La bande d'absorption IR située vers 1730 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison double carbonyle $\text{C}=\text{O}$. Le composé **C** est représenté ci-après.

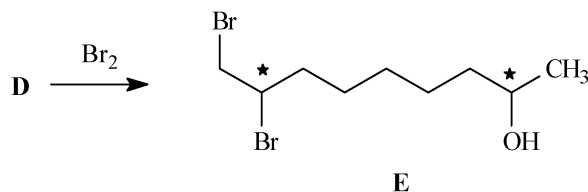


5. La réaction de formation de **D** est analogue à celle envisagée à la question 3. Il se forme un alcool secondaire racémique car les deux stéréo-isomères formés sont énantiomères et issus de composés achiraux. Les deux attaques du nucléophile sur les deux faces du plan du groupe carbonyle sont équiprobables.

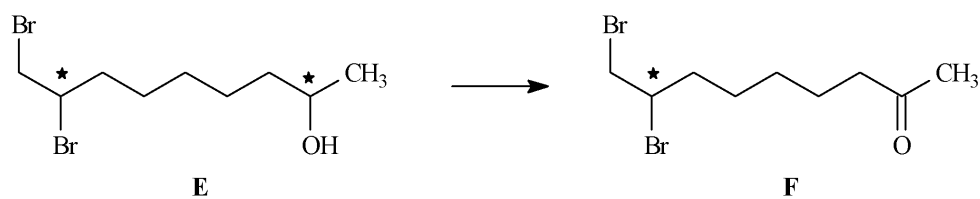


6. La dibromation de la double liaison conduit à la formation de **E**, racémique.

- REMARQUE : plus précisément, la molécule **E** possède deux atomes de carbone asymétriques et le composé obtenu est un mélange de deux couples racémiques de diastéréoisomères. Les proportions des deux couples sont imprévisibles, mais l'éloignement des deux centres asymétriques permet de penser que probablement, l'influence du premier centre sur la configuration du second est faible. *Sous toutes réserves*, il est probable que les deux couples soient obtenus en proportions peu différentes. De toutes façons, ceci n'a aucune importance car, dans la suite de la synthèse, les atomes de carbone asymétriques sont « symétrisés ».



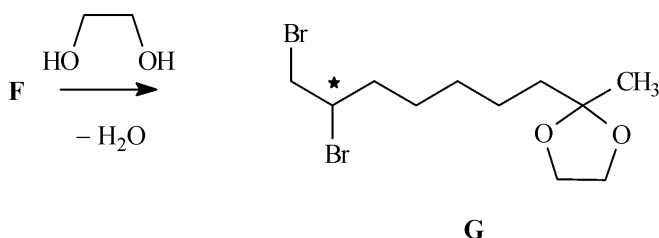
7. L'oxydation de **E**, alcool secondaire, conduit à la cétone **F**, sous forme d'un mélange racémique de deux énantiomères (au niveau de l'atome 8) :



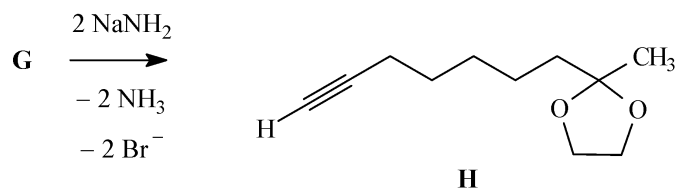
La bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{O}$.

8. Le cétal cyclique **G** est obtenu à partir de **F** par réaction de l'éthane-1,2-diol en présence d'APTS (acide *paratoluènesulfonique*), en solution dans le toluène, dans un appareillage de Dean-Stark. Ce procédé complexe a pour but de déplacer la réaction de formation du cétal, thermodynamiquement défavorable, par entraînement hétéro-azéotropique du système eau-toluène.

L'équation de réaction est :

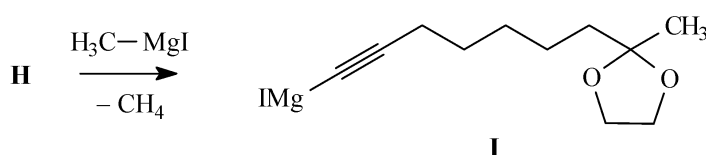


9. a) L'amidure de sodium est une base très forte (le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple ammoniac / amidure est voisin de 35).
 b) La double réaction d'élimination conduit à un alcyne terminal **H** :



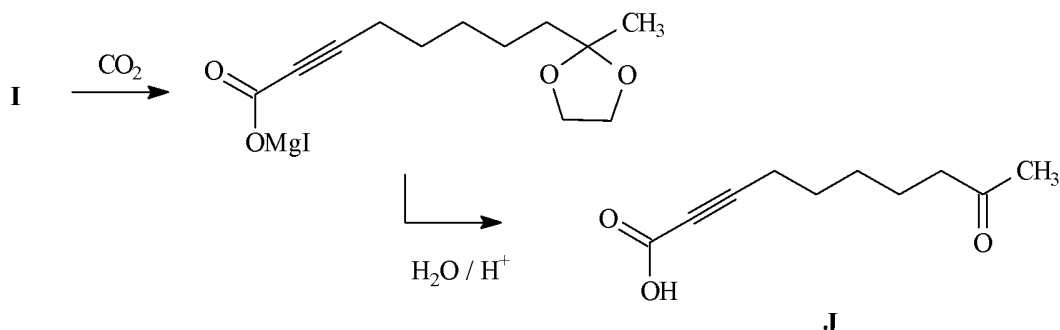
c) Il était nécessaire de protéger le groupe carbonyle car l'amidure de sodium est capable de déprotoner une cétone sur l'atome de carbone situé en position α du groupe carbonyle.

10. Il s'agit d'une réaction acide-base : les alcynes terminaux sont relativement acides (le pK_A du couple alcyne / alcynure est voisin de 25).

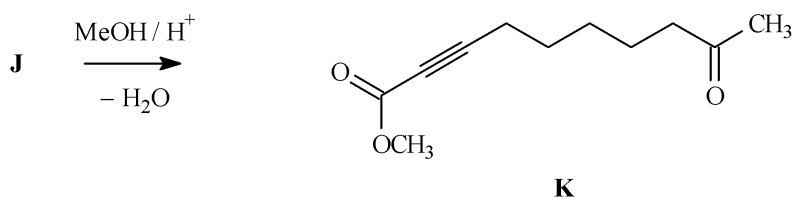


11. L'action du dioxyde de carbone sur un organomagnésien conduit à la formation d'un acide carboxylique, après hydrolyse acide. Il s'agit d'une addition nucléophile de l'organomagnésien sur le dioxyde de carbone, composé électrophile.

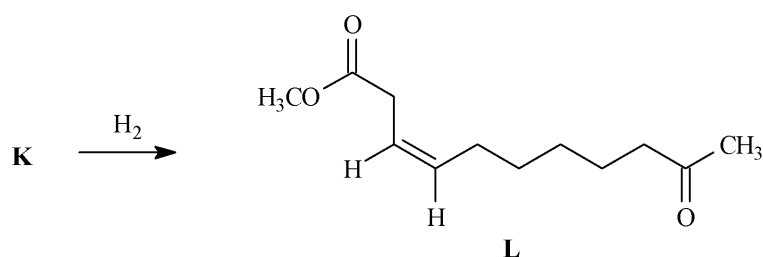
L'hydrolyse régénère le groupe carbonyle (la rétro-cétalisation est thermodynamiquement favorable).



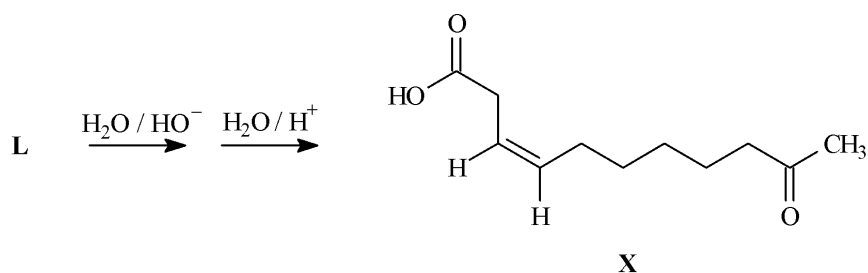
12. Il s'agit de la formation d'un ester, catalysée par les ions hydrogène. Pour obtenir un taux de transformation élevé de l'acide en ester, il faut soit utiliser un excès de méthanol, soit déplacer l'équilibre par entraînement hétéro-azéotropique de l'eau avec du toluène (cf question 8).



13. a) Le catalyseur de Lindlar a pour effet de limiter l'hydrogénation à la formation de l'alcène. Ce dernier est moins réactif que l'alcyne dans la réaction d'hydrogénation.
- b) Compte tenu du mode d'action du catalyseur (les réactifs s'adsorbent côte à côte), il se forme l'alcène de configuration Z.



14. a) On réalise une réaction de saponification, qui conduit à l'ion carboxylate. L'acidification du milieu permet la formation de l'acide **X**.



- b) La réaction d'hydrolyse est bien plus lente que la saponification. Par ailleurs, la saponification en proportions stœchiométriques est quantitative alors que l'hydrolyse en milieu acide n'est pas totale dans ces conditions. Par ailleurs, le milieu acide peut être préjudiciable à la double liaison dont on risque d'observer l'isomérisation (l'hydratation est impossible dans ces conditions).
15. a) La molécule **X** peut se présenter sous deux formes diastéréoisomères : *Z* et *E*.
- b) Comme nous l'avons indiqué, la réaction conduit exclusivement au stéréoisomère *Z*. Elle est donc très fortement diastéréosélective.

NOTE : La synthèse ne peut être qualifiée de *diastéréospécifique* car elle est réalisée à partir d'un composé qui ne présente pas d'isomérie...