



Diagrammes binaires liquide-vapeur  
Chimie organique PCSI  
Titrages acido-basiques

1 - Épaisseur de zinc déposé sur une rondelle métallique (E3A 2015)

Le zinc métallique ( $7,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est utilisé pour protéger de la corrosion les pièces en acier. Il est déposé sous forme de couche à la surface de la pièce à protéger.

Les résultats des expériences décrites ci-après visent à évaluer expérimentalement l'épaisseur de la couche de zinc déposé sur une rondelle en acier.

La surface métallique  $S = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$  de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique ( $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ) concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer. La solution obtenue (notée  $S_0$ ) de volume total  $V_0 = 100,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  contient les ions solubles  $\text{H}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

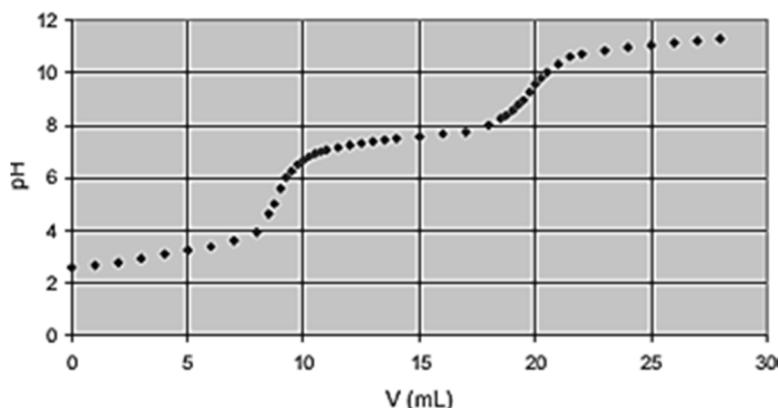


Deux titrages sont réalisés sur  $S_0$  :

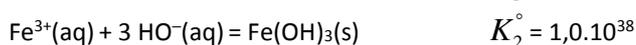
- D'abord, un titrage par la soude suivi par pH-métrie permet d'accéder à une concentration totale en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Un second titrage par une solution d'ions cerium(IV) permet d'accéder spécifiquement à la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

La quantité totale de zinc, et donc l'épaisseur « e » de la couche protectrice se déduisent des résultats des titrages.

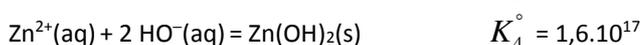
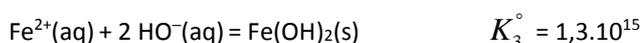
Dans un premier temps, un volume  $V_1 = 50,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de  $S_0$  est titré par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire  $C = 0,050 \pm 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe de suivi pH-métrique montre deux sauts :



- Le premier saut pour un volume versé  $V_{\text{eq}_1} = 8,8 \pm 0,1 \text{ mL}$  correspond au titrage simultané des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  associé aux équations de réaction :



- Le second saut pour un volume versé  $V_{\text{eq}_2} = 19,8 \pm 0,1 \text{ mL}$  correspond au titrage simultané des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  associé aux équations de réaction :



- Rappeler le nom et le rôle des électrodes nécessaires à un suivi pH-métrique de titrage.
- On considère les situations fictives suivantes (donnée :  $pK_e = 14$ ) :
  - Dans une solution contenant des ions  $Fe^{3+}$  à la concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , écrire la condition pour que soit formé le solide  $Fe(OH)_3$ . En déduire le pH minimum entraînant la précipitation des ions  $Fe^{3+}$ .
  - Même question en remplaçant les ions  $Fe^{3+}$  par des ions  $Fe^{2+}$ .
  - En déduire une justification de l'ordre des titrages pour les ions du fer.
- Ecrire les relations entre quantités de matière aux deux équivalences. Déterminer la quantité de matière totale en ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  dans les 100 mL de  $S_0$ .
- Une fois le titrage terminé, peut-on verser le contenu du bécher à l'évier ?

Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré (ferroïne) un volume  $V_2 = 10,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  par une solution de sulfate cérique ( $Ce^{4+} + SO_4^{2-}$ ) à la concentration  $C' = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Seuls les ions  $Fe^{2+}$  réagissent. L'équation de réaction modélisant la transformation support du titrage est :  $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$   
Le volume versé à l'équivalence vaut  $V_{eq_3} = 18,3 \pm 0,1 \text{ mL}$ .

- Déterminer la quantité de matière d'ions  $Fe^{2+}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ . Présenter le résultat avec un nombre de chiffres significatifs pertinent et l'incertitude élargie associée.
- En déduire l'épaisseur « e » de zinc déposé sur la rondelle en  $\mu\text{m}$ .

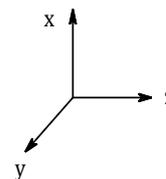
**Calculs d'incertitude :** L'incertitude élargie  $U(A)$  (encore notée  $\Delta A$ ) sur une grandeur A peut se calculer à l'aide des formules :

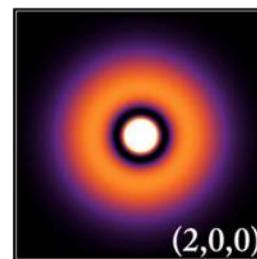
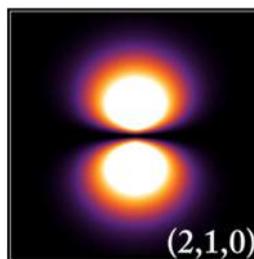
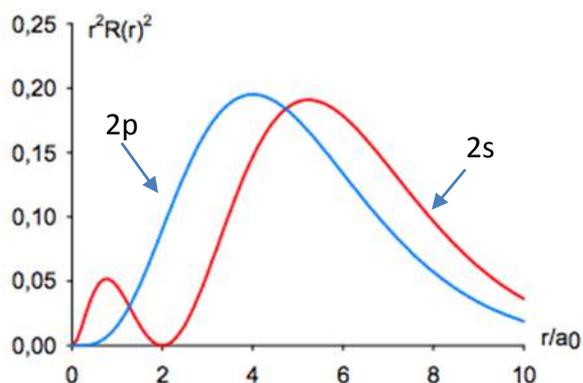
- $U(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{U(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{U(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{U(Z)}{Z}\right)^2}$  si  $A = \frac{X \times Y}{Z}$
- $U(A) = \sqrt{U(X)^2 + U(Y)^2}$  si  $A = X + Y$

## 2 - Diagnostic « Chimie orbitalaire »

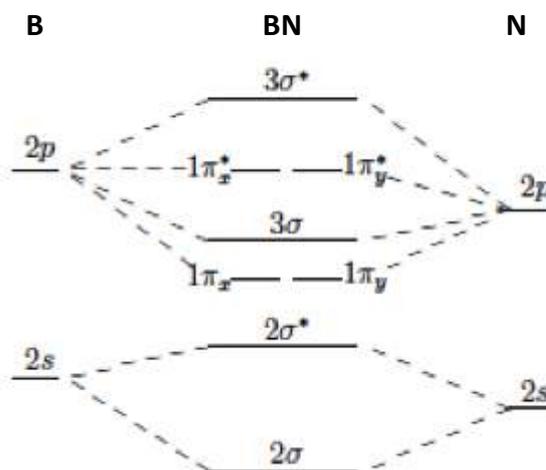
Cette partie rassemble des questions simples et vise à vérifier le degré d'acquisition des résultats essentiels du cours. Ces questions appellent des réponses très courtes, au risque de perdre du temps.

- A partir de la configuration électronique à l'état fondamental, indiquer les électrons de valence des éléments chimiques suivants :
  - Arsenic As ( $Z = 33$ ),
  - Technécium Tc ( $Z = 43$ )
  - Astate At ( $Z = 85$ ).
- Qu'est-ce qu'une fonction d'onde ? Comment lui donner un sens physique ?
- Les orbitales atomiques (1,0,0) et (3,0,0) ont-elles les mêmes parties radiales ? Les mêmes parties angulaires ?
- Avec le jeu d'axes donnés ci-contre, représenter les OA suivantes :
  - 2s
  - $3p_y$
  - $4d_{xz}$
  - $3d_{z^2}$
- Analyser les courbes reproduites à la page suivante ( $a_0 = 53 \text{ pm}$ ) :
  - Comment se nomme la grandeur en ordonnée ?
  - Quelles informations apporte la courbe relative à l'orbitale 2s ?
  - Même question concernant une orbitale 2p ?
  - Quels liens peut-on établir entre les courbes et les représentations qui leur sont adjacentes ?





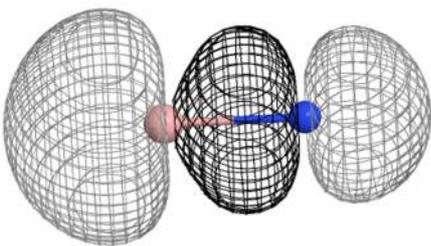
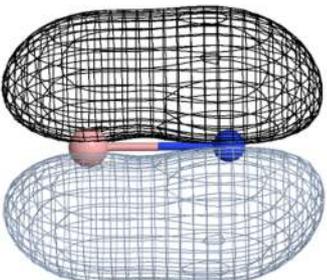
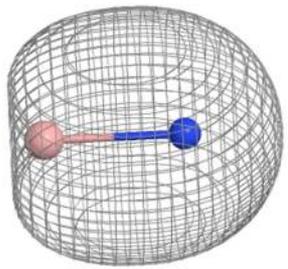
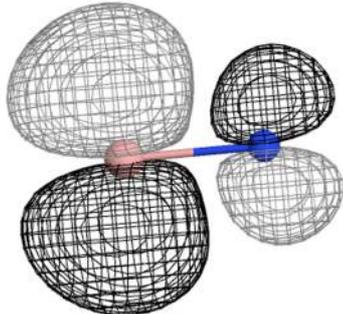
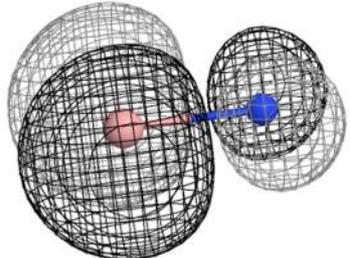
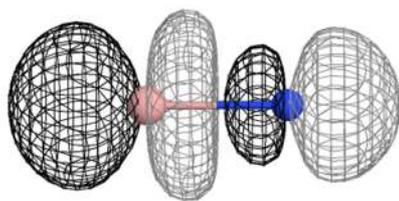
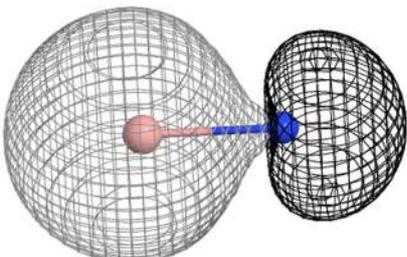
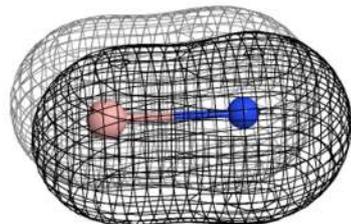
6. Qu'est-ce que la charge effective ? Comment évolue-t-elle au sein d'une période ? Et au sein d'une colonne ?
7. Rappeler le lien entre charge effective et rayon d'une orbitale de valence ?
8. Comment évolue le rayon atomique dans une période ?
9. L'ion aluminium  $Al^+$  a-t-il un rayon supérieur ou inférieur à l'atome isolé Al ? Justifier au moyen de la charge effective.
10. Rappeler les conditions pour que deux orbitales puissent être combinées. Dessiner deux OA ne pouvant pas être combinées et deux OA pouvant être combinées.
11. Proposer un diagramme d'orbitales moléculaires pour le dihydrogène  $H_2$ . Représenter les OM associées.
12. A partir d'un diagramme d'OM, justifier l'inexistence de l'édifice  $He_2$ .
13. Les niveaux d'énergie du diagramme d'orbitales moléculaires associé à la molécule de nitrure de bore BN sont donnés ci-dessous.



- a. Quelles opérations de symétrie faut-il retenir pour discriminer les orbitales en groupes à combiner.
- b. Rappeler le lien entre électronégativité et niveau d'énergie des orbitales.
- c. Représenter, en tenant compte des différences d'énergie entre OA, les orbitales :  $2\sigma$ ,  $2\sigma^*$ ,  $1\pi_x$  et  $3\sigma^*$ .
- d. Indiquer la configuration électronique de l'édifice BN.
- e. Calculer l'indice de liaison dans BN. Proposer un schéma de Lewis et comparer.
- f. L'édifice BN est-il para ou diamagnétique ? Qu'en est-il pour  $BN^{2+}$  ?
- g. Attribuer à chaque OM sa surface d'isodensité (voir page suivante). Répondre *sur votre copie* sous la forme d'un tableau en respectant les noms donnés aux orbitales moléculaires dans le diagramme ci-dessus ( $2\sigma$ ,  $2\sigma^*$ , etc...).

Surface	A	B	C	D	E	F	G	H
OM								

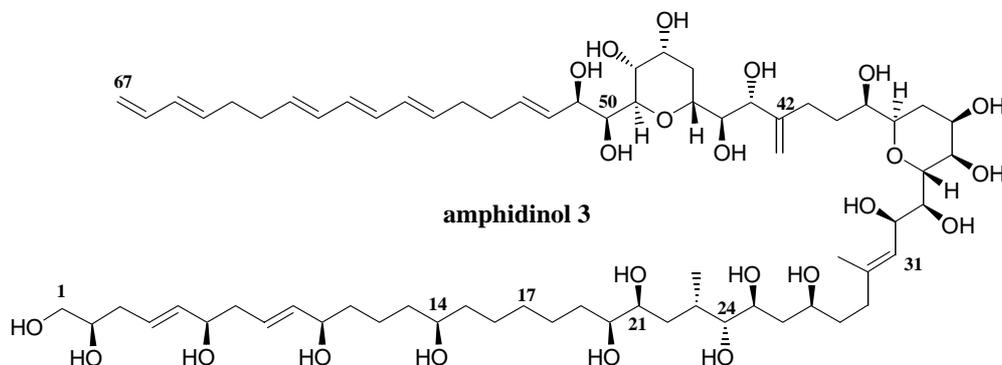
Surfaces d'isodensité des OM de BN (B est à gauche, N est à droite)

Surface	Représentation	Surface	Représentation
A		E	
B		F	
C		G	
D		H	

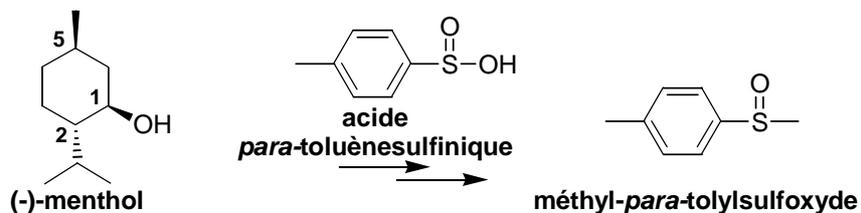
### 3 - Synthèses de fragments de l'amphidinol 3 (d'après extrait CCP 2015)

Il est recommandé d'utiliser, **uniquement** pour l'écriture des mécanismes, des **représentations simplifiées** des molécules ne pouvant faire apparaître que le seul groupe caractéristique concerné par la transformation étudiée.

L'**amphidinol 3** présente une activité anti-fongique et hémolytique particulièrement intéressante :



Ce sujet présente la synthèse d'un précurseur du fragment hydroxylé C17-C21 de l'**amphidinol 3** à partir d'une molécule chirale d'origine naturelle, le (-)-menthol. Le (-)-menthol est transformé en (+)-(R<sub>S</sub>)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** à l'aide, entre autres, d'acide *para*-toluènesulfonique :



#### A. Etude stéréochimique du (-)-menthol

1. Représenter en perspective la conformation la plus stable du (-)-menthol.
2. Que signifie le symbole (-) ?
3. Déterminer les descripteurs stéréochimiques (*R* ou *S*) de chacun des atomes de carbone asymétriques du (-)-menthol.

#### B. Préparation du (+)-(R<sub>S</sub>)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**

L'acide *para*-toluènesulfonique, représenté ci-dessus, est traité par du chlorure de thionyle SOCl<sub>2</sub> dans le toluène pour conduire au composé **2**. SOCl<sub>2</sub> agit sur l'acide *para*-toluènesulfonique comme il agirait sur un acide carboxylique (voir document 1).

Le composé **2**, de formule brute C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SOCl, réagit avec les alcools comme le ferait un chlorure d'acyle. Ainsi, mis en solution dans l'éther en présence de pyridine (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) et de (-)-menthol, il conduit au *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**, non représenté, obtenu sous forme d'un mélange de deux stéréoisomères de configuration. L'un de ces stéréoisomères, le (-)-(S<sub>S</sub>)-*para*-toluènesulfinate de menthyle, cristallise dans la propanone, l'autre stéréoisomère y est soluble.

#### Doc 1 : Action du chlorure de thionyle sur un acide carboxylique

Comme les acides carboxyliques, les chlorures d'acyle sont électrophiles, mais l'énergie basse de leur BV les rend bien plus performants que les acides carboxyliques. La conversion R-CO-OH → R-CO-Cl permise par l'action de chlorure de thionyle SOCl<sub>2</sub> entraîne une activation électrophile des acides carboxyliques qui peut être mise à profit pour obtenir des esters avec un excellent rendement.



## Doc 2 : Les sulfoxydes

Les sulfoxydes sont des molécules organiques contenant un groupe fonctionnel sulfinyle SO. Les sulfoxydes présentent un fort moment dipolaire ainsi qu'une stabilité optique. En effet, l'énergie nécessaire à l'inversion de configuration de l'atome de soufre est très élevée (de l'ordre de 150 à 180 kJ.mol<sup>-1</sup>). A température ambiante, l'énergie requise pour inverser le centre de chiralité est donc suffisamment élevée pour qu'un sulfoxyde optiquement actif ne se racémise pas :

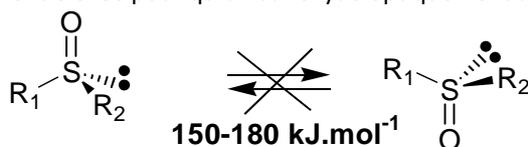


Figure 1 - Barrière d'inversion de la configuration d'un sulfoxyde bloquant la racémisation

On notera, respectivement *R<sub>S</sub>* et *S<sub>S</sub>*, le stéréodescripteur *R* ou *S* de l'atome de soufre *S*. Ainsi, si l'oxygène est prioritaire selon les règles de Cahn Ingold et Prelog (règles CIP) sur un groupe alkyle *R*<sub>1</sub>, ce dernier prioritaire sur un groupe alkyle *R*<sub>2</sub>, lui-même prioritaire sur le doublet d'électrons non liant, représenté par « •• » et affecté d'un numéro atomique et d'un nombre de masse nuls, on a :

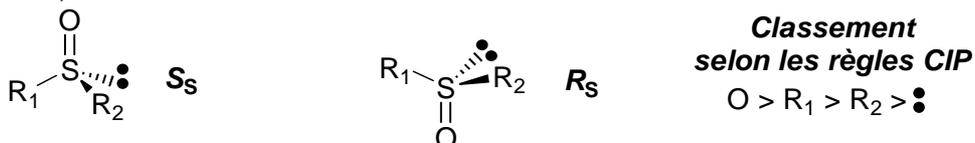


Figure 2 - Détermination du descripteur stéréochimique *R* ou *S* d'un atome de soufre stéréogène

Par ailleurs, les sulfoxydes ont la particularité de stabiliser les charges négatives sur un atome de carbone situé en  $\alpha$  de SO. Les sulfoxydes sont ainsi utilisés pour générer des nucléophiles carbonés très utiles en synthèse organique.

Enfin, la singularité des sulfoxydes réside en leurs transformations aisées en d'autres fonctions organiques présentées ci-dessous :

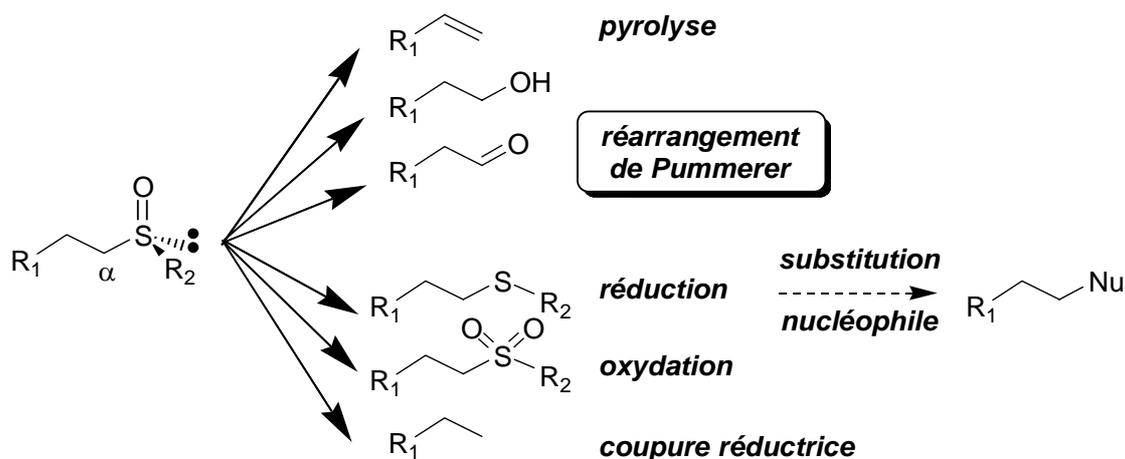


Figure 3 - Transformations possibles d'un sulfoxyde

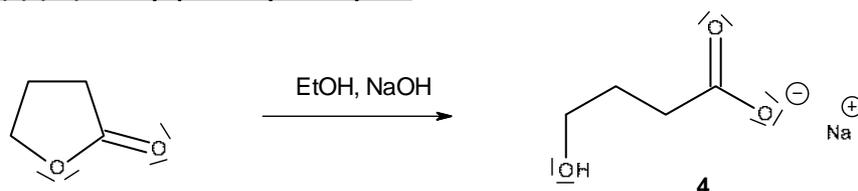
Le réarrangement de Pummerer permet notamment la transformation des sulfoxydes en aldéhydes. Toutefois, ce réarrangement se limite aux sulfoxydes possédant un hydrogène acide en  $\alpha$  de SO et aux substrats non sensibles à des milieux acides. En effet, la réaction s'effectue généralement au reflux de l'acide éthanoïque.

*D'après la thèse de doctorat de N. Rival (2012) Vers la synthèse totale de l'amphidinol 3*

4. Représenter, en convention spatiale de Cram, le (+)-(*R<sub>S</sub>*)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** dont la formule topologique plane a été précédemment donnée. Justifier l'existence d'un fort moment dipolaire dans ce composé **1**.
5. Représenter la formule topologique plane du composé **2**.
6. Représenter la formule topologique plane du *para*-toluènesulfinate de menthyle **3**.
7. Quelle relation de stéréochimie existe entre les deux stéréoisomères de **3**. Justifier leur comportement différent vis-à-vis de la propanone.

8. Quel réactif, de l'iodométhane ou de l'iodure de méthylmagnésium, pourrait être retenu pour transformer **3** en (+)-(R<sub>S</sub>)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** ? Justifier votre réponse en raisonnant par analogie avec des transformations connues mettant en jeu ces composés.

C. Transformation du (+)-(R<sub>S</sub>)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**



La  $\gamma$ -butyrolactone, ester cyclique de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, est saponifiée, à température ambiante, à l'aide d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol. On isole un solide ionique **4**, de formule C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Na, dont le spectre RMN <sup>1</sup>H, réalisé dans l'eau deutérée D<sub>2</sub>O, présente les signaux regroupés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique	multiplicité	constante de couplage (J)	intégration
H <sub>a</sub>	1,8 ppm	multiplet		2 H
H <sub>b</sub>	2,5 ppm	triplet	7,5 Hz	2 H
H <sub>c</sub>	3,8 ppm	triplet	6,1 Hz	2 H

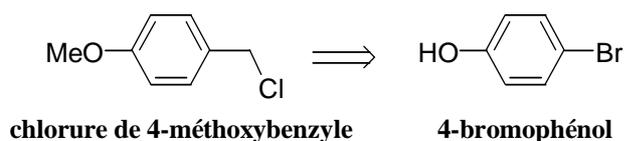
Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autres, deux bandes larges centrées vers 3 320 cm<sup>-1</sup> et 2 950 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une bande vers 1 560 cm<sup>-1</sup>.

9. Quel est le proton de **4** dont le signal n'est pas observé en RMN <sup>1</sup>H dans un solvant tel que D<sub>2</sub>O ? Ecrire l'équation de réaction associée à la transformation chimique responsable de ce résultat expérimental.
10. Attribuer les bandes IR aux liaisons concernées (**faire un tableau**). Expliquer pourquoi la bande à 1 560 cm<sup>-1</sup> est observée à un si faible nombre d'onde.
11. Attribuer l'ensemble des signaux observés en RMN <sup>1</sup>H aux différents protons notés H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub> du composé **4** (**reproduire la molécule sur votre copie**). Justifier la multiplicité des signaux observés pour les protons H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub>. Quelle multiplicité peut-on prévoir pour H<sub>a</sub> ?

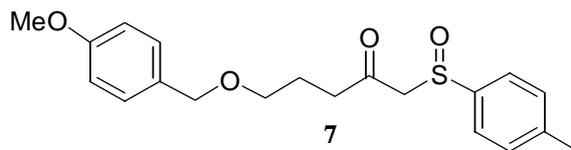
Le solide ionique **4**, mis en solution dans le diméthylformamide [DMF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO], est traité par l'iodométhane. On obtient le composé **5**. **5** est transformé en **6** par action d'hydrure de sodium (NaH) puis de chlorure de 4-méthoxybenzyle. Ces deux derniers composés sont représentés ci-après :



12. Représenter la formule topologique du composé **5**. Proposer un mécanisme pour la transformation de **4** en **5**.
13. Indiquer la nature du gaz, sous-produit formé lors de la transformation de **5** en **6**. Quel est le rôle de l'hydrure de sodium ? Quel mécanisme proposer pour l'obtention de **6** ?
14. Proposer une suite de transformations chimiques pour préparer le chlorure de 4-méthoxybenzyle à partir de 4-bromophénol. Préciser les réactifs et éventuellement solvants pour chacune de ces transformations chimiques :



Le (+)-(*R*<sub>s</sub>)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**, en solution dans le THF, est traité à basse température par du diisopropylamide de lithium (LDA, base très forte et très encombrée). A cette solution est ajouté le composé **6**. Après hydrolyse et traitement usuel, on isole le composé solide **7** dont une représentation plane est donnée ci-dessous :



Le composé **7**, traité dans l'éthanol par l'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL-H), équivalent plus sélectif du tétrahydruroborate de sodium NaBH<sub>4</sub>, conduit à un mélange de deux stéréoisomères **8**. La comparaison des spectres IR des composés **7** et **8** montre la disparition, lors de cette transformation, d'une bande à 1 711 cm<sup>-1</sup> au profit d'une bande large vers 3 400 cm<sup>-1</sup> alors qu'une bande intense persiste à 1 030 cm<sup>-1</sup>.

15. Représenter la formule topologique plane du composé **8** en analysant les données IR.

16. Proposer un mécanisme pour l'action d'un ion hydruure sur le groupe carbonyle.

Le sulfoxyde **8** est transformé en aldéhyde **9**, précurseur du fragment C17-C21 de l'**amphidinol 3**, selon un réarrangement de Pummerer présenté dans le document 2.

17. Représenter la formule topologique plane de l'aldéhyde **9**.

### Données spectrales

**Données RMN <sup>1</sup>H** : gamme de déplacements chimiques δ en ppm

Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9 - 1,3	1,6 - 2,5	2,0 - 3,0	3,3 - 3,7	4,5 - 6,0	9,5 - 10,0

Table 2 - Tableau de quelques déplacements chimiques du proton en RMN <sup>1</sup>H

**Données INFRAROUGE** : nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C=C	C=O	S=O
σ (cm <sup>-1</sup> )	3 300 - 3 600	2 910 - 2 970	1 580 - 1 620	1 710 - 1 750	1 030 - 1 050

Table 3 - Tableau de bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

## 4 - Séchage d'un film photographique

Pour obtenir un séchage rapide d'un film photographique, on emploie un mélange eau/propan-1-ol, noté MEP, plutôt que de l'eau ( $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Le propan-1-ol ( $M_{P1} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est désigné par l'indice  $P1$ . La température de début d'ébullition du MEP est  $\theta_{\text{eb}} = 92^\circ\text{C}$ . Après séchage d'une aire de  $1 \text{ m}^2$  de film, on constate que la température de début d'ébullition du MEP est  $\theta_{\text{eb}} = 90^\circ\text{C}$ .

On donne ci-dessous le diagramme de phases du mélange binaire eau-propan-1-ol à pression atmosphérique constante  $P = 1,013 \text{ bar}$ . Il indique la température en fonction des fractions molaires en  $P1$ ,  $x_{P1}$  et  $y_{P1}$ , respectivement au sein de la phase liquide et de la phase vapeur.



1. A partir de l'allure du diagramme, indiquer les propriétés des mélanges eau-propan-1-ol.
2. Indiquer, **sous forme de tableau**, le nom des courbes C1 à C4, ainsi que le nombre et la nature des phases dans les domaines D1 à D4.
3. Quel est le nom attribué à un mélange représenté par le point C ? Quelles sont les propriétés de ce mélange ? Calculer (avec justification complète) le nombre de degrés de liberté du système physico-chimique en ce point.
4. Quelle est la fraction molaire en  $P1$  du MEP avant et après séchage ? Commenter.
5. Soit un mélange binaire MEP de fraction molaire  $x_{P1} = 0,20$  que l'on chauffe de  $\theta = 25^\circ\text{C}$  à  $\theta = 94^\circ\text{C}$ . Décrire les phénomènes et préciser l'évolution de la fraction molaire en  $P1$  dans chaque phase.
6. On porte un mélange contenant  $545,5 \text{ g}$  d'eau et  $454,5 \text{ g}$  de  $P1$  à  $\theta = 90^\circ\text{C}$ . Quelle est la masse de la vapeur et celle du liquide ?
7. Quelle est la composition des produits (distillat et résidu) obtenus par distillation fractionnée :
  - d'un MEP de composition  $x_{P1} = 0,20$
  - d'un MEP de composition  $x_{P1} = 0,60$

