

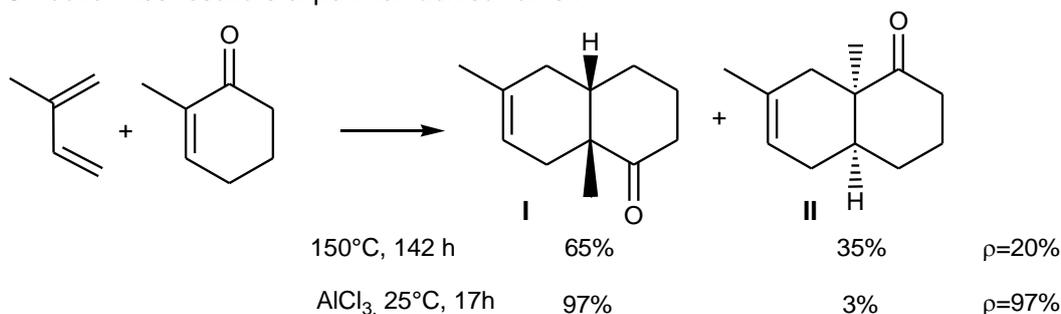
EXERCICE 1 :

Il existe de nombreux acides de Lewis utilisés couramment en synthèse organique, par exemple le trichlorure d'aluminium AlCl_3 .

- Sachant que le numéro atomique de l'aluminium est $Z(\text{Al}) = 13$, proposer une structure de Lewis de AlCl_3 et justifier que ce composé est bien un acide de Lewis.
- Parmi le diène et le diénophile, identifier le meilleur site basique de Lewis. En déduire la structure du complexe acide base de Lewis obtenu par addition de AlCl_3 .

On étudie la réaction de Diels Alder ci-dessous en absence ou en présence d'un catalyseur acide de Lewis.

On obtient les résultats expérimentaux suivants :

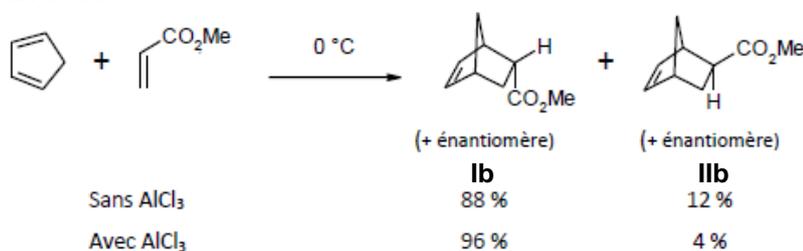


- Quel aspect des conditions opératoires tend à prouver le caractère de catalyseur de AlCl_3 ?
- Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de AlCl_3 . Quel type de sélectivité est ici amélioré ?

On se place dans le cadre d'un contrôle orbitalaire. Les OF sont fournies en fin d'exercice.

- Donner l'interaction principale dans les cas avec et sans catalyseur. Était-elle prévisible ?
- Justifier à l'aide du contrôle orbitalaire la formation du composé majoritaire.
- Justifier que les acides de Lewis soient des catalyseurs.

On s'intéresse maintenant à la réaction du cyclopentadiène sur l'acrylate de méthyle. On obtient les résultats suivants :

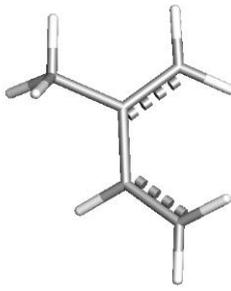
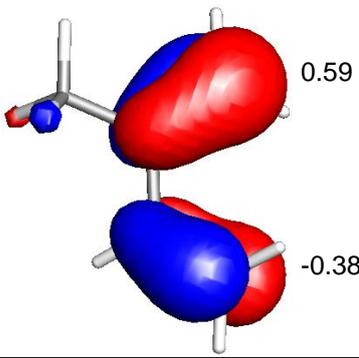
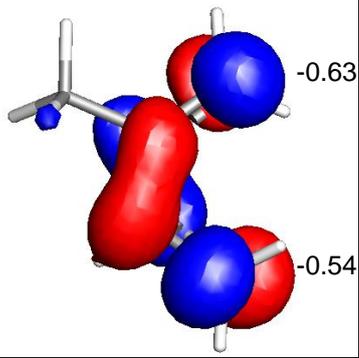
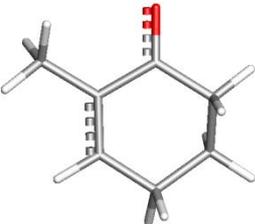
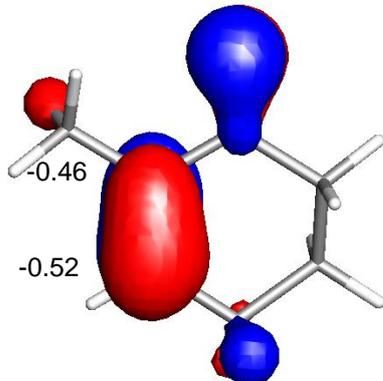
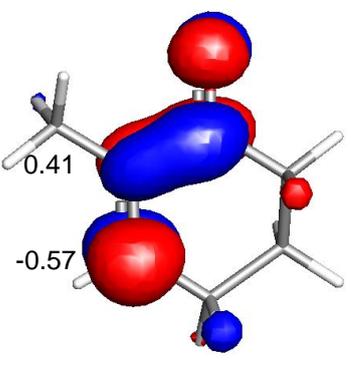
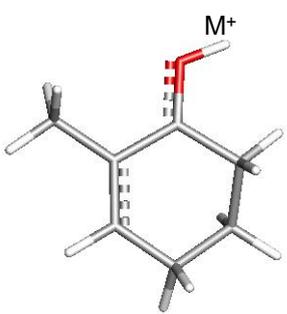
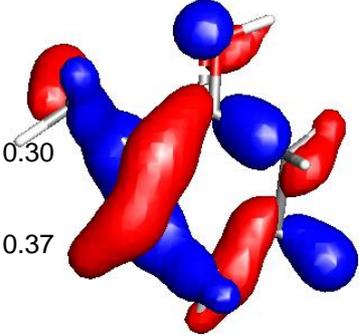
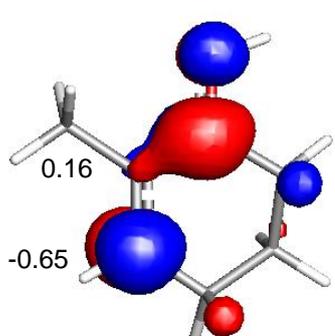


- Comment nommer simplement les deux produits pour les distinguer (un mot pour chacun) ?
- Dessiner l'énantiomère de chaque produit.
- Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de AlCl_3 . Quel type de sélectivité a été ici amélioré par l'utilisation d' AlCl_3 ?
- On fait réagir **Ib** avec du bromure d'éthylmagnésium. Rappeler les précautions opératoires d'usage et leur intérêt. Donner le mécanisme et le produit obtenu.

12. Prévoir l'ensemble des produits attendus respectant la **stéréospécificité** de la réaction de Diels Alder.



Energie, allure des OF et coefficients de la CLOA sur les atomes en interaction.

Diène 	E (eV)	HO -13.51	BV -1.32
	Allure		
Diénoophile 	E (eV)	HO -14.17	BV -2.76
	Allure		
Diénoophile complexé 	E (eV)	-20.82	-11.05
	Allure		

EXERCICE 2 : lavage et séchage d'un film photographique

Après fixage, le film photographique est lavé longuement à l'eau pour éliminer tous les sels. Pour obtenir ensuite un séchage rapide, on emploie un mélange **eau-propan-1-ol noté MEP**. Le propan-1-ol est désigné par **P1**.

La température de début d'ébullition du MEP est $\theta_{eb1} = 92^\circ\text{C}$. Après séchage d'une aire de 1 m^2 de film, on constate que la température de début d'ébullition du MEP est $\theta_{eb2} = 90^\circ\text{C}$. On donne ci-dessous le diagramme d'ébullition du binaire MEP à pression constante $P = 1,013\text{bar}$ (figure II). Il donne la température en fonction de la fraction molaire en P_1 , X_{P1} et Y_{P1}

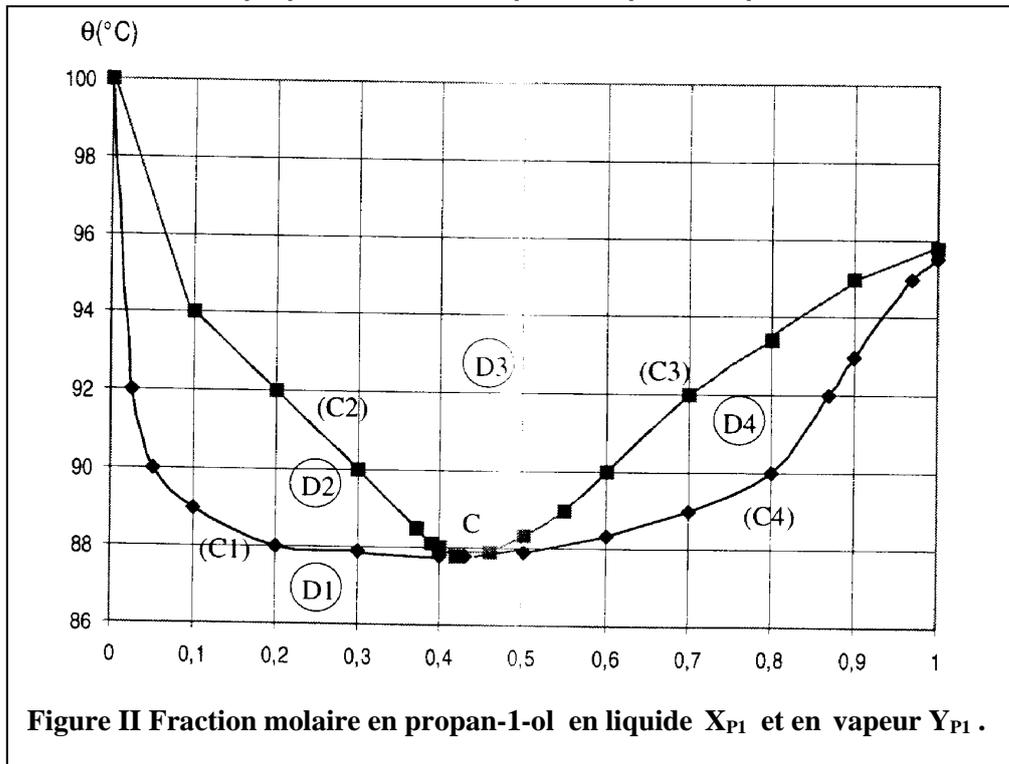
1. Au vu de l'allure du diagramme, les deux liquides sont-ils miscibles ? Si oui, le mélange liquide est-il idéal ou réel ?
2. Pouvait-on prévoir ces deux résultats ?
3. Indiquer le nom des différentes courbes (C1 à C4), des différents domaines (D1 à D4) d'existence des phases liquide et vapeur.

- Quel est le nom attribué à un mélange représenté par le point C ? Quelles sont les propriétés de ce mélange ? Calculer le nombre de degrés de liberté en ce point.
- Quelle est la fraction molaire en P_1 du MEP **avant** ($X_{P_1,AV}$) **et après** ($X_{P_1,AP}$) **séchage** ?
- Soit un mélange binaire MEP de fraction molaire en P_1 , $X_{P_1} = 0,2$ que l'on chauffe de $\theta = 25^\circ\text{C}$ à $\theta = 94^\circ\text{C}$. Décrire les phénomènes et préciser l'évolution de la fraction molaire en P_1 dans chaque phase. Donner la courbe d'analyse thermique correspondante.
- On porte un mélange contenant 545,5 g de H_2O et 454,5 g de P_1 à $\theta = 90^\circ\text{C}$. Quelle est la masse de la vapeur et celle du liquide ?
- Quelle est la composition des produits (distillat et résidu) obtenus par distillation fractionnée d'un MEP de composition $X_{P_1} = 0,2$ et d'un MEP de composition $X_{P_1} = 0,6$.
- Quelle est la solubilité à 90°C de P_1 dans l'eau en considérant que la densité de la solution vaut 1 ?

Données :

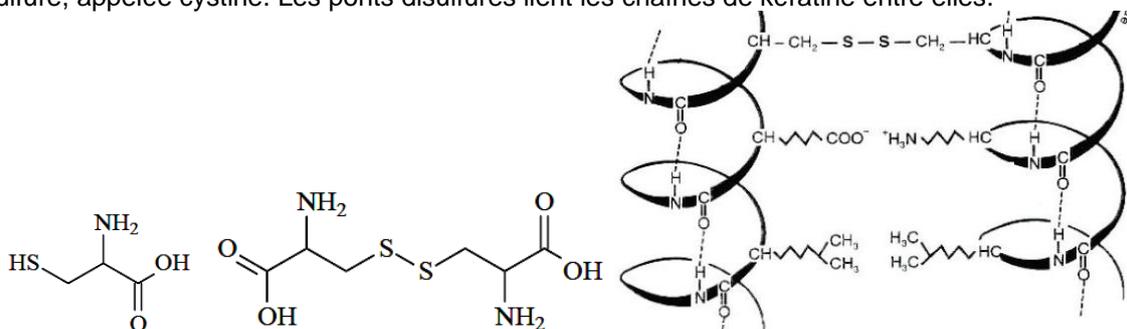
Masses molaires ou atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $P_1 = 60,0$; $\text{O} = 16,0$; $\text{H} = 1,0$

Diagramme binaire eau-propan-1-ol établi à partir de points expérimentaux à $P = 1,013\text{bar}$.



EXERCICE 3 : UN DERIVE SOUFRE DANS UNE PERMANENTE CAPILLAIRE

La chaîne polypeptidique du cheveu, la kératine, contient l'acide aminé cystéine et sa forme dimère disulfure, appelée cystine. Les ponts disulfures lient les chaînes de kératine entre elles.



Pour imprimer aux cheveux des formes permanentes, on utilise les propriétés oxydo-réductrices de la cystéine et de la cystine présentes dans la kératine.

L'action des solutions liquides commerciales pour permanente se déroule en deux étapes :

- rupture temporaire des ponts disulfures de cystine par l'action d'un agent réducteur puissant, l'acide thioglycolique $\text{HS-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ pour permettre une nouvelle mise en forme ;
- oxydation par de l'eau oxygénée H_2O_2 pour reconstituer des ponts disulfures afin de rigidifier la mise en forme

La réglementation française impose un pourcentage massique maximal de 8% pour l'acide thioglycolique dans les solutions commerciales pour permanente.

L'acide thioglycolique $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ est un diacide noté H_2A .

À 25 °C, les valeurs des pK_a sont : $pK_{a1} (\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = 3,6$ et $pK_{a2} (\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 10,5$.

À titre de comparaison, on donne les valeurs suivantes : $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$ et $pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-) = 11,0$.

1. Attribuer les deux valeurs de constantes d'acidité pK_{a1} et pK_{a2} aux groupements acido-basiques identifiés.
2. Donner le diagramme de prédominance de l'acide glycolique en dessinant les différentes structures.
3. Comment interpréter la différence de pK_{a1} , entre celui de l'acide glycolique et la valeur moyenne ?
4. Choisir, en justifiant, parmi les deux figures ci-dessous, celle qui illustre le dosage pHmétrique de 100 mL d'une solution aqueuse d'acide thioglycolique de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

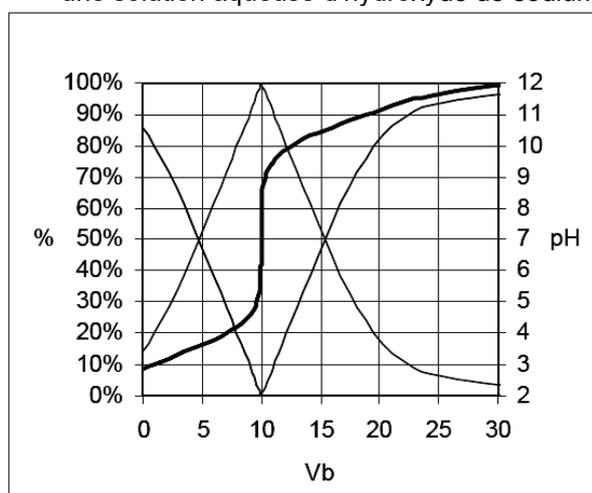


Figure 1

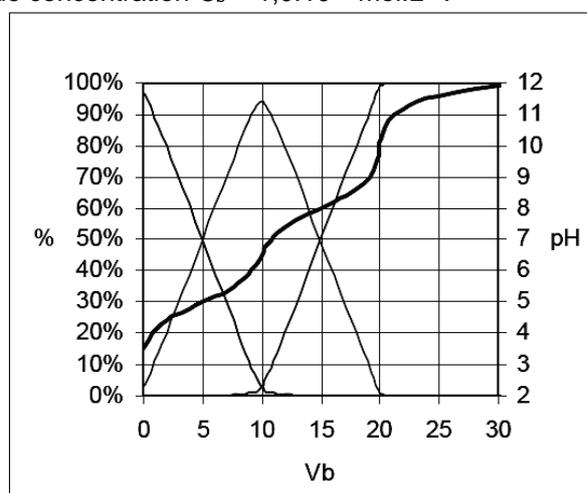


Figure 2

Sur une étiquette de produit réducteur pour permanente, on peut lire :

- Thioglycolate d'ammonium : $\text{HS-CH}_2\text{COONH}_4$ (NH_4^+ , $\text{HS-CH}_2\text{COO}^-$)
- pH = 9,00

5. On considère une solution de thioglycolate d'ammonium de concentration $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; Sachant que $pK_{a3}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. Déterminer la réaction prépondérante équilibrée en solution puis la valeur du pH de la solution. Comparer à la valeur indiquée par l'étiquette ; conclure.

La solution pour permanente contient en fait un tampon ammoniacal lié au couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

On prépare un volume $V_A = 1,00 \text{ L}$ de solution S_A pour permanente en dissolvant une masse de $m = 8,0 \text{ g}$ de thioglycolate d'ammonium et en ajoutant un volume V_B d'une solution commerciale S_B d'ammoniac de concentration $C_B = 13,8 \text{ mol.L}^{-1}$. On supposera que le volume total de la solution reste égal à V_A , hypothèse que l'on vérifiera a posteriori.

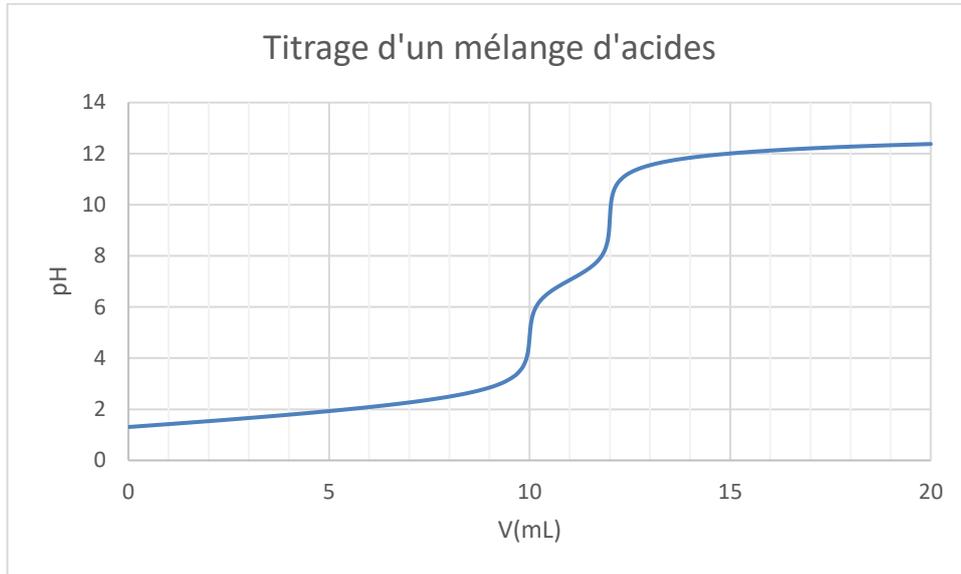
6. Faire un bilan des espèces acido-basiques présentes à l'état initial, en déduire la réaction prépondérante équilibrée et le volume V_B de solution S_B ajoutée.

7. déterminer la concentration de toutes les espèces présentes à l'équilibre

Donnée : masse molaire du thioglycolate d'ammonium $M = 109,0 \text{ g.mol}^{-1}$

EXERCICE 4 : TITRAGE D'UN MÉLANGE D'ACIDE

On effectue un titrage pH-métrique de $V_0=10\text{mL}$ d'un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration C_{01} et d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration C_{02} par de la soude à $C=0.10$ mol/L. On obtient la courbe ci-dessous :



1/ avec quel matériel prélève-t-on le mélange d'acide ?

2/ On trouve dans la littérature pour H_2SO_4 $\text{pK}_{a1} = -3$; $\text{pK}_{a2} = 1.9$ et pour H_3PO_4 $\text{pK}_{a1} = 2.1$; $\text{pK}_{a2} = 7.2$ et $\text{pK}_{a3} = 12.1$

Quelles caractéristiques vous apportent ses valeurs de pK_a ?

3/ A combien de sauts pourrait-on s'attendre sans tenir compte de la valeur des pK_a ? Interpréter le nombre de sauts obtenus ?

4/ Ecrire les réactions de dosage entre 0 et $V_{\text{eq}1}$ puis entre $V_{\text{eq}1}$ et $V_{\text{eq}2}$. En déduire les relations aux équivalences, puis les valeurs de C_{01} et C_{02} .

5/ Peut-on avoir un ordre de grandeur de la valeur asymptotique du pH pour $V \rightarrow +\infty$?