

Devoir surveillé 1 - 21 septembre 2013 :

Remarques/Conseils supplémentaires après correction

SOLUBILISER.

Action d'introduire 1 solide, 1 liquide ou 1 gaz dans 1 solvant (ici l'eau).

Souvent, l'équation correspondante s'écrit: $A(\text{état physique initial}) = A(\text{aq})$.

Par exemple, $I_2(s) = I_2(\text{aq})$ (la molécule de diiode reste entière au cours du processus)

Parfois, l'eau agit sur le corps à dissoudre. C'est le cas des sels ioniques, que l'eau sépare du fait de son fort pouvoir dispersant.



EQUATION DE REACTION

Une équation de réaction est un outil de bilan qui rend compte d'une double conservation au cours d'un processus chimique:

→ conservation de la matière: autant d'atomes de chaque élément de part et d'autre du signe "=".

→ conservation de la charge: même charge totale des 2 côtés

⇒ VERIFIEZ SYSTEMATIQUEMENT CELA!

⚠ les électrons libres n'existent pas en solution: une demi-équation électronique ne peut donc pas être une équation de R°; c'est seulement un outil pour rendre compte d'un échange d'e⁻.

REACTION PARASITE

Terme fourre-tout qui cache/masque la réalité des réactions qui ont cours.

Plutôt que de dire que les organomagnésiens font une réaction parasite avec l'eau, dites plutôt qu'ils font une réaction acide-base dont le résultat est la consommation de R₂YX, l'empêchant de réagir avec le composé électrophile.

C'est exactement le même problème que celui d'utiliser "attaque" à tous les sens pour décrire un mécanisme de chimie organique.

"Attaque" en général regroupe 3 possibilités $\begin{cases} \nearrow \text{substitution} \\ \leftarrow \text{addition} \\ \searrow \text{échange de } H^+ \end{cases}$

CARBOCATION.

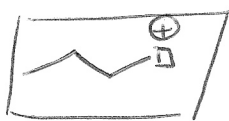
Espèce présentant une lacune électronique sur un atome de carbone

↳ source d'instabilité extraordinaire!

⇒ Ecrire un carbocation dans un mécanisme est tout sauf anodin.

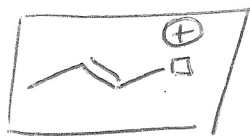
⇒ Un commentaire et une étude des stabilisations possibles du site lacunaire doivent être proposés dès lors que vous écrivez un carbocation dans un mécanisme.

Exd:



aucune stabilisation suffisamment importante (1 effet donneur d'un groupe alkyle)

↳ a de fortes chances de ne pas être formé ⇒ mécanisme fort douteux.



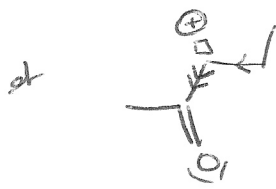
stabilisé par délocalisation de la charge



↳ il est raisonnable d'envisager sa formation dans un mécanisme.

Commenter la stabilité d'un carbocation, c'est se rendre compte de potentiels erreurs.

Par ailleurs, le "hrc" consistant à centrer les carbones autour du site lacunaire est fort périlleux.



est tous les 2, deux atomes de C de part et d'autre de la lacune, mais, $\overset{\ominus}{\text{O}}=\text{C}$ a un fort effet attracteur qui augmente le déficit électronique et donc déstabilise le 2nd carbocat

TITRAGES

Il est absurde d'écrire une relation à l'équivalence, ou même de réécrire le fait qu'à l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques, sans avoir donné l'équation de la réaction support de ce dernier.



Etapes nécessaires:

- L> Ecriture de l'équation de réaction.
- L> Vérification de son caractère quantitatif ($K^o \gg 1$)
- L> Repérage du volume équivalent.
- L> Traduction de la stoechiométrie atteinte à l'équivalence en termes de quantités de matière.

pH-métrie

pH-mètre = 1 millivoltmètre \Rightarrow 2 électrodes nécessaires

une électrode indicatrice
de la concentration de H_3O^+
(ici) \Rightarrow électrode de verre.

une électrode de référence
qui prend 1 valeur constante
par son potentiel.

SIMPLE OU DOUBLE HARPON ?

Mécanismes réactionnels iéniques : $2e^-$ déplacés (mut de doublet) : \curvearrowright

" " radicalaires : $1e^-$ déplacé vers 1 autre e^- : \curvearrowright

Expl:

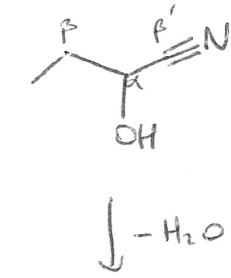


Ne pas oublier
aussi d'indiquer le
mut de l' e^- rendu célibataire.

⚠ 3 flèches car il faut montrer quels
sont les $2e^-$ qui se combinent par
former la nouvelle liaison.

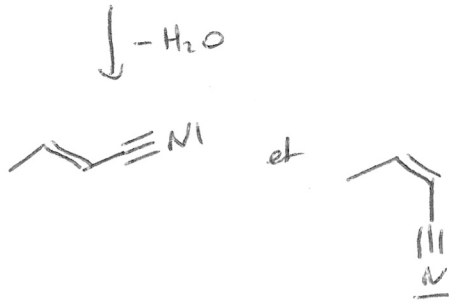
β-ELIMINATION

Sans aborder le problème stéréochimique des mécanismes, pour faire 1 β-élimination, il faut 1 H sur le C situé en β du groupe fonctionnel retiré.

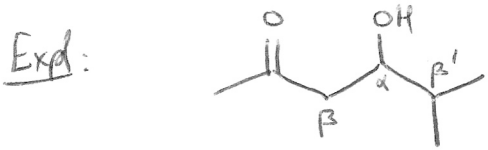


⚠ β' ne porte pas de H

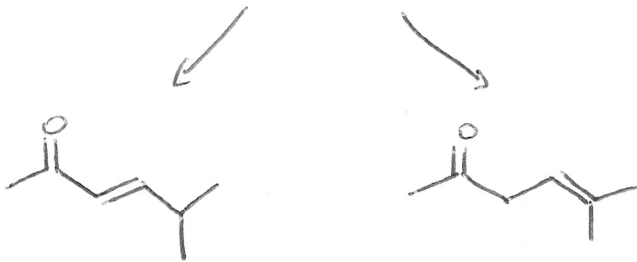
⇒ pas de composé avec liaison double entre C_α et C_{β'} après élimination.



Dans toutes les réactions de β-élimination, la prévision du produit majoritaire se fait en évocant la régle de Zaitsev qui ne dit pas que le produit majoritaire possède la double liaison la plus substituée.

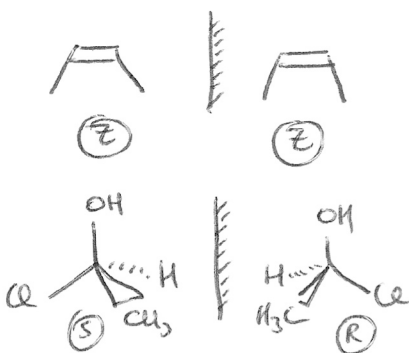


β et β' portent des H ⇒ 2 zones possibles pour la double liaison.



DL moins substituée mais grande stabilisation due à la double liaison C=O conjuguée avec C=C.

STEREODESCRIPTEUR ET MIROIR



l'image dans un miroir :

→ ne change pas le stéréodescripteur d'une double C.

→ inverse celui d'un carbone asymétrique.

⇒ (Z,E) et (Z,R) sont énantiomères.
 (Z,R) et (E,R) sont diastéréoisomères
 (Z,R) et (E,S) sont diastéréoisomères