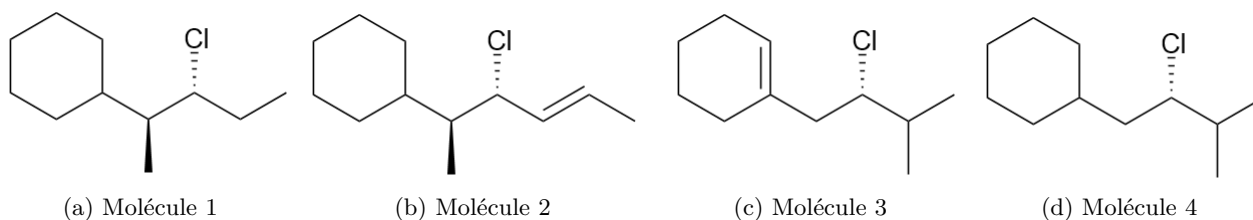


Devoir surveillé n°4

Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

I Etude d'élimination et de substitution

On considère les molécules ci-dessous, numérotées de 1 à 4.



I.1 Déterminer les stéréodescripteurs de la molécule 2.

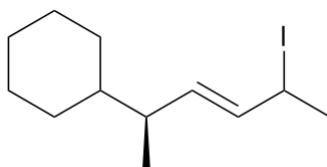
I.2 Nommer la molécule 2.

I.3 On considère l'action de l'iodure de sodium NaI sur la molécule 1 dans la propanone.

- a) Justifier que le(s) produit(s) majoritaire(s) soit (soient) issu(s) d'une substitution.
- b) Dessiner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s), dessiner le mécanisme de formation et préciser la ou les sélectivité(s) de la réaction.

I.4 On considère l'action du iodure de sodium NaI sur la molécule 2 dans la propanone.

- a) Dessiner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s), préciser et dessiner le mécanisme mis en place.
- b) Justifier la formation du sous produit minoritaire ci-dessous :



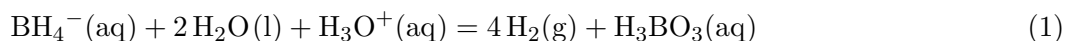
I.5 On considère l'action du tertibutanolate de potassium tBuOK sur la molécule 3 dans la propanone.

- a) Justifier que le(s) produit(s) majoritaire(s) soit (soient) issu(s) d'une élimination.
- b) Dessiner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s) et préciser la ou les sélectivité(s) de la réaction.

I.6 On considère l'action du tertibutanolate de potassium tBuOK sur la molécule 4 dans la propanone. Préciser le mécanisme mis en place, donner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s) et préciser la(les) sélectivité(s) de la réaction.

II Etude du tétrahydruroborate de sodium

Le tétrahydruroborate de sodium a pour formule NaBH_4 ($M = 37,89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). C'est une espèce très utile en chimie organique qui peut se décomposer dans l'eau selon la réaction :



II.1 Etude cinétique de la réaction

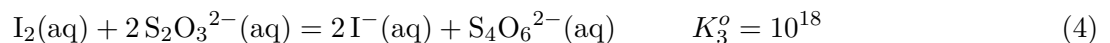
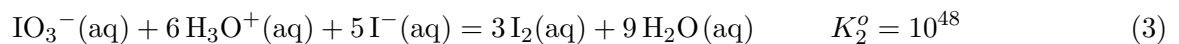
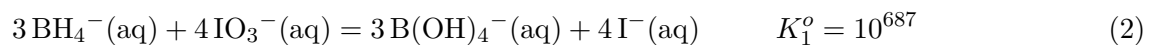
On suppose une loi de vitesse du type :

$$v = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha[\text{BH}_4^-]^\beta$$

Afin de déterminer les ordres partiels α et β , on propose de réaliser le protocole suivant : *On dissout rapidement 76,0 mg de tétrahydroborate de sodium dans 100 mL d'une solution tampon. On déclenche le chronomètre et on prélève régulièrement 1 mL de la solution auquel on ajoute 20 mL d'eau distillée froide. Les différents prélèvements sont titrés selon la méthode suivante :*

- Ajouter 8,0 mg d'iodate de potassium KIO_3 ($M = 214 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Ajouter 35,0 mg d'iodure de potassium KI ($M = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Acidifier avec de l'acide chlorhydrique pour atteindre $\text{pH} = 1$.
- Titrer le diiode obtenu avec une solution de thiosulfate de sodium à la concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On précise les réactions suivantes :



II.1 Justifier l'utilité de la solution tampon. En déduire que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k_{obs}[\text{BH}_4^-]^\beta \text{ avec } k_{obs} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha$$

II.2 Déterminer la concentration initiale, notée C_o des ions tétrahydroborates dans cette étude.

II.3 On considère maintenant le titrage du prélèvement de 1 mL du milieu réactionnel à la date t :

- a) Parmi les différentes réactions proposées, identifier la réaction de titrage et proposer une méthode de détection de l'équivalence.
- b) Justifier que les ions periodates IO_3^- doivent être ajoutés en excès par rapport aux ions tétrahydroborate. Déterminer alors la masse minimale m_1 d'iodate de potassium à ajouter.
- c) Justifier l'intérêt d'ajouter 20 mL d'eau froide après avoir prélevé le mélange réactionnel.
- d) On considère le prélèvement effectué au temps de demi réaction de la réaction (1).
 - i. Déterminer la quantité restante de IO_3^- après la réaction (2).
 - ii. En déduire la quantité de diiode formée par la réaction (3).
 - iii. En déduire le volume équivalent attendu.

II.4 En supposant un ordre 1, déterminer la relation $[\text{BH}_4^-]_t = f(t)$.

II.5 Proposer une méthode d'exploitation des mesures effectuées pour montrer que l'ordre partiel β vaut 1 et pour déterminer la constante apparente de réaction k_{obs} .

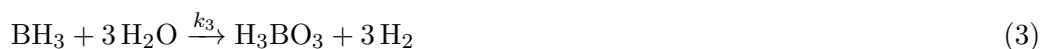
II.2 Etude du mécanisme de l'hydrolyse

Les expériences de la partie précédente ont permis d'établir :

- L'ordre partiel β associé aux ions tétrahydroborate vaut 1.
- Différentes valeurs de $k_{obs} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha$ ont été mesurées et sont indiquées dans le tableau suivant (avec k_{obs} en s^{-1} :

pH	7,00	7,74	8,53	9,42	9,88	10,86	11,36	11,84	12,33	12,76	13,32	14,00
$\log(k_{obs})$	-1,00	-1,78	-2,52	-3,44	-3,88	-4,87	-5,35	-5,82	-6,31	-6,70	-7,24	-7,60

Le mécanisme proposé pour expliquer cette réaction est le suivant :



II.6 Déterminer l'ordre partiel associé aux ions H_3O^+ .

II.7 Définir et démontrer l'expression du temps de demi-réaction à pH fixé en fonction des grandeurs nécessaires.

II.8 Faire l'application numérique pour $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 14$. En déduire si l'on doit conserver une solution aqueuse de tétrahydruroborate en milieu neutre ou en milieu basique.

II.9 On précise que les espèces BH_5 et BH_3 sont instables, formées difficilement et très réactives. En déduire deux relations sur les vitesses des étapes du mécanisme.

II.10 Exprimer la vitesse globale de la réaction (1) en fonction de la vitesse de l'étape 2.

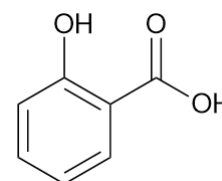
II.11 Déterminer finalement la loi de vitesse attendue.

II.12 Conclure quant à la validité du mécanisme proposé au regard des résultats expérimentaux.

III Etude de l'acide salicylique

III.1 Titrage de l'acide salicylique dans un cachet

L'acide salicylique est un acide que l'on peut extraire de certains végétaux comme le saule blanc ou la spirée. Il s'agit d'un précurseur de l'acide acétylsalicylique, un antalgique connu depuis longtemps, et c'est le principe actif de l'aspirine. Ce médicament a donc tiré son nom de la plante dont est extrait l'acide salicylique. Dans le cadre de la synthèse de l'aspirine, un laboratoire de contrôle qualité est chargé d'analyser la pureté de l'acide salicylique avant la synthèse. Le fournisseur garantit l'acide pur à plus de 99,0 %. L'acide salicylique est un diacide dont la structure est donnée ci-contre. On le notera par la suite AH_2 .



Le protocole suivant est appliqué pour titrer l'acide salicylique : *On dissout 13,8 g d'acide salicylique dans 100 mL d'eau distillée. La solution obtenue est notée S_1 . On dilue ensuite S_1 par 10 pour obtenir 50 mL de S_2 . On titre alors 10 mL de la solution diluée par de la soude NaOH à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le protocole est refait 10 fois et les résultats suivants sont obtenus :*

Test	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V_E (mL)	19,5	19,7	19,3	23,2	19,7	19,8	18,9	19,4	19,6	19,7

Données :

$$M(\text{Acide Salicylique}) = 138,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Acide salicylique} \quad pK_{a1} = 3,0 \quad pK_{a2} = 13,6$$

III.1 Déterminer la concentration attendue de l'acide salicylique dans la solution S_1 .

III.2 Proposer un protocole pour la dilution de S_1 en S_2 . Les éléments de verrerie utilisés seront précisés et justifiés.

III.3 Dessiner la structure de AH^- et A^{2-} . Commenter la valeur du pK_a le plus élevé de l'acide salicylique, notamment en le comparant à la valeur attendue.

III.4 Identifier les réactions pouvant avoir lieu lors du titrage. Préciser celle(s) qui se produit (-sent) et celle(s) qui est (sont) adaptée(s) à un titrage.

III.5 Proposer deux méthodes de suivi de titrage.

- III.6 En détaillant votre raisonnement et en justifiant mathématiquement l'allure des courbes, représenter les courbes $n_{\text{AH}_2} = f(V)$, $n_{\text{AH}^-} = f(V)$ et $n_{\text{HO}^-} = f(V)$ où V représente le volume de solution titrante versée.
- III.7 Exprimer le pourcentage massique en acide salicylique dans le cachet en fonction du volume équivalent et des autres grandeurs nécessaires.
- III.8 Déterminer le pourcentage massique en acide salicylique dans le cachet en précisant l'incertitude associée.
- III.9 Conclure alors sur la pureté du produit livré par le fournisseur au regard du critère indiqué.

III.2 Utilisation de l'acide salicylique

- III.10 On dissout le cachet de 13,8 g d'acide salicylique dans 100 mL d'eau pure. Déterminer le pH et la composition du système à l'état final.
- III.11 A la solution ainsi obtenue, on ajoute à 0,005 mol de soude sans variation de volume. Préciser l'état final et le pH.
- III.12 Préciser les propriétés et la nature d'une telle solution.

FIN DE L'ÉNONCÉ