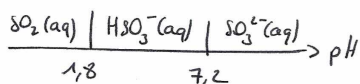


Devoir surveillé 2 - 13 octobre 2012 :

**Chimie des solutions**  
**Chimie organique (PCSI, Spectroscopies, Méthode de Hückel)**

**1 - SOLUBILITE TOTALE DE SO<sub>2</sub>**

① Formes en solution aqueuse



② Solubilité = qt maximale de SO<sub>2</sub> que l'on peut avoir (sous toutes ses formes) en solution aqueuse :

$$s = [\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

$$\textcircled{3} K^0 = \frac{[\text{SO}_2] P^0}{P_{\text{SO}_2} C^0} \quad K_{A1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]} \quad K_{A2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

$$\Rightarrow s = K^0 C^0 \left( \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0} \right) \left[ 1 + \frac{K_{A1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{A1}K_{A2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right]$$

$\downarrow$  rend compte de [SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]  
 $\downarrow$  idem pour [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]  
 $\downarrow$  [SO<sub>2</sub>(aq)]

④ Approche mathématique : si pH ↑, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] ↓ ⇒ s = f([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]) augmente  
 Approche physique : Si pH ↑, on se déplace vers la dominance de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> par consommation successive des acides SO<sub>2</sub>(aq) et HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> : le système chimique ainsi perturbé répond en fabriquant SO<sub>2</sub>(aq), donc on dissolvait plus de SO<sub>2</sub>(g).

⑤ (a) Entre 0 et V<sub>eq1</sub> : SO<sub>2</sub>(aq) + HO<sup>-</sup>(aq) = HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)  $K_1^0 = \frac{K_e}{K_{A1}} = 10^{12,2}$   
 Entre V<sub>eq1</sub> et V<sub>eq2</sub> : HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) + HO<sup>-</sup>(aq) = SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) + H<sub>2</sub>O(l)  $K_2^0 = \frac{K_e}{K_{A2}} = 10^{6,8}$

(b) 2 réactifs (quantitatifs) et 2 sauts de pH obtenus ⇒ les 2 réactions sont bien successives ⇒ c'est par cela qu'on obtient 2 sauts de pH (chaque R<sup>0</sup> a une fin propre : la 2<sup>de</sup> réaction commence quand la 1<sup>re</sup> est terminée (= 1<sup>re</sup> équivalence)).

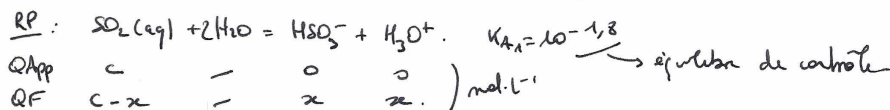
1<sup>re</sup> équivalence : n<sub>SO<sub>2</sub> initialment</sub> = n<sub>HO<sup>-</sup> vers</sub> = 0,1 × 10<sup>-3</sup>  
 dans le bécher à équivalence 1

Il y avait 1,0 × 10<sup>-3</sup> mol de SO<sub>2</sub> dans les 10 mL de solution de base.

$$\Rightarrow c(\text{SO}_2) = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Rq : on remarque que pour obtenir HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (formé par consommation totale de SO<sub>2</sub>) il faut de nouveau 10 mL (entre V<sub>eq1</sub> et V<sub>eq2</sub>).

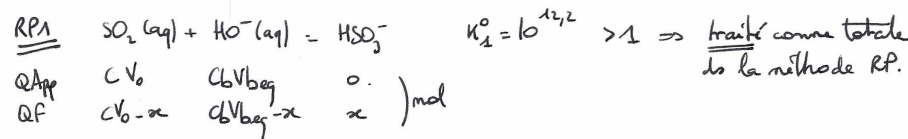
② Etat initial V=0 mL : seuls espèces présentes SO<sub>2</sub>(aq) et H<sub>2</sub>O.



Résolution  $\frac{x^2}{c-x} = 10^{-1,8} \Rightarrow x = 0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 1,5$

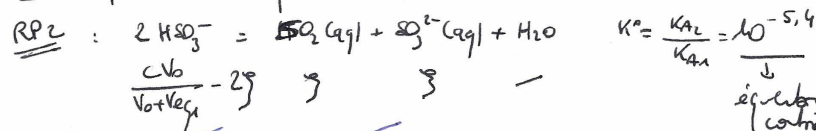
Validation : 2<sup>de</sup> acidité négligée ⇒ [SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] ≪ [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] ⇒ pH < pK<sub>A2</sub> - 1 : OK  
 Auto protolysé négligée ⇒ OK car pH < 6,5.

Etat initial à V=10 mL Espèces apportées : SO<sub>2</sub> et HO<sup>-</sup>.



⇒ Equivalence ⇒ SO<sub>2</sub> et HO<sup>-</sup> limitants ⇒ solution de HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> hq  
 $[\text{HSO}_3^-] = \frac{C V_0}{V_0 + V_{eq1}}$

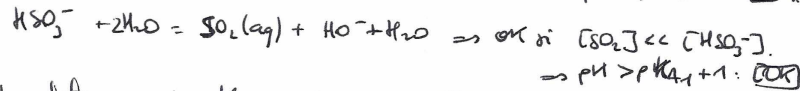
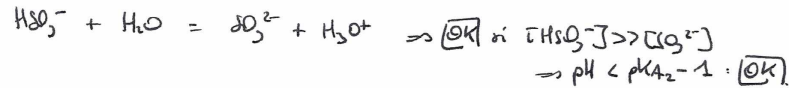
solution équivalence : uniquement HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O.



$K_{A1}K_{A2} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2]} \cdot \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = 4,5$

Validation : Pour que ce pH soit valable, il faut effectivement que  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  soient à des concentrations égales (utilisé pour simplifier les concentrations du calcul précédent).

Les concentrations peuvent varier si l'une des 2 réactions suivantes est avancée :

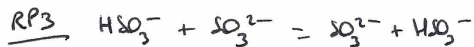
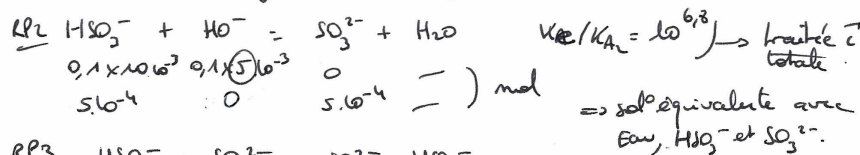


Autoprotolyse négligeable =  $\text{pH} < 6,5 : \text{OK}$ .

Etat initial pour  $V = 15 \text{ mL}$  : 15 mL de soude + 10 mL de  $\text{SO}_2$ .

Les 10 premiers mL de soude servent à transformer  $\text{SO}_2$  en  $\text{HSO}_3^-$  (cf  $V = 10 \text{ mL}$ )

Les 5 mL restant réagissent avec  $\text{HSO}_3^-$  :

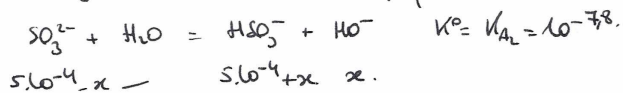


$\Rightarrow$  ne modifie pas les concentrations précédemment trouvés.

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = \underline{7,8}$$

Validation : autoprotolyse  $\text{OK} : \text{pH} > 7,5$ .

le calcul est valable si les concentrations des ions n'ont pas changé suite à 1  $R^0$  les impliquant comme :



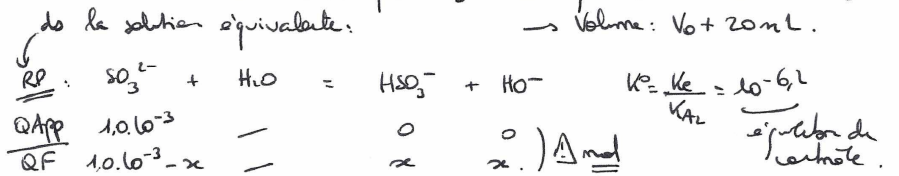
OK si  $x \ll 5 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{HO}^-] \ll [\text{SO}_3^{2-}]$  et  $[\text{HSO}_3^-]$ .

$$\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \frac{5 \cdot 10^{-4}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{OK}$$

(3)

A 20 mL qd apportées :  $\text{HO}^-$  : qd nécessaire pour titrer tout  $\text{SO}_2$ .

$\Rightarrow$  il ne reste que  $\text{SO}_3^{2-}$   $\rightarrow$  qd de matière : celle de  $\text{SO}_2$  initial



Résolution :  $\frac{x^2}{(10 \cdot 10^{-3} - x)(20 \cdot 10^{-3})} = 10^{-6,2} \Rightarrow x = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$\Rightarrow [\text{HO}^-] = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

volume pr avor ds concentrations  $\Rightarrow \text{pH} = 10,7$

Validation autoprotolyse de l'eau :  $\text{OK} : \text{pH} > 7,5$ .

2<sup>de</sup> basicité de  $\text{SO}_3^{2-}$  :  $\text{HSO}_3^- = \text{SO}_2 + \text{HO}^-$

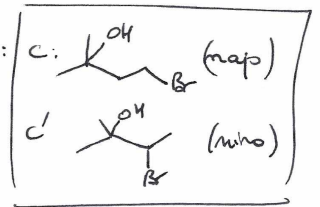
négligeable si  $[\text{SO}_2] \ll [\text{HSO}_3^-] : \text{OK}$  car  $\text{pH} > \text{p}K_{A1} + 1$ .

## 2- SYNTHÈSE DU LINALOL

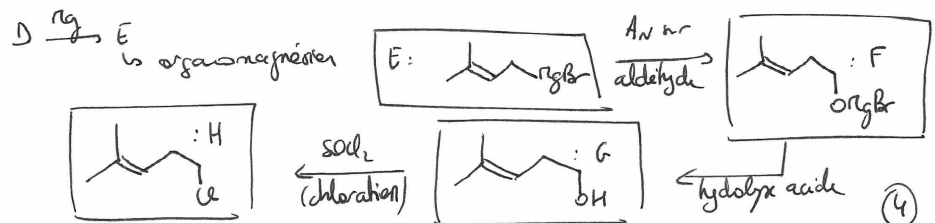
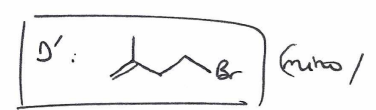
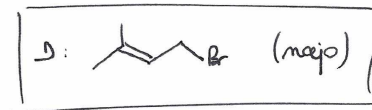
① 3,7-diméthyl-1,6-diène-3-ol.

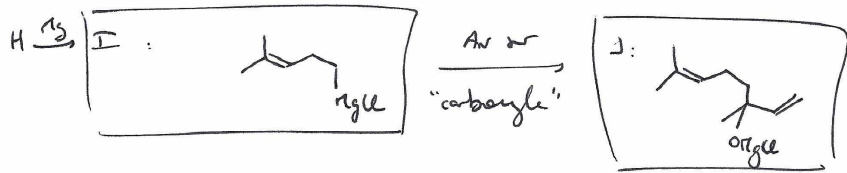
② C et C' obtenus par hydrobromation radicalaire :

anti-Markovnikov.

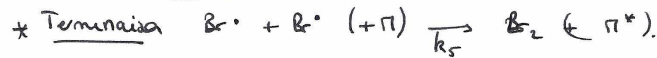
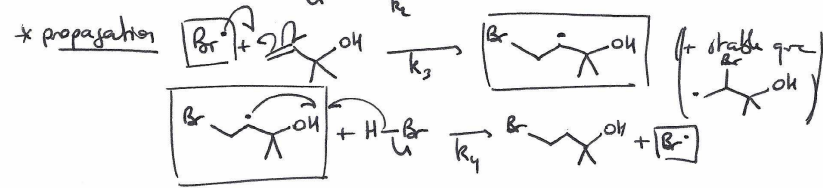
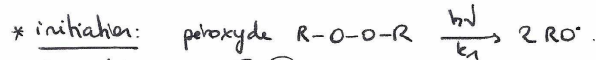


D et D' obtenus par déshydratation d'alcool  $\rightarrow$  règle de Zaitsev : obtention de l'alcène  $\alpha$ - $\beta$  insaturé le + stable.

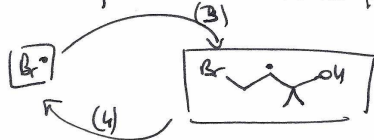




③ (a) Réaction radicalaire (en chaîne).



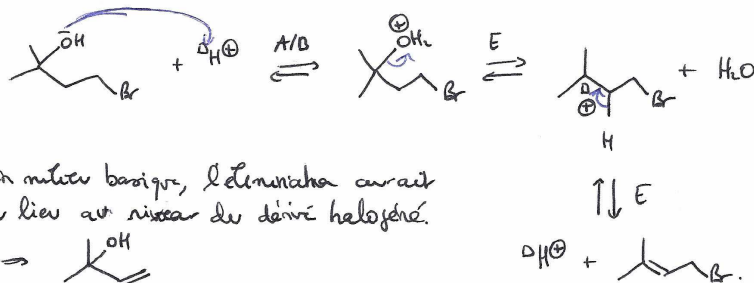
Platier de chaîne (à partir des radicaux porteurs de chaîne = ceux qui interviennent dans la propagation et sont excatés)



(b) Absence de peroxydes et de lumière  $\Rightarrow$  obtention de C et C' mais c'est alors C' majoritaire.

④ (a) Déshydratation intramoléculaire.

- 1) Assistance électrophile (protonat de l'alcool)
- 2) Élimination d'eau
- 3) Élimination de H<sup>+</sup> } E1.



(b) En milieu basique, l'élimination aurait eu lieu au niveau du dérivé halogéné.

⑤ - Faire le schéma du montage.

- Absence d'eau (pour éviter la réaction AIB avec l'organomagnésien)

$\Rightarrow$  verrerie sèche  
solvant anhydre  
Atmosphère inerte.

- Aspect exothermique: - contrôle de l'introduction de la solution de dérivé halogéné (+ minimum complexe de Wurtz)  
- Bain eau-glace à proximité  
- Montage à reflux pour condenser les vapeurs

⑥ -

⑦ Éther = solvant  $\rightarrow$  stabilise R<sub>3</sub>GX.  
 $\rightarrow$  absorbe l'énergie libérée par la réaction.

choisi car polaire, aprotique et base de Lewis.

⑧ On peut remplacer SOCl<sub>2</sub> par POCl<sub>3</sub> (pentachlorure de phosphore).



non stéréosélective car l'α-carbone est plane

$\Rightarrow$  2 approches possibles de part et d'autre du plan.

ou 2 faces identiquement accessibles.

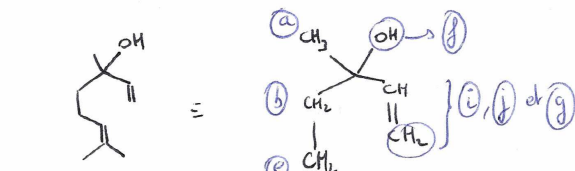
$\Rightarrow$  2 produits stéréoisomères (énantiomères ici) en q<sup>t</sup> égale

Non stéréosélectif  $\Rightarrow$  non stéréospécifique

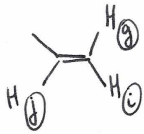
⑩ Mélange équimolaire de 2 énantiomères  $\Rightarrow$  racémique  $\Rightarrow$  inactif sur le plan optique par compensation.

σ	liaison
3390	O-H
3025	C-H avec C de la double liaison
2930	C-H avec C tétraédrique
1674	C=C
1642	C=C

(b)



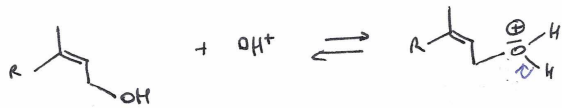
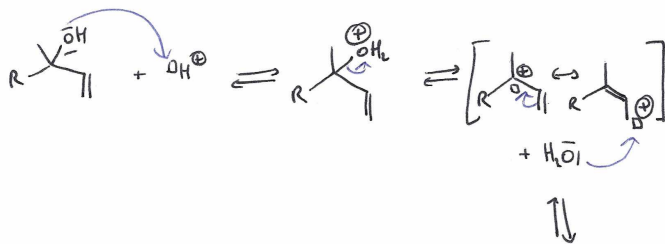
fait des couplages identiques avec 2H<sub>a</sub> et 1H<sub>b</sub> ⇒ (2+1)+1 ⇒ quadruplet



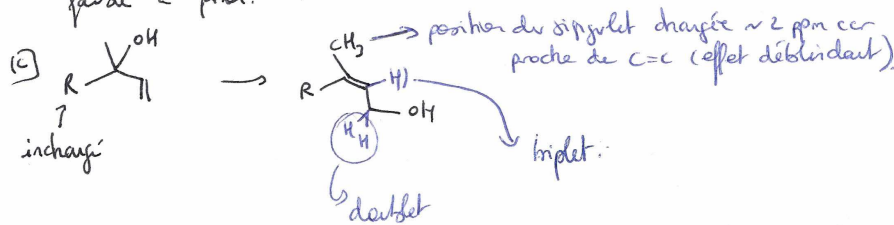
J ~ 17 Hz : H éthyléniques en cis.  
 J ~ 11 Hz : H éthyléniques en trans  
 J ~ 2 Hz : H éthyléniques en gén.

(c) et (d) non équivalents à cause de la double liaison (pas de rotation)

(12) (a) Isonérisation



(b) Dans le sens inverse, l'isonérisation nécessite le retour à un dérivé éthylénique à double liaison non conjuguée et moins substitué ⇒ le sens retour n'est pas favorable ⇒ K < 1 ⇒ rendement faible = priori.

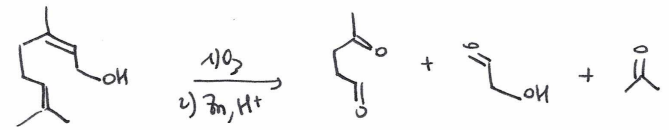
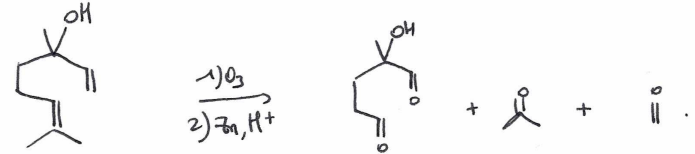


Ce sont les signaux h, i et j qui verront leur allure modifiée. (Plus de structure complexe de type doublet de doublets)

(7)

(12) (a) Ozonolyse : 1) ozonolise par O<sub>3</sub> (opère)  
 Température ambiante, solvant comme le dichlorométhane  
 2) Traitement réducteur de l'opride : diméthylsulfure  
 en fin en milieu acide

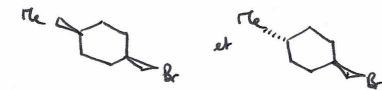
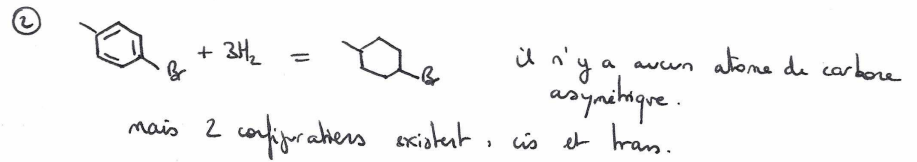
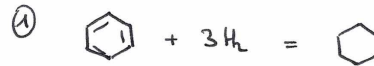
(b)



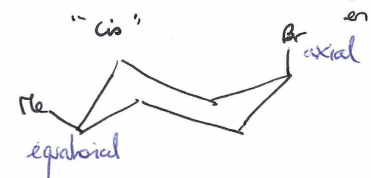
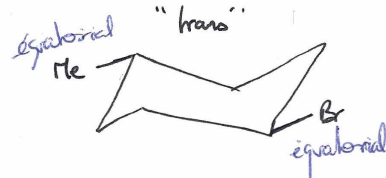
Produits obtenus différents ⇒ les 2 isomères peuvent être distingués par ozonolyse avec traitement par 1 réducteur de l'opride.

### 3. SYNTHÈSE D'UN COMPOSÉ AZOTÉ.

I/ Préliminaire



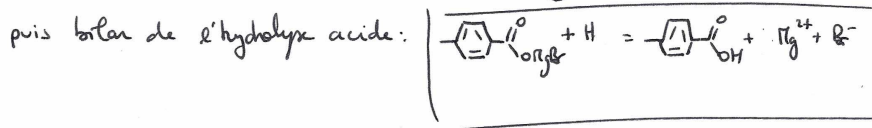
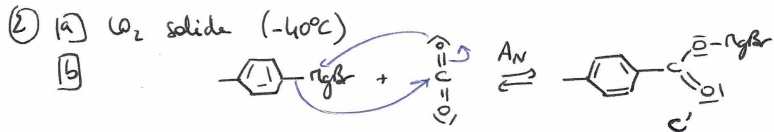
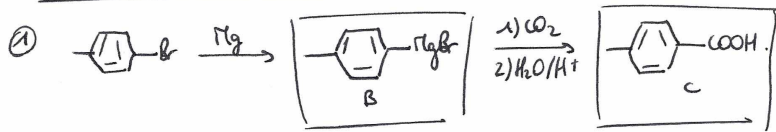
Chaires correspondantes les + stables :  $\Delta$  CH<sub>3</sub> + volumineux ⇒ position préférée en équatorial



(8)



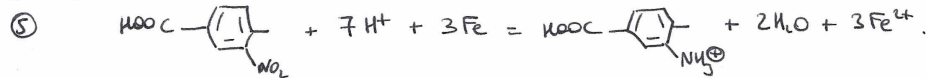
II/ Etude de la synthèse



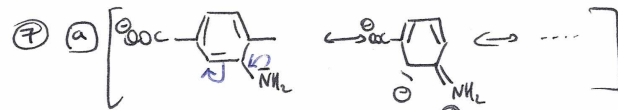
c) le milieu acide permet d'éviter la formation d'hydroxyde de magnésium (solide)  $\Rightarrow$  1 opérat de séparat de +  $\Rightarrow$  perte de rdt.

③ Identificatio par comparaison à 1 référence : prise d'un point de fusion.

④ S<sub>E</sub>Ar.

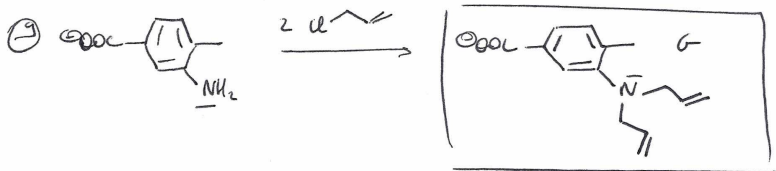


⑥ Réaction acido-basique:  $E = F + 2H^+$  captés par une base du milieu

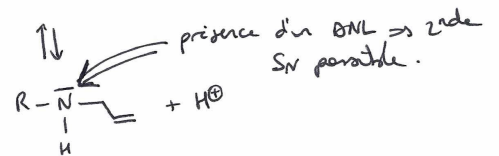
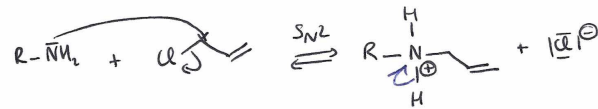


b) DNL de l'atome d'azote de FAr impliqué dans une conjugaison avec le cycle aromatique  $\Rightarrow$  moins "disponible" que dans CH3-NH2.  
 De plus, la perte de conjugaison est défavorable sur le plan énergétique.

⑧ Séparation de 2 liquides miscibles par distillation fractionnée.



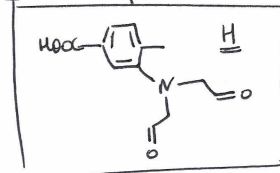
⑨



R<sub>g</sub>: la dissubstit S<sub>N</sub>1 ou S<sub>N</sub>2 est ouverte car le cation est stabilisé par délocalisation.  $\hookrightarrow$  peu encombré

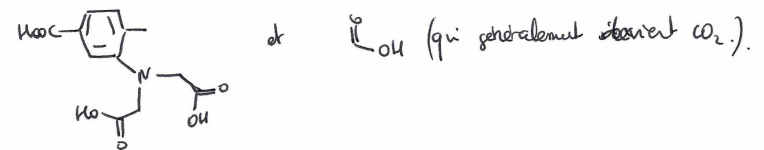
⑩ a) Ozonolyse avec traitement réducteur de l'opride.

b) Coupure oxydante de 2 liaisons doubles C=C.  
 1<sup>e</sup> z<sup>e</sup>m étape en milieu acide  $\Rightarrow$  -COO<sup>-</sup> devient -COOH.



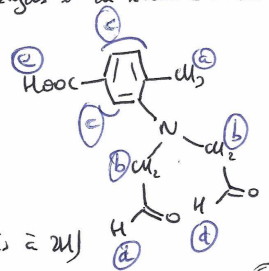
c) l'autre fragment coupé est le méthanal: II.

En l'absence de zinc, le milieu est oxydant: les aldéhydes formés sont oxydés en acides carboxyliques.



⑪ Bands à 1720 et 1730 cm<sup>-1</sup>: liaisons C=O des aldéhydes et de l'acide carbox.

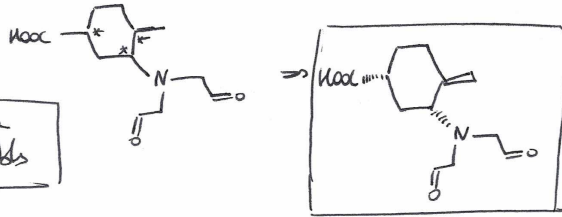
	δ	Int	Multiplicité
a	2,3	3H	singlet $\Rightarrow$ non couplé
b	2,6	4H	doublet $\Rightarrow$ 2CH <sub>2</sub> couplés à 1H
c	7,3	3H	H aromatique
d	9,8	2H	2H aldéhydes. (doublet car couplés à 1H)
e	10,9	1H	H de l'acide carbox



⑪

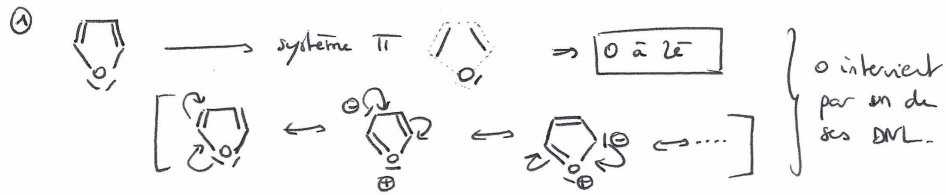
12) Après hydrogenation:

3C\* et absence de symétrie  
 $\Rightarrow 2^3 = 8$  stéréoisomères de configuration possibles



! représenter les arbres de classement CIP.

4- ETUDE DU FURANE



2)

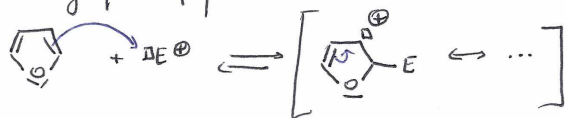
$\alpha + 2\beta - E$	$\beta$	0	0	$\beta$
$\beta$	$\alpha - E$	$\beta$	0	0
0	$\beta$	$\alpha - E$	$\beta$	0
0	0	$\beta$	$\alpha - E$	$\beta$
$\beta$	0	0	0	$\alpha - E$

3)

E	
$\alpha - 1,618\beta$	—
$\alpha - 0,948\beta$	— $\rightarrow$ BV : $\alpha - 0,948\beta$
$\alpha + 0,618\beta$	$\uparrow\uparrow$ $\rightarrow$ HO : $\alpha + 0,618\beta$
$\alpha + 1,314\beta$	$\uparrow\uparrow$
$\alpha + 2,633\beta$	$\uparrow\uparrow$

4) Dans la HO, les coefficients les + élevés en valeur absolue sont ceux correspondant aux contributeurs des atomes 2 et 5 (normal, la molécule est symétrique).

l'électrophile s'y fixera préférentiellement.



11

5) a)  $\parallel \parallel = 2$  molécules d'éthère et 1 oxygène  
 $\Rightarrow 4e^-$  au niveau  $\alpha + \beta$   $2e^-$  au niveau  $\alpha_0 = \alpha + 2\beta$ .

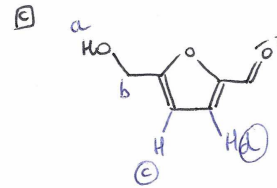
b)  $E_{cille} = 6\alpha + 9,13\beta$ .

c)  $E_{loc} = 6\alpha + 8\beta$ .

d)  $E_{conj} = E_{cille} - E_{loc} = 1,13\beta < 0 \Rightarrow E_{cille} < E_{loc}$   
 la molécule est stabilisée par la délocalisation.

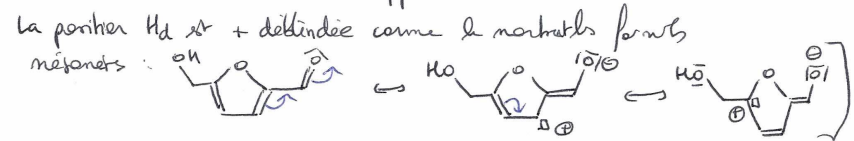
6) a) H labile  $\Rightarrow$  s'échange par le deutérium non actif en RTM.  
 $\Rightarrow$  il s'agit du H du groupe hydroxyle.

b) Ce sont des traces de  $CH_2Cl_2$  qui restent dans  $CD_2Cl_2$  (synthétisé à partir de  $CH_2Cl_2$  : il reste donc des traces du réactif)



	$\delta$	Intégrat	Multiplicité
a	2,8	1H	singlet élargi $\Rightarrow$ H alcool.
b	4,7	2H	$CH_2$ isolé
c	6,5	1H	H aromatique - doublets
d	7,2	1H	H aromatique
e	9,2	1H	singlet $\Rightarrow$ H aldéhyde

ppm



d)  $H_c$  et  $H_d$  sont couplés car : \* non échangeables par 1 symétrie ou une rotat de L simple  $\Rightarrow$  non chimiquement équivalents.  
 \* séparés par 3 liaisons covalentes.

Le règle de N+1 s'applique :  $H_c$  n'est couplé qu'à 1  $H_d \rightarrow$  doublet  
 $H_d$  ———— 1  $H_c \rightarrow$  doublet.

e) le furane n'est pas 1 composé éthylénique, mais aromatique. Les déplacements chimiques des H portés par le cycle sont caractéristiques des composés aromatiques.

12