

Devoir surveillé 1 - 21 septembre 2013 :

Chimie des solutions
Chimie organique PCSI
Potentiel chimique

1 - SOLUBILITE DU DIODE

① Réaction de dissolution: $I_2(s) = I_2(aq)$
 Dans la solution saturée, à l'équilibre chimique,
 $K^0 = Q_r \Leftrightarrow K_s = \frac{[I_2]}{c^0} = \frac{\Delta_{I_2}}{c^0} \Rightarrow \boxed{\Delta_{I_2} = K_s}$
 $a_{I_2(s)} = 1$

② Dans la solution saturée, $I_2(s)$ est seul dans sa phase, donc par :

$$\boxed{\mu_{A,s}^* = \mu_{A,s}^0(T) + V_{mAs}(P - P^0)}$$

③ A est le soluté supposé infiniment dilué :

$$\boxed{\mu_{A, sol} = \mu_{A, sol}^0 + RT \ln \left(\frac{C_A}{c^0} \right)}$$

④ Dans la solution saturée, I_2 coexiste sous 2 phases.

À l'équilibre $\mu_{I_2, aq} = \mu_{I_2, sol}$

$$\mu_{A, aq}^0 + \underbrace{V_{mAs}(P - P^0)}_{=0 \text{ si } P = P^0} = \mu_{A, sol}^0 + RT \ln \left(\frac{\Delta_{I_2}}{c^0} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_{I_2} = K_s = c^0 \exp \left(\frac{\mu_{A, aq}^0 - \mu_{A, sol}^0}{RT} \right)}$$

2 - DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE

① le dégazage permet d'enlever le dioxyde de carbone CO_2 dissous dans l'eau. Ce composé est un diacide ($CO_2(aq) \approx H_2CO_3(aq)$). S'il est présent, le dosage de l'acide citrique n'est pas possible.

② la limonade est prélevée à l'aide d'une pipette jaugée de 50ml.

Compétences / conseils

⊕ K_s est la constante de la réaction de dissolution.
 ⊕ Savoir écrire la relation de Guldberg-Waage

⊕ Utiliser les relations d'expression de μ_i .
 ⊕ Pas de terme de correction de mélange car composé pur.

⊕ Égalité du potentiel chimique par 1 coexistant sous 2 phases.

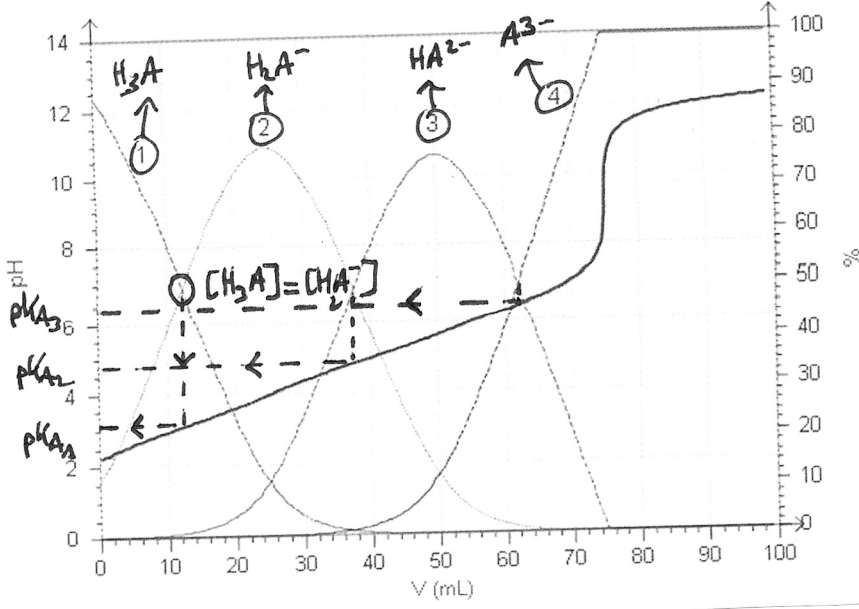
⊕ En fait, on vient de "démont" la définition de $K^0 = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)$ avec $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$

⊕ "Enlever les bulles" ne peut pas être une réponse suffisante.

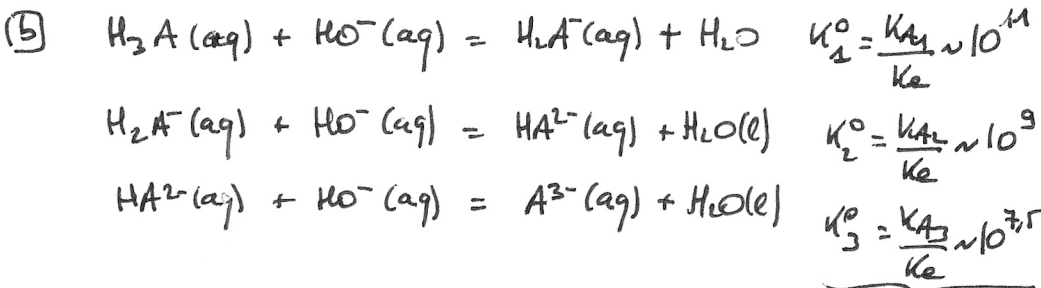
⊕ choisir le matériel adapté.
 ⊕ L'absence du terme jaugé ne rapporte aucun point.

③ ②

H₃A est initialement présent (V=0) : le titrage le consomme.



$pK_{A1} (H_3A/H_2A^-) \approx 3$
 $pK_{A2} (H_2A^-/HA^{2-}) \approx 5$
 $pK_{A3} (HA^{2-}/A^{3-}) \approx 6,5$



Les 3 réactions sont quantitatives \Rightarrow OK pour titrages.

⑤ Il n'y a qu'un seul saut de pH car les titrages sont simultanés.

④ ② A l'équivalence, les 3 H⁺ ont été arrachés. Comme 1 HO⁻ ne peut se lier qu'à 1 seul H⁺, il a fallu n_{HO⁻} = 3 n_{acide citrique} pour complètement titrer l'acide.

$n_{HO^- \text{ versé à l'équivalence}} = 3 n_{\text{acide citrique dans 50 mL}}$

$[HO^-] V_{eq} = 3 [Acide] V_0$
 $[AH_3] = \frac{[HO^-] \cdot V_{eq}}{3 V_0} = \frac{0,1 \times 12}{3 \times 50} \Rightarrow [AH_3] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

⑥ Saut de décaimolaire [HO⁻] = 10 · 10⁻³ mol · L⁻¹
 ⑦ Il faut raisonner sur le devenir des espèces H₃A, H₂A⁻, ... au cours du titrage pour attribuer les sauts de répartition.

$K_A = \frac{[A^-] h}{[AH]}$
 $\Rightarrow pH = pK_A \text{ si } [AH] = [A^-]$

⑧ Une réaction de titrage doit être quantitative. Vérifier systématiquement cela avec le K⁰, en ramenant l'équation à 1 particule et charge (ici H⁺).

⑨ ΔpK_A < 4 n'est pas vraiment un argument, c'est un truc. Ici, on voit que le saut de pH se produit quand tout H₂A⁻ a été consommé \Rightarrow les 3 acidités ont été titrées au saut de pH.

⑩ Écrire 1 relation à l'équivalence en terme de quantité de matière.

3 - LA PEAU ET LE SOLEIL.

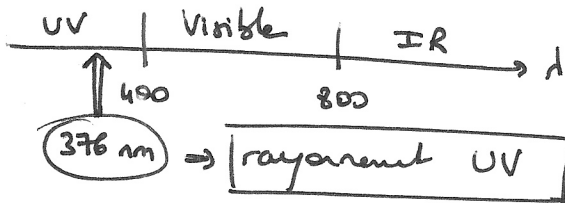
A) Filtres et écrans solaires.

① Relation de de Broglie :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \begin{matrix} \swarrow \lambda \cdot \rho \\ \swarrow m \cdot v \\ \swarrow m \cdot c \end{matrix}$$

$$3,3 \text{ eV} = 5,3 \cdot 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{5,3 \cdot 10^{-19}}$$

$$\Rightarrow \lambda = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 376 \text{ nm}$$

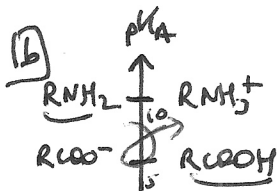


② a) pH-métrie = 1 technique de potentiométrie.

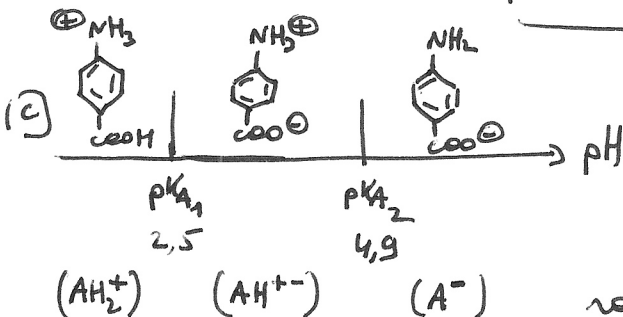
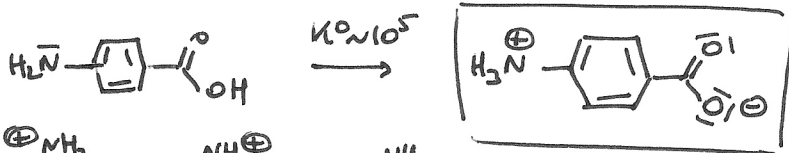
appareil = potentiomètre (milli-voltmètre)

⇒ mesure une différence de potentiel entre

- 2 électrodes → 1 indicatrice : électrode de verre
- 1 de référence : ECS ou électrode AgCl/Ag.



2 groupes présents ds la molécule réagissent favorablement entre eux.



rotations.

① Calculer la longueur d'onde associée à un rayonnement.

② Associer une longueur d'onde à un domaine du spectre électromagnétique.

③ Convertir d'unité : $E(\text{eV}) = E(\text{J}) \times 1,6 \cdot 10^{-19}$

④ Plus λ est grand, plus l'énergie du rayonnement est faible.

⑤ La UV sont plus énergétiques que les rayonnements visibles.

⑥ On peut aussi répondre 1 électrode combinée de pH.

⑦ $-\text{NH}_2$: groupe basique
 $-\text{COOH}$: groupe acide.

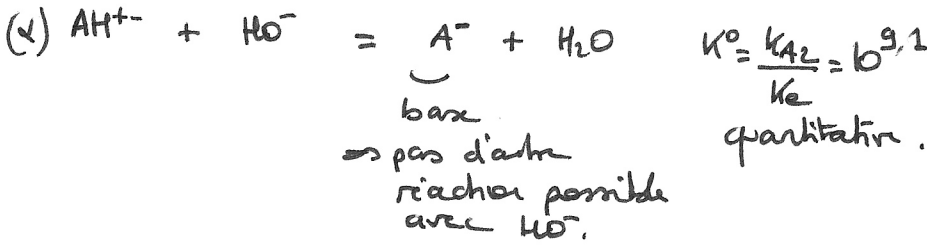
⑧ Donner à droite sur une échelle de pH.

⑨ Ordres de grandeurs :
 $pK_A(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) \sim 10$
 $pK_A(\text{COOH}/\text{COO}^-) \sim 5$

⑩ Déterminer le caractère favorable ou non d'une réaction AB (règle dure)

⑪ Tracer 1 diagramme de prédominance par 1 couple Acide/Bas

d) 1 réaction de titrage ici:



A l'équivalence, $n_{\text{HO}^- \text{ versé}} = n_{\text{AH}^{+-} \text{ introduit initial}} \text{ de la bécher}$

$$C_B \cdot V_{eq} = C_A \cdot V_A \Rightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_{eq}}{V_A}$$

V_{eq} est lu sur la courbe au niveau du saut quasi-vertical ($V_{eq} = 10,2 \text{ mL}$) $\Rightarrow C_A = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

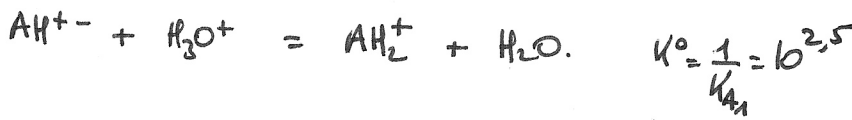
e) A l'équivalence, la réaction de titrage (x) est terminée. Le milieu contient comme les produits de la réaction de titrage: A^- (base) et H_2O .

\Rightarrow pH basique à l'équivalence

f) A la demi-équivalence, la moitié de l'espèce AH^{+-} a été consommée et transformée en A^- .

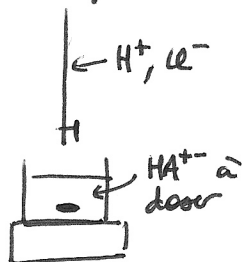
$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{AH}^{+-} \text{ restant à } \frac{V_{eq}}{2} &= \frac{n_{\text{AH}^{+-} \text{ initial}}}{2} \\ \text{A}^- \text{ formé à } \frac{V_{eq}}{2} &= \frac{n_{\text{AH}^{+-} \text{ initial}}}{2} \end{aligned} \left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = \text{p}K_{A2} \text{ à} \\ \text{1/2 équivalence} \end{array} \right.$$

g) Cette fois, AH^{+-} est dosé par l'acide chlorhydrique selon la réaction:



Constante insuffisante \leftarrow
 A assurer le caractère quantitatif
 \Rightarrow ce n'est pas 1 R^o de titrage
 \Rightarrow il ne peut y avoir d'équivalence.

Le pH diminue en raison de l'ajout d'un acide au contenu du bécher par l'intermédiaire de la burette graduée.



h) Méthode:

- Écrire les eq^o des R^o de titrage
- Vérifier leur caractère quantitatif.
- Juger du caractère successif ou simultané.
- Écrire la relation à l'équivalence
- Déterminer V_{eq} , puis C.

i) Si la réaction est totale, à l'état final, le réactif limitant a disparu. (le réactif excédentaire peut encore exister).

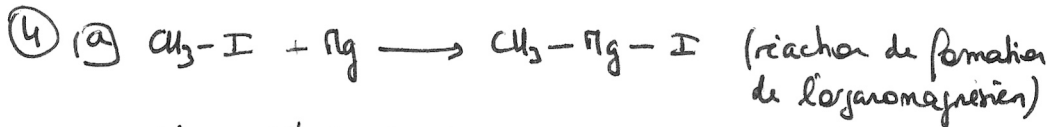
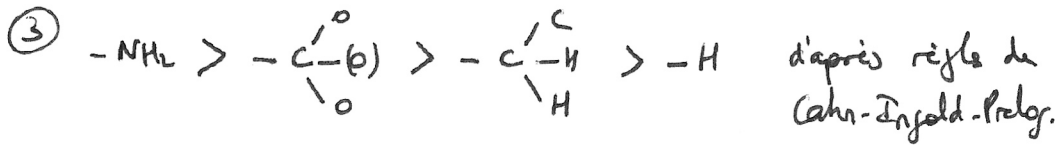
j) Déterminer la composition qualitative du bécher à l'équivalence.

k) Une solution formée par introduction d'une base dans l'eau est donc basique.

l) A l'équivalence, les 2 réactifs sont limitants (et donc totalement consommés par la R^o de titrage qui est totale).

m) l'acide chlorhydrique est un acide fort, donc totalement dissocié dans l'eau: H^+ et Cl^- .


B) Vieillessement de la pecur.



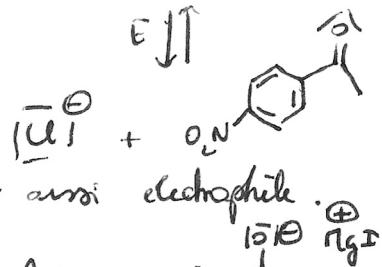
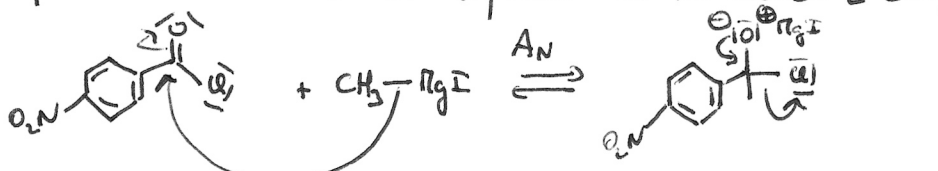
L'eau détruisant l'organomagnésien, sa synthèse doit se faire dans un milieu exempt d'eau par obtenir un rendement intéressant.

(b) le solvant doit présenter 3 caractéristiques :

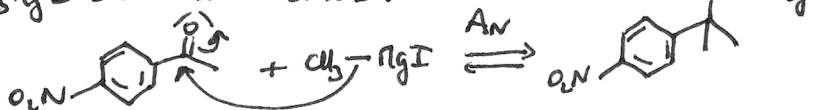
- ⊗ polaire (par solubiliser CH_3-I notamment) \rightarrow élimine le cyclohexane.
- ⊗ aprotique (les composés à H acide détruisent R_2Mg). \rightarrow élimine l'éthanol, l'éthylamine, l'ac. acétique
- ⊗ base de Lewis (par combler les lacunes électroniques sur Mg et ainsi stabiliser le composé). \rightarrow élimine le cyclohexane
- ⊗ Non électrophile (n'ont réagit avec R_2Mg) \rightarrow élimine en particulier CH_2Cl .

\rightarrow les seuls solvants convenables sont | éther éthylique & THF | 

⑤ A_N de l'organomagnésien sur le chlorure d'acyle puis élimination de Cl^- (reformat de la double $C=O$)




le groupement céto obtenu est aussi électrophile. CH_3MgI s'additionne dessus :



⊗ Déterminer une configuration nécessite de donner l'ordre de présence des groupements.

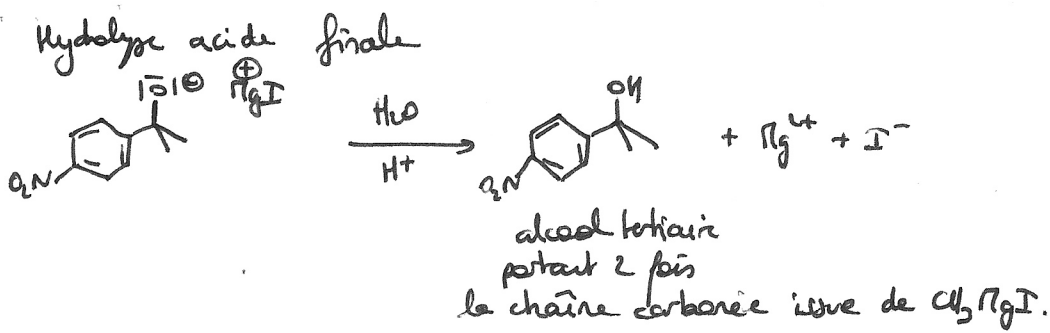
⊗ Ne jamais répondre avec le résumé d'une molécule si on demande de représenter la molécule (pas de group -R).

⊗ Δ représenté d'un carbone tétragonal : 

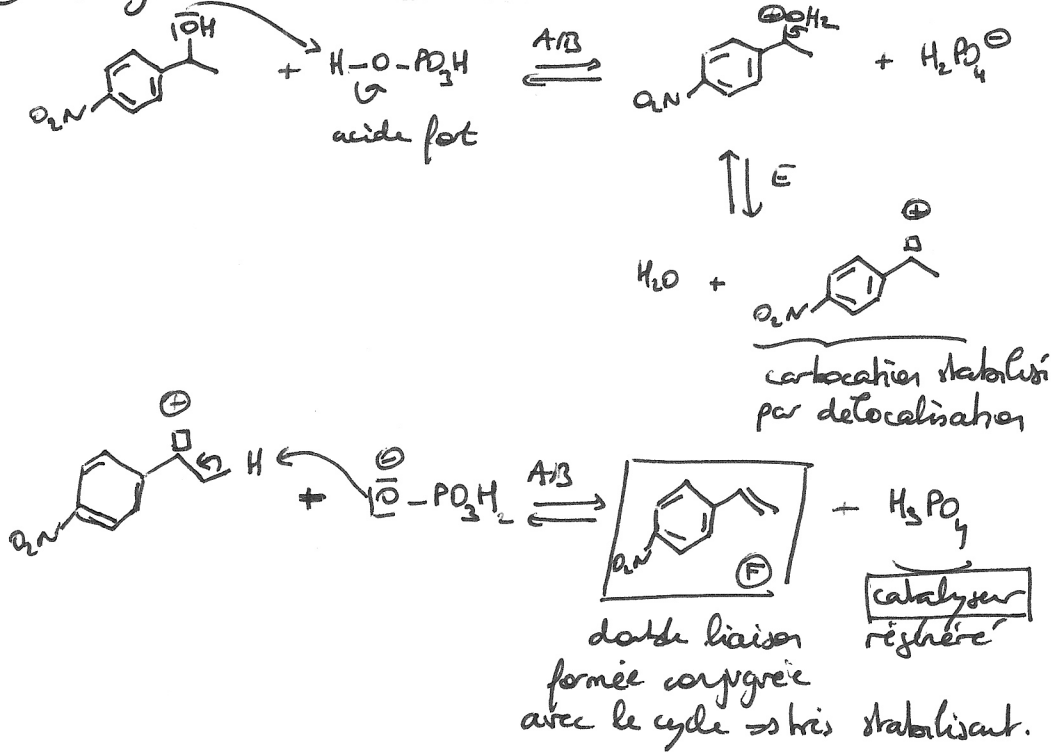
⊗ les organomagnésiens sont des bases très fortes et des nucléophiles très forts \rightarrow réagissent avec tous les composés à H acide et ceux à carbone électrophile

⊗ $R-C(=O)Cl$ groupe chlorure d'acyle ("formule 1" des électrophiles)

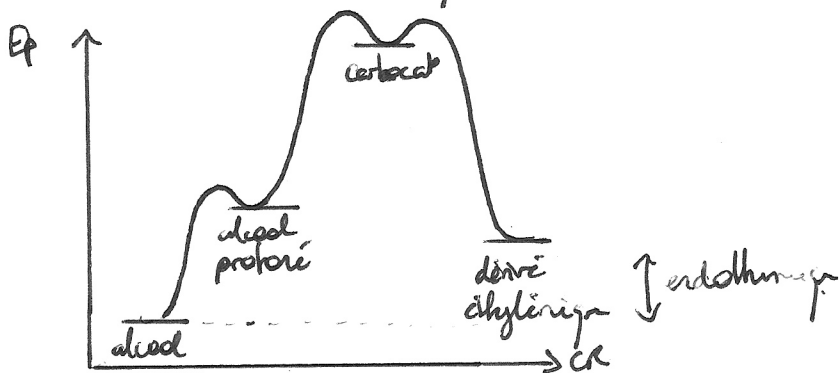
⊗ $R-MgX$ \uparrow c'est la liaison utile : c'est de cette zone riche en électron que démarrent tous les réactions. (flux d'e)



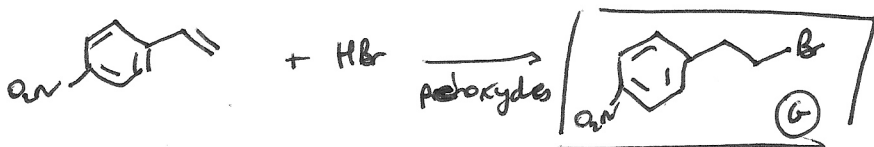
⑥ **Déshydratation intramoléculaire de l'alcool secondaire :**



Profil énergétique : il y a 3 étapes de la mécanisme \Rightarrow 3 cols à franchir



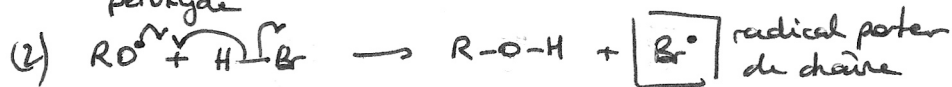
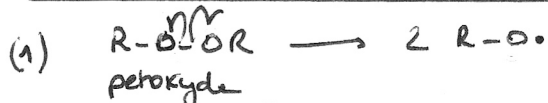
⑦ **Péroxydes + HBr \Rightarrow Hydrobromation par voie radicalaire**
la régiosélectivité est donnée par la règle Anti-Markovnikov.



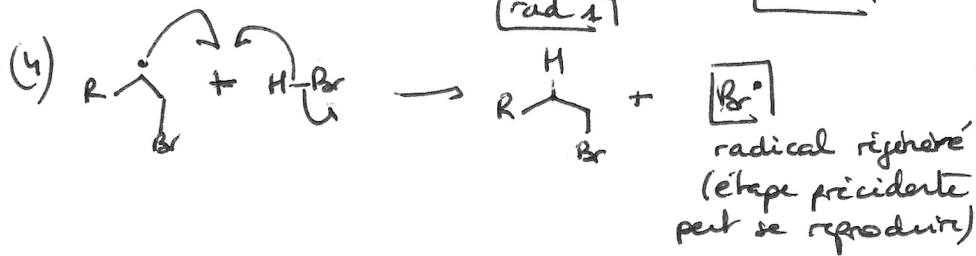
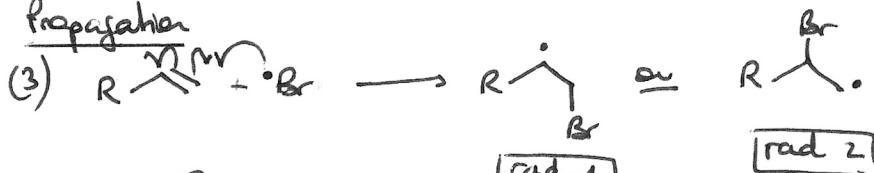
- ⊗ A part dans des cond^o très particulières, les liaisons C-C sont impossibles à casser.
- ⊗ L'ajout d'acide dans l'eau pour l'hydrolyse permet d'éviter la formation du précipité de $Mg(OH)_2$ qu'il faudrait séparer / filtrer.
- ⊗ H_2O étant 1 très mauvais groupe partant, l'étape d'activation AB est indispensable
- ⊗ Toute écriture d'un carbocation doit s'accompagner d'un commentaire sur sa stabilisation. (Non stabilisé \Rightarrow impossible à former)
- ⊗ On utilise H_3PO_4 car sa base conjuguée $H_2PO_4^-$ est un mauvais nucléophile \Rightarrow pas de risque d'addition sur le carbocation.
- ⊗ 1 carbocation est très instable, donc très haut en énergie.
- ⊗ Endothermique : l'état final est donc nécessairement plus haut en E que l'état initial
- ⊗ Δ le passage du réactif au produit d'un étape passe nécessairement par le franchissement d'un col.

Mécanisme

Formation de radicaux (initiation):



Propagation

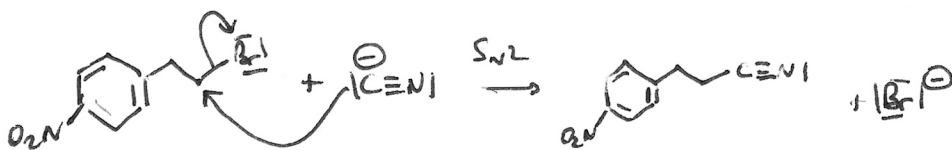


Terminaison:



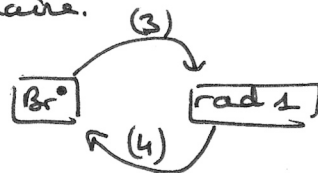
Régiosélectivité: dans l'étape (3), 2 radicaux peuvent être obtenus. Le radical étant des espèces très instables, leur formation est difficile donc cinétiquement déterminante. Le radical 1 est + stable que le 2 (délocalisation de l'électron célibataire sur le cycle aromatique): il est formé + vite, et s'accumule dans le milieu.

- (8) CN est un nucléophile
 Br est un dérivé halogéné primaire (donc carbone franchement dégaî / accéléré)
 ⇒ mécanisme S_N2 probable

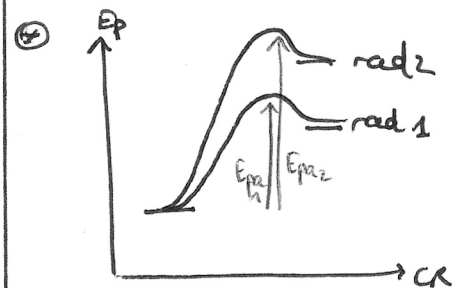


⊕ Radical porteur de chaîne = intervient de ls étapes de propagation (maillon)

⊕ Maillon (ici): (3) + (4) car 1 bande y digre et possible au niveau de radicaux porteurs de chaîne.



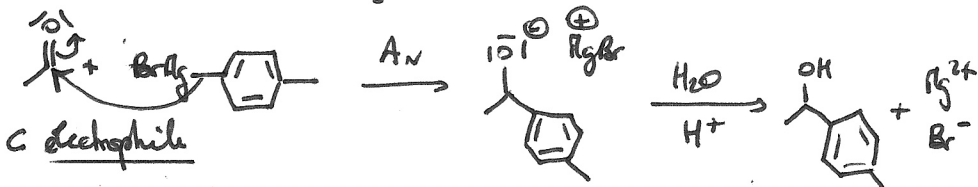
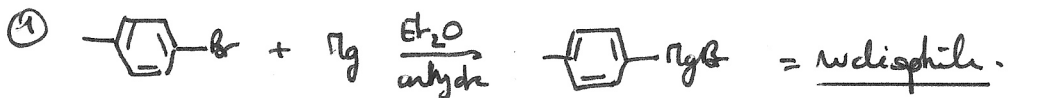
⊕ Terminaison = recombinaison de 2 radicaux porteurs de chaîne (cela stoppe la répétition du maillon)



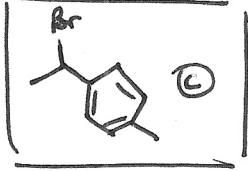
$E_{pa1} \ll E_{pa2}$
 ⇒ radical 1 bcp + vite formé que le 2.

⊕ Δ formule de Lewis de l'ion cyanure souvent mal notée: c'est $[C\equiv N]^-$

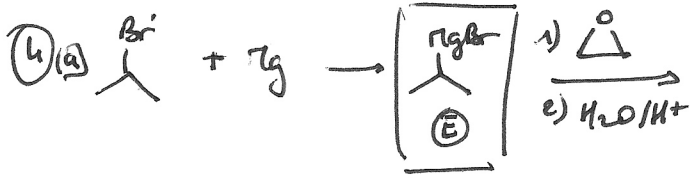
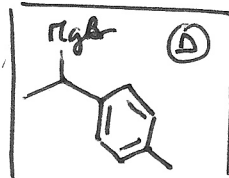
4- CHIMIE ORGANIQUE.



② Bromation de l'alcool ③.



③ Formation du magnésien correspondant:



⑤ Mécanisme de l'ouverture de l'époxyde: S_N2.



⑥ L'hydrolyse acide finale permet d'obtenir l'alcool et d'éviter la formation du solide Mg(OH)₂ si on réalisait l'hydrolyse avec de l'eau non acidifiée. Les sous produits sont Mg²⁺(aq), Br⁻(aq).

⑦ En milieu acide concentré, l'alcool final ⑥ pourrait subir une déshydratation intra-moléculaire. Il faut donc prendre 1 acide faible comme l'ammonium NH₄⁺. Dans ce cas, on dissout du chlorure d'ammonium (NH₄⁺, Cl⁻) de l'eau.

⑧ (a) 2 phases: 1 phase organique | solvant = éther
 | soluté = produit ⑥
 traces de réactifs
 1 phase aqueuse | solvant = eau
 | soluté = ions Mg²⁺, Br⁻, NH₄⁺,
 molécules: NH₃.

⑨ Critères de liaisons carbone-carbone: perox avec organomagn.

⑩ En rétro-synthèse, compter les atomes de C. Ici le wdiophile en a 2 de moins que le produit ⇒ l'électrophile doit apporter les 2 C manquants.

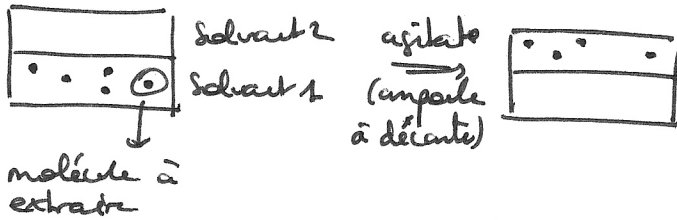
⑪ A_N, S_N, A_B au-dessus d'une flèche indique le type d'étape.

⑫ PB₃ remplace -OH par -Br comme SOCl₂ remplace -OH par -Cl.

⑬ H⁺ n'est pas acceptable comme repère quand on demande de proposer 1 acide. Il faut donner 1 expl.

⑭ p_{K_a}(NH₄⁺/NH₃) = 9,2 ⇒ NH₄⁺ est 1 acide très faible.

5) le but d'un extracteur est de provoquer le transfert d'une molécule d'une phase vers une autre.
 Ce transfert est réalisé en mettant un second liquide non miscible à celui contenant l'espèce à extraire et dans lequel celle-ci est + soluble que dans sa phase d'origine.

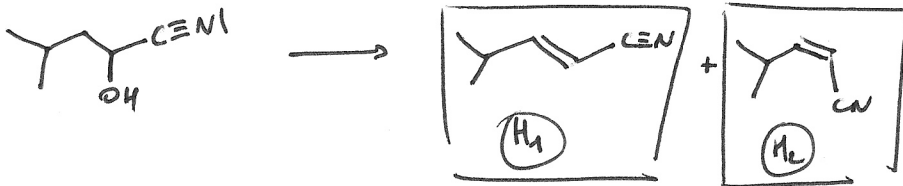


Possible si la molécule est + soluble ds le solvant 2.

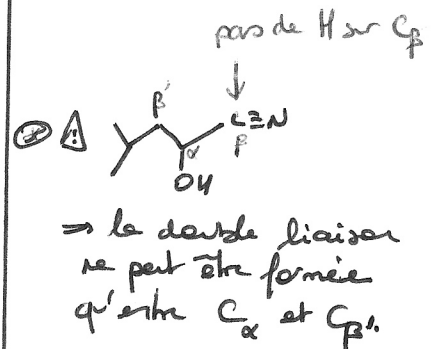
6) Un relargage consiste à rajouter 1 sel (comme NaCl) ds la phase aqueuse qui est opposée à la phase organique ds l'ampoule de décantation.

Ainsi, le sel est + solubilisé par solvant les ions du sel : les composés organiques deviennent alors moins solubles ds le sel : ils sont préférentiellement en l'orga.

6) a) déshydratation intramoléculaire



6) H₁ est majoritaire car plus stable (règle de Zaitsev)
 cette meilleure stabilité peut s'expliquer par 1 contrainte stérique moindre lorsque les groupements OH et CN sont opposés (configuration E)



7) Zaitsev ⇒ Elimination
 Markovnikov ⇒ addition sur double L.

7) a) D: organomagnésien (nucléophile)
 H₂: électrophile au niveau du C du groupe nitrile.

⇒ il y a 1 At de D sur H₂, suite d'une élimination [méca ANTE], car l'atome a disparu totalement du produit en fin de réaction

6) 1 possède 1 double liaison pouvant prendre les configurations Z ou E, ainsi que 1 carbone stéréogène pouvant prendre les configurations R ou S.

⇒ dénombrement: 2 x 2 = 4 possibilités

Absence d'éléments de symétrie ⇒ 4 stéréoisomères de confij
 (Z,R); (Z,S); (E,R); (E,S)

7) Solvant polaire: favorise la formation d'ions
Obscurité: diminue le risque de former des radicaux

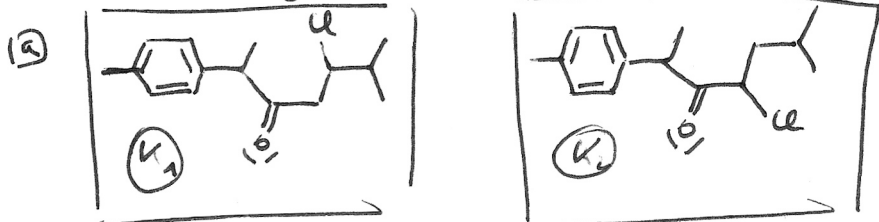
7) Si l'électrophile est saturé, le nucléophile y réalise 1 S_N.
 Si il peut encore accueillir 1 groupement (insaturé), le nucléophile s'y additionne (A_N).



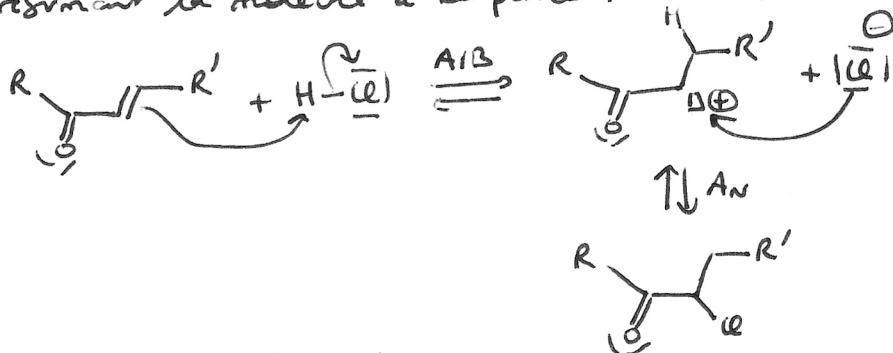
E : \leftrightarrow couple d'énantiomères
 D : \leftrightarrow couple de diastéréoisomères

④ Trans les relations entre stéréoisomères.

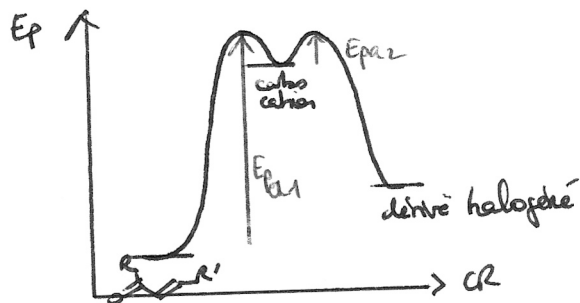
③ Mécanisme d'hydrohalogénération ionique.



(b) En résolvant la molécule à la partie réactive;



(c) 2 étapes \Rightarrow 2 cols à franchir



La formation du carbocation est + difficile \rightarrow bcp + lente (étape cinétiquement déterminante).

Comme en question ⑦ du problème ③, l'intermédiaire réactionnel le + stable est obtenu + vite: il est formé en + grande quantité que l'autre carbocation, et conduit donc au produit majoritaire.

2 carbocations à comparer.



destabilisé car le laune est au pied d'un groupement attracteur e^-

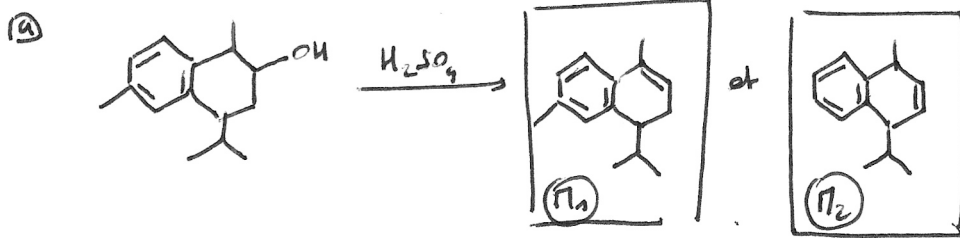
carbocat le + stable (donc + vite formé) \rightarrow conduit à K_1 .

④ isomères de constitution: ont la même formule brute, mais les atomes ne sont pas liés de façon similaires (formés semi-développés \neq)

④ intermédiaire réact = carbocat \Rightarrow le haut en énergie.

⚠ ne pas se précipiter pr conclure à l'aspect primaire, secondaire ou tertiaire d'un carbocation. Ce classement ne tient compte que des groupements alkyles! Une conclusion hâtive peut s'avérer catastrophique.

⑨ Déshydratation intramoléculaire (oxoc)



⑤ La réaction est régiosélective et suit la régle de Zaitsev.

π_1 est majoritaire car + stable. En effet, la double liaison est conjuguée avec le cycle aromatique ce qui apporte une très forte stabilisation.

⑥ L'argument de la double liaison plus substituée ne peut être retenu quand on suit la forte stabilisation que le degré de substitution apporte comparé à la délocalisation électronique.