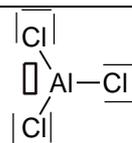


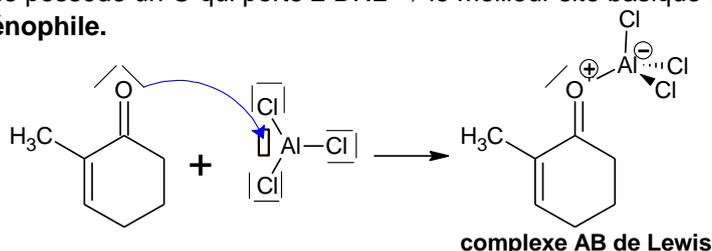
### DM 3 correction

#### Exercice 1 :

1.  $Nv=3+7 \times 3 = 24$  soit 12 doublet à placer. Al porte une lacune,  $AlCl_3$  est donc bien un acide de Lewis.



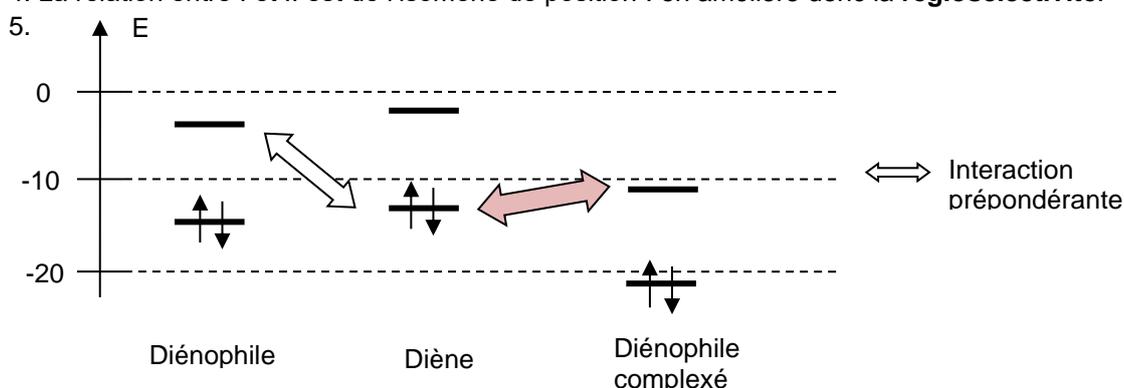
2. Le diénophile possède un O qui porte 2 DNL  $\Rightarrow$  le meilleur site basique de Lewis est donc **le O sur le diénophile**.



3. Un catalyseur accélère la réaction : les 2 aspects qui montrent l'effet catalytique sont :

- La **température** car avec  $AlCl_3$  la réaction se fait à  $25^\circ C$  contre  $150^\circ C$  sans  $AlCl_3$
- Le **temps** car avec  $AlCl_3$  la réaction est faite en 17h contre 142h sans  $AlCl_3$ .

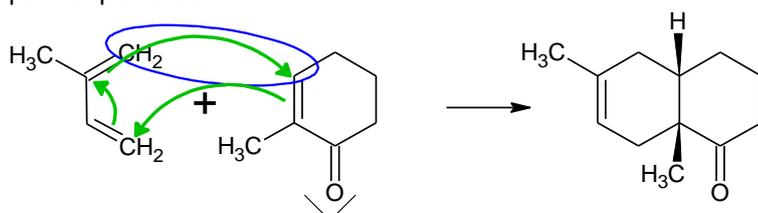
4. La relation entre I et II est de l'isomérisie de position : on améliore donc la **régiosélectivité**.



L'interaction prépondérante est entre la **HO(diène)/BV(diénophile)**.

C'était prévisible puisque le diène est enrichi en électrons par l'effet électrodonneur du méthyl, alors que le diénophile est appauvri en  $e^-$  par effet  $-M$  de  $C=O$ .

6. D'après le principe de  $S_{max}$ , le C de la HO du diène portant le plus gros coefficient en valeur absolue sur la ici 0.59 interagit avec le C de la BV du diénophile portant le plus gros coefficient en valeur absolue sur la ici -0.57 pour le diénophile classique et -0.65 pour le diénophile complexé. Cette interaction est représentée par l'ellipse bleue.

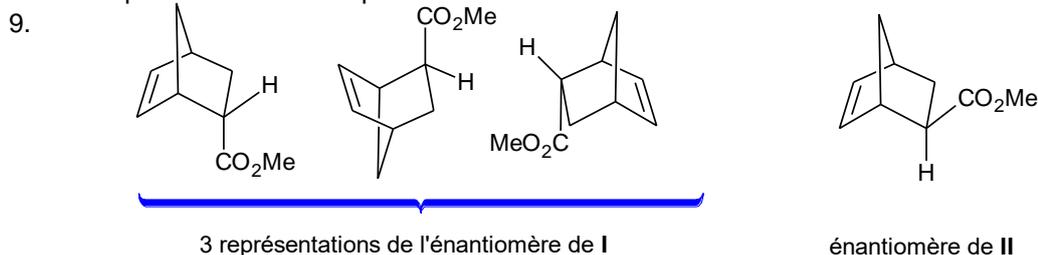


7. Le catalyseur joue sur 2 aspects :

- Il **minimise la différence d'énergie HO(diène)/BV(diénophile)  $\Delta\epsilon$**  en appauvrissant davantage le diénophile.
- Il **augmente le recouvrement S** puis  $|-0.65| > |-0.57|$ .

L'interaction HO(diène)/BV(diénophile) sera alors encore plus stabilisante puisque la stabilisation est proportionnelle à  $\Delta\epsilon/S^2$ .

8. I est le produit endo et II le produit exo.



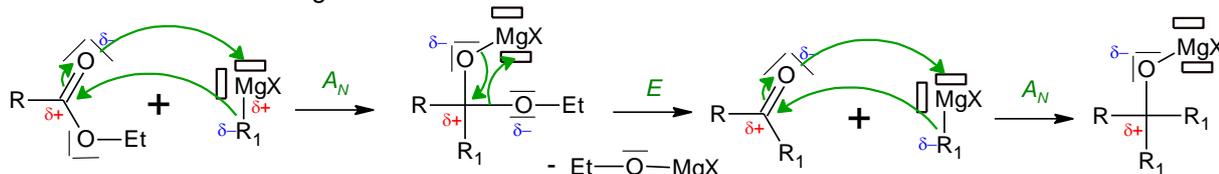
### DM 3 correction

10. La réaction étant menée à 0°C, on obtient majoritairement le produit cinétique : le produit endo. La proportion d'endo augmente avec l'utilisation de AlCl<sub>3</sub>. L'utilisation de AlCl<sub>3</sub> augmente donc la **diastéréosélectivité** de la réaction.

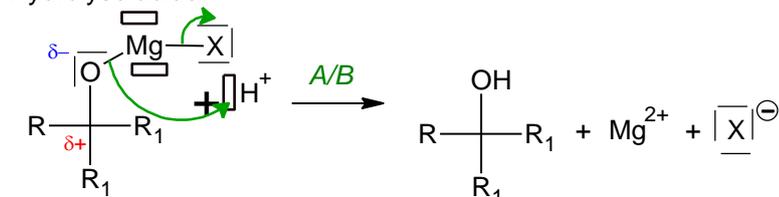
11. Précautions :

Problèmes et réactions parasites	Précautions associées
Éviter l'hydrolyse de RMgX : $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{MgX}_2(\text{s})$	Verrerie sèche Solvant anhydre Garde à CaCl <sub>2</sub>
Éviter la réaction avec CO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> : $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R-COOMgX}$ $\text{RMgX} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RO-MgX}$	Travailler sous atmosphère inerte Au pire, sous atmosphère réelle avec une couche d'éther vaporisé
Éviter la duplication de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$	Mg en excès RX ajouté au goutte à goutte
Emballement de la réaction	RX ajouté au goutte à goutte Bain d'eau glacée à proximité

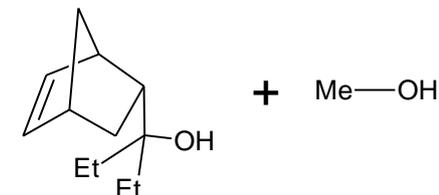
Mécanisme d'A<sub>N</sub> d'un RMgX sur un ester :



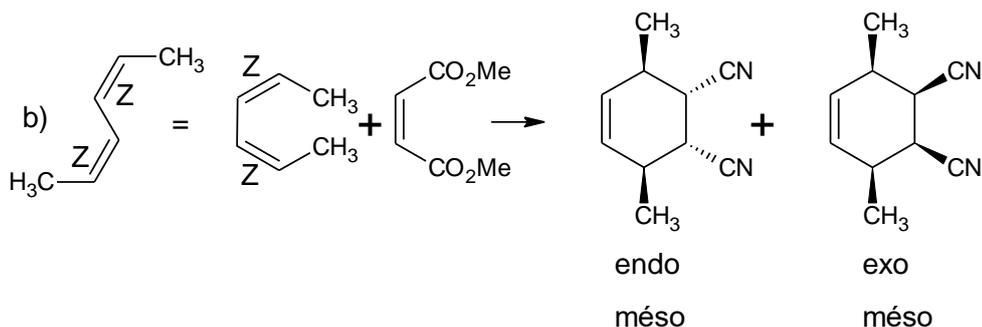
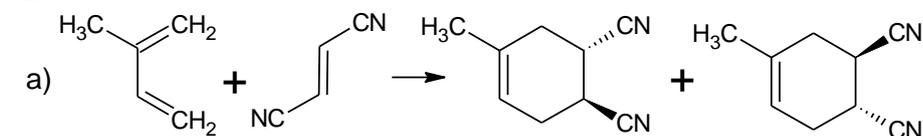
Hydrolyse acide :



Produits obtenus :



12.



### DM 3 correction

#### Exercice 2 : CCINP MP

1. Courbe d'ébullition non horizontale : les liquides sont **totalelement miscibles**

Deux fuseaux : le **mélange liquide est réel non idéal**.

2. Eau et propan-1-ol : molécules **polaires et protiques** ; la chaîne carbonée de l'alcool n'est pas trop longue (  $n < 5$  ) donc on pouvait s'attendre à une miscibilité des deux liquides.

Par contre, une des molécules est **carbonée**, l'autre pas : il est normal que le mélange NON idéal.

3.  $C_1, C_4$  : courbes d'ébullition ;  $C_2, C_3$  : courbes de rosée

$D_1$  : liquide 1 phase homogène  $(P_1, P_2)^L$  ;  $D_3$  : vapeur 1 phase homogène  $(P_1, P_2)^V$  ;  $D_2, D_4$  : mélange liquide-vapeur ; chaque phase est homogène :  $(P_1, P_2)^L + (P_1, P_2)^V$

4. **C** est un **homoazéotrope** : la température de changement d'état est constante pour une pression donnée, comme s'il s'agissait d'un corps pur.

X = 6	Y = 6		
	$\Phi : 2$	X : 2	Supp : 2
T, P, $x_{P1}$ , $x_{P2}$ , $p_1$ , $p_2$	$x_{P1} + x_{P2} = 1$ $p_1 + p_2 = P$	Vaporisation de P1 $K_1(T) = p_1 / x_{P1} p^\circ$ , $K_2(T) = p_2 / x_{P2} p^\circ$	P fixée $x_{P1} = y_{P1} = p_1 / P$

$\Rightarrow v' = 0$ , ce mélange bout bien à T constante

5. La température d'ébullition commençante est de 92°C pour le MEP, le point représentatif est donc sur la courbe d'ébullition, on trouve  $x_{P1,AV} = 0,87$ . La température d'ébullition diminue lorsqu'on ajoute de l'eau, c'est-à-dire lorsque la fraction molaire en P1 diminue, ce qui est cohérent avec l'allure de la courbe d'ébullition à droite de C. Après séchage, le mélange a une  $T_{eb}$  commençante  $\theta_{eb2} = 90^\circ C$ , on lit alors  $x_{P1,AP} = 0,80$ .

6. de 25°C à 88°C, on chauffe le liquide, avec une composition constante  $x_{P1} = 0,2$ .

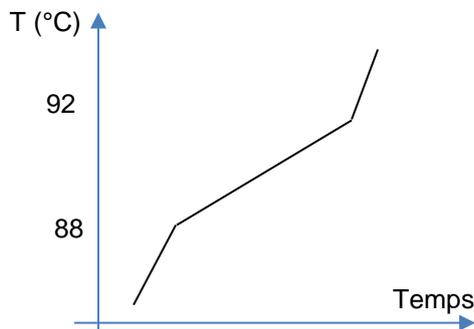
A 88°C, l'ébullition commence : apparition de la 1<sup>ère</sup> bulle de composition  $y_{P1} = 0,40$  ;

De 88°C à 92°C,  $x_{P1}$  est donné par  $C_1$  (il diminue de 0,20 à 0,03) et  $y_{P1}$  est donné par  $C_2$  (il diminue de 0,40 à 0,20). L'ébullition étant endothermique, le réchauffement est plus lent (une partie de l'énergie est consommée par le changement d'état)

A 92°C, l'ébullition cesse : disparition de la dernière goutte de composition  $x_{P1} = 0,03$

De 92°C à 94°C, la vapeur s'échauffe, avec une composition constante  $y_{P1} = 0,2$ .

Courbe de réchauffement : attention aux axes !!!



7.  $n(H_2O) = 545,5/18 = 30,3$  mol et  $n(P_1) = 454,5/60 = 7,6$  mol, donc  $x = 7,6/37,9 = 0,20$ .

Le théorème des moments donne  $n_L \cdot M^L \cdot M = n_V \cdot M^V \cdot M^V$

soit  $(0,20 - 0,05) \cdot n_L = (0,30 - 0,20) n_V$  d'où  $1,5 \cdot n_L = 1,0 \cdot n_V$ .

Comme  $n_L + n_V = 37,9$  mol, on a  $n_L = 15,2$  mol et  $n_V = 22,7$  mol.

A 90°C,  $x_{P1} = 0,05$ , on a  $m_{LP1} = 0,05 \times 15,2 \times 60 = 45,6$  g et  $m_{LEAU} = 0,95 \times 15,2 \times 18 = 259,9$  g, ce qui donne une masse totale liquide  $m_{LIQ} = 305,5$  g.

A 90°C,  $y_{P1} = 0,30$ , on a  $m_{VP1} = 0,30 \times 22,7 \times 60 = 408,5$  g et  $m_{VEAU} = 0,70 \times 22,7 \times 18 = 286,0$  g, ce qui donne une masse totale liquide  $m_{VAP} = 694,5$  g.

On retrouve  $m_{P1} = 45,6 + 408,5 = 454,1$  g  $\approx 454,5$  g.

8. Pour  $x_{P1} = 0,2$ , le **distillat sera l'homoazéotrope** (composition déterminée en descendant les marches) **et le résidu sera l'eau** (composition déterminée en montant le long de la courbe d'ébullition), tandis que pour  $x_{P1} = 0,6$ , le **distillat sera l'homoazéotrope et le résidu sera le propan-1-ol P1**.

9. On lit sur la courbe d'ébullition que quand  $\theta = 90^\circ C$ ,  $x_{P1}$  peut valoir :  $x_{P1,2} = 0,80$  et  $x_{P1,1} = 0,80$ .

Si  $x_{P1,1} = 0,05$  : on a donc bien une solution aqueuse dans laquelle P1 est solubilisé. Si  $x_{P1,2} = 0,80$ , on a une solution d'alcool avec de l'eau solubilisée.

Donc ici,  $x_{P1} = x_{P1,1} = 0,05 = \frac{n_{P1}}{n_{P1} + n_{P2}}$  et  $\rho = d \times \rho_{eau} = \frac{n_{P1} M_{P1} + n_{P2} M_{P2}}{V}$

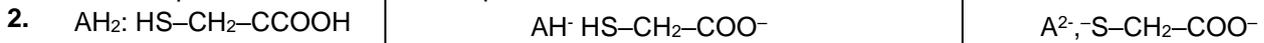
ET  $s = \frac{n_{P1}}{V} = \frac{n_{P1} \rho}{n_{P1} M_{P1} + n_{P2} M_{P2}} = \frac{x_{P1} \rho}{x_{P1} M_{P1} + x_{P2} M_{P2}} = \frac{x_{P1} \rho}{x_{P1} M_{P1} + (1 - x_{P1}) M_{P2}} = \frac{0,05 \times 1000}{0,05 \times 60 + 0,95 \times 18} = 2,5 \text{ mol/L} = s$

Rmq : on choisit  $\rho = 1000 \text{ g/L}$ , car les masses molaires sont en g et on veut une solubilité en mol/L

EXERCICE 3 : INSPIRE DE E3A

1. H<sub>2</sub>A : HS-CH<sub>2</sub>-COOH. Le premier pK<sub>a</sub> vaut 3,6, cela correspond à un acide carboxylique. La première acidité est donc celle du H sur le COOH.

Le deuxième pK<sub>a</sub> vaut 10,5, cela correspond alors au thiol. C'est la deuxième acidité.



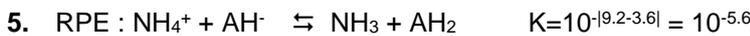
3. Le pKa<sub>1</sub> est plus faible que celui d'un AC classique. En effet HS-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> a sa charge - stabilisée par effet -I de SH (non conjugué, donc pas d'effet M). Si la base est stabilisée, l'acide est plus fort, le pKa est plus faible.

4. On ne s'attend qu'à 1 seul saut puisque pKa<sub>2</sub> > 10 ⇒ la 2<sup>ème</sup> réaction de titrage (AH<sup>-</sup> + HO<sup>-</sup> → A<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O) n'est donc pas quantitative. **La courbe vraie est celle de la figure 1.**

Par ailleurs, à la demi-équivalence on doit trouver le pK<sub>a</sub> de l'espèce. Sur la figure 1, on lit qu'à la première demi-équivalence (V<sub>e1</sub> = 5 mL, ou les 2 courbes de distribution se croisent) le pH correspondant vaut environ 3,7. Ça correspond bien au pKa<sub>1</sub> de l'acide thioglycolique. On peut retrouver pKa<sub>2</sub>, lorsque les 2 courbes de distribution se croisent, cad à la deuxième demi-équivalence (V<sub>e2</sub> = 15 mL bien que le saut soit peu marqué du fait de la constante de titrage qui est relativement faible), on lit un pH de 10,5 ce qui correspond au deuxième pK<sub>a</sub> de l'acide thioglycolique.

Sur la figure 2, on peut lire, de la même manière, les pH aux demi-équivalences de 5 et 8 ce qui ne correspond pas aux pK<sub>a</sub> de l'acide thioglycolique.

La figure correspondant au dosage est donc la figure 1.



EI	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	0	0
EF	C <sub>0</sub> -ξ	C <sub>0</sub> -ξ	ξ	ξ
EF <sub>H</sub>	≈ C <sub>0</sub>	≈ C <sub>0</sub>	ε	ε

La valeur de K est très faible : il est raisonnable de faire l'H que la réaction est peu avancée...

$K = \frac{\varepsilon^2}{(C_0)^2} \Rightarrow$  On trouve  $\varepsilon = C_0 \sqrt{K} = 10^{-3.8} = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \ll C_0$  : H vérifiée

Et pH=pKa<sub>1</sub> + ( $\frac{C_0}{\varepsilon}$ )=6.4 si on prend le couple AH<sub>2</sub>/AH<sup>-</sup>

Ou au choix pH= pKa<sub>3</sub> + ( $\frac{\varepsilon}{C_0}$ )=6.4, si on choisit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>

(ou encore pH= 1/2 (pKa<sub>1</sub> + pKa<sub>2</sub>))

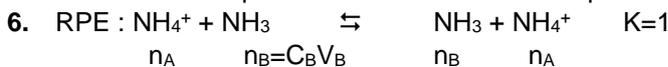
Vérification des autres H :

APE ≪ RPE car pH < 6.5

La 2eme acidité (2AH<sup>-</sup> ⇌ AH<sub>2</sub> + A<sup>2-</sup>) est négligeable car pH < pKa<sub>2</sub> -1

⇒ pH=6.4

On est donc loin de ce qui est écrit sur le flacon !!! le pH est maintenu à 9 grâce à la solution tampon.



Avec n<sub>A</sub>=m/M = 7.34 · 10<sup>-2</sup> mol

La RPE ne change pas la composition de la solution

Et pH= pKa<sub>3</sub> + ( $\frac{C_B V_B}{n_A}$ )=6.4, si on choisit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>

Alors V<sub>B</sub> =  $\frac{n_A}{C_B} 10^{(pH-pK_{a3})} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3.4 \text{ mL}$

V<sub>B</sub> ≪ V<sub>A</sub>, la dilution est bien négligeable.

On peut vérifier que la RS la plus favorable est bien négligeable :



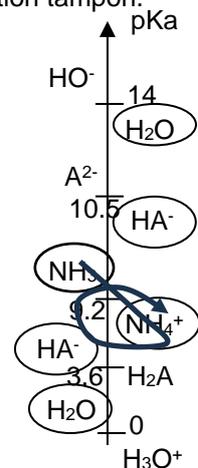
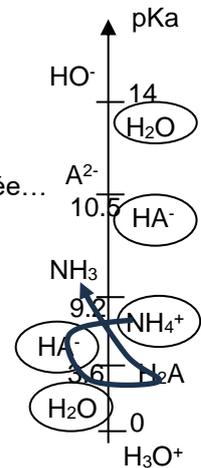
Il faut montrer que [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>RS</sub> ≪ [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>RPE</sub> = n<sub>A</sub>/V = 7.4 · 10<sup>-2</sup> mol/L

Or [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>RS</sub> = [A<sup>2-</sup>]=K×[NH<sub>3</sub>]×[AH<sup>-</sup>]/[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]= 10<sup>-1.3</sup> × n<sub>B</sub> × n<sub>A</sub>/V/n<sub>A</sub> = 2.4 · 10<sup>-3</sup> mol/L

Donc on a bien [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>RS</sub> ≪ [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>RPE</sub>

7. Recensement de toutes les espèces présentes

Espèce	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	AH <sup>-</sup>	A <sup>2-</sup>	AH <sub>2</sub>
C (mol/L)	10 <sup>-pH</sup> = 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-pK<sub>e</sub>+pH</sup> = 10 <sup>-5</sup>	n <sub>A</sub> /V 7.4 · 10 <sup>-2</sup>	n <sub>B</sub> /V 4.8 · 10 <sup>-2</sup>	n <sub>A</sub> /V 7.4 · 10 <sup>-2</sup>	2.4 · 10 <sup>-3</sup> (cf 6.) K <sub>a2</sub> [AH <sup>-</sup> ]/h (autre formule)	h[AH <sup>-</sup> ]/K <sub>a1</sub> = 2.9 · 10 <sup>-7</sup>



<b>Exercice 4 :</b>
---------------------

1/ le titré doit être prélevé précisément : **pipette jaugée**

2/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide, dont la 1<sup>ère</sup> acidité est forte :  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide faible

3/ On a 5 acidités à doser, donc on peut s'attendre à **5 sauts**, or on en a que 2...

On classe les pKa par ordre croissant

$\text{pKa}_1(\text{dans l'eau})=0$  ;  $\text{pKa}_2 = 1.9$  ;  $\text{pKa}'_1=2.1$  ;  $\text{pKa}'_2=7.2$  |10|  $\text{pKa}'_3=12.1$

$\Delta\text{pKa} < 4$

$\Delta\text{pKa} < 4$

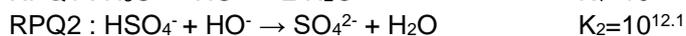
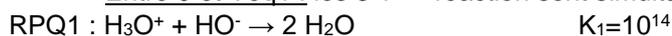
$\Delta\text{pKa} > 4$

$\text{pKa}'_3 > 10$  : pas de saut : réaction non quantitative

Les 3 1<sup>ères</sup> acidités (les 2 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et la 1<sup>ère</sup> de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sont dosées simultanément, puis on dosage de la 2<sup>ème</sup> acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La 3<sup>ème</sup> acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ne donne pas de saut, car elle est trop faible.

4/

- Entre 0 et  $\text{Veq}_1$  : les 3 1<sup>ères</sup> réaction sont simultanées :



$\Rightarrow$  relation à l'équivalence  $n(\text{OH}^-)_{\text{versé entre 0 et Veq1}} = 2 \times n_{01} + n_{02}$

Soit  **$\text{C}(\text{Veq1}-0) = V_0 \times (2\text{C}_{01} + \text{C}_{02})$**  (1)

- Entre  $\text{Veq}_1$  et  $\text{Veq}_2$  : dosage de la 2<sup>ème</sup> acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$



$\Rightarrow$  relation à l'équivalence  $n(\text{OH}^-)_{\text{versé entre Veq1 et Veq2}} = n_{02}$

Soit  **$\text{C}(\text{Veq2}-\text{Veq1}) = V_0 \text{C}_{02}$**  (2)

- Rmq : Après  $\text{Veq}_2$  (R5 :  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{HO}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$   $K_5=10^{1.9} < 10^4$  donc non quantitative)

Grâce à (2), on déduit  $\text{C}_{02} = \text{C}(\text{Veq2}-\text{Veq1})/V_0 = 0.10 \times (12-10)/10 = 0.020 \text{ mol/L}$

Grâce à (1), on déduit  $\text{C}_{01} = \text{C}(\text{Veq1}-0)/2V_0 - \text{C}_{02}/2 = 0.10 \times 10/20 - 0.010 = 0.040 \text{ mol/L}$

5/ Lorsqu'on ajoute un énorme volume de soude,  $[\text{HO}^-] \rightarrow \text{C}$  et  $\text{pH}_{\text{lim}} = \text{pK}_e + \log(\text{C}) = 13$