

Devoir surveillé 3 - 16 novembre 2013 :

Chimie des solutions
Chimie organique : PCSI + Carbonylés
Thermodynamique : PCSI + Diagrammes binaires

1 - SYNTHÈSE DE LA CITREOVIRIDINE.

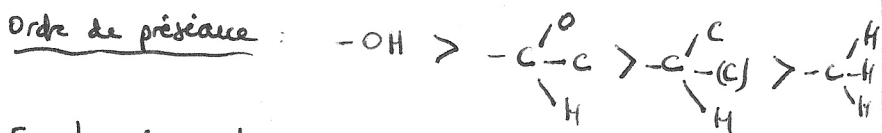
1 - Synthèse de l'intermédiaire 9.

(1.1) Carbonylé localement plan : l'organomagnésien peut se fixer par l'une ou l'autre des faces.
 ⇒ obtention de deux diastéréoisomères (R,R) et (R,S)

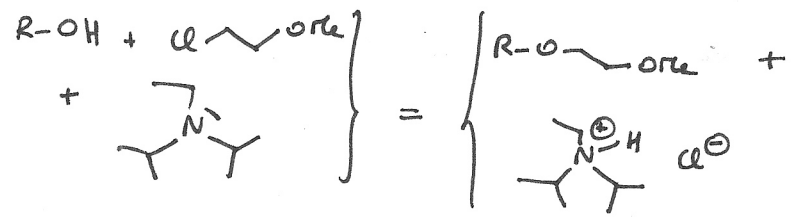


⚠ on n'obtient pas les 2 énantiomères par addition nucléophile sur un carbonylé plan : la preuve avec cet exemple.

(1.2) La face avant est moins accessible du fait de l'encombrement causé par le groupe méthyle.

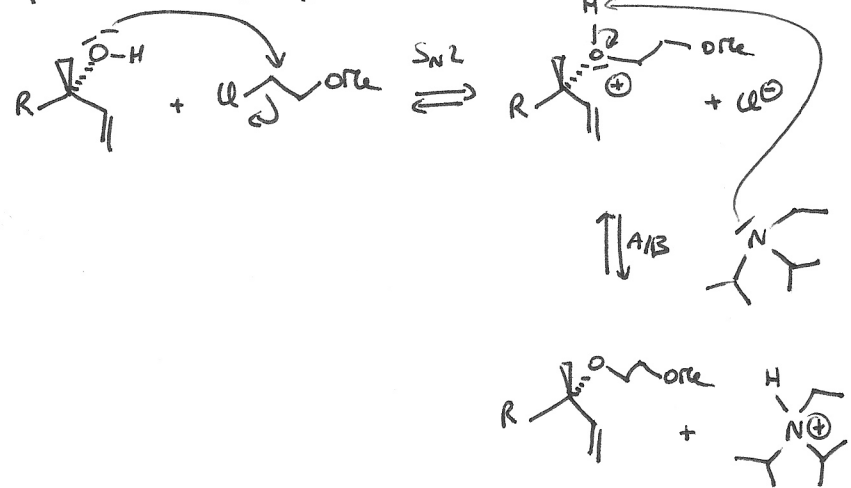


(1.3) Equation de réaction:

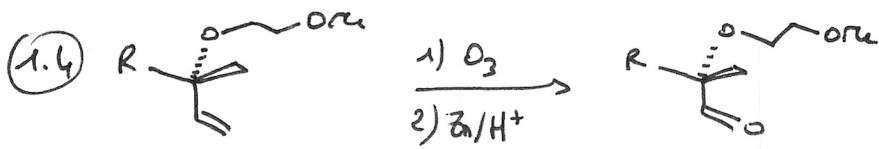


Le mécanisme est de type S_N2.

L'autre joue le rôle de base en déprotonant le produit de la S_N2 :

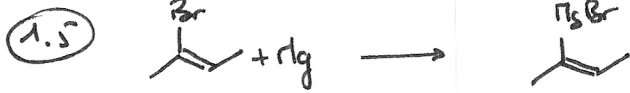


Il s'agit d'une formation d'étheroxyde, mais ce n'est pas une synthèse de Williams car l'alcool est utilisé comme nucléophile, et non sa base conjuguée, l'ion alcoolate.



Couper de la double liaison C=C : pensez à l'oxydation.

Oxydation avec traitement réducteur du peroxyde.



Second réactif : Hg .

Solvant : Ether diéthylique Et_2O .

Précautions expérimentales :

⊗ être les réactifs dérivés $RHgX$:

- absence d'eau sinon $R-HgX + H_2O = R-H + \frac{1}{2}Hg(OH)_2 + \frac{1}{2}Hg^{2+} + X^-$
 garde à l'abri le solvant anhydre

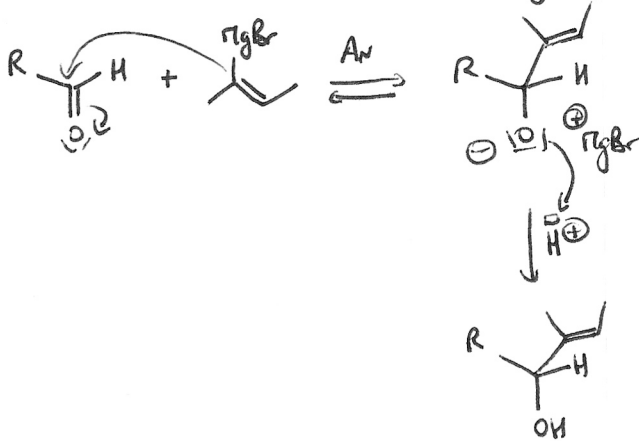
- magnésium en excès et RX additionné goutte à goutte pour minimiser le complexe :



⊗ contrôler l'exothermicité : additionner RX au goutte à goutte, montage avec réfrigérant (reflux) et bain de glace à proximité.

c'est aspect exothermique est très souvent oublié : ⚠

1.6 Mécanisme : A_{AC} de $RHgX$ sur l'aldéhyde.



Chromatographie : sert à séparer les composés du milieu réactionnel final afin d'isoler ⑦

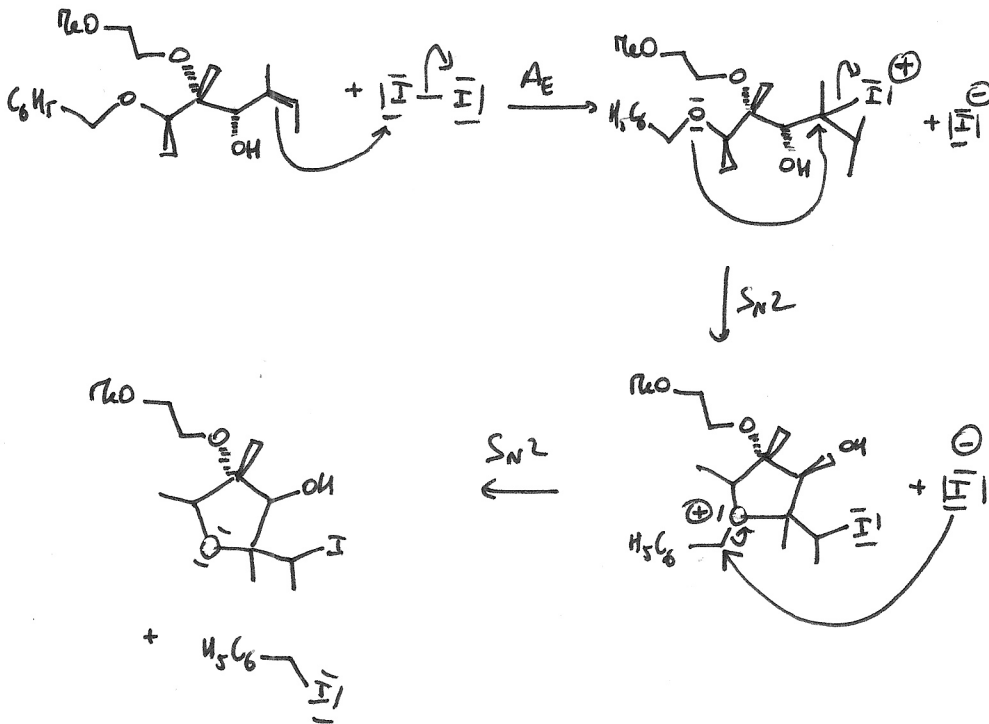
des autres composés :

- autre diastéréoisomère formé
- produit de l'hydrolyse du $RHgX$ n'ayant pas réagi
- composé ④ n'ayant pas réagi.

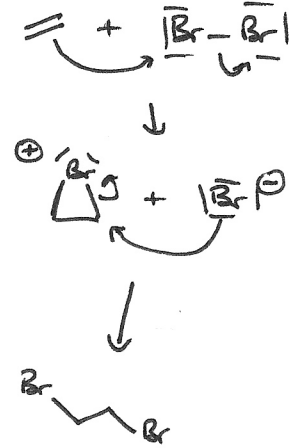
1.7 Groupes fonctionnels :

- alcool
- étheroxyde
- dérivé éthylique.

1.8 Par analogie avec l'action de Br_2 sur les dérivés éthyléniques, I_2 s'additionne sur la double liaison par donner un ion parti :

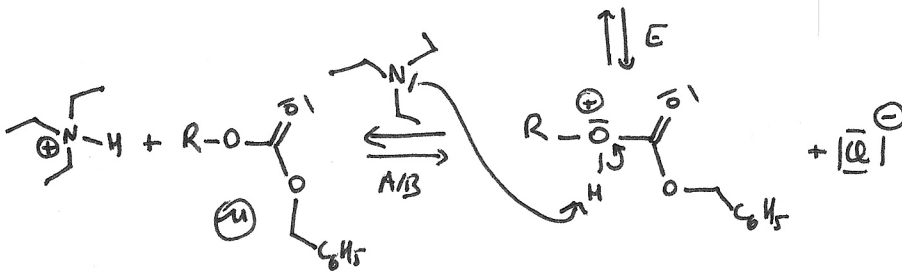
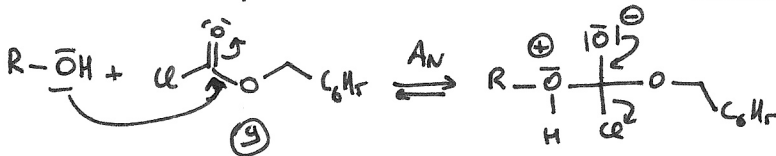


Le groupe éther joue le même rôle que Br^\ominus de la mécanisme $= + \text{Br}_2$: celui de nucléophile permettant d'ouvrir l'ion parti.



2 - Synthèse de l'intermédiaire 16.

2.1 Action d'un nucléophile sur un dérivé d'acide \Rightarrow méca $\text{A}_\text{N} + \text{E}$.



Ici aussi, l'amine NMe_3 joue le rôle de base dans le mécanisme.

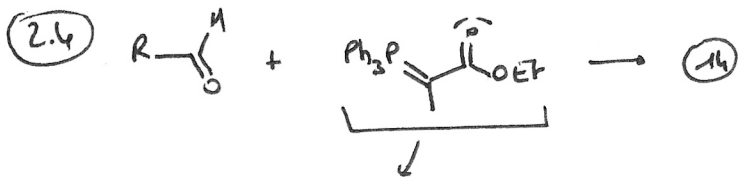
Aucune activation nécessaire par cet analoge réactif de chlorure d'acyle.

2.2 Il s'agit d'une élimination sur dérivé halogéné. Une base forte comme le LDA peut être utilisée avec un fort chauffage.

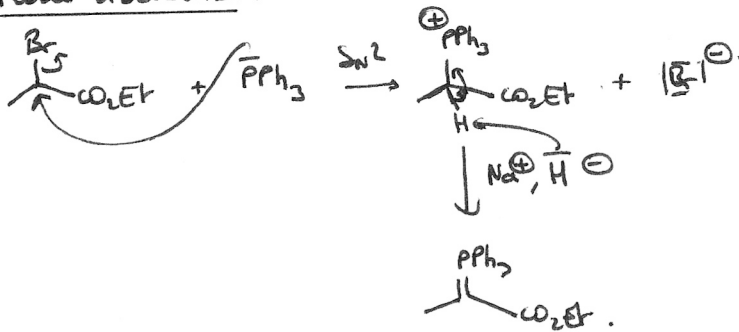


Pas d'ion hydroxyde HO^- qui risquerait de détruire le carbonate (analogue de la saponification des esters) car HO^- est trop nucléophile.

2.3 L'action de l'opère en présence d'un réducteur (Zn ou Fe_2S) permet cette transformation.

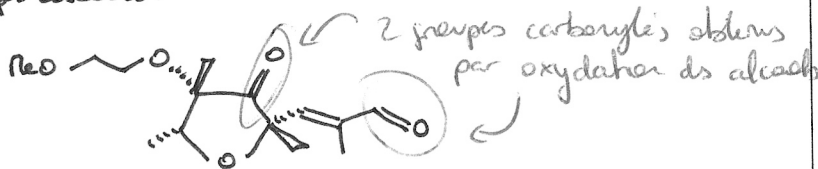


Mode d'obtention:



Formation d'une double liaison C=C à partir d'une double liaison C=O: passer à la réaction de Wittig ou à un aldolisation + cationisation.

(2.5) Il y a une oxydation d'alcool primaire en aldéhyde. Le réactif de Sarrett (CrO3, pyridine) peut être utilisé. Le produit secondaire résulterait de l'oxydation des 2 groupes alcools:



(2.6) la double liaison participe à un système délocalisé d'e-.

(2.7) ① Front de l'échantillon: 2,9 cm
 $d_{15} = 0,45 \text{ cm}$
 $d_{16} = 1,45 \text{ cm}$
 $R_{f,15} = 0,16 ; R_{f,16} = 0,50$

la distance parcourue par un composé dépend de la différence de forces intermoléculaires (attractives) qu'il exerce avec la plaque (phase stationnaire) et l'éluant (phase mobile).

la plaque de silice est capable d'engager des liaisons hydrogène tout comme H2O. Le composé devrait donc être plus retenu par la plaque => entraînement moindre de la part de l'éluant.

(2) Composé 15: 5,74 ppm HO-CH2-CH(OH)-CH2-CHO
 ↳ H porté par la double liaison C=C non couplé (pas de H sur C voisins)

Composé 16: 6,69 ppm: même H qu'au-dessus. La différence vient d'un déblindage plus fort.
 9,15 ppm: H de la fonction aldéhyde.

Rapport frontal: $R_f = \frac{d}{d_{\text{éluant}}}$

d: distance parcourue par le composé considéré.

déluant: distance parcourue par l'éluant (front de l'éluant)

la distance se mesure au niveau du centre de la tache.

CH2=CH-OH: pas de conjugaison

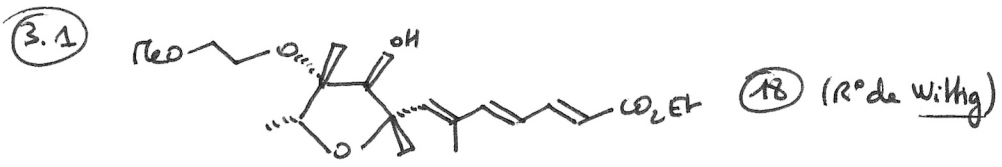


↑
position plus apparue en e- du fait de la délocalisation de e-.

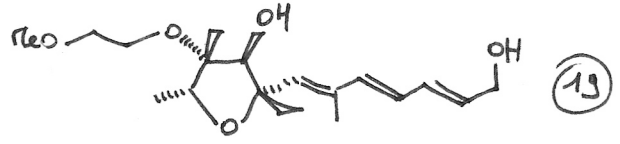
③ $\left. \begin{array}{l} \text{Composé 15} \\ \text{Composé 16} \end{array} \right\}$ Bandes vers 3450 cm^{-1}
 = vibration d'élongation des liaisons O-H.

Composé 16 : bande à 1680 cm^{-1} : vibration de C=O.

3. Accès à la citroiridine



③.2 Réduction du groupe ester par LiAlH_4 .

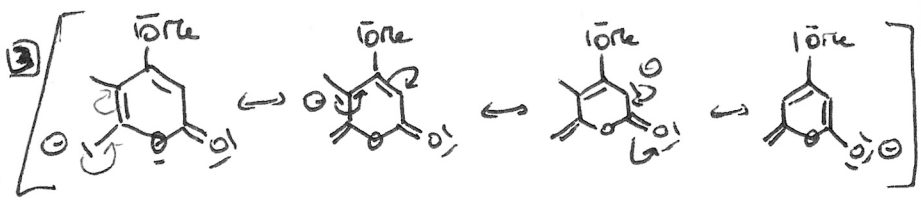


③.3 ① Pour parvenir à déprotomer l'amide, il faut choisir 1 base + forte que l'amide, comme le butyllithium
 le LDA est une base forte non nucléophile

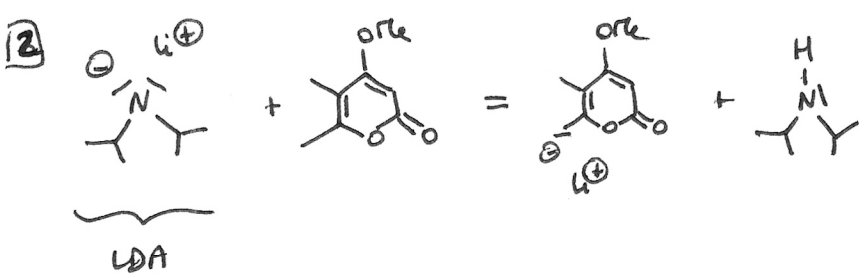
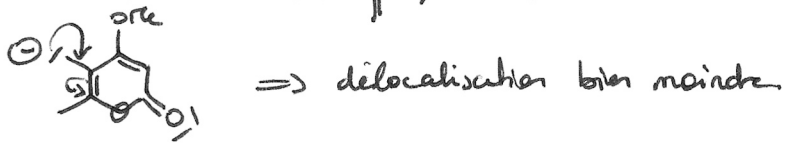
pK_a (Amine / Amidure) ~ 35 .
 pK_a (Alcane / Butyllithium) ~ 50 .

$K^{\circ}_{\text{réaction}} = 10^{pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{acide})}$
 acide-base

Non nucléophile car trop encombrée.

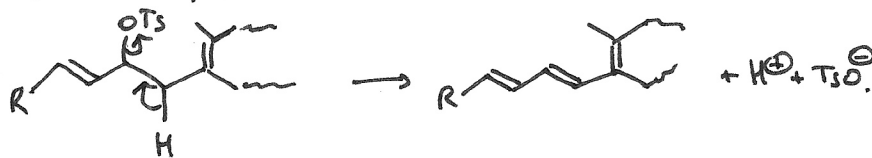


La déprotonation sur l'autre groupe méthyle est impossible car elle ne permet pas la délocalisation vers le groupe ester attracteur. En effet, on obtiendrait la base:



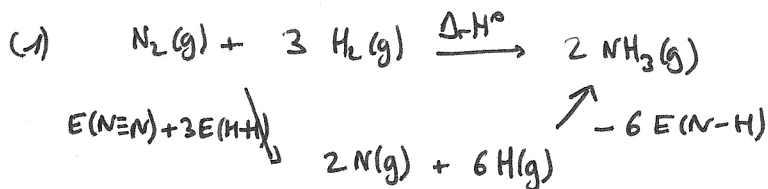
③.4 ① La stabilisation par mésométrie peut être invoquée pour justifier la faiblesse à partir facilement, la polarisabilité (car volumineux) également.

(2) le passage de [25] à la citrionine est une β -élimination d'autant plus facile que le composé final obtenu est riche en système conjugué de grande étendue.



2- SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

(1) Par la construction d'un cycle:



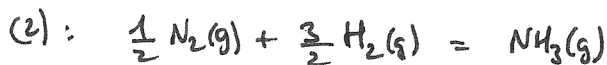
⚠ l'énergie de liaison est celle associée à la rupture de la liaison à l'état gazeux.

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = E(N \equiv N) + 3E(H-H) - 6E(N-H)$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow \text{exothermique}$$

(2) $\Delta_f H^\circ(NH_3, g)$ est associée à l'équation (2)



comme (2) = $\frac{1}{2}$ (1), alors $\boxed{\Delta_f H^\circ(NH_3, g) = \frac{1}{2} \Delta_r H^\circ_1 = -175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

(3) loi de Kirchhoff: $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = 2C_p^\circ(NH_3) - C_p^\circ(N_2) - 3C_p^\circ(H_2)$

$$= -60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (= \text{cte.})$$

$$\Rightarrow \int_{\Delta_r H^\circ(298K)}^{\Delta_r H^\circ(798K)} d\Delta_r H^\circ = \int_{298K}^{798K} \Delta_r C_p^\circ dT = \Delta_r C_p^\circ \int_{298K}^{798K} \frac{dT}{dT} \quad \text{car } \Delta_r C_p^\circ = \text{cte.}$$

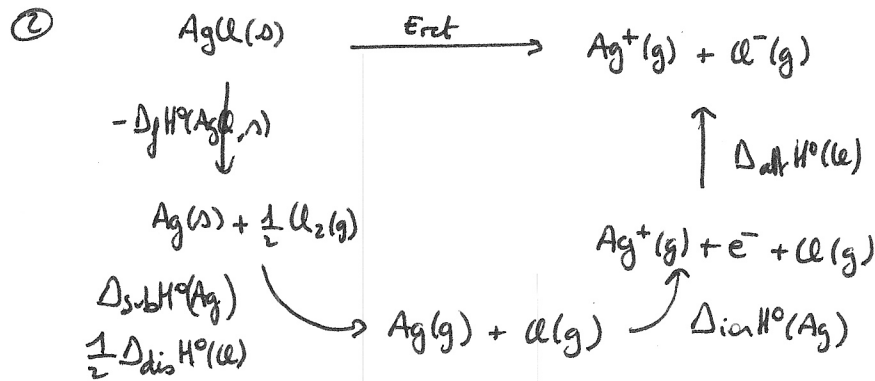
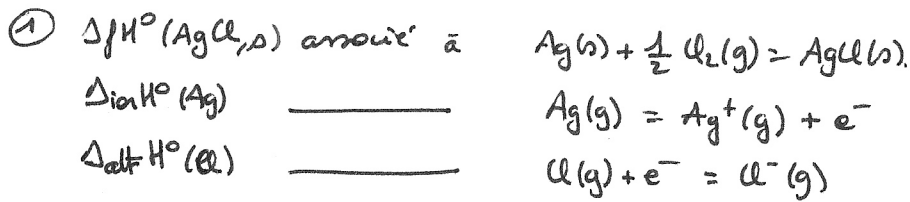
$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ(798K) = \Delta_r H^\circ(298K) + \Delta_r C_p^\circ (798 - 298)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ(798K) = -350 \cdot 10^3 - 60 \times 500$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ(798K) = -380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

⚠ convertir kJ en J !

3 - AUTOUR DU CHLORURE D'ARGENT



d'après la loi de Hess,

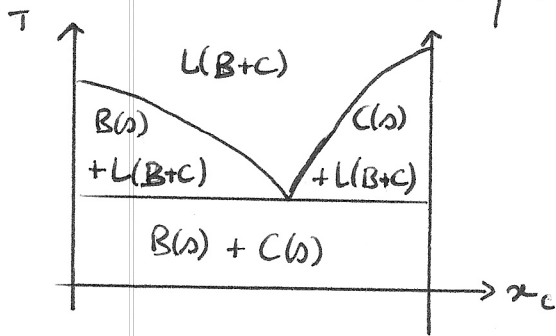
$$E_{\text{ret}} = -\Delta_f H^\circ(\text{AgCl}, s) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Ag}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{ion}} H^\circ(\text{Ag}) + \Delta_{\text{alt}} H^\circ(\text{Cl})$$

$$E_{\text{ret}} = 9,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

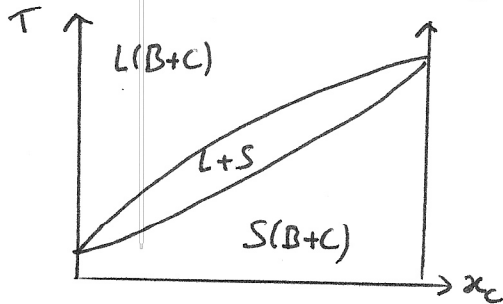
⚠ la non mention de l'état physique ou une erreur sur celui conduit à la non-attribution de points!

4 - BINAIRE BORE - CARBONE.

Ⓐ Cas de la miscibilité nulle à l'état liquide.



Ⓑ Cas de la miscibilité totale idéale à l'état solide.



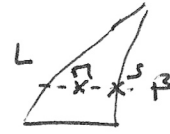
Autre différence du diagramme fourni ⇒ pas de miscibilité totale pour le mélange bore-carbone.

- (c)
- ① $\beta(s) + L(C+B)$
 - ② $\beta(s) + L(C+B)$
 - ③ $C(s) + L(C+B)$
 - ④ $L(C+B)$
 - ⑤ $B(s) + L(C+B)$

la phase solide a été identifiée par application du théorème de l'horizontale

$L(B+C)$ représente 1 liquide binaire contenant les 2 espèces B et C.

Expl par domaine ①:



pt S \Rightarrow correspond à la phase solide β .

(d) $E = \text{eutectique}$

En ce point, coexistent 3 phases

- $C(s)$
- $\beta(s)$
- $L(B+C)$

2 équilibres sont établis:

$$\begin{cases} C(s) = C(l) \\ B_4C(s) = 4B(l) + C(l) \end{cases}$$

La règle de Gibbs fournit:

$$\begin{aligned} \nu &= N + 2 - R - \varphi \\ \nu &= 4 + 2 - 2 - 3 \\ \nu &= 1 \text{ DDL} \end{aligned}$$

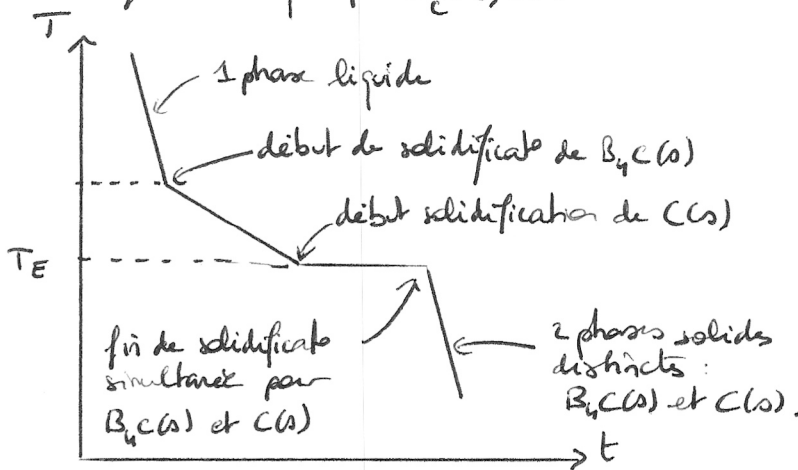
Le système présente en ce point un unique degré de liberté. La fixation de P entraîne le fait que tous les autres paramètres intensifs ont alors leur valeur fixée ($T = \text{cte}$).

$N = 4$ constituants physico-chimiques

- $B_4C(s)$ (qui est $\beta(s)$)
- $C(s)$
- $B(l)$
- $C(l)$

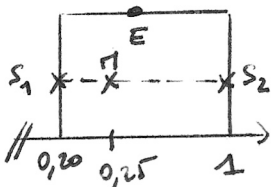
B_4C se comporte à peu près comme un composé défini en ce sens qu'à l'état liquide, les 2 éléments se séparent.

(e) Courbe d'analyse thermique à $x_C = 0,25$.



Une solidification étant exothermique, ce phénomène libère de la chaleur ce qui ralentit le refroidissement global du système \Rightarrow pente et moins forte.

(f) A 300 K, le point représentant l'état du système est dans le domaine $\beta + \text{Graphite}$ qui est diphasique (2 phases solides)



$S_1 \Rightarrow$ phase solide de B_4C
 $S_2 \Rightarrow$ C

Au global, il y a 100 moles d'atomes dont 25% sont des atomes de carbone \Rightarrow 25 mol de C et 75 mol de B.

Tous les atomes de B sont dans B_4C , il y a donc

$$\frac{75}{4} = 18,75 \text{ mol de } B_4C$$

Ceci utilise donc 18,75 mol de C sur les 25 mol de C introduits initialement.

$$\Rightarrow n_{C \text{ libre}} = 25 - 18,75 = 6,25 \text{ mol.}$$

\Rightarrow Etat du système: 18,75 mol de $B_4C(s)$
6,25 mol de $C(s)$

9) En F, coexistent 2 phases $\leftarrow \beta(s)$
 \leftarrow liquide avec B et C.

3 constituants physico-chimiques sont présents: $\beta(s)$
 $C(l)$
 $B(l)$

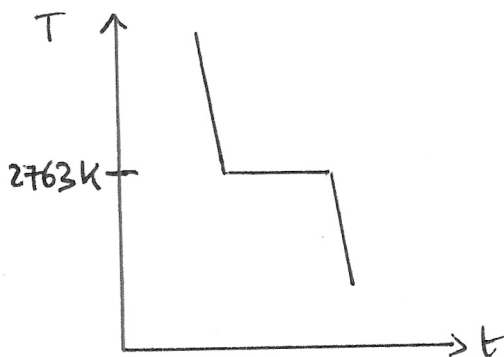
On note un équilibre de changement d'état qui est la fusion de $\beta(s)$ (solution solide de B et C):

$$\beta(s) = \alpha_1 C(l) + \alpha_2 B(l) \quad \alpha_1 \text{ et } \alpha_2 \text{ 2 coefficients non déterminés ici.}$$

Enfin, il y a 1 relation entre les fractions atomiques en phase solide et liquide ($x_C^l = x_C^s$) car le solide et le liquide s'y rejoignent:

$$\text{Ainsi, } \nu = 3 + 2 - 1 - 1 - 2 = 1 \text{ DDL.}$$

La fixation de la pression impose une constance de la température lors du changement d'état.



9) on peut aussi utiliser le théorème des moments mais il doit être exprimé en nombre de moles d'atomes (car on indique en abscisse qu'il s'agit d'une fraction atomique).

$$\text{Ainsi, } \begin{cases} N_{S_1} \cdot \pi_{S_2} = N_{S_2} \cdot \pi_{S_1} \\ N_{S_1} + N_{S_2} = 100 \end{cases}$$

avec N_{S_1} : nb d'atomes dans $B_4C(s)$

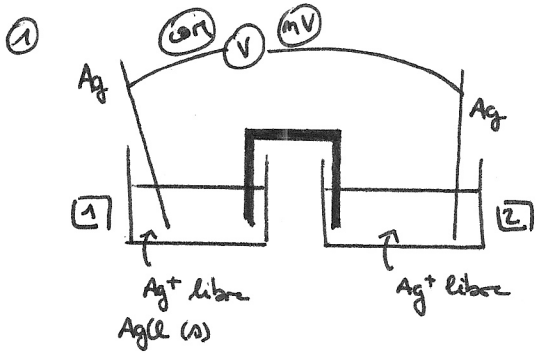
N_{S_2} : nb d'atomes dans $C(s)$

$$\Rightarrow N_{S_1} = 93,75 \text{ mol et } N_{S_2} = 6,25 \text{ mol}$$

Comme il y a 5 atomes (4B et 1C) dans B_4C , cela donne

$$\frac{93,75}{5} = 18,75 \text{ mol de } B_4C.$$

5. PRODUIT DE SOLUBILITÉ DE $AgCl(s)$.



$$E = E_{mv} - E_{GOM} \quad \text{avec ce branchement}$$

$$E = E_2 - E_1$$

Dans le compartiment [1], le couple $Ag(I)/Ag$ est représenté par 2 couples: $Ag^+(aq)/Ag(s)$ et $AgCl(s)/Ag(s)$. Nécessairement, le potentiel d'équilibre adopté par ces 2 couples est le même.

② Pont salin: permet de fermer le circuit électrique en assurant la conduction du courant par voie ionique. permet également d'assurer l'électroneutralité des compartiments.

Br^- est analogue à Cl^- : il précipiterait les ions Ag^+ comme l'a fait $Cl^- \Rightarrow$ la pile serait modifiée.

③ Dans les 2 compartiments, le potentiel d'électrode peut être exprimé grâce à la relation de Nernst appliquée au couple $Ag^+(aq)/Ag$: $Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$.

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log\left(\frac{[Ag^+]}{c^{\circ}}\right)$$

Du fait de la précipitation, $[Ag^+]_{[1]} \ll [Ag^+]_{[2]}$

$\Rightarrow E_2 > E_1 \Rightarrow$ [2] est la pôle \oplus et [1] pôle \ominus

les électrons circulent dans la partie métallique du \ominus vers \oplus

e^- : [1] vers [2]
courant: [2] vers [1]

[1] = source des $e^- \Rightarrow$ 1 espèce y perd des $e^- \Rightarrow$ il y a oxydation. \Rightarrow c'est l'anode.

Donc [2] est la cathode

④ Dans [1], le solide existe. L'équilibre $AgCl(s) = Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ est établi $\Rightarrow K_s = Q_r = [Ag^+][Cl^-]$

$$\Rightarrow [Ag^+]_{[1]} = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{K_s}{c_A}$$

$$E_1 = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log\left(\frac{K_s}{c_A}\right) \Rightarrow E_1 = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} - 0,06 pK_s + 0,06 \log c_A$$

Dans [2], on a directement $[Ag^+] = c_B$

$$E_2 = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log(c_B)$$

Pôle \oplus est celui qui a le potentiel le plus élevé.

raisonnement non indispensable car l'énoncé donne $E = E_2 - E_1 > 0 \Rightarrow E_2 > E_1$.

OXYDATION

N
O
D
E

REDUCTION

A
T
H
O
D
E

L'introduction d'une goutte de solution de Ag^+ dans [1] n'a pas dilué la solution de Cl^- introduite initialement, ce qui explique qu'on puisse conserver c_A par $[Cl^-]$.

$$\textcircled{5} \quad E = E_2 - E_1.$$

$$E = 0,06 \log \left(\frac{C_B}{C_A} \right) + 0,06 \text{p}K_s \implies \boxed{E = 0,06 \text{p}K_s}$$

car $C_B = C_A$.

$$\underline{\text{AN}} \quad \boxed{\text{p}K_s = \frac{E}{0,06} = 6 \quad \text{à } 27^\circ\text{C}}$$

$\textcircled{6}$ Dans le compartiment $\textcircled{1}$, les 2 couples Ag^+/Ag et AgCl/Ag adoptent le m^e potentiel

$$\text{couple } \text{Ag}^+/\text{Ag} : E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_1$$



$$E_2 = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]_2} \right)$$

$$\text{Ainsi, } E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]_2} \right) = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_1$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log \left([\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-]_2 \right)$$

$$\boxed{E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0,06 \text{p}K_s$$

$$E_2 = 0,44 \text{V}}$$

$[\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-]_2 = K_s$ car AgCl existe dans $\textcircled{1}$.

La consommation de Ag^+ par précipitation a diminué le pouvoir oxydant de ces ions ce qui se traduit par une diminution de E° .