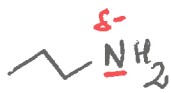


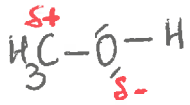
CHIMIE ORGANIQUE

Exercice n°1 : sites nucléophiles

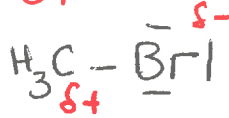


l'atome d'azote est chargé δ^- et il possède un doublet non liant \Rightarrow c'est le site nucléophile

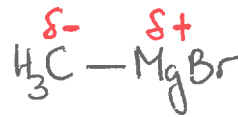
carbones électrophiles : δ^+



$\delta_0 > \delta_C$



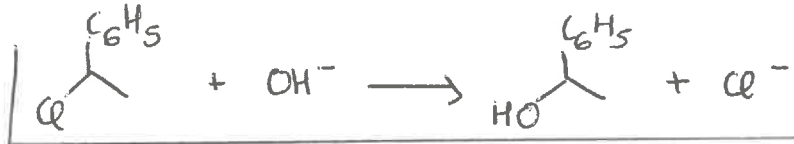
$\delta_{Br} > \delta_C$



$\delta_C > \delta_{Mg} \Rightarrow$ C est le site nucléophile

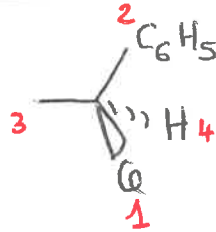
Exercice n°2 : SN

a. équation bilan :



b. représentation spatiale de (A) :

(en rouge, classement des substituants du carbone asymétrique)



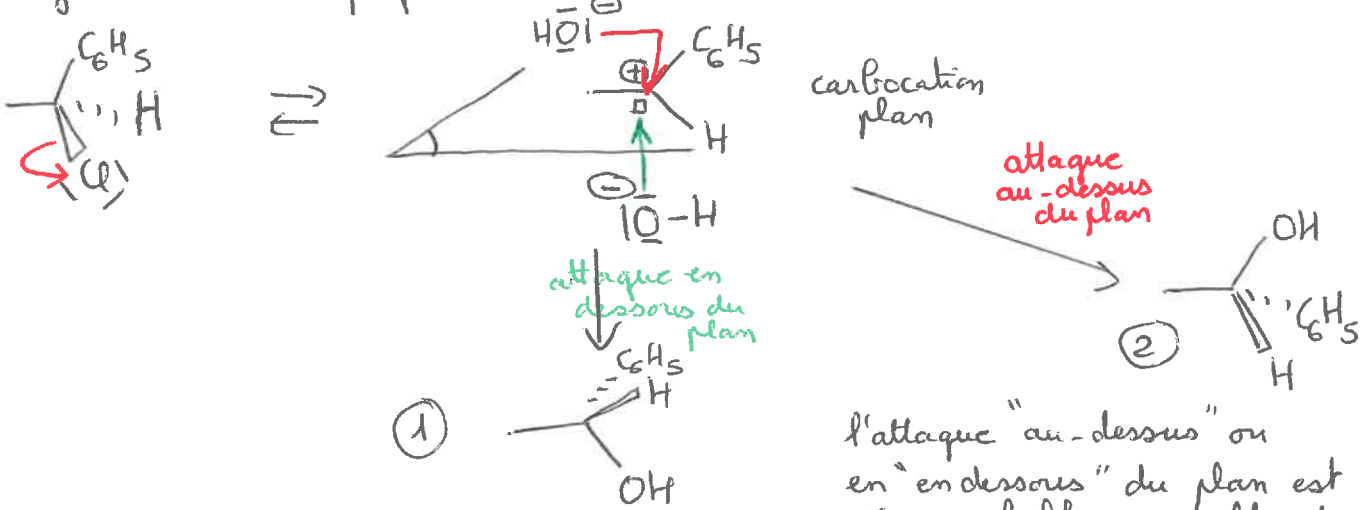
configuration absolue du carbone asymétrique



(B) est le 1-phényléthanol

c. il faut choisir entre les mécanismes SN1/SN2. Pour cela on tient compte de l'indication de l'énoncé "le produit final n'a pas d'activité optique".

Si on avait eu un mécanisme SN2, on aurait obtenu un seul stéréoisomère ayant une activité optique. Avec une SN1 on a :



* (1) et (2) sont énantiomères

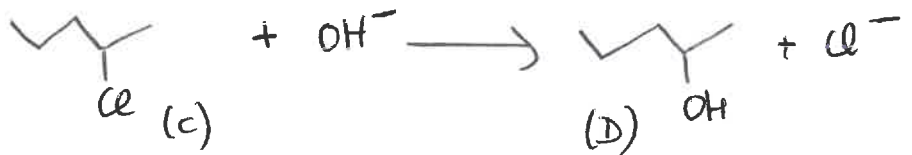
* Le mélange en proportions identiques de 2 énantiomères est sans activité optique. Il s'agit d'un mélange racémique

On rappelle que 2 énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques de même valeur mais de signe opposé.

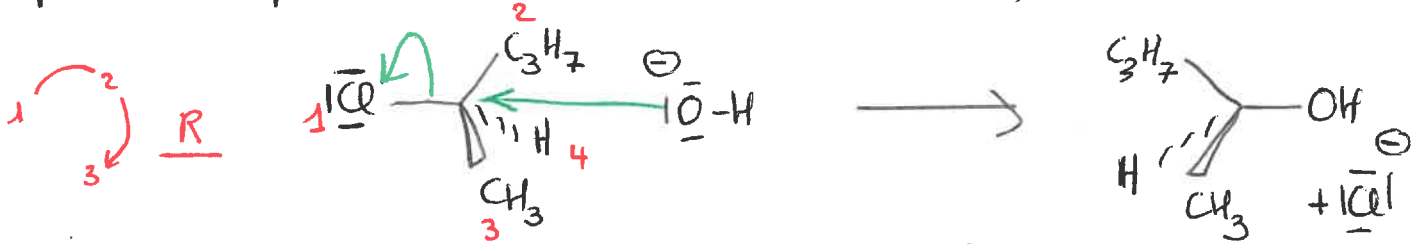
d. (B) est un mélange : 50% de (R)-1-phényléthanol
50% de (S)-1-phényléthanol

2- Cette fois ci on a un produit de configuration unique (cf 1^oc)

a- équation-bilan :



b- représentations spatiales
etc



au cours du mécanisme le nucléophile attaque du côté opposé au départ du nucléofuge.
Il y a inversion de Walden.

Exercice n°3 : compétition SN/E

1. L'ordre global est de 2, on peut conclure qu'il s'agit d'une E2 ou d'une SN2

rappel : au cours de la SN2 (ou la E2) on a un acte élémentaire unique (une seule étape dans le mécanisme). Or d'après le cours de cinétique on sait que dans un acte élémentaire, l'ordre est égal à la molarité

ici : $A + OH^- \rightarrow \text{produit}$ acte élémentaire

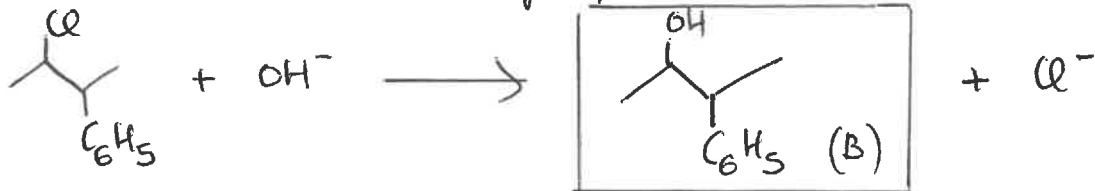
1 molécule de A réagit avec 1 ion OH^-

soit $v = k[A]^1[OH^-]^1$ ordre partiel : 1 pour A, 1 pour OH^-

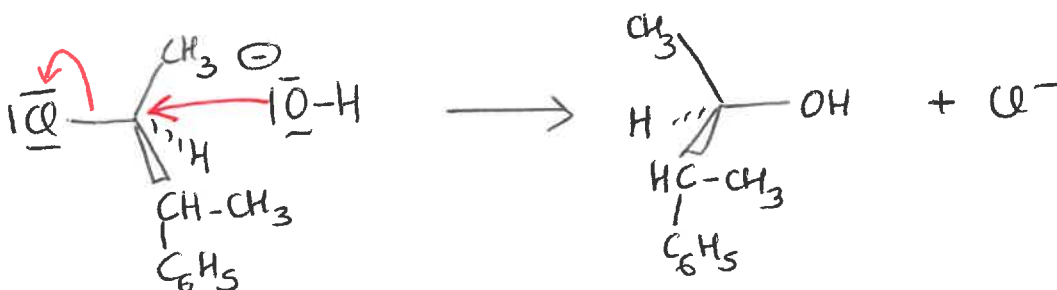
ordre total : $\frac{1}{2}$ (somme des ordres partiels)

2- La température faible et la dilution de la base favorisent la substitution nucléophile par rapport à l'élimination ♥

en présence d'une substitution nucléophile, on a :



3- On a donc SN2



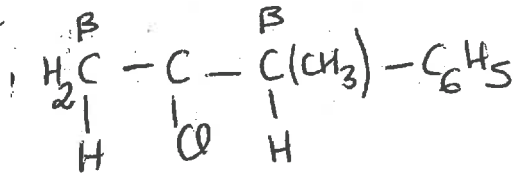
4- Pour favoriser l'élimination (q 2)

→ on chauffe

→ on utilise une base forte concentrée

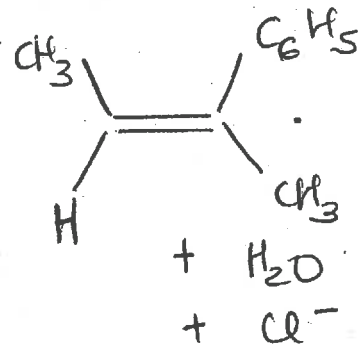
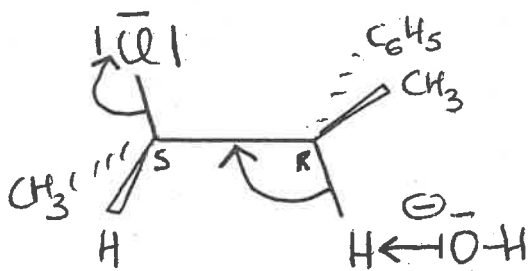
5- En présence d'une base forte les dérivés halogénés subissent une E2 quelque soit la classe du dérivé halogéné. ♥

OH^- vient arracher un proton sur le carbone en β du carbone qui porte l'halogène



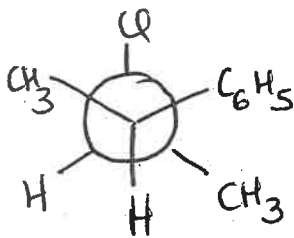
ici on a 2 choix possibles
on choisit celui qui conduit
à l'alcène le plus stable

Au cours de la E2 les groupes qui s'éliminent doivent être placés en position ANTI



alcène
Z

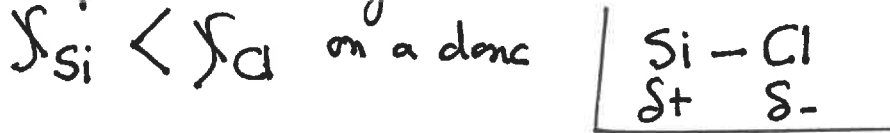
en Newman



H et Cl
sont ANTI

Exercice n°5 : protection de fonction

1a - on compare l'électronégativité des atomes

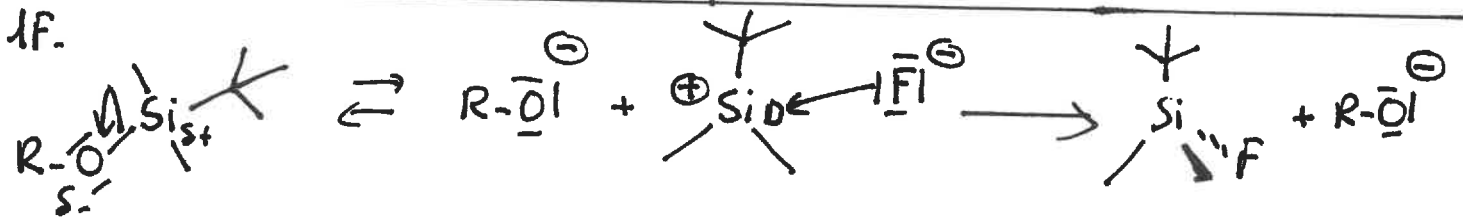
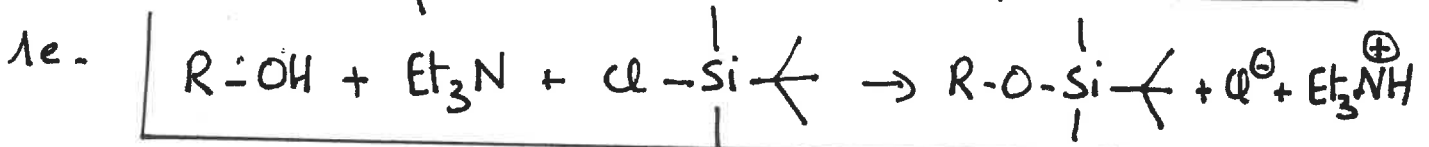


1b - le substrat présente une simple liaison polarisée } \Rightarrow on attend une substitution
 l'alcool est nucléophile

1c - on nous donne $pK_a (Et_3NH^+ / Et_3N) = 11$

Et_3N est une base faible qui va capter un proton au cours de la réaction

1d - la réaction se fait dans le dichlorométhane, c'est le solvant



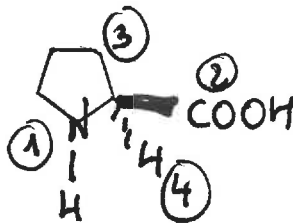
le site est encombré, on envisage une S_N1 électrophile

2a. On classe les substituants du carbone asymétrique

- ① N
- C - O ②
- O
- O
- C - C ③
- H
- H
- ④ H

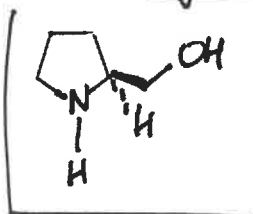
1er rang: $Z_N > Z_C > Z_H$

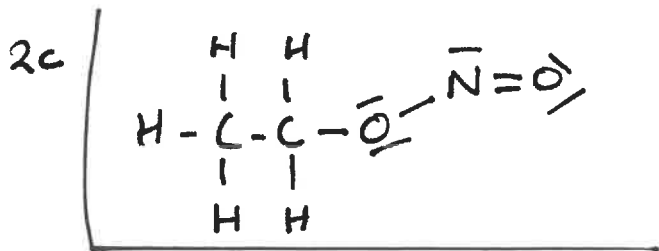
2ième rang: $Z_O > Z_C$



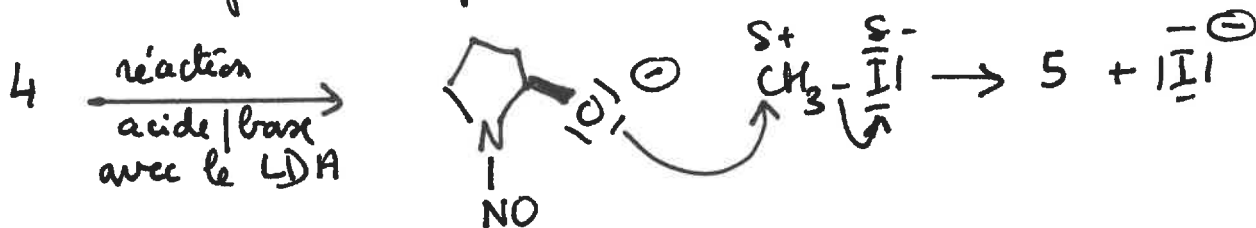
l'atome le moins prioritaire est placé derrière

2b. la bande large à $3300 - 3550 cm^{-1}$ est caractéristique de la fonction alcool
 on en déduit 3





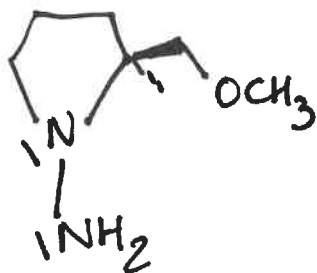
2d. Il s'agit d'une synthèse de Williamson



CH_3-I est peu encombré, on fera une $\text{S}_{\text{N}}2$

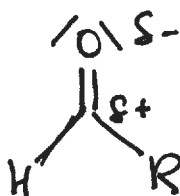
3a -

On repère les sites nucléophiles



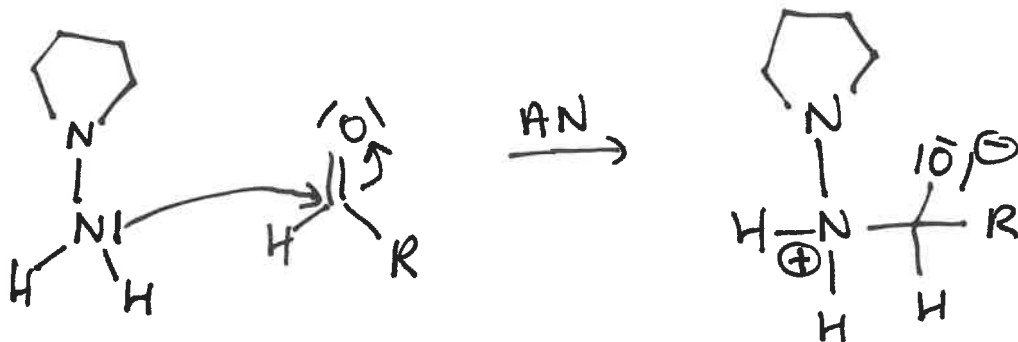
il y a deux atomes d'azote
Le caractère nucléophile de l'oxygène d'un éther oxyde est médiocre

pour l'aldéhyde $\text{C}=\text{O}$:

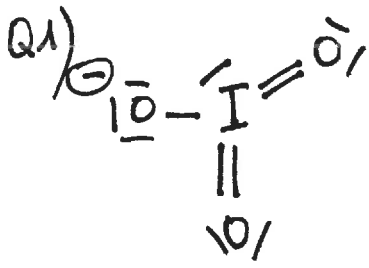


on a une double liaison polarisée

On peut envisager une addition nucléophile sur $\text{C}=\text{O}$ avec l'atome d'azote peu encombré



SOLUTIONS AQUEUSES

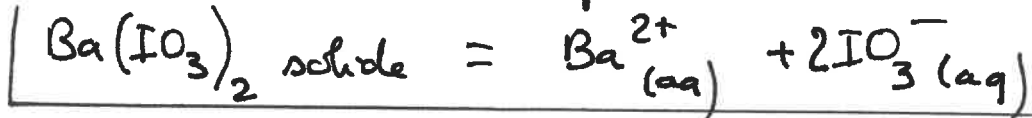


nombre d'e- de valence pour IO_3^-

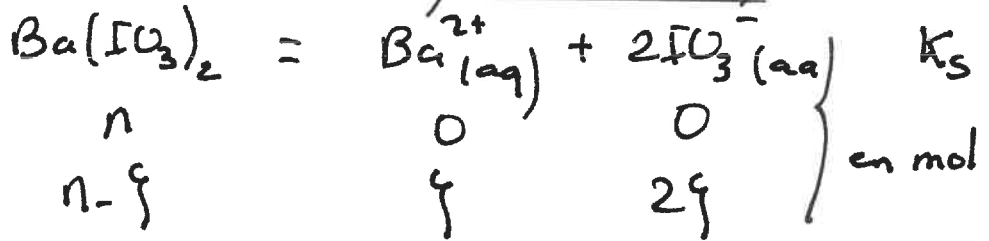
$$N_v = 7 + 3 \times 6 + 1 = 24 \text{ soit } 12 \text{ doublet}$$

I est hypervalent, c'est possible sur la 4^{ème} ligne

Q2.



Q3



la solubilité s est égale à $\frac{s}{1}$ ← volume 1L

à l'équilibre

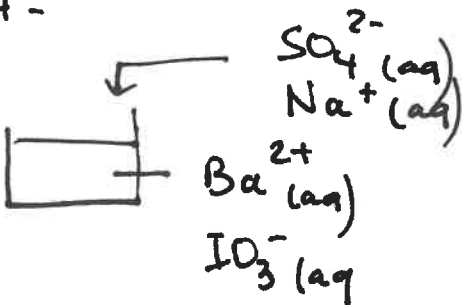
$$K_s = (Q_r)_{\text{équilibre}}$$

$$K_s = \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{Ba}^{2+}]}{(c^0)^3 \times 1} = \frac{(2s)^2 \times s}{1}$$

↑ $a_{\text{solide}} = 1$

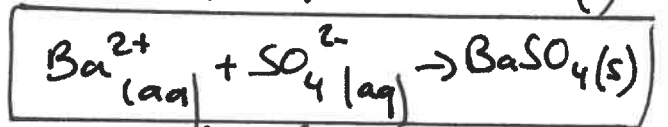
$K_s = 4s^3$

Q4 -



d'après l'énoncé, on forme $\text{BaSO}_4(s)$

on a donc



Q5 - En ajoutant de l'eau, on peut négliger la dilution au cours du titrage.

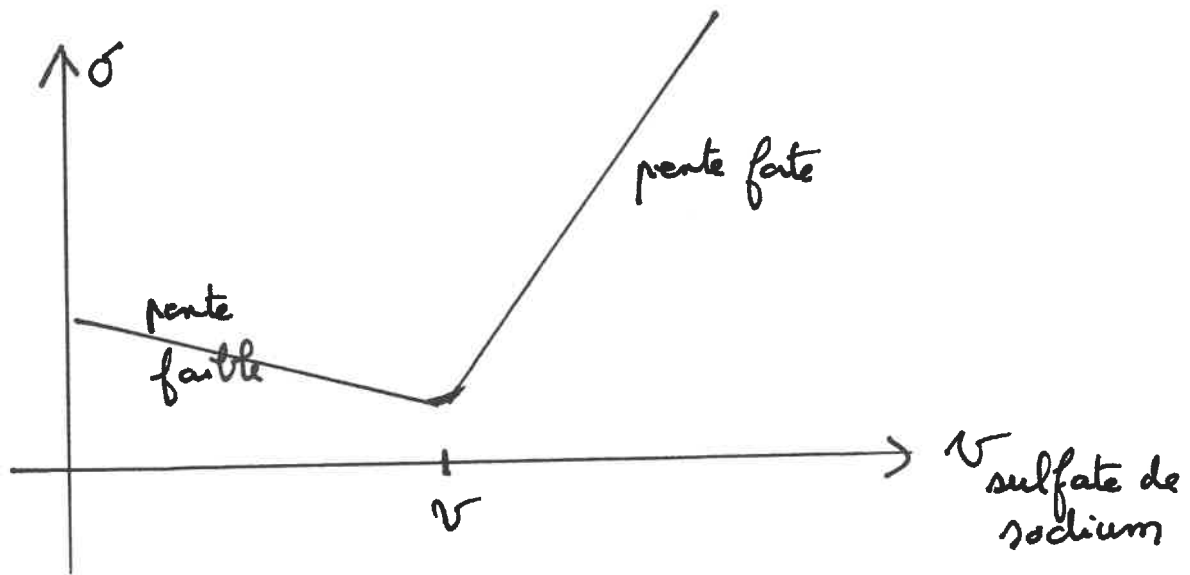
Q6 - La conductivité est liée aux ions présents dans le bécher

	Ba^{2+}	IO_3^-	Na^+	SO_4^{2-}	} en mol
$v < v_e$	↓	cte	↑	10	
$v > v_e$	≈ 0	cte	→	→	

pour $v < v_e$ $2 \cdot 10 \text{ Na}^+ > 2 \cdot 10 \text{ Ba}^{2+}$ on ajoute 2 ions Na^+ pour un ion Ba^{2+} consommé

σ diminue faiblement pour $v > v_e$ on a un excès d'ions ⇒ σ →

On rappelle que : $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \cdot c_i$ i = ions présents



Q7. Ut l'équivalence

$$n_{\text{Ba}^{2+}, \text{titré}} = n_{\text{SO}_4^{2-}, \text{versé}}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \times V_{\text{pipette}}^* = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot V_{\text{eq}}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 110 \times 10^{-3}}{50,0 \times 10^{-3}}$$

$$\boxed{[\text{Ba}^{2+}] = 1,10 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

* on titre 50,0 mL de filtrat

Exercice n°2 : étude de deux diastéréoisomères : acides maléique et fumarique (Extrait de Centrale PC)

Q8) L'acide malonique est un diacide, on observe deux sauts de pH



$V > 20 \text{ mL} : \text{HO}^-$ s'accumule

A l'équivalence n°1 : $n_{\text{soude versé}} = n_{\text{acide titré}}$ soit : $V_0 \cdot C_0 = 0,010 \cdot C$ d'où $C_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$

Q9) Si l'on considère HMal^- peu dissocié à la 1^{ère} équivalence, on a à la deuxième $\frac{1}{2}$ équivalence un mélange équimolaire de $\text{HMal}^-_{(aq)}$ et $\text{Mal}^{2-}_{(aq)}$. On a donc, $\text{pH} = \text{p}K_{A2} = 6,5$.

Q10) Par lecture du pH sur la courbe, on constate que la valeur est très différente. En effet la dissociation de H_2Mal dans l'eau est très importante



Tout se passe ensuite comme si l'on dosait un mélange : $\text{H}_2\text{Mal}_{(aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$, on ne peut donc pas retrouver la valeur du $\text{p}K_a$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence.

Q11) H_2Mal est fortement dissocié, il se comporte comme un acide fort d'où le début de courbe en tangente horizontale.

Q12) Les deux valeurs des $\text{p}K_A$ sont très proches, les deux acidités sont dosées simultanément.



rappel : pour titrer deux acides séparément il faut $\Delta \text{p}K_A \geq 4$

Q13) Entre 0 et 21 mL, on titre les 4 acidités ;

$$n_{\text{soude versé}} = (n_{\text{acide H}_2\text{Mal}} + n_{\text{acide HMal}} + n_{\text{acide H}_2\text{Fum}} + n_{\text{acide HFum}}) \text{ dosé}$$

$$n_{\text{soude versé}} = (2 \cdot n_{\text{acide H}_2\text{Mal}} + 2 \cdot n_{\text{acide H}_2\text{Fum}}) \text{ dosé}$$

$$21,0 \times 0,100 = 2 \times (C_M \cdot 50,0 + C_F \cdot 50,0) = 0,021 \text{ mol.L}^{-1}$$

Entre 14,5 et 21 mL, on titre la seconde acidité de l'acide maléique. On a $\text{pH} \approx 5,5$ à 14,5 mL, on peut considérer que le titrage de MalH^- est terminé car à ce pH Mal^{2-} prédomine.

Entre 14 et 21 mL : $n_{\text{soude versé}} = n_{\text{acide HMal, dosé}}$

$$(21,0 - 14,5) \times 0,100 = 50 \cdot C_M$$

$$\text{résolution : } C_M = 0,013 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_F = 0,008 \text{ mol.L}^{-1}$$

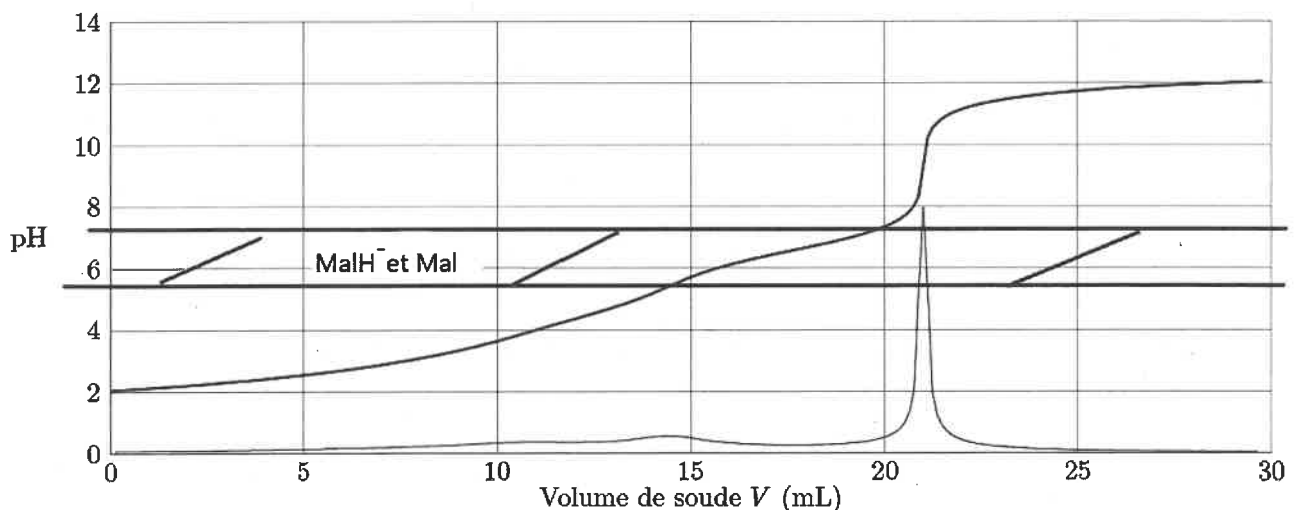


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

Q14) Le saut de pH étant net à 21 mL, la détermination de $C_M + C_F$ est précise. Par contre, la variation de pH au voisinage de 14,5 mL est peu importante, d'où une forte imprécision sur la détermination de ce volume équivalent ce qui rend la détermination de C_M et de C_F est peu précise.