

Devoir en temps limité 6 - 15 février 2014 :

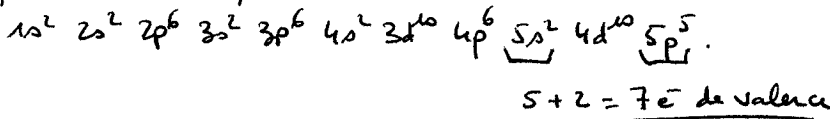
**Diagrammes E-pH, Cinétique**  
**Diagrammes binaires**

**Orga PCSI + Carbonylés + Ac. carboxyliques + Double liaison C=C + Diels-Alder**

1- L' IODE

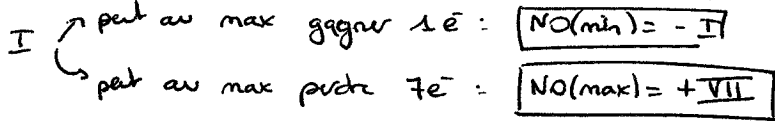
1.1 Atomistique

① Configuration électronique de I :



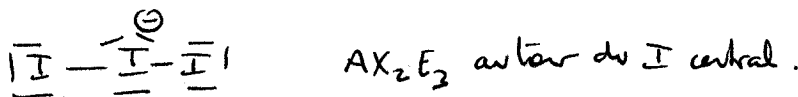
② I est un halogène.

③ En prenant comme référence une configuration de gaz noble,

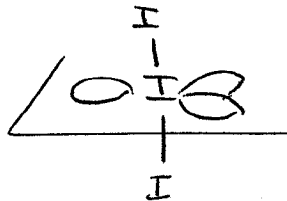


1.4. Solubilité

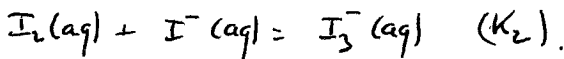
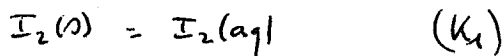
① Nbre  $e^-$  de valence de  $I_3^- = 7 \times 3 + 1 = 22 \Rightarrow 11$  doublets.



$AX_2E_3$  est une géométrie linéaire :



② 2 processus solubilisent  $I_2(s)$  :



La quantité de  $I_2(s)$  qui a été consommée est notée  $\Delta$  par litre de solution.

$\frac{n_{I_2(s)}}{V} = \frac{n_0}{V} - \sum_1$   $[I_2(aq)] = \sum_1 - \sum_2$   $[I_3^-] = \sum_2$

concentr<sup>o</sup> de  $I_2(s)$   
qui a été dissous =  $\Delta_{I_2}$

$\sum_1 = [I_2] + [I_3^-]$

$\Rightarrow \Delta = \sum_1 = [I_2] + [I_3^-]$

$e^-$  de valence =  $e^-$  appartenant à la couche la + externe (n maximal) et éventuellement, aux sous-couches non pleines. (ici 4d pleine)

$AX_2E_3$  dérive de  $AX_{2+3} = AX_5$

la figure de répléon est une bipyramide à base triangulaire. Les doublets non liants se placent dans le plan équatorial car la répulsion y est moindre.  $\Rightarrow$  les 2 I sont en axial.

Solubilité = q<sup>t</sup> de solide qui a été dissous par litre de solution (= q<sup>t</sup> de solide qui a disparu par dissolution jusqu'à saturation).

③ En utilisant les relations de Guldberg-Waage relatives aux 2 équilibres :

$$K_1 = \frac{a_{I_2(aq)}}{a_{I_2(s)}} = \frac{[I_2]}{c^0} \quad K_2 = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_{I_2} = K_1 c^0 (1 + K_2 [I^-])}$$

### 1.5. Étude cinétique

① Les volumes de propanone et d'acide sont prélevés à l'aide de pipettes jaugées. La solution est préparée dans une fiole jaugée.

② quantité de matière de propanone initiale

$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{d \cdot \rho_{eau} \cdot V}{M} = \frac{0,8 \times 1,0 \times 20}{60} = 2,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.}$$

quantité de  $H_2SO_4$  initiale :  $n_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} \Rightarrow n_{H^+} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

quantité initiale de  $I_3^-$  :  $n_3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Acide et propanone en grand excès  $\Rightarrow$  ces quantités vont rester quasiment constantes au cours de la réaction (variation maximale de  $1,0 \cdot 10^{-5}$  soit 0,004% par la propanone et 0,5% par l'acide  $H^+$ )

$$\Rightarrow \boxed{\text{il y a dégénérescence de l'ordre en propanone et } H^+ :}$$

$$v = k_{app} [I_3^-]^\beta \quad \text{avec } k_{app} = k [propanone]^\alpha [H^+]^\gamma$$

$$\rho_{eau} = 1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} = 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \rho_{eau} \neq 1 \text{ !!!}$$

$H_2SO_4$  considéré comme un diacide fort.  
1 mol de  $H_2SO_4$  libère donc 2 mol de  $H^+$ .

③ Expérience a permis de trouver  $\beta$  :

Seule  $I_3^-$  absorbe  $\Rightarrow A = \epsilon l [I_3^-]$ .

A linéaire  $\Rightarrow [I_3^-]$  linéaire du temps  $\Rightarrow$  ordre 0.

$$\text{Dérivé : } v = - \frac{d[I_3^-]}{dt} = k_{app} [I_3^-]^0 = k_{app}$$

$$\Rightarrow [I_3^-] = [I_3^-]_0 - k_{app} t \quad \left. \begin{array}{l} \text{intégration entre} \\ t=0 \text{ et } t. \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \boxed{A = A_0 - \epsilon l k_{app} t}$$

④ Dater les concentrations de propanone et d'acide ne remet pas en cause la dégénérescence de l'ordre.

$$\text{Comme } v = k_{app} [I_3^-]^0 \Rightarrow v = k_{app} = k [Prop]^\alpha [H^+]^\gamma$$

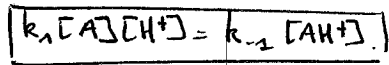
$$\frac{k_{app 2}}{k_{app 1}} = 2 = \left( \frac{[Prop]_{0,2}}{[Prop]_{0,1}} \right)^\alpha \Rightarrow \boxed{\alpha = 1}$$

De la même façon, en comparant  $k_{app 3}$  et  $k_{app 1}$ ,  $\boxed{\gamma = 1}$

⑤  $v = k [\text{Prop}] [\text{H}^+]$  loi de vitesse.

⑥ Il s'agit d'un mécanisme par états : aucun intermédiaire réactionnel n'est exigé.

⑦ Equilibre établi  $\Rightarrow v_1 = v_{-1}$



⑧  $v = -\frac{d[\text{I}_2^-]}{dt} = v_3$  d'après le mécanisme.

or, en appliquant l'AERS à B, on obtient

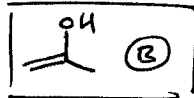
$$\frac{d[\text{B}]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 \Rightarrow v = v_2 = k_2 [\text{AH}^+]$$

or  $[\text{AH}^+] = \frac{k_1 [\text{A}] [\text{H}^+]}{k_{-1}}$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{A}] [\text{H}^+]$$

cohérent avec expérience

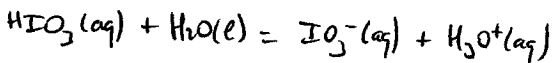
⑨ B est l'énol associé à la propanone :



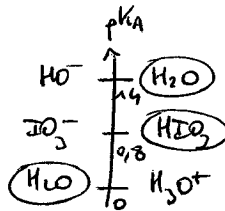
l'équilibre est une tautomérie céto-énolique.

### 1.6 Diagramme potentiel - pH.

① Identification de la RP :

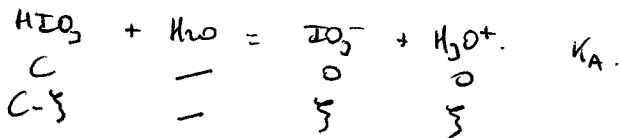


Constante :  $K^0 = K_A = 10^{-0,8}$



Détermination de l'état final :

l'état final est nécessairement un équilibre chimique (pas de solide pouvant disparaître).



A l'équilibre chimique final :  $\frac{\xi^2}{C-\xi} = K_A$

$\Rightarrow \xi = 0,094 \text{ mol.l}^{-1}$  (acide dissocié à 94%)

↳ valeur acceptable puisque  $\xi \ll C$ .

Calcul du pH :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(\xi) = 2$$

Validation :

$\text{pH} > 1,8$  ( $\text{p}K_A + 1$ ) : cohérent avec la prédominance de la base.

$\text{pH} < 6,5 \Rightarrow$  auto-protolyse (seule autre réaction de même) bien négligeable.

un mécanisme par chaîne présenterait un maillon, c'est-à-dire un ensemble d'étapes permettant l'établissement d'un processus cyclique :



avec A, B et C des intermédiaires réactionnels.

⚠ l'AERS n'est pas applicable à  $\text{AH}^+$  : cet intermédiaire réactionnel est plus facilement produit que consommé

$\Rightarrow$  il s'accumule  $\Rightarrow \frac{d[\text{AH}^+]}{dt} \neq 0$ .

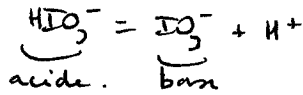
C'est l'état qui réagit avec  $\text{I}_2^-$ , c'est l'analogue de la réaction entre  $\text{I}_2$  et une double liaison C=C (voir PC II).

la solubilité  $\xi = 0,17 \text{ mol.l}^{-1}$  est impossible : il n'y a pas de quoi faire la réaction en sens inverse.

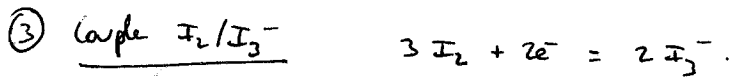
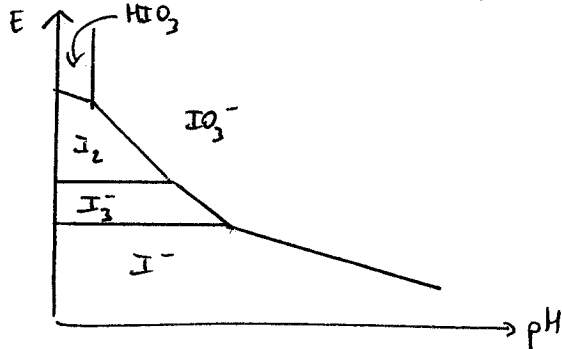
②

	$I_2$	$I^-$	$I_3^-$	$IO_3^-$	$HIO_3$
NO(I)	0	-I	"-1/3"	+V	+V

couple acide-base



- 2 arguments :
- + le NO est élevé, plus l'espèce est haute sur le diagramme
  - De part et d'autre d'une frontière verticale, l'acide est à gauche (couple non redox).

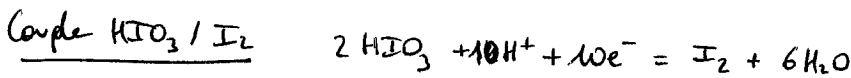


$$E = E^\circ_{I_2/I_3^-} + 0,03 \log \left( \frac{[I_2]^3}{[I_3^-]^2} \right)$$

Conversion de frontière :

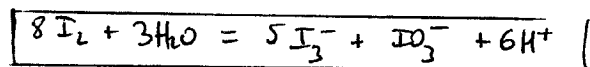
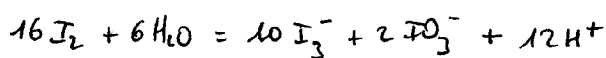
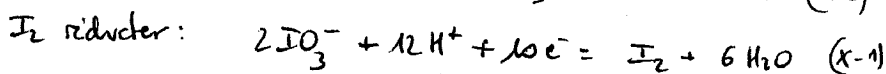
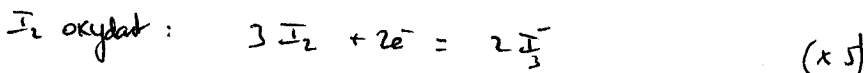
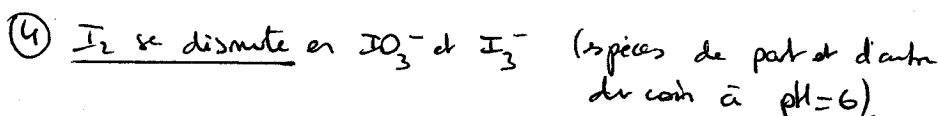
$$\begin{cases} [I_2] = [I_3^-] \text{ (égalité conc. en espèces)} \\ 2[I_2] + 3[I_3^-] = C \text{ (conc. totale en élément)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow [I_2] = [I_3^-] = \frac{C}{5} \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} E = E^\circ(I_2/I_3^-) + 0,03 \log\left(\frac{C}{5}\right) \\ E = 0,72V \end{matrix}}$$



$$E = E^\circ(HIO_3/I_2) + 0,006 \log \left( \frac{[HIO_3]^2 [H^+]^{10}}{[I_2]} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{Pente} = -0,06 \text{ V. (unité de pH)}^{-1}}$$



NO(I) = -1/3 implique que dans  $I_3^-$ , les 3 atomes d'iode n'ont pas le même NO : 2 atomes sont au NO=0 et 1 atome au NO = -I.

⚠ Conversion de frontière inhabituelle car mélange d'"espèce" et d'atome.

Pour déterminer 1 pente, inutile de se servir de la conversion de frontière (perte de temps)

⚠ unité de la pente !

⑤ 1 mmol de  $\text{HO}^-$  ds 1 L d'eau

$\Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$   
 $\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 11}$

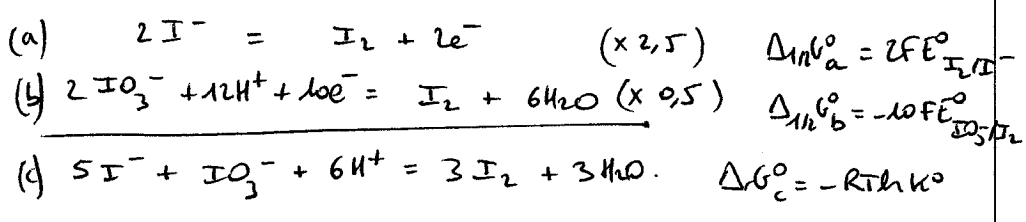
$[\text{I}^-] = [\text{IO}_3^-]$  à la frontière (d'après la convention)

$E = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^{\circ} + 0,01 \log \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]} = E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^{\circ} - 0,06 \text{pH}$   
 (car  $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ )

AN avec  $\text{pH} = 11$  :  $E = 0,44 \text{ V}$

à la frontière.

⑥ Il y a médianité de  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$  (domaines disjoints en milieu acide).



(c) = 2,5(a) + 0,5(b)  $\Rightarrow \Delta_r G_c^{\circ} = 2,5 \Delta_{1/2} G_a^{\circ} + 0,5 \Delta_{1/2} G_b^{\circ}$   
 $-RT \ln K^{\circ} = 5F(E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ} - E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^{\circ})$

$K^{\circ} = 10^{\frac{5}{0,06}(E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^{\circ} - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ})} = 10^{50}$

(Méthode avec loi de Hess)

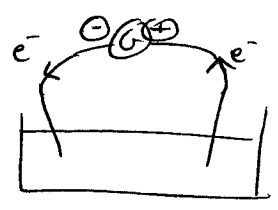
1.7 Formation des ions hydruure

① la production de  $\text{I}_3^-$  nécessite  $\text{pH} < \text{pH}_c$

Si  $\text{pH} \geq \text{pH}_c$ ,  $\text{I}^-$  serait oxydé en  $\text{IO}_3^-$  (espèce présente au-delà du domaine de  $\text{I}^-$ ).

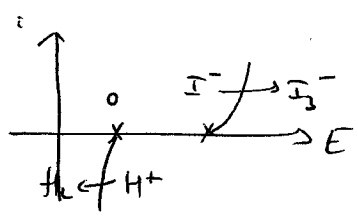
② le processus  $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$  est une oxydation:  
 il se déroule à l'anode.  
 Les électrons ici produits doivent retourner vers le générateur de l'électrolyse: l'anode est donc reliée au pôle + du générateur.

$\text{e}^-$  circulent à partir de la borne  $\ominus$  et reviennent au générateur par la borne  $\oplus$



③ la cathode est le siège d'une réduction: celle de l'eau.  $\text{I}^-$  ne peut être réduit: ND déjà le + bas p  $\text{I}$ .

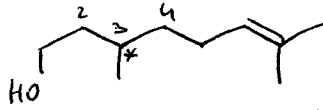
④ le sujet précisant que tous les constituants étaient à l'état standard, tous les E valent  $E^{\circ}$ . ( $E_{\text{Nernst}} = E^{\circ}$  ici)  
 Sans surtension (systèmes rapides),  $E_{\text{min}} = \Delta E^{\circ} = 0,5 \text{ V}$



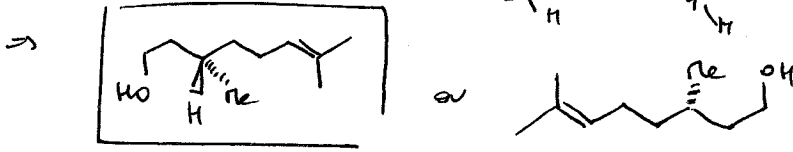
## 2 - LE LAULITALIDE.

### 2.1 Fragment C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

① Formule plane :



Classification Cahn / Ingold / Prelog :



② (-) est relié au pouvoir rotatoire spécifique de la molécule.  
Elle est optiquement active car chirale.  
(-) indique un caractère lévogyre.

### 2.2 Transformation du (-)-citronellol.

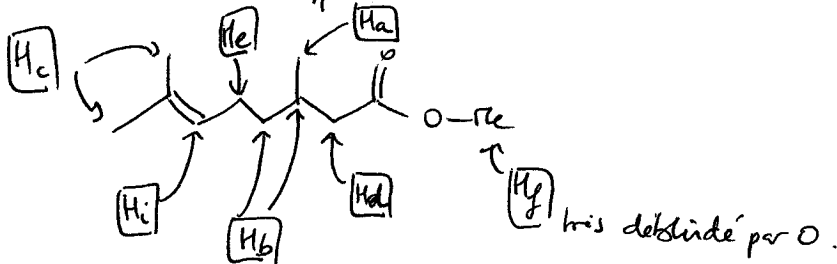


① H<sub>i</sub> : triplet à 5,1 ppm  
↳ H porté par double liaison C=C.  
↳ avec en couplage avec 2 H. (groupe CH<sub>2</sub> voisin).

H<sub>c</sub> : 6H = 2 CH<sub>3</sub> sans couplage.

H<sub>d</sub> : CH<sub>2</sub> avec un groupe CH voisin. δ = 2,2 ppm à cause de la proximité avec -COORe attracteur.

H<sub>a</sub> : CH<sub>3</sub> couplé à 1H. δ caractéristique d'une chaîne alcylique sans effet déblindant.



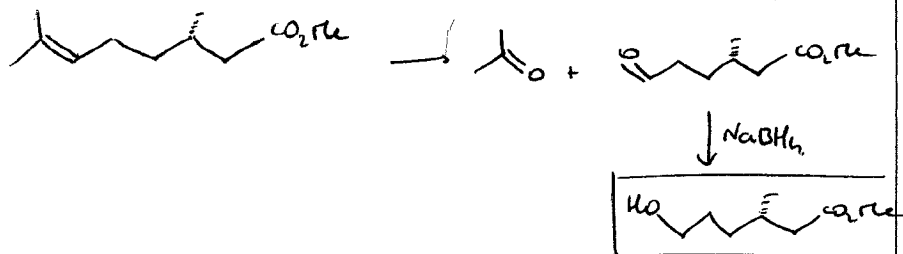
Rq : les 2 groupes de H (CH<sub>2</sub> et CH) qui apparaissent sans le nom H<sub>b</sub> comme on se tromperait car il s'agit bien de 2 groupes ≠ : ils donnent des signaux différents mais qui se recouvrent, d'où une apparence de "multiplet".

③ Mécanisme de l'estérification de Fischer (voir cours)  
Amélioration du rendement par dépl. d'équilibre (Dean-Stark p. exp)

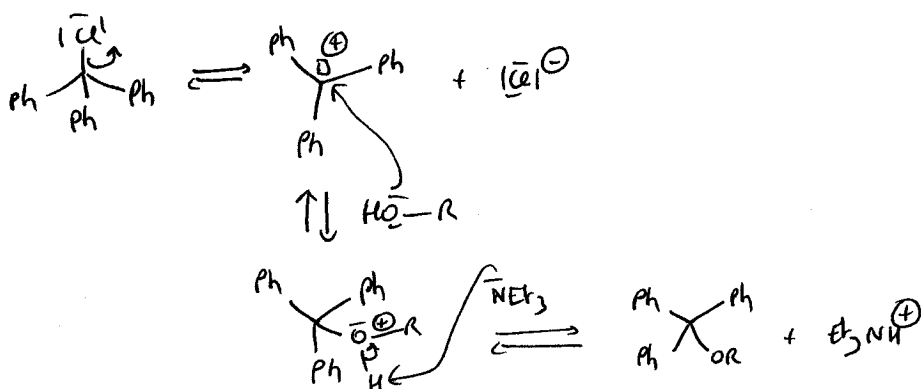
④ catalyse acide pour activer l'électrophile de R-COOR

## 2.3 Ozonolyse et nitrylation.

- ① Il y a ozonolyse avec présence d'un réducteur.  
 l'aldéhyde obtenu est ensuite réduit par don d'hydrogène.

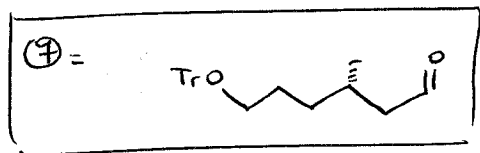
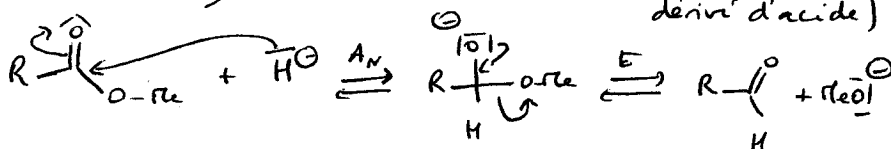


- ② l'alcool agit en tant que nucléophile sur le dérivé halogéné rencontré par  $\text{S}_\text{N}1$   
 Plutôt  $\text{S}_\text{N}1$  car carbocation très stabilisé (délocalisé) et site très encombré.

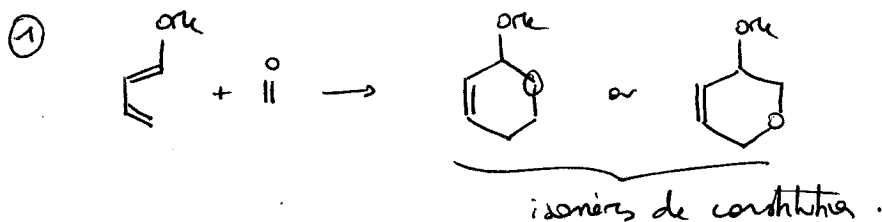


## 2.4. Action du DIBAL-H.

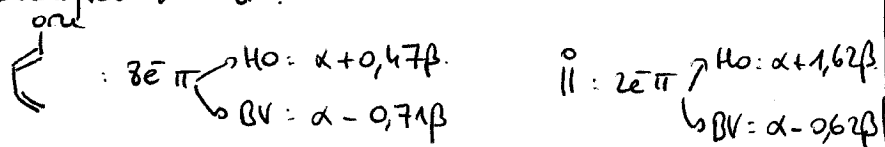
- ① Addition d'un hydrogène sur l'estér :  $\text{A}_\text{N} + \text{E}$ . (car c'est 1 dérivé d'acide)



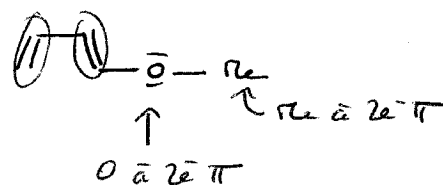
## 2.5 Formation du cycle dihydropyranyle.



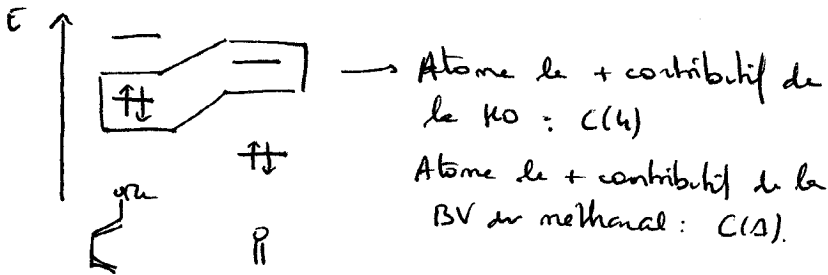
- ② Identification des  $\sigma$  :



2 liaisons doubles.

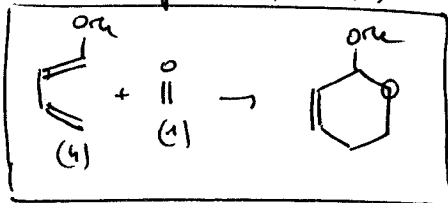


Ecart HO-BV minimisé par le couple :

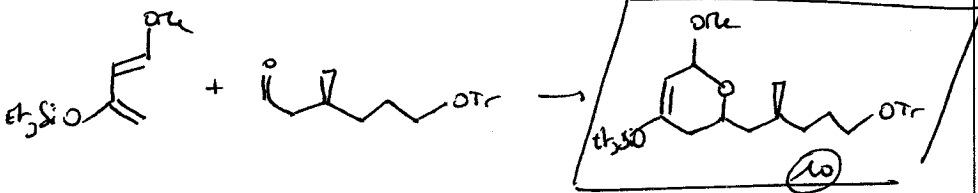


La connexion la + rapide met en jeu C(4) et C(1)

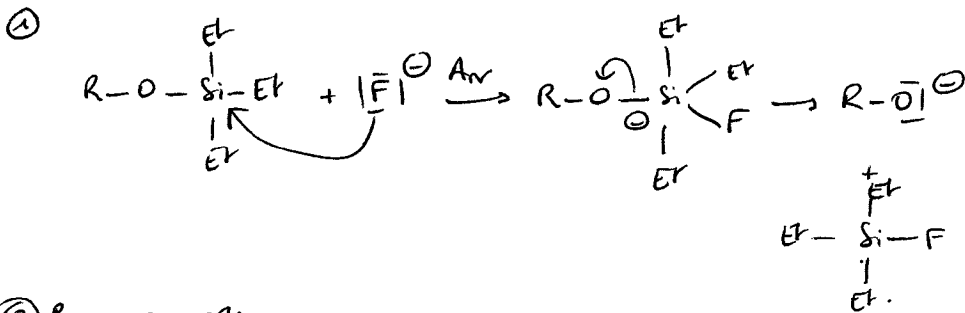
⇒ Rapports :



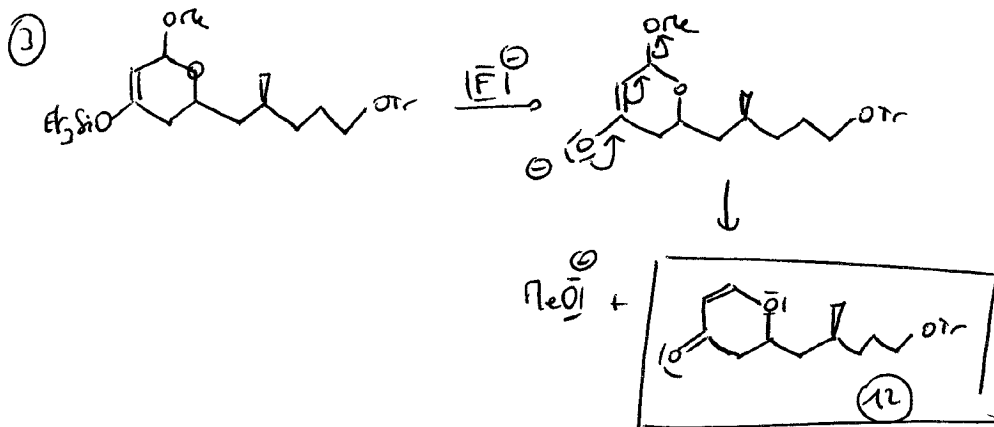
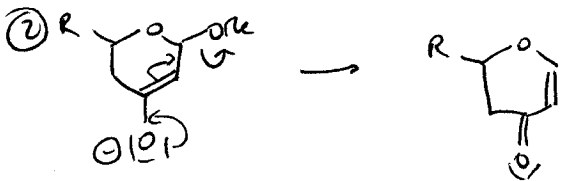
⑤ En suivant la même régiosélectivité,



## 2.6 Ether d'énol silylé.



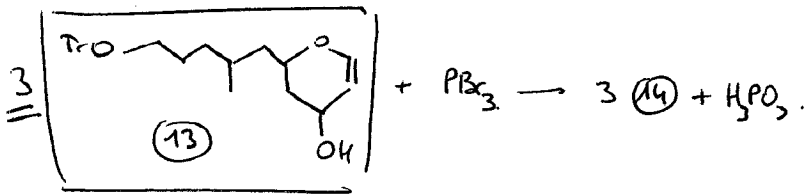
ici, l'addition de  $F^-$  est permise car Si étant sur la 3<sup>ème</sup> période, il peut dépasser l'octet.



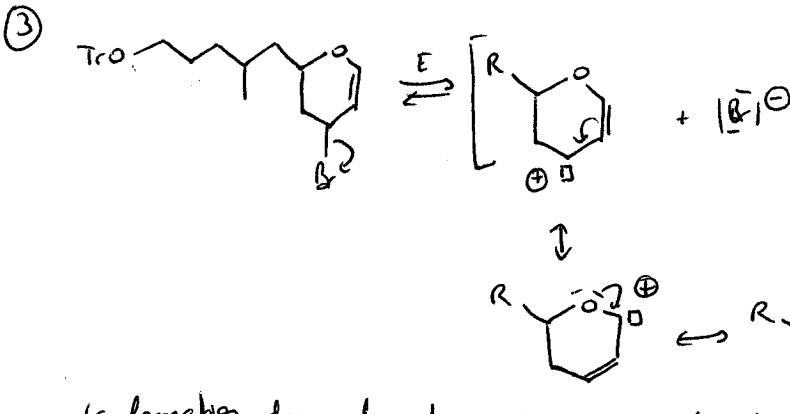


## 2.7 Réarrangement.

① Réduction de la cétone en alcool secondaire (13) puis bromate

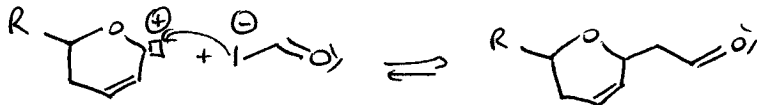


② Formation de l'énolate



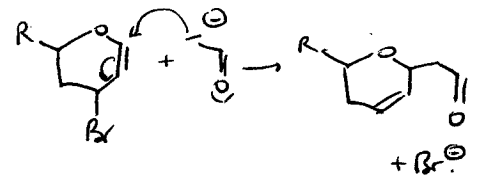
La formation du carbocation est vraisemblablement limitante (ECS) car malgré la mésomérie, un carbocation reste haut en énergie.

Puis Av de l'énolate sur le carbocation



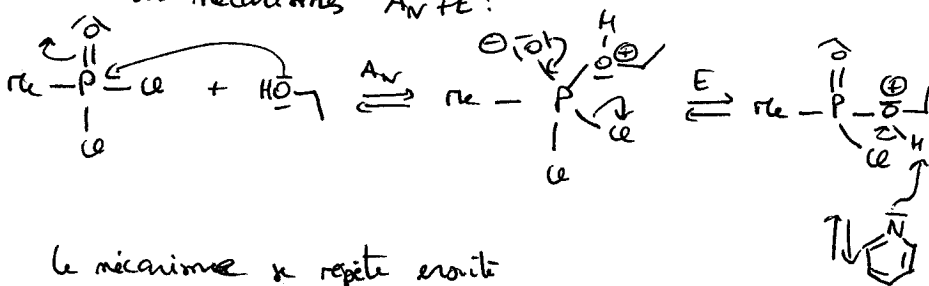
$\text{PBr}_3$  comme  $\text{PBr}_5$  sert de bons agents de bromation des alcools.

Le mécanisme direct est exclu car il ne contiendrait qu'une seule étape d'ordre 2.

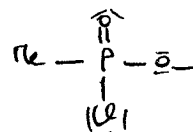


## 2.8 Fonctionnalisation

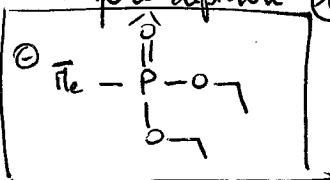
① Les alcools s'additionnent sur les chlorures d'acyle selon des mécanismes  $\text{A}_{\text{V}} + \text{E}$ :

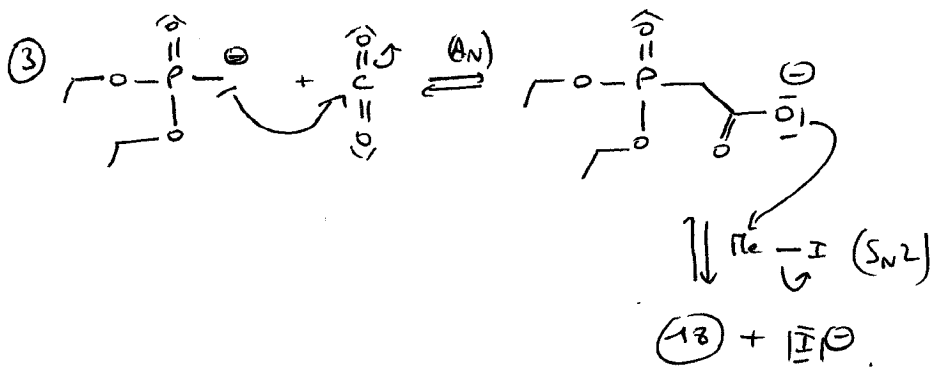


Le mécanisme se répète ensuite une seconde fois.



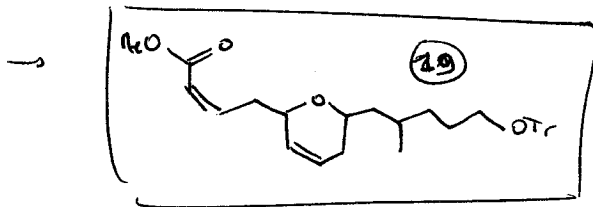
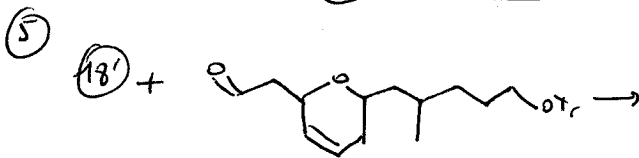
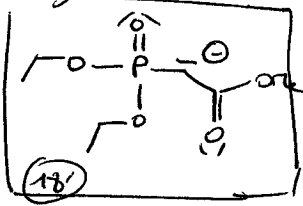
② Par analogie avec la réaction de Wittig, la base forte déprotonne (17) pour donner le glycérol de phosphorine



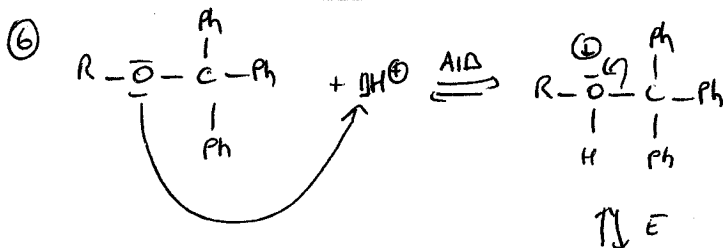


la 1<sup>ère</sup> étape est analogue à l'addition d'un organomagn. sur le dioxyde de carbone.

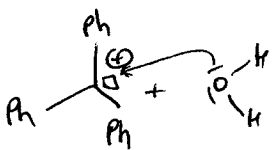
④ Le LDA déprotonne ⑬ pr donner un ylure susceptible de réagir avec l'aldéhyde ⑮ (réaction de Wittig) on obtient



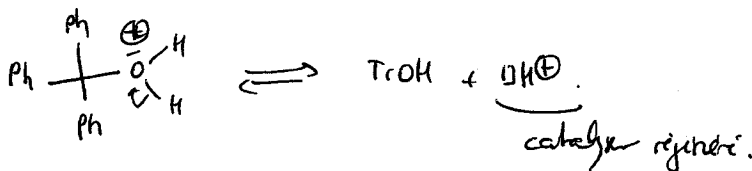
Formation de la double liaison C=C (cf Wittig)



$\text{R}-\text{OH} + \text{C}^+(\text{Ph})_3$   
 stabilisé par délocalisation de la charge sur les cycles aromatiques.

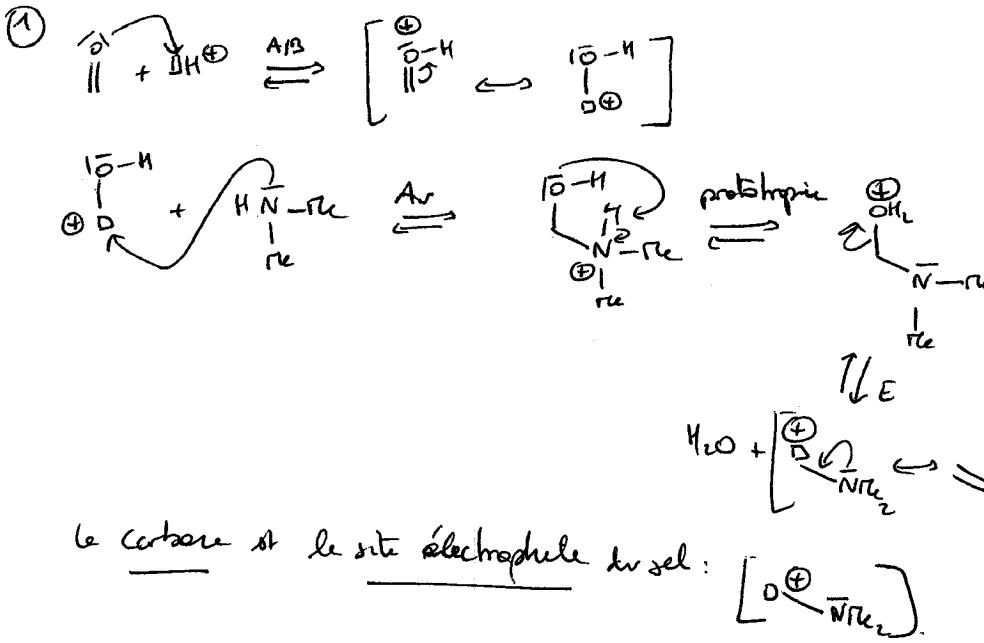


AN



⑦ oxydation l'alcool primaire ⑳ en aldéhyde ㉑ grâce au réactif de Swern (CrO<sub>3</sub>, pyridine)

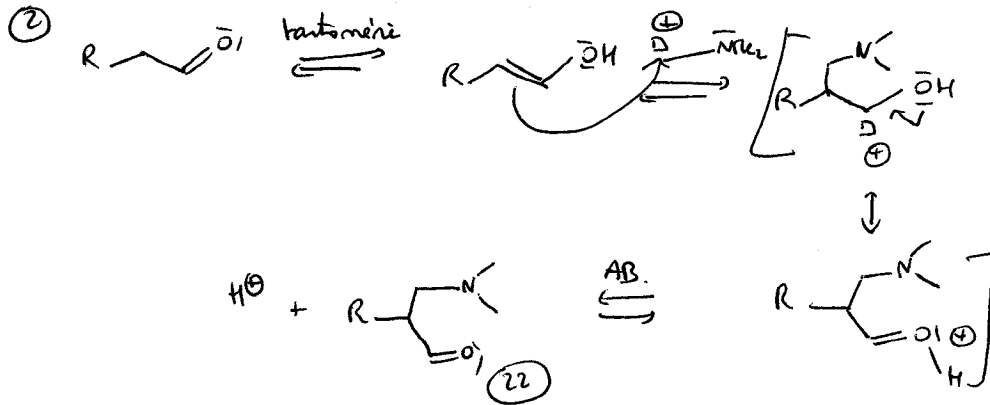
2.9 sel d'Eschenmoser



Activation de l'électrophilie récuraire par l'aldéhyde.

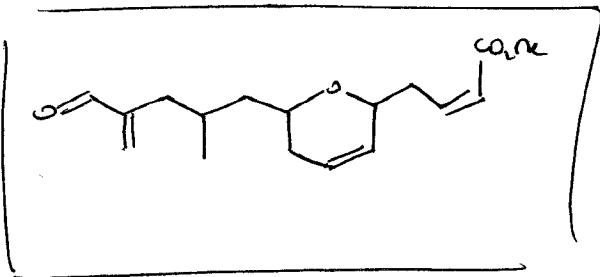
Idem pour améliorer le caractère partant de OH.

→ on est bien dans processus de catalyse acide.

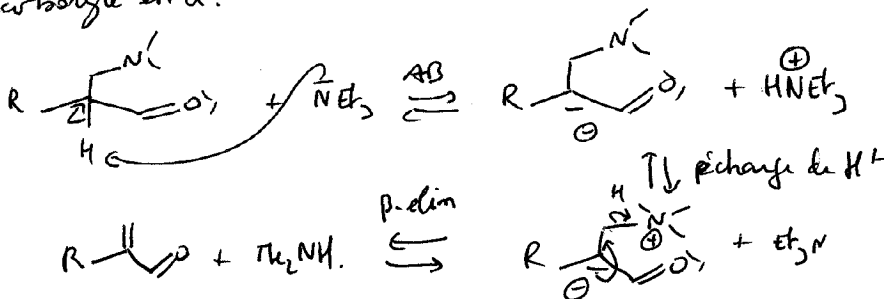


Au bilan, le sel d'Eschenmoser permet la fixation du groupe  $-\text{CH}_2-\text{N}^+$  sur le carbone  $\alpha$  du carbonyle.

③ segment  $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$ :



Passage à ② aldé:  $\text{NEt}_3$  est une base: elle déprotonne le carbonylé en  $\alpha$ :



La force motrice de cette réaction est la formation d'un système conjugué ( $\alpha$ -énol).

# 3 - BINAIRE EAU - ETHANOL

## Construction du diagramme binaire.

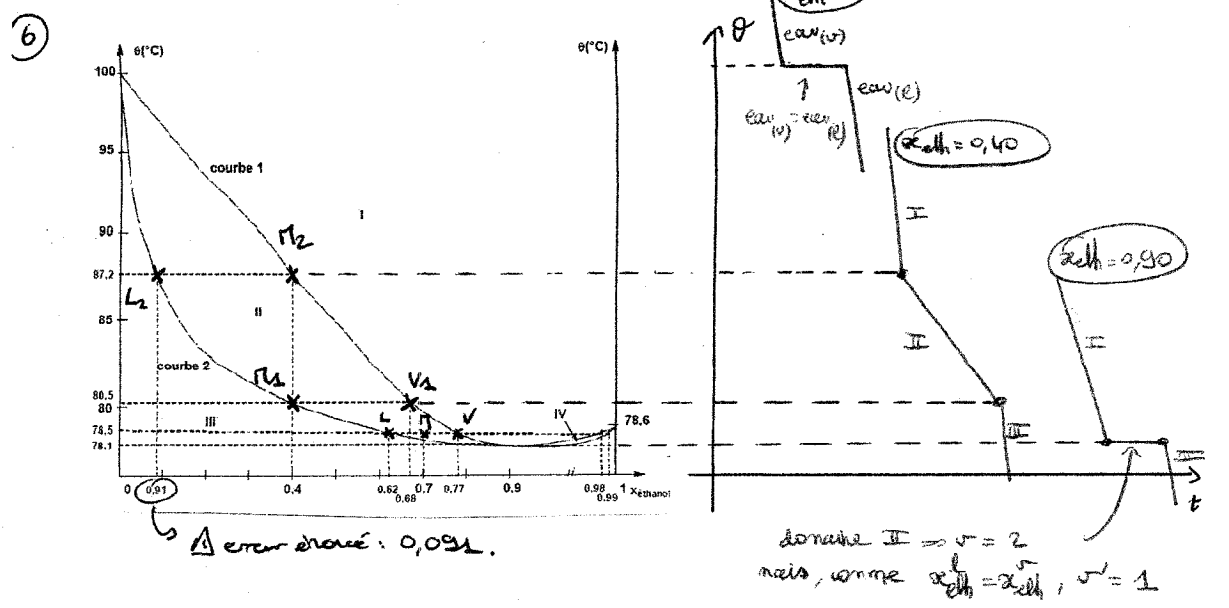
① miscibilité totale (pas d'hétéroazéotrope) mais mélange non idéal à l'état liquide.  
 ↳ 2 phases.

② (a) courbe de rosée :  $\vartheta = f(x_{eth}^v)$   
 (c) courbe d'ébullition :  $\vartheta = f(x_{eth}^l)$

④ I : Vapeur homogène (1P) : eau(vap) + ethanol(vap)  
 II et IV : Mélange de phases : 1 phase vapeur (eau(v) + ethanol(v))  
 1 phase liquide (eau(l) + ethanol(l))  
 III : 1 phase liquide homogène : eau(l) + ethanol(l)

variance	
$v_I = 3$	
$v_{II} = v_{IV} = 2$	
$v_{III} = 3$	

⑤ Point = azéotrope. Le mélange correspondant change d'état à température constante sous P fixée. Pdt le chgt d'état, les 2 phases (liq et vap) ont la m composition.



## Exploitation du diagramme

① mélange  $x_{eth}^l = 0,40 \Rightarrow$  début ébullition à  $80,5^\circ C$  (pt  $V_2$ ) et fin à  $87,2^\circ C$  (point  $L_2$ )  
 ↳ composante 1<sup>ère</sup> bulle ( $V_2$ )  $x_{eth}^v(V_2) = 0,68$   
 ↳ composante dernière goutte ( $L_2$ )  $x_{eth}^l(L_2) = 0,091$

② 7,0 mol d'ethanol }  $x_{eth}^l(\text{initial}) = 0,70 \Rightarrow$  2 phases à  $78,6^\circ C$   
 3,0 mol d'eau }  $\begin{cases} x_{eth}^l = 0,62 \text{ (pt L)} \\ x_{eth}^v = 0,77 \text{ (pt V)} \end{cases}$

Théorème des moments chimiques :  $\begin{cases} n^l + n^v = 10 \text{ mol} \\ n^l M_L = n^v M_V \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n^l = 4,67 \text{ mol} \\ n^v = 5,33 \text{ mol} \end{cases}$

L'ethanol représente 62% de la qt de matière en phase liquide et 77% en phase vapeur

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{eth}^l = 2,90 \text{ mol} & n_{eth}^v = 4,11 \text{ mol} \\ n_{eau}^l = 1,77 \text{ mol} & n_{eau}^v = 1,23 \text{ mol} \end{cases}$$

③ Fusion II : azéotrope plus volatil que l'eau :

Distillat = mélange azéotrope (90% d'ethanol et 10% d'eau non séparables par distillation fractionnée)  
 Résidu = Eau.