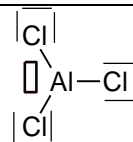


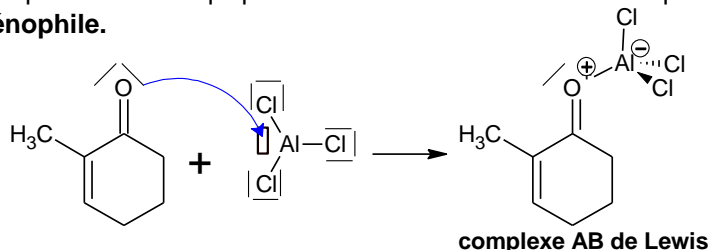
DM 3 correction

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.



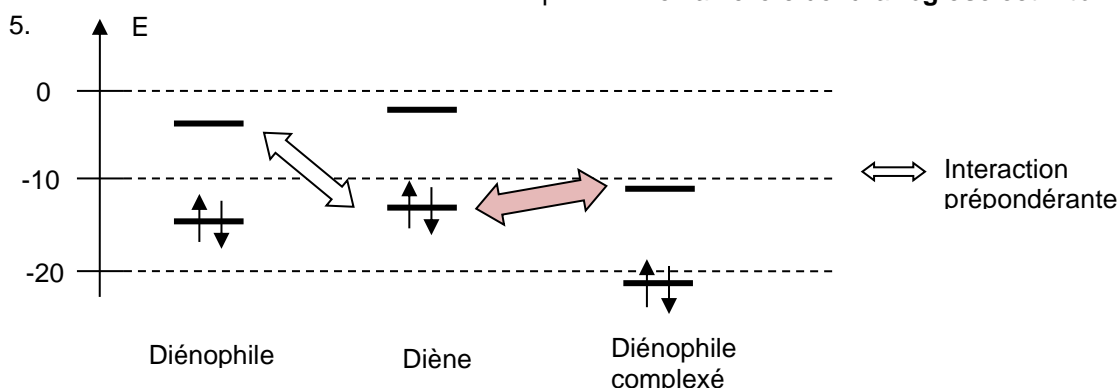
2. Le diénophile possède un O qui porte 2 DNL \Rightarrow le meilleur site basique de Lewis est donc **le O sur le diénophile.**



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 $AlCl_3$.

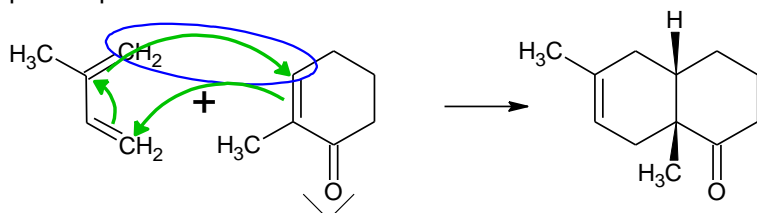
4. La relation entre I et II est de l'isomérisation de position : on améliore donc la **régiosélectivité.**



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.

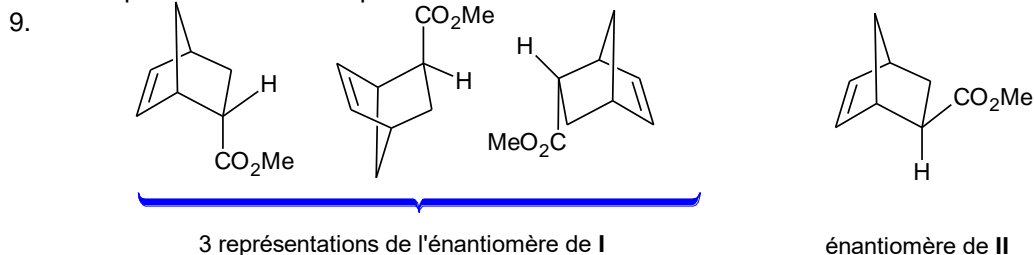


7. Le catalyseur joue sur 2 aspects :

- 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.



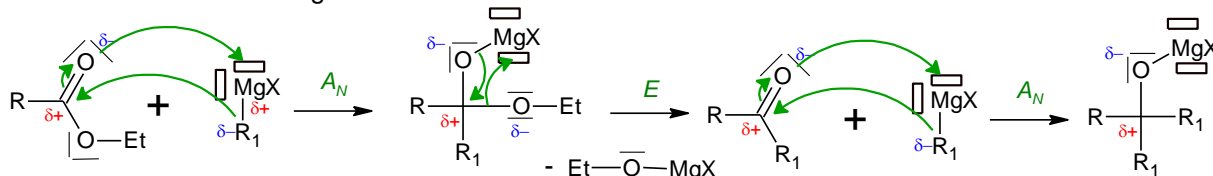
DM 3 correction

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 AlCl₃. L'utilisation de AlCl₃ augmente donc la **diastéréosélectivité** de la réaction.

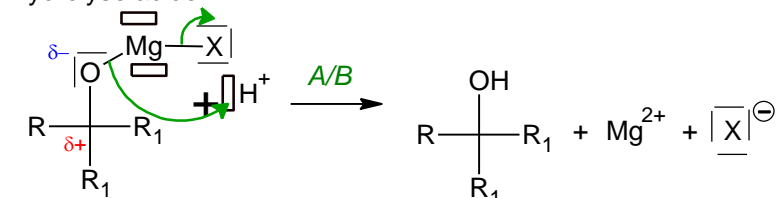
11. Précautions :

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 ₂
Éviter la réaction avec CO ₂ et O ₂ : $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R-COOMgX}$ $\text{RMgX} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RO-MgX}$	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

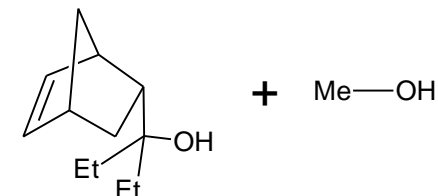
Mécanisme d'A_N d'un RMgX sur un ester :



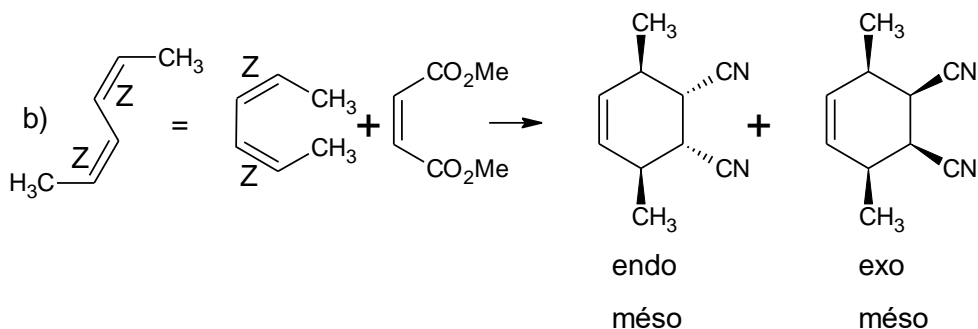
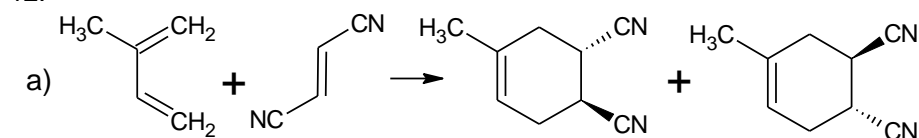
Hydrolyse acide :



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 $x_{P1} = 0,2$.

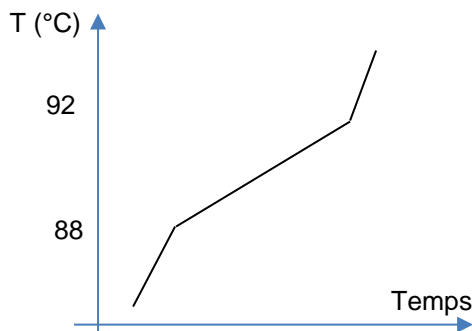
A 88°C, l'ébullition commence : apparition de la 1^{ère} bulle de composition $y_{P1} = 0,40$.

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 $n_L \cdot M^L \cdot M = n_V \cdot M^V \cdot M$

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 $m_{P1} = 45,6 + 408,5 = 454,2$ 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_2A : $HS-CH_2-COOH$. Le premier pK_a vaut 3,6, cela correspond à un acide carboxylique. La première acidité est donc celle du H sur le $COOH$.

Le deuxième pK_a vaut 10,5, cela correspond alors au thiol. C'est la deuxième acidité.

2. AH_2 : $HS-CH_2-COOH$ | AH^- : $HS-CH_2-COO^-$ | A^{2-} : $S-CH_2-COO^-$

3. Le pK_{a1} est plus faible que celui d'un AC classique. En effet $HS-CH_2-COO^-$ 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 pK_a est plus faible.

4. On ne s'attend qu'à 1 seul saut puisque $pK_{a2} > 10 \Rightarrow$ la 2^{ème} réaction de titrage ($AH^- + HO^- \rightarrow A^{2-} + H_2O$) 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_a de l'espèce. Sur la figure 1, on lit qu'à la première demi-équivalence ($v_{e1} = 5$ mL, ou les 2 courbes de distribution se croisent) le pH correspondant vaut environ 3,7. Ça correspond bien au pK_{a1} de l'acide thioglycolique. On peut retrouver pK_{a2} , lorsque les 2 courbes de distribution se croisent, cad à la deuxième demi-équivalence ($v_{e2} = 15$ 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_a 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_a de l'acide thioglycolique.

La figure correspondant au dosage est donc la figure 1.

5. RPE : $NH_4^+ + AH^- \rightleftharpoons NH_3 + AH_2$ $K=10^{-|9,2-3,6|} = 10^{-5,6}$

EI	C_0	C_0	0	0
EF	$C_0 - \xi$	$C_0 - \xi$	ξ	ξ
EFH	$\approx C_0$	$\approx C_0$	ε	ε

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

$$K = \frac{\varepsilon^2}{(C_0)^2} \Rightarrow \text{On trouve } \varepsilon = C_0 \sqrt{K} = 10^{-3,8} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \ll C_0 : \text{H vérifiée}$$

$$\text{Et } pH = pK_{a1} + \left(\frac{C_0}{\varepsilon}\right) = 6,4 \text{ si on prend le couple } AH_2/AH^-$$

$$\text{Ou au choix } pH = pK_{a3} + \left(\frac{\varepsilon}{C_0}\right) = 6,4, \text{ si on choisit } NH_4^+/NH_3$$

$$\text{(ou encore } pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}))$$

Vérification des autres H :

APE \ll RPE car $pH < 6,5$

La 2ème acidité ($2AH^- \rightleftharpoons AH_2 + A^{2-}$) est négligeable car $pH < pK_{a2} - 1$

$\Rightarrow pH=6,4$

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

6. RPE : $NH_4^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_3 + NH_4^+$ $K=1$

$$n_A \quad n_B = C_B V_B \quad n_B \quad n_A$$

Avec $n_A = m/M = 7,34 \cdot 10^{-2}$ mol

La RPE ne change pas la composition de la solution

$$\text{Et } pH = pK_{a3} + \left(\frac{C_B V_B}{n_A}\right) = 6,4, \text{ si on choisit } NH_4^+/NH_3$$

$$\text{Alors } V_B = \frac{n_A}{C_B} 10^{(pH - pK_{a3})} = 3,4 \cdot 10^{-3} L = 3,4 \text{ mL}$$

$V_B \ll V_A$, la dilution est bien négligeable.

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

$$(RS) NH_3 + HA^- \rightleftharpoons NH_4^+ + A^{2-} \quad K=10^{-1,3}$$

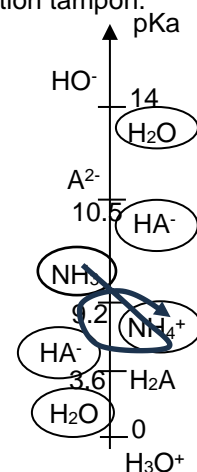
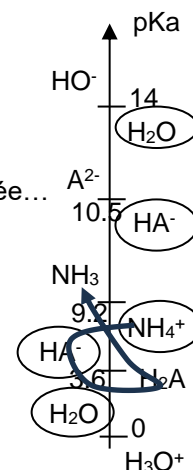
Il faut montrer que $[NH_4^+]_{RS} \ll [NH_4^+]_{RPE} = n_A/V = 7,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L

$$\text{Or } [NH_4^+]_{RS} = [A^{2-}] = K \times [NH_3] \times [AH^-] / [NH_4^+] = 10^{-1,3} \times n_B \times n_A / V / n_A = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Donc on a bien $[NH_4^+]_{RS} \ll [NH_4^+]_{RPE}$

7. Recensement de toutes les espèces présentes

Espèce	H_3O^+	HO^-	NH_4^+	NH_3	AH^-	A^{2-}	AH_2
C (mol/L)	10^{-pH} $= 10^{-9}$	$10^{-pK_e + pH}$ $= 10^{-5}$	n_A/V $7,4 \cdot 10^{-2}$	n_B/V $4,8 \cdot 10^{-2}$	n_A/V $7,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$ (cf 6.) $K_{a2}[AH^-]/h$ (autre formule)	$h[AH^-]/K_{a1}$ $= 2,9 \cdot 10^{-7}$



Exercice 4 :

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

2/ H_2SO_4 est un diacide, dont la 1^{ère} acidité est forte : $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

H_3PO_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| $\text{pKa}'_3=12.1$

$\Delta\text{pKa} < 4$

$\Delta\text{pKa} < 4$

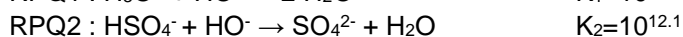
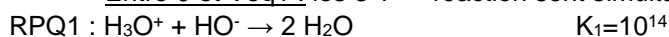
$\Delta\text{pKa} > 4$

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

Les 3 1^{ères} acidités (les 2 de H_2SO_4 et la 1^{ère} de H_3PO_4) sont dosées simultanément, puis on dosage de la 2^{ème} acidité de H_3PO_4 . La 3^{ème} acidité de H_3PO_4 ne donne pas de saut, car elle est trop faible.

4/

- Entre 0 et $\text{V}_{\text{eq}1}$: les 3 1^{ères} réaction sont simultanées :



\Rightarrow relation à l'équivalence $n(\text{OH}^-)_{\text{versé entre 0 et } \text{V}_{\text{eq}1}} = 2 \times n_{01} + n_{02}$

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

- Entre $\text{V}_{\text{eq}1}$ et $\text{V}_{\text{eq}2}$: dosage de la 2^{ème} acidité de H_3PO_4



\Rightarrow relation à l'équivalence $n(\text{OH}^-)_{\text{versé entre } \text{V}_{\text{eq}1} \text{ et } \text{V}_{\text{eq}2}} = n_{02}$

Soit **$\text{C}(\text{V}_{\text{eq}2}-\text{V}_{\text{eq}1}) = V_0 \text{C}_{02}$** (2)

- Rmq : Après $\text{V}_{\text{eq}2}$ (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 $\text{C}_{02} = \text{C}(\text{V}_{\text{eq}2}-\text{V}_{\text{eq}1})/V_0 = 0.10 \times (12-10)/10 = 0.020 \text{ mol/L}$

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

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