

DS de Chimie n°7
Samedi 3 mai 2025
Durée : 3h

CALCULATRICES AUTORISEES

ATTENTION : PROBLEME 4 EST A REDIGER DIRECTEMENT SUR LE SUJET

Problème 1 : Titrage d'une solution d'acide sulfurique

Données à 298K :

couple	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻	HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻
pK _A	1,9	2,0	7,6

Indicateur	Couleur forme acide	Couleur forme basique	Zone de virage
Rouge de chlorophénol	Rouge	Jaune	4,8 – 6,4
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	7,2 – 8,8

Masses atomiques :

Elément	H	O	S
M (g.mol ⁻¹)	1,0	16,0	32,0

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

A. Titrage pH-métrique de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique H₂SO₄ est un diacide dont la première acidité est forte.

1. L'acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98% en masse de H₂SO₄, de masse volumique 1,84 g.cm⁻³. Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.
2. Un volume $V_0 = 5,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire C_A est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,5$ mol.L⁻¹. Le titrage est suivi par pH-métrie. Quelle(s) électrode(s) est (sont) utilisée(s) avec le pH-mètre ?
3. Quelles sont les espèces présentes, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier.
4. Une simulation de ce titrage est donnée **figure 1**. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes : $pH = f(V)$, $\%[\text{HSO}_4^-] = g(V)$ et $\%[\text{SO}_4^{2-}] = h(V)$.
5. En déduire la ou les réactions prépondérantes qui ont lieu avant l'équivalence. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à 25°C. Le titrage pH-métrique met-il en évidence les deux acidités ? Justifier.
6. Quelle est la concentration C_A de l'acide sulfurique titré ?

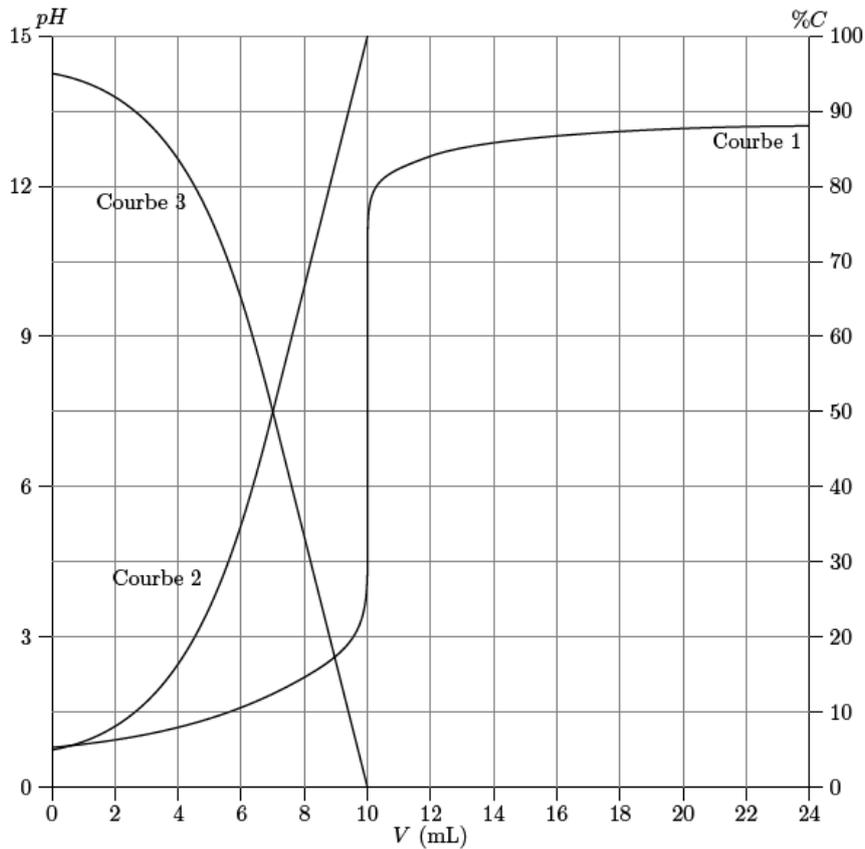


Figure 1 : Titrage de l'acide sulfurique

B. Titrage d'un mélange d'acides : acide sulfurique et dioxyde de soufre dissous dans l'eau

On réalise maintenant le titrage de $V_0 = 40$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire C_1 et du dioxyde de soufre dissous ($\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}$ encore noté H_2SO_3) à la concentration molaire C_2 par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $C_B = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

On réalise deux titrages.

- Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de chlorophénol. Le changement de couleur a alors lieu pour $V_{E1} = 20$ mL.
- Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour $V_{E2} = 32$ mL.

1. Sur un diagramme de prédominance (axe de pH), faire apparaître tous les couples acido-basiques mis en jeu dans ce titrage, ainsi que leur pK_A .
2. Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de chlorophénol ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.
3. Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.
4. En déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 des deux acides titrés.

PROBLEME n°2 : Le cuivre en solution aqueuse

Dans cette partie, la température sera prise égale à 298 K.

Données : Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
Masse molaire atomique du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

1. On considère 1 litre d'une solution de nitrate de cuivre II, ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'ion Cu^{2+} s'entoure en fait spontanément de 6 molécules d'eau pour former une espèce $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ appelé ion Cu^{2+} hydraté, capable de céder un proton H^+ en réagissant sur l'eau.

- a. Donner la formule de la base conjuguée de l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- b. Écrire l'équation bilan de la réaction de l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ avec l'eau.
- c. Le pH de la solution obtenue vaut 4,6.
Déterminer le $\text{p}K_a$ de l'acide faible $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. (On pourra écrire $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sous la forme AH).

2. Lorsque l'on augmente le pH , l'ion Cu^{2+} peut donner un précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ de produit de solubilité $K_{s1} = 10^{-20}$.

- a. Déterminer le pH de début d'apparition de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ dans la solution de nitrate de cuivre (II), ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- b. Montrer alors que l'on peut négliger l'acidité de l'ion Cu^{2+} hydraté pour l'étude de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

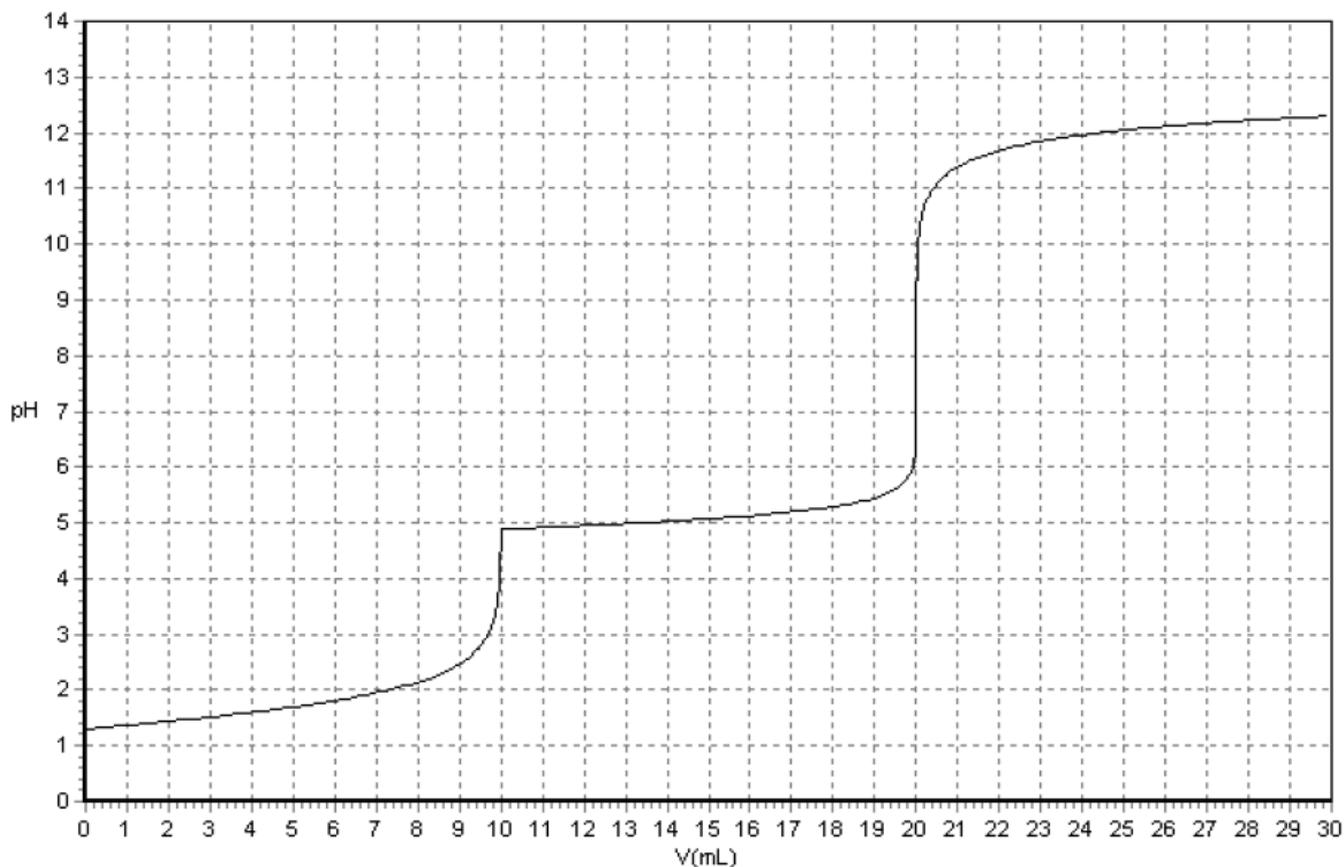
Dans la suite du problème, on néglige de fait l'acidité de l'ion Cu^{2+} .

3. Dosage d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 et de nitrate de cuivre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

On réalise le dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$), acide fort, et de nitrate de cuivre II ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) par une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

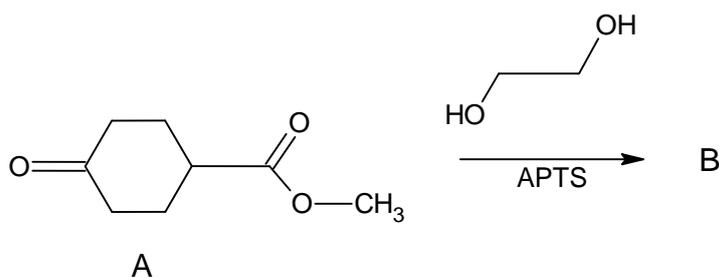
La courbe du dosage est visualisée ci-après.

- a. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce dosage et calculer leur constante d'équilibre.
- b. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.
- c. Donner par lecture graphique, les valeurs des deux volumes équivalents.
- d. Calculer la concentration C_1 en acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$) et la concentration C_2 en ions cuivre II Cu^{2+} de la solution initiale.
- e. Retrouver par une exploitation graphique, la valeur approximative du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.



Courbe *pH*-métrique du dosage de 10 mL d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$) et de nitrate de cuivre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$) par la soude NaOH ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

PROBLEME n°3 :



La molécule **A** réagit avec l'éthan-1,2-diol en présence d'APTS pour donner une molécule bicyclique **B**.

- 1) Donner la structure du produit **B** obtenu ainsi que l'équation bilan de la réaction.
- 2) Que signifie l'acronyme APTS ? Quelle est son utilité ici ?
- 3) Ecrire (avec soin !) le mécanisme de la réaction.

NOM :

PROBLEME n°4 : d'après IChO 2022

(Répondre directement sur le sujet)

NE PAS OUBLIER DE RENDRE CETTE FEUILLE AVEC VOTRE COPIE

Éléments de synthèse du salviasperanol

Les icetaxanes constituent une famille de composés naturels possédant un squelette carboné tricyclique original et sont dotés de propriétés cytotoxiques sur des lignées de cellules tumorales. Dans ce problème, nous allons étudier des éléments de synthèse de l'un d'entre eux, le salviasperanol **1** [Figure 1], isolé en 1995 de la racine de *Salvia Aspera* par B. ESQUIVEL et coauteurs.

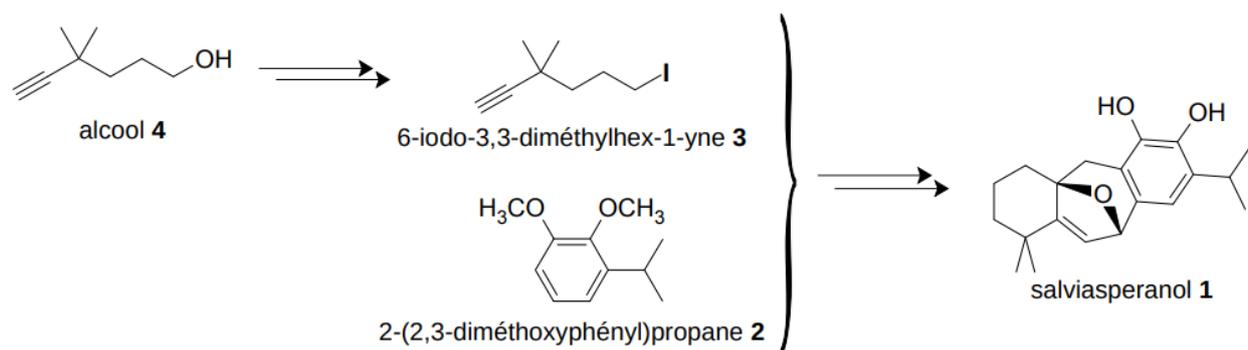


FIGURE 1 – Structures moléculaires du salviasperanol **1** et de ses précurseurs ; le cas échéant, un seul énantiomère du composé est représenté

Cette partie s'appuie sur les travaux de l'équipe de Richmond SARPONG, publiés en 2006 dans la revue américaine *Organic Letters* [*Org. Lett.* **2006**, *8*, N°13, p 2883]. L'analyse rétrosynthétique proposée par les auteurs conduit notamment à deux précurseurs, le 2-(2,3-diméthoxyphényl)propane **2** et l'iodoalcyne **3** [Figure 1].

1 Mise en jambes : élaboration du précurseur iodé **3**

Intéressons-nous dans un premier temps à l'élaboration du précurseur iodé **3**, dont la synthèse est décrite dans les documents annexes de la publication de R. SARPONG à partir de l'alcool correspondant **4** [Figure 1, page 1].

1. Expliquer pourquoi l'action d'une solution d'iodure de sodium (dans la propanone, là où il est soluble tout comme l'alcool **4**) ne permet pas la transformation de l'alcool **4** en composé iodé **3**.

Les auteurs proposent la séquence suivante, en deux étapes :

- étape a) : action du chlorure de méthanesulfonyle $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ (encore appelé chlorure de mésyle et noté $\text{Ms}-\text{Cl}$) sur l'alcool **4**, en solution dans le dichlorométhane et en présence d'un équivalent molaire et demi de triéthylamine NEt_3 , conduisant à la formation d'un mésylate **5** ;
- étape b) : action sur le produit obtenu d'une solution d'iodure de sodium dans la propanone.

Remarque : les amines sont des bases faibles.

2. Ajuster l'équation de la réaction de passage de l'alcool **4** – noté RCH_2OH – au mésylate **5** – noté RCH_2OMs – dans les conditions indiquées (étape a) du protocole).

3. En détaillant avec soin le raisonnement, proposer un mécanisme pour l'étape b) de ce protocole. Expliquer pourquoi la formation du composé iodé **3** est rendue possible par le passage de l'alcool **4** au mésylate **5**.

3 Suite de la synthèse : élaboration du précurseur 2

Examinons maintenant la préparation du précurseur **2**. La première étape, décrite dans un article de G. MAJETICH et coll. [*Synth. Comm.* **1993**, *23*, p 2331], consiste à obtenir l'alcool **6** dont la structure moléculaire est indiquée Figure 3. L'un des réactifs est la propanone.

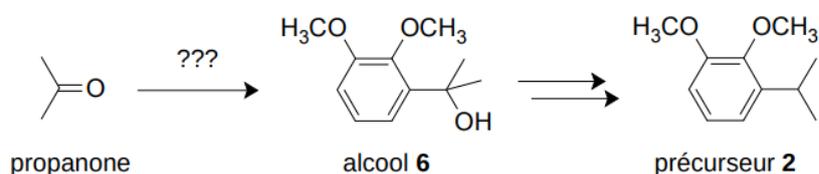


FIGURE 3 – Synthèse du précurseur **2**

12. Proposer un réactif **7** permettant de transformer la propanone en alcool **6**. Détailler le mécanisme schématique de la réaction entre la propanone et la molécule **7**.

NOM :

NE PAS OUBLIER DE RENDRE CETTE FEUILLE AVEC VOTRE COPIE

13. Le réactif **7** est lui-même obtenu à partir d'un précurseur **8**. Décrire les conditions permettant le passage du composé **8** au réactif **7** et préciser les précautions à respecter pour obtenir le meilleur rendement possible dans cette transformation.

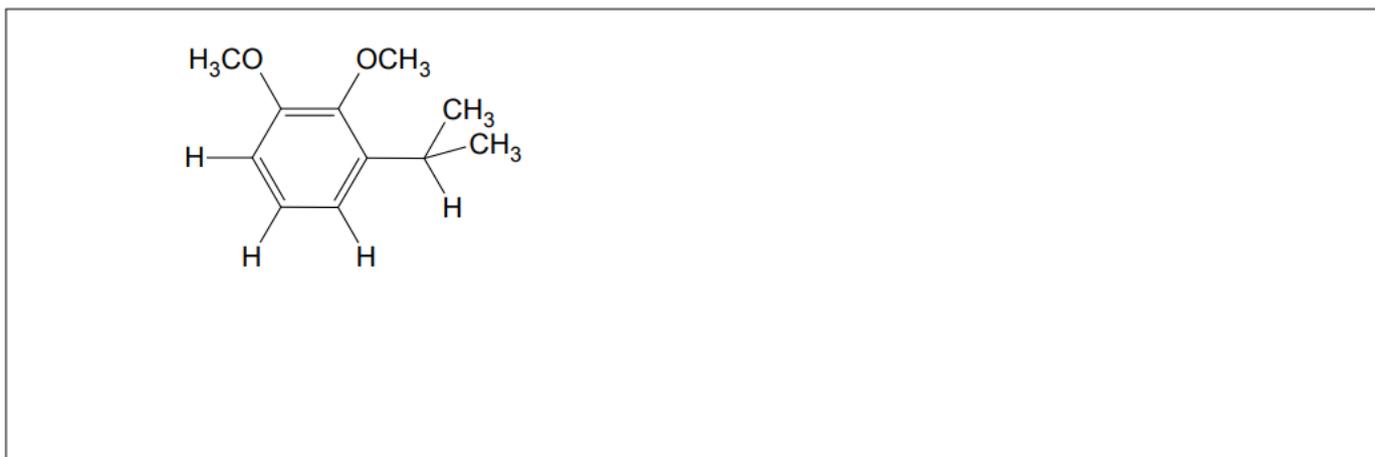
14. Le passage de l'alcool **6** au précurseur **2** se déroule en deux étapes : formation d'un alcène **9** par action d'une solution éthanolique d'acide phosphorique H_3PO_4 puis addition mole à mole du dihydrogène sur l'alcène **9** en présence d'un catalyseur. Donner la structure moléculaire de l'alcène **9** et, en détaillant l'argumentation, proposer un mécanisme pour son obtention, en explicitant le rôle de l'acide phosphorique.

15. Les auteurs indiquent dans leur publication que la mise en contact du réactif **7** avec le 2-bromopropane, à température ambiante, ne conduit pas à la formation du précurseur **2**. En revanche, un dégagement gazeux est observé et, du milieu réactionnel, on n'isole que du 1,2-diméthoxybenzène. Proposer une interprétation en indiquant la nature de la transformation subie par le 2-bromopropane.

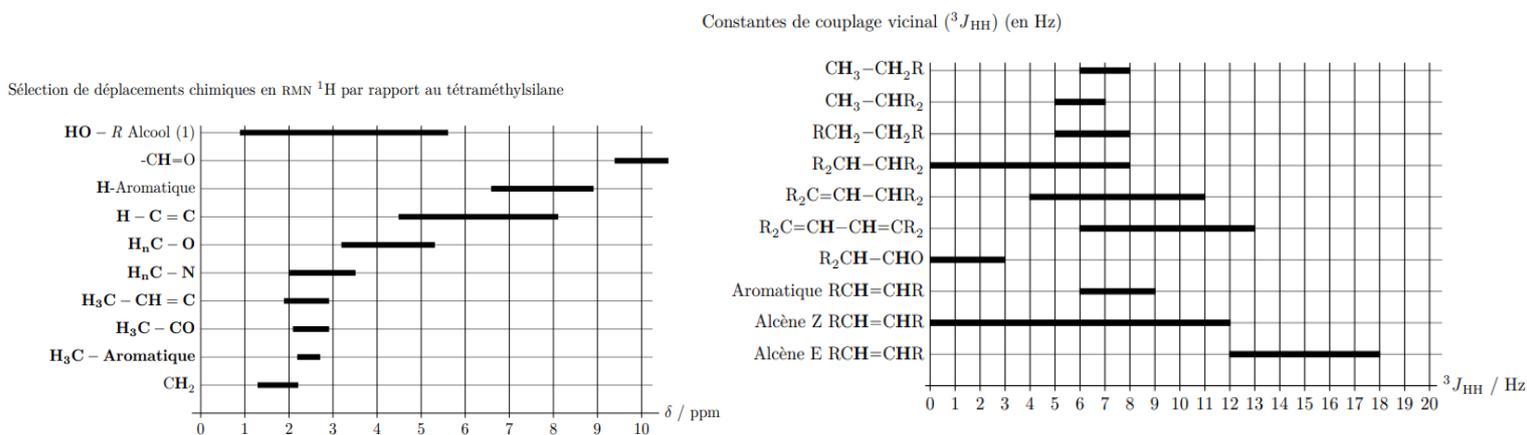
Le spectre de RMN du proton (enregistré en solution dans CDCl_3 , 250 MHz) de la molécule **2** est décrit ci-après (déplacement chimique δ , constantes de couplage) ; le déplacement chimique des protons est donné en ppm, avec pour référence les protons des atomes d'hydrogène du TMS ($\delta = 0$ ppm) ; les notations sont les suivantes : **s** pour singulet, **d** pour doublet, **t** pour triplet, **hept** pour heptuplet, **dd** pour doublet de doublets.

1,24 (d,6H, $J = 7$ Hz) ; 3,36 (hept,1H, $J = 7$ Hz) ; 3,84 (s,3H) ; 3,90 (s,3H) ; 6,78 (dd,1H, $J = 8 ; 2$ Hz), 6,87 (dd,1H, $J = 8 ; 2$ Hz) ; 7,07 (t,1H, $J = 8$ Hz).

16. Sur la structure dessinée dans le cadre réponse, attribuer au mieux les signaux aux protons des atomes d'hydrogène qui en sont responsables et expliquer leur multiplicité. On se reportera aux données tabulées (valeurs de déplacements chimiques et de constantes de couplage) fournies en fin de cette partie.



AVEZ-VOUS PENSE A RENDRE CETTE FEUILLE AVEC VOTRE COPIE ?



Constantes de couplage vicinal ($^4J_{\text{HH}}$) (en Hz)

