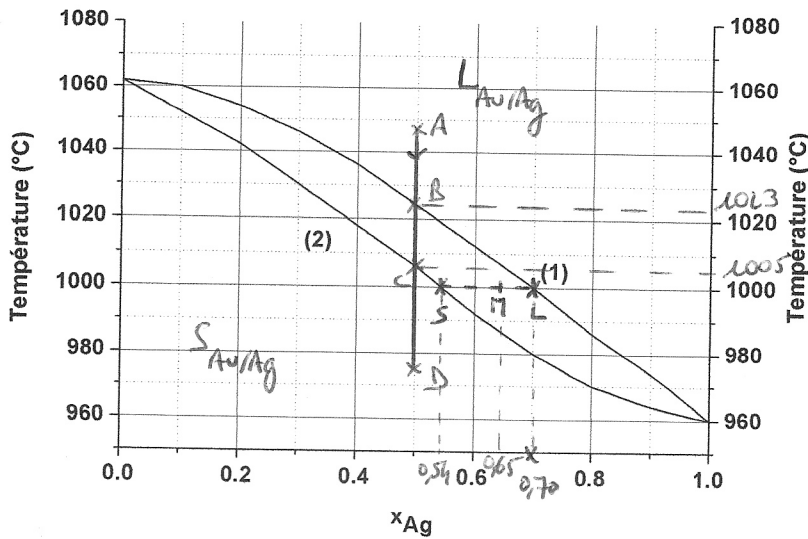


Devoir surveillé 2 - 12 octobre 2013 :

**Chimie des solutions
Chimie organique PCSI
Diagrammes binaires**

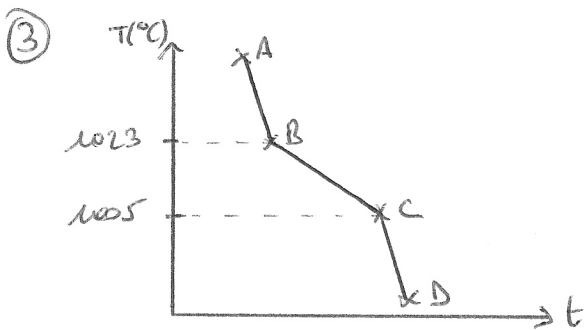
1 - DIAGRAMME BINAIRE SiL OR-ARGENT.

①



(1) liquidus (2) solidus.

② miscibilité totale car fusion unique / absence de droite horizontale.



Segment AB: Au et Ag forment 1 phase liquide

$$\nu = 2 + 2 - 0 - 1 = 3$$

Comme P est fixée, il reste 2 DDL ce qui autorise à observer une diminution de T au cours du temps.

En B: début des 2 changements d'état : $\begin{cases} Au(s) = Au(l) \\ Ag(s) = Ag(l) \end{cases}$

la solidification est exothermique : elle libère de la chaleur ce qui ralentit le refroidissement.

Justifier l'allure nécessite 2 arguments :

⊗ justifier l'existence de rupture de pente (T diminue plus ou moins rapidement)

⊗ Justifier la possibilité que T varie pendant chaque phase de refroidissement (absence de palier(s))

Segment BC: $v = 4 + 2 - 2 - 2 = 2$

même si P fixée, il reste 1 DDL pour la température, qui peut donc varier pendant le chgt d'état.

En C: fin simultanée des 2 chgt d'état. Il n'y a plus de production interne de chaleur, la température recommence à diminuer rapidement.

Segment CD: Ag et Au forment 1 phase solide unique.
 $v = 3 \rightarrow$ 2 DDL restants \rightarrow T peut varier.

④ $w_{Ag} = 0,50 \Rightarrow$ il ya 50g d'argent et 50g d'or.
 soit, 0,46 mol d'Ag et 0,25 mol d'Au.
 $\Rightarrow x_{Ag} = 0,65$

$\Rightarrow \Pi(x_{Ag} = 0,65; T = 1000^\circ C) \in$ domaine de phase.

Théorème des moments chimiques:

$$\begin{cases} n^L \Pi_L = n^S \Pi_S \\ n^L + n^S = n_{tot} = 0,715 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{Ag}^L = 0,70 \\ x_{Ag} = 0,65 \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} x_{Ag}^L \\ x_{Ag} \end{matrix}} \right\} \Pi_L = 0,05 \quad \begin{cases} x_{Ag}^S = 0,54 \\ x_{Ag} = 0,65 \end{cases} \left. \vphantom{\begin{matrix} x_{Ag}^S \\ x_{Ag} \end{matrix}} \right\} \Pi_S = 0,11.$$

Résolution du système:

$$\begin{cases} n^L = 0,49 \text{ mol} \\ n^S = 0,22 \text{ mol} \end{cases}$$

⊗ l'argent représente 70% des atomes en phase liquide:

$\Rightarrow n_{Ag}^L = 0,70 \times 0,49 = 0,34 \text{ mol} \Rightarrow$ masse

\Rightarrow masse $m_{Ag}^L = 37 \text{ g}$.

⊗ l'or représente 46% des atomes de la phase solide:

$\Rightarrow n_{Au}^S = 0,46 \times 0,22 = 0,10 \text{ mol}.$

\Rightarrow masse $m_{Au}^S = 20 \text{ g}$.

⊗ $x_{Ag}^S < x_{Ag}^L \Rightarrow$ phase liquide + riche en argent que la phase solide
 car Ag est le composé le plus fusible

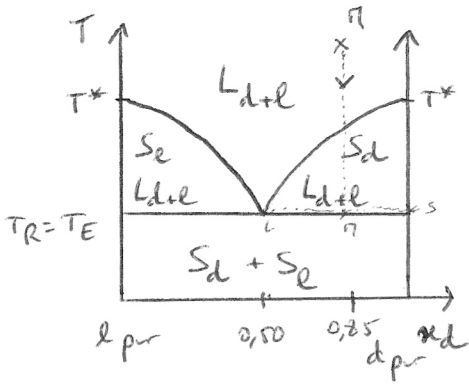
⊗ Abscisse molaire: pour savoir l'état du système (point Π), il est donc nécessaire de déterminer le % molaire en argent.

⊗ Abscisse molaire \Rightarrow Théorème des moments chimiques exprimé à l'aide de qt. de matière.

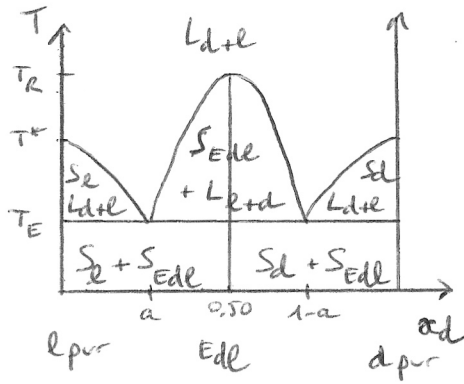
Composé le plus fusible: celui qui fond le plus facilement $\Rightarrow T_{f,s}(Ag) < T_{f,s}(Au)$.

2 - DEDOUBLEMENT D'UN RACÉMIQUE

IE1) Type euglomérat



Type racémique vrai



Composé défini \Rightarrow présence d'un segment vertical.

IE2)

(a) La température d'un eutectique est nécessairement inférieure à celle des corps pur.

Ici, il faut donc $T_R < T^* \Rightarrow$ ortho-chloromandélique

⚠ $T_{\text{Eutectique}} < T_{\text{fus}}$ des 2 corps purs.

(b) En partant d'un mélange liquide des 2 énantiomères, quand la température décroît jusqu'à atteindre la courbe du liquide, un des deux énantiomères cristallise.

Ici, $x_D = 0,85 \Rightarrow$ Sd apparaît

Plus T diminue, plus Ed cristallise. On récupère le maximum de Ed juste avant T_R qd le second énantiomère cristallise.

Théorème des moments:
$$\begin{cases} n_D + n_L = n_{\text{tot}} = n_{\text{liq}} + n_{\text{sol}} = 1,0 \text{ mol} \\ n_{\text{liq}} M_L = n_{\text{sol}} M_S \end{cases}$$

$$\begin{aligned} M_L &= 0,85 - 0,50 = 0,35 \\ M_S &= 1 - 0,85 = 0,15 \end{aligned} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{sol}} = 0,70 \text{ mol} \\ n_{\text{liq}} = 0,30 \text{ mol} \end{cases}$$

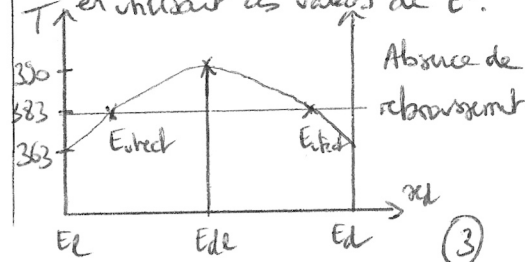
Le solide est constitué de Ed pur \Rightarrow $n_{\text{solide}}^{\text{Ed}} = 0,70 \text{ mol}$

IE3)

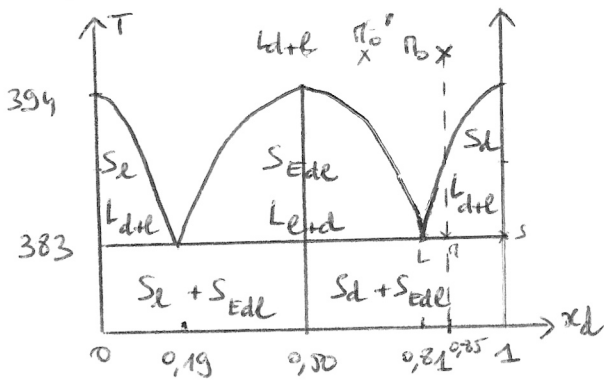
(a) $T_E = 383 \text{ K} \Rightarrow$ Acide para-chloromandélique

car $T_E < T_{\text{fus}}$ des 2 constituants correspondant aux extrémités du segment horizontal (Ed et Edl ou El et Edl suivant le côté de la droite verticale que l'on considère).

Avec, l'ortho-fluoromandélique, on aurait un diag impossible: T en utilisant ces valeurs de T_0 .



Comme précédemment, $x_d = 0,85$. ($a = 0,19$)



π_0 = représente le liquide initial

le solide qui cristallise est Ed. \rightarrow Ed peut être isolé.
 Même raisonnement que précédemment, on récupère le maximum de Ed en se plaçant juste avant d'atteindre 383K (avant cristallisation du composé défini EdE).

2 phases donc (S_d et L_{d+e}) \Rightarrow Th. moments chimiques:

$$\begin{cases} n_{\text{sol}} + n_{\text{liq}} = n_d + n_e = 1,0 \\ n_{\text{sol}} \pi_s = n_{\text{liq}} \pi_L \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{sol}} + n_{\text{liq}} = 1,0 \\ 0,15 n_{\text{sol}} = 0,04 n_{\text{liq}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow n_{\text{sol}} = 0,21 \text{ mol}$$

le solide est de l'énanthémère d pur $\Rightarrow n_{d \text{ max}} = 0,21 \text{ mol}$

(b) Sans refaire le schéma, avec $x_d = 0,85$ et $a = 0,05$, tout se passe comme si on refroidissait le liquide depuis le point π_0' .

Dans ce cas, le solide qui apparaît est EdE, composé défini, donc mélange des 2 énantiomères. le liquide associé est aussi un mélange des 2.

\Rightarrow Séparation des énantiomères par cristallisation impossible par l'aide ortho-fluoromandelique.

(c) Dans 2 cas sur 3, il est possible d'isoler un des énantiomères, mais pas les 2.

Carylomérat: rendement de $\frac{0,70}{0,85} = 82\%$

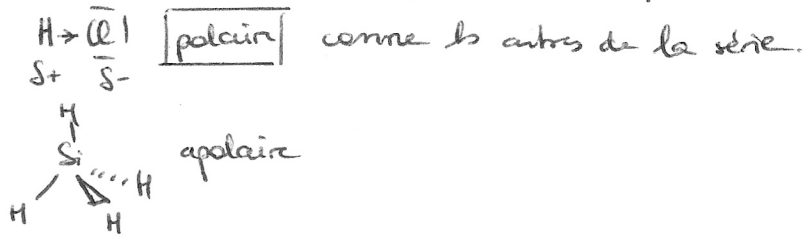
Racémique vrai: rdt de $\frac{0,21}{0,85} = 25\%$

le cas du carylomérat est plus favorable et permet systématiquement d'en isoler un des 2.

$$\text{Rendement} = \frac{q^t \text{ récupérée}}{q^t \text{ max que l'on peut espérer récupérer.}}$$

3. FORCES INTERMOLECULAIRES.

① Masses molaires proches \Rightarrow polarisabilités proches.



Balen:

HX	existent.	↑ identique ↑
XH _n	inexistent.	↓ identique ↓
	Keeson	Lorden.

(dipôle perm) - (dipôle perm) (dipôle induit) - (dipôle induit)

$T_{eb}(HX) > T_{eb}(XH_n)$ pour 2 éléments X et X' de la même période, car l'interaction de Keeson existe par les éléments de la colonne 17 (+ d'interactions \Rightarrow énergie à fournir + importante pour entraîner l'ébullition)

② La polarisabilité, liée à la masse molaire (ou plutôt au volume des atomes) augmente de Cl à I. Par conséquent, l'interaction de Lorden devient de plus en plus forte $\Rightarrow T_{eb}$ augmente de HCl à HI.

③ Dans HF, il y a en plus des liaisons hydrogène. \Rightarrow énergie à fournir plus grande pour séparer les molécules et provoquer l'ébullition.

Rappel liaison hydrogène

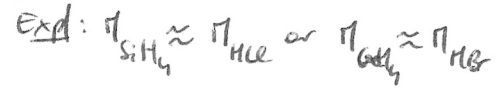
= interaction électrostatique entre un H $\delta+$ et les doublets non liés d'un atome non lié à H.

\Rightarrow la charge $\delta+$ de H doit être grande, ce qui limite l'interaction aux H portés par F, O ou N.

$$\begin{array}{c} \delta- \\ \text{F} \\ | \\ \text{H} \cdots \text{F} - \text{H} \\ \delta- \quad \delta+ \end{array}$$
 "liaison H"

Avec Cl, par exemple, la charge $\delta+$ de H n'est pas assez forte et la charge $\delta-$ de Cl non plus.

⚠ Dans ①, la différence de masse molaire ne peut être évoquée car elles sont quasiment identiques si on prend 2 éléments de la même période.



⚠ Pas de liaison hydrogène par H-Br ou même HCl. (H pas assez chargé $\delta+$). Limite aux H liés à F, O ou N.

Interaction de Keeson: possible entre 2 molécules polaires.

Interaction de Lorden: liée à la polarisabilité des molécules (valable pour tous les molécules). Si les masses molaires sont proches, les interactions de Lorden ont des intensités proches.

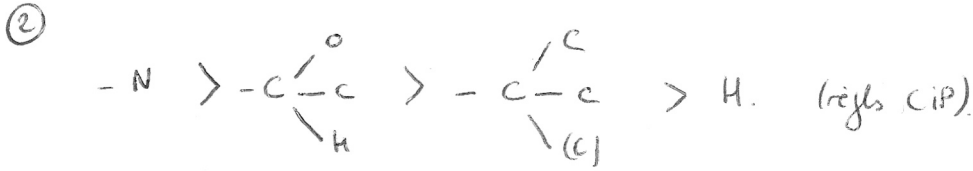
"Anomalie":

Normalement, en suivant le raisonnement de la partie ②, F est plus petit, l'interaction de Lorden y est plus faible: on s'attend donc à avoir $T_{eb}(\text{HF}) < T_{eb}(\text{HCl}) < T_{eb}(\text{HBr}) \dots$

4. SYNTHÈSE DE L'INDINAVIR.

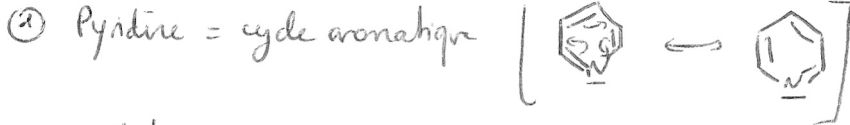
I/ Stéréochimie

① $5C^*$, soit $2^5 = 32$ stéréoisomères de configuration possibles



Configuration S

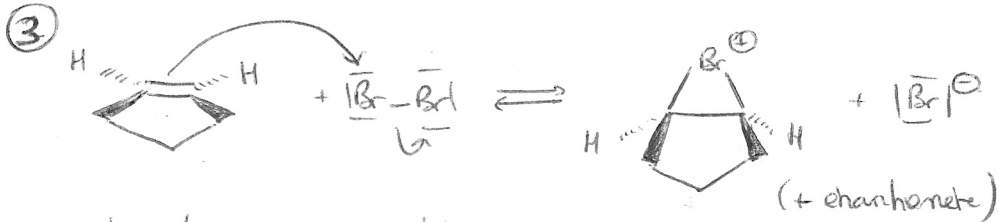
II/ Étude du synthon B.



Hybride de résonance:

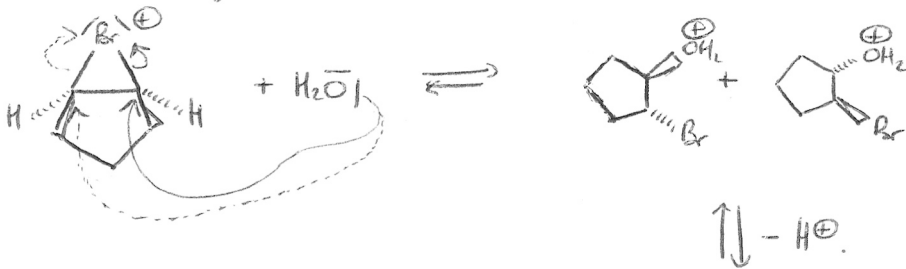


② 2-bromocyclopentane-1-d



Ce ion bromonium parti constitue un bon électrophile.

Les nucléophiles Br^- et H_2O sont susceptibles de l'ouvrir. H_2O est a priori plus abondant et a plus de probabilité d'ouvrir le cycle:



Mélange final optiquement inactif par compensation des activités optiques des 2 énantiomères obtenus en même quantité (racémique)

④ Nbre stéréoisomères = 2^N max avec N = nbre de centres stéréogènes indépendants (C^* ou doubles liaisons pouvant prendre les confs Z/E) le maximum est atteint quand il n'y a pas d'élément de symétrie dans la molécule.

⑤ Δ Justification avec arbre de présence indispensable par une configuration de C^* .

⑥ le DNL de N ne participe pas à la délocalisation. C'est 1 doublet localisé qui joue le rôle de site basique.

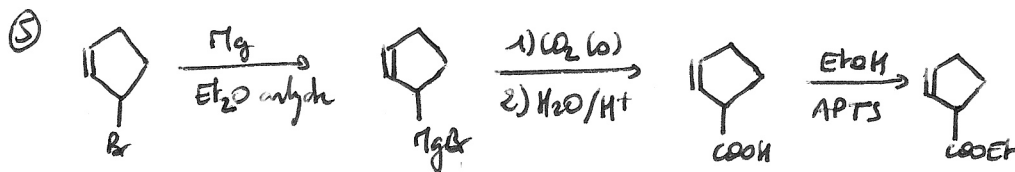
⑦ l'indice 1 n'est pas indispensable: c'est le seul groupe fonctionnel: il impose la numérotation par lui donner le + petit indice.

Ouverture en anti du pont bromé.
(S_N2 : approche dorsale)

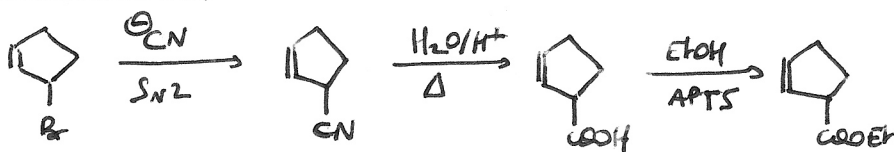
⑧ Si le mélange initial est optiquement inactif (ici, aucune molécule chirale), le mélange final est optiquement inactif.

④ la déshydratation d'un alcool nécessite :

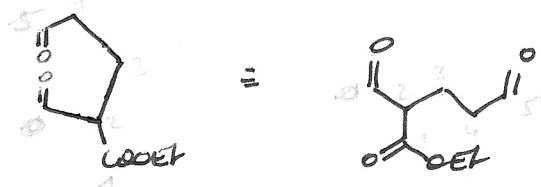
- chauffage fort.
- travail en milieu acide concentré (H_2SO_4 ou H_3PO_4)



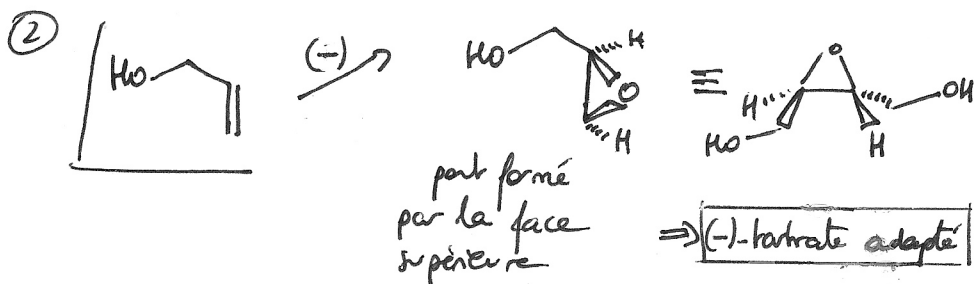
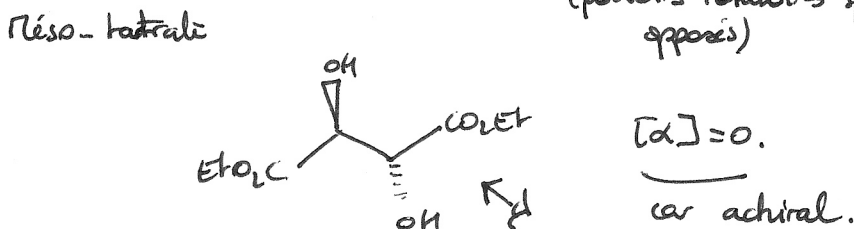
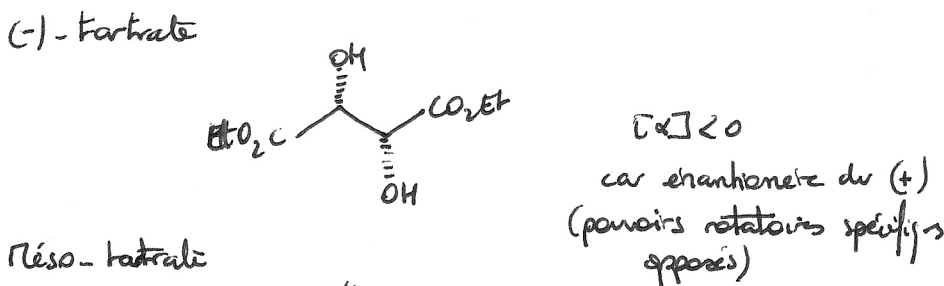
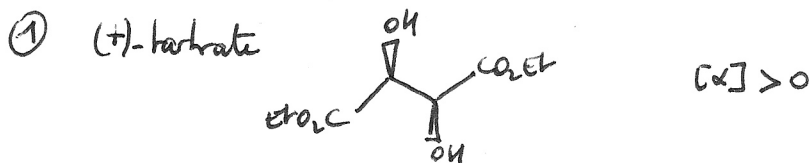
Autre possibilité:



⑥ la double liaison a été coupée par oxydation en présence d'un réducteur comme le zinc ou encore le diméthylsulfoxy.



III / Etude du synthan e.



⑦ la base conjuguée de l'acide doit être peu nucléophile pour privilégier la E : la SN.

A ce titre, HCl est à proscrire car Cl^- est meilleur nucléophile que $H_2PO_4^-$ ou HSO_4^- .

⑧ Option 2 : la 2^{ème} étape est l'hydrolyse du nitrile (dérivé d'acide).

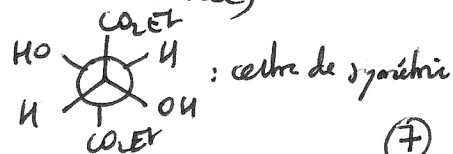
⑨ Δ signifie chauffage.

⑩ (+) signifie qu'il est dextrogyre. Cela implique donc que la molécule est optiquement active, et qu'elle admet 1 énantiomère, le (-)-tartrate.

⚠ Recherchez les composés méso quand il y a 1 symétrie dans la molécule.

MESO = ACHIRAL par suite de l'existence d'un plan ou d'un centre de symétrie dans une des conformations.

le méso est identique à son image ds un miroir plan. Il n'a pas d'énantiomère (car non chiral)



⑪

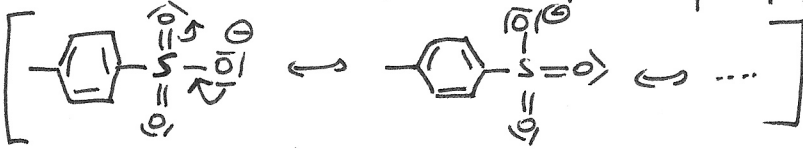
$$\textcircled{3} \%(R) = \frac{[R]}{[R] + [S]} \times 100.$$

$$\% (S) = 100 \times \frac{[S]}{[R] + [S]}.$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \% (R) - \% (S) = ee = 94 \\ \% (R) + \% (S) = 100 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \% (R) = 97\% \\ \% (S) = 3\% \end{cases}$$

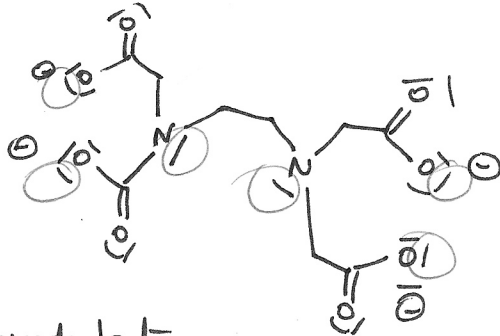
$\textcircled{4}$ TsO^- est une base très fortement stabilisée par mésomérie \Rightarrow elle part facilement (par basique: $pK_a \approx 3$).



S-COMPLEXES Ni^{2+} / EDTA.

[IA1] EDTA Y^{4-} :

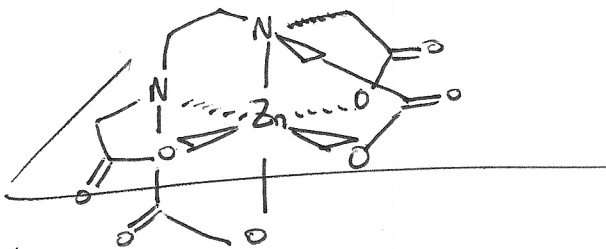
sites de fixation potentiels entourés



\Rightarrow ligand hexadentate

Dans le complexe, le cation se trouve entouré par l'EDTA. L'indice de coordination vaut 6

\Rightarrow géométrie octaédrique autour du métal



[IA2] Ni^{2+} est consommé par la réaction $\text{Ni}^{2+} + \text{EDTA} = \text{complexe}$.

Donc, ce n'est pas Ni^{2+} qui absorbe à cette longueur d'onde, car on observerait une diminution de A avec l'ajout de solution d'EDTA.

En revanche, NiY^{2-} est fabriqué par cette réaction.

$$\boxed{A = \epsilon l [\text{NiY}^{2-}]} \quad \text{NiY}^{2-} \text{ absorbe à cette lgr d'onde.}$$

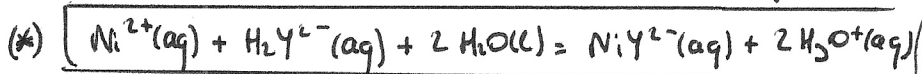
Un pourcentage est le taux de la molécule considérée par rapport à l'ensemble.

En règle générale, la force de la base est un critère permettant de se rappeler la capacité à partir (acide/forte). Plus la base est forte, moins elle part facilement (expt: HO^- mauvais partant, mais H_2O meilleur).

Dans Y^{4-} , les 4 fonctions acide carboxylique ont été déprotonées.

Indice de coordination = Nbre de liaisons métal - ligand

IA3 la complexe résulte de la combinaison de 3 équations:



$$(*) = (1) + (2) + (3) \Rightarrow K_*^0 = K_1^0 K_2^0 K_3^0$$

$$K_*^0 = \beta K_{A3} K_{A4} = 10^{2,1}$$

L'allure de la courbe semble confirmer l'hypothèse de quantitatité. En effet, l'obtention d'une droite montre la consommation totale de l'EDTA, en début ou la dernière moitié de la courbe:

	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY}^{2-} + 2 \text{H}^+$			
EI	$C_{\text{Ni}} \cdot V_0$	CV	0	0
EF	$C_{\text{Ni}} \cdot V_0 - \xi$	$CV - \xi$	ξ	2ξ

quand H_2Y^{2-} est minoritaire, si la R⁰ est quantitative,

$$\xi = CV \Rightarrow n_{\text{NiY}^{2-}} = CV \Rightarrow [\text{NiY}^{2-}] = \frac{CV}{V_{\text{tot}}}$$

Comme V_{tot} est le même pour tous les métaux,

$$A = \frac{\epsilon l C}{V_{\text{tot}}} V = \text{cte} \cdot V \quad (\text{eq d'une droite}).$$

IA4 si H_2Y^{2-} limitant, $A = \frac{\epsilon l C}{V_{\text{tot}}} \cdot V = \text{cte} \cdot V$ (cf IA3)

si Ni^{2+} limitant, $A = \frac{\epsilon l C_{\text{Ni}}}{V_{\text{tot}}} \cdot V_0 = \text{cte}'$.

$$V < V_e: A = \frac{\epsilon l C}{V_{\text{tot}}} \cdot V$$

$$V > V_e: A = \frac{\epsilon l C_{\text{Ni}}}{V_{\text{tot}}} \cdot V_0 = \frac{\epsilon l C V_{\text{eq}}}{V_{\text{tot}}}$$

A l'équivalence, les 2 réactifs sont limitants et par conséquent, totalement consommés par la R⁰ quantitative:

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{Ni}} \cdot V_0 = \xi \\ C V_{\text{eq}} = \xi \end{array} \right\} \quad C_{\text{Ni}} \cdot V_0 = C V_{\text{eq}}$$

IA5 D'après la formule précédente, $C_{\text{Ni}} = \frac{C V_{\text{eq}}}{V_0} = 0,092 \text{ mol.l}^{-1}$

⊗ le complexe est bien formé à partir de Ni^{2+} et Y^{4-} , mais comme H_2Y^{2-} est la forme à priori majoritaire, il faut envisager les processus acido-basiques permettant de passer de H_2Y^{2-} à Y^{4-} .

Une réaction est quantitative si son taux d'avancement final ($\tau = \frac{\xi_{\text{final}}}{\xi_{\text{max}}} \rightarrow 1$) (quantitatif \approx quasi-total)

$V_0 = 5 \text{ mL}$ (volume de soluto de nickel II).

si la réaction est non quantitative, $\xi \neq CV$
 $\rightarrow A = \epsilon l \frac{\xi}{V_{\text{tot}}}$ non linéaire par rapport à V .

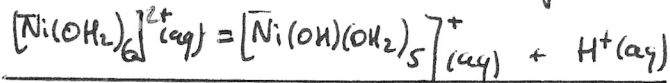
une réaction totale (ou quasi-totale) consomme totalement (ou presque) le réactif limitant.

si Ni^{2+} limitant, $\xi = C_{\text{Ni}} \cdot V_0$.

IA6) Par $V = 8 \text{ mL}$, comme $V > V_{\text{eq}}$, c'est Ni^{2+} qui est limitant $\Rightarrow n_{\text{NiY}^{2-}} = C_{\text{Ni}} V_0$ et $\boxed{[\text{NiY}^{2-}] = \frac{C_{\text{Ni}} V_0}{V_{\text{tot}}} = 0,031 \text{ mol.L}^{-1}}$

$$A = \epsilon l [\text{NiY}^{2-}] \Rightarrow \boxed{\epsilon = \frac{A(8 \text{ mL})}{l \cdot [\text{NiY}^{2-}]} = 6,8}$$

IA7) Les complexes de cations métalliques dans l'eau ont souvent un comportement d'acide faible :



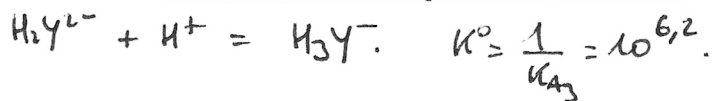
IA8) Les mélanges 5 et 6 encadrent l'équivalence. C'est donc dans ces milieux que la production de H^+ par réaction de titrage (et consommation de Ni^{2+}) est la plus importante (avancement maximal).

Quantité de moles de $\text{H}^+ = 2\gamma$.

$$\gamma_{\text{max}} = C V_{\text{eq}} = C_{\text{Ni}} V_0 \text{ (atteint par } V = V_{\text{eq}} \text{ équivalence)}$$

Plus γ tend vers γ_{max} , plus le milieu devient acide.

Av - delà, les H^+ produits réagissent avec H_2Y^{2-} selon :



IA9) Le précipité envisageable pourrait être $\underline{\text{Ni}(\text{OH})_2}$ formé entre les ions Ni^{2+} et HO^- .

Question très très éloignée des problématiques actuelles.

Les sujets modernes devraient la valeur du pK_a du couple.

Rq : av - delà de l'équivalence, les H^+ en excès risquent de réagir avec H_2Y^{2-} qui est à la fois acide et base (c'est ce dernier comportement qui prédominerait en milieu très acide). Avant l'équivalence, les H_2Y^{2-} sont limitants : ils disparaissent du milieu ce qui empêche cette réaction.