

Devoir surveillé 6 - 15 février 2014 :

## Remarques / Conseils complémentaires après correction

## CALCUL DU pH (SOLUTION)

Le calcul du pH que prend une solution à l'équilibre est généralement la simple application de la relation de Guldberg-Waage à un équilibre chimique appelé équilibre de contrôle.

⚠ Rien à voir avec une quelconque convention de Prothèse

↓  
Terme utilisé pour caractériser la séparation entre les données de 2 espèces.

⇒ UNIQUEMENT si ON TRACE ou EXPLOITE UNE DROITE D'UN DIAGRAMME.

la "difficulté" consiste à choisir cet équilibre de contrôle

↳ Méthode de la RP !

(est juste à choisir quelle réaction caractérise l'équilibre).

2 arguments : → Ceci est de la thermo.  
→ la détermination de l'état final ne dépend pas du chemin suivi  
(d'où le fait de traiter le  $R^0$  de constante d'équilibre  $K^0 > 1$  comme totale, puis de considérer comme eq de contrôle, le 1<sup>er</sup>  $R^0$  de constante  $K^0 \leq 1$ )

⚠ Une fois, la relation de Guldberg-Waage utilisée, il faut valider qu'il était possible de négliger les autres réactions.

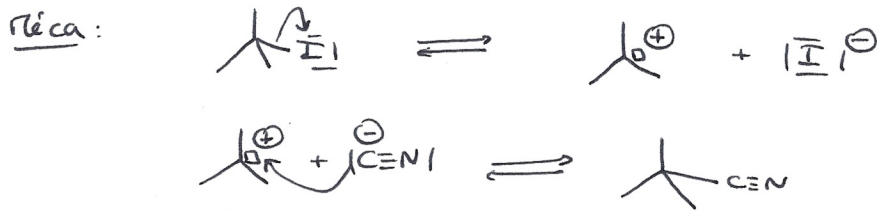
pH non valide ⇒ points retirés

ORDRE MOLECULAIRE

\* Molécularité: Nombre d'entités qui doivent se rencontrer pour la réalisation d'un acte élémentaire. (Nbre de réactifs de l'acte élémentaire).

\* On dit qu'une réaction est monomoléculaire si l'étape contrôlant la vitesse est monomoléculaire (= ne fait intervenir qu'un réactif)

Expl:  $S_N1$  (1 = "monomoléculaire").



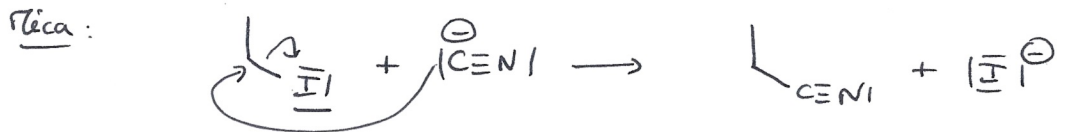
Format du carbocation = la plus difficile (Energie d'activation plus importante)

ECS = 1<sup>ère</sup> étape

Cette étape ne fait intervenir qu'un seul réactif  $\Rightarrow$  monomoléculaire.

\* Réaction bimoléculaire si l'étape contrôlant la vitesse fait intervenir 2 réactifs.

Expl:  $S_N2$  (2 = "bimoléculaire")



Il n'y a qu'une seule étape de ce méca

$\Rightarrow$  c'est donc elle qui contrôle la vitesse.

$\Rightarrow$  elle fait intervenir 1 choc de 2 entités  $\Rightarrow$  bimoléculaire.

CHOIX  $S_N1$  /  $S_N2$

\* la plupart du temps, on peut proposer 1 mécanisme en suivant les arguments suivants:

Sites accessibles (peu encombrés)

$\Rightarrow S_N2$

car

ds la  $S_N2$ , le nucléophile doit aller jusqu'au carbone en approche dorsale (avec environnement tétraédrique)

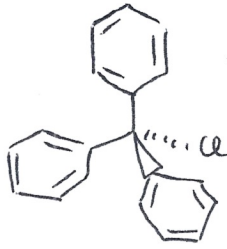
Carbocation stabilisé

$\Rightarrow S_N1$

car

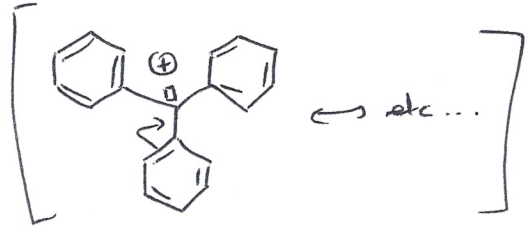
l'étape la plus difficile dans le mécanisme est généralement la formation du carbocation (carbo cat stabilisé  $\Rightarrow$  + bas en énergie  $\Rightarrow$  processus + rapide) ②

Expl.



$S_N2$  impossible : accès au C portant Cl particulièrement difficile.

$S_N1$  favorable : le carbocation issu du départ de Cl est stabilisé par mésomérie



### ATTRIBUTION DE STEREDOESCRIPTEUR

Soyez concis : inutile de raconter la méthode.

En revanche, arguments nécessaires

- Citer la règle utilisée : Cahn-Ingold-Prelog.
- Faire 1 arbre de prévalence / classement.

### MÉCANISME DES REACTIONS LIMITÉES

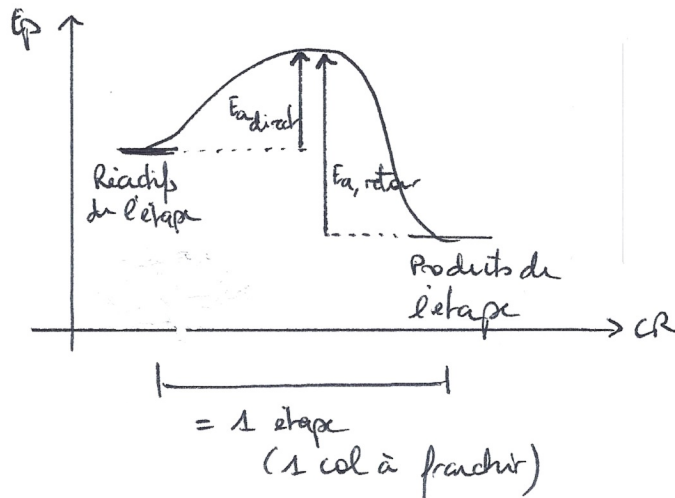
Réaction limitée si le sens retour de  $R^O$  se déroule.

Expl. : esterification se déroule complètement à l'hydrolyse de l'estér.

⇒ Toutes les étapes sont "à double sens".

⇒ Mettre des flèches de type " $\rightleftharpoons$ ".

Conseil : Mettre de telles flèches  $\rightleftharpoons$  pour tous les mécanismes, car à l'échelle microscopique, il y a toujours quelques molécules qui possèdent l'énergie nécessaire au franchissement de la barrière d'énergie d'activation de la réaction retour.



REACTIONS ACIDO-BASIQUES EN ORGA

⊗ Rappel: valeur de la constante d'équilibre d'une réaction acide-base.

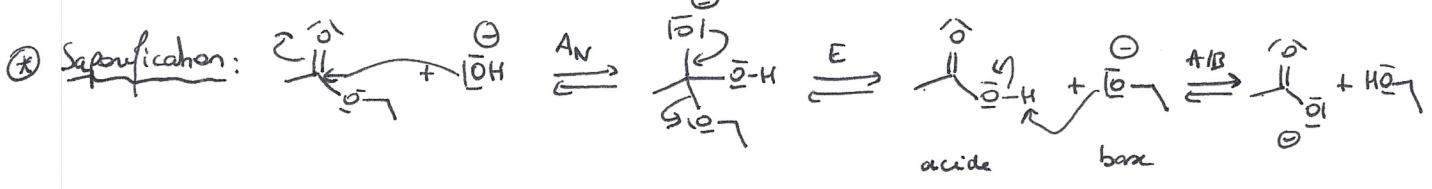
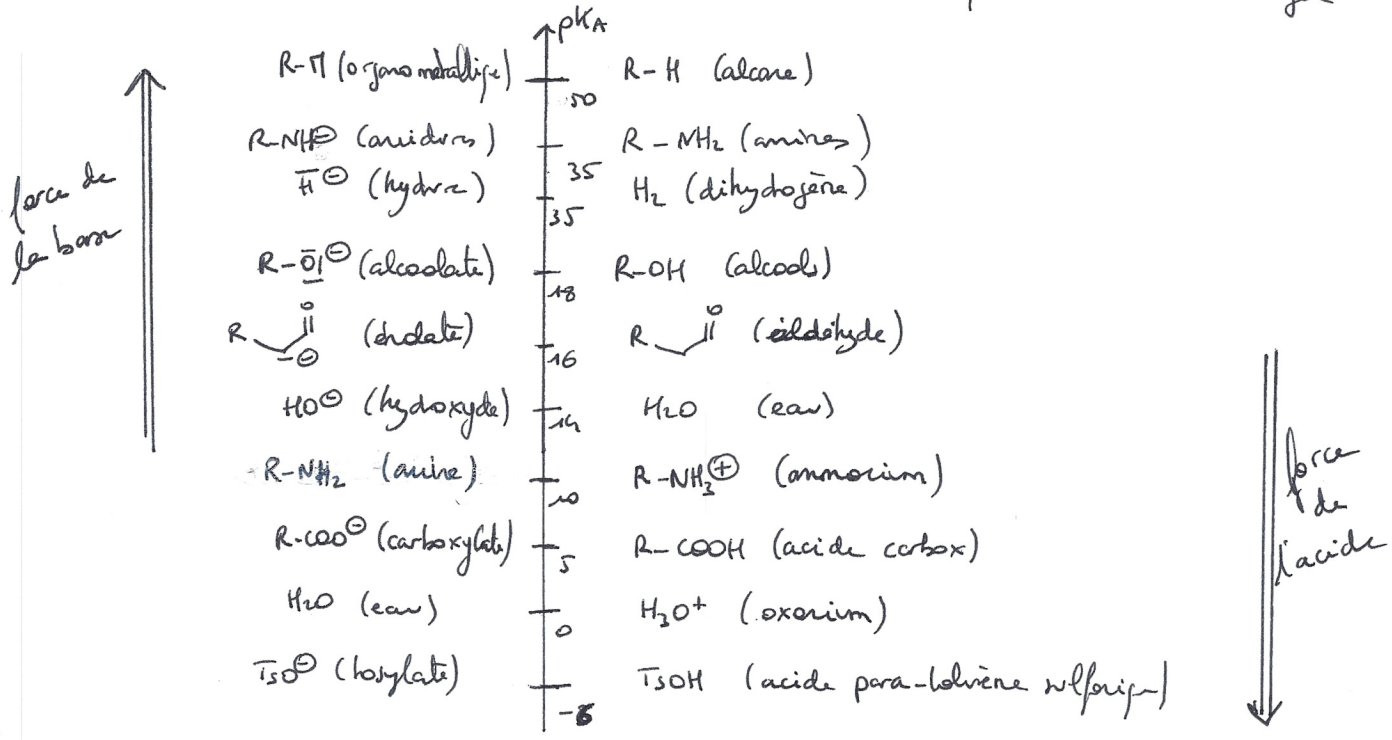
$$K^{\circ} = 10^{pK_A(\text{base}) - pK_A(\text{acide})}$$

⊗ Interprétation: \* Si  $K^{\circ} \ll 1$ : R° très défavorable  $\Rightarrow$  avancement généralement très faible.

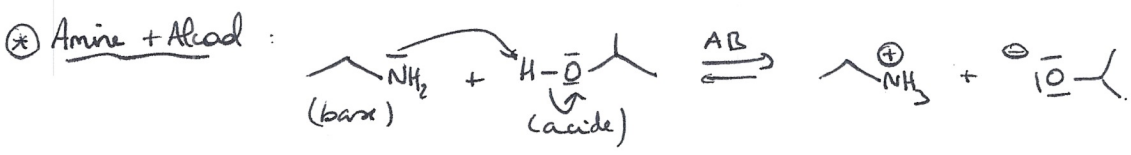
$\Rightarrow$  pas toujours judicieux en synthèse.

\* Si  $K^{\circ} \gg 1$ : R° très favorable, voire quasi-totale.

⊗ Ordre de grandeurs classiques des pK<sub>A</sub> de couples acido-basiques rencontrés en orga



$K^{\circ}_{AB} \sim 10^{13} \Rightarrow$  quasi-totale  $\Rightarrow$  déplace toute la R° en sens direct.



$K^{\circ} \sim 10^{-8} \Rightarrow$  processus très marginal.