Exercice 1 :

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

2/ H_2SO_4 est un diacide, dont la 1ère acidité est forte : $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$

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

pKa_1(dans l'eau)=0 ; pKa_2 = 1.9 ; pKa'_1=2.1 ; pKa'_2=7.2 **|10|** pKa'_3=12.1

ΔpKa <4 ΔpKa <4 ΔpKa >4 pKa'_3 >10 : pas de saut : réaction non quantitative

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

4/

- Entre 0 et Veq1 : les 3 1ères réaction sont simultanées :

RPQ1 : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O$ $K_1=10^{14}$

RPQ2 : $HSO_4^- + HO^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ $K_2=10^{12.1}$

RPQ3 : $H_3PO_4 + HO^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$ $K_3=10^{11.9}$

Ceci est cohérent avec $pHeq_1 \approx 4.5$ ⇒ A ce pH SO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$ sont prédominants majoritairement : Les 2 acidités de H_2SO_4 et la 1ère acidité de H_3PO_4 ont été titrées.

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

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

- Entre Veq1 et Veq2 : dosage de la 2ème acidité de H_3PO_4

RPQ4 : $H_2PO_4^- + HO^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$ $K_4=10^{6.8}$

Ceci est cohérent avec $pHeq_2 \approx 9.5$ ⇒ A ce pH SO_4^{2-} et HPO_4^{2-} sont prédominants majoritairement : seule la 2ème acidité de H_3PO_4 a été titré.

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

Soit **$C(Veq2-Veq1) = V_0 C_{02}$** **(2)**

- Rmq : Après Veq 2 (R5 : $HPO_4^{2-} + HO^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$ $K_5=10^{1.9} < 10^4$ donc non quantitative)

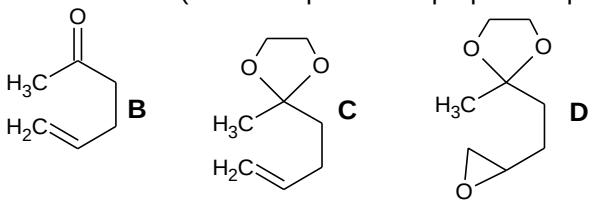
Grâce à (2), on déduit C_{02} = **$C(Veq2-Veq1)/V_0 = 0.10 \times (12-10)/10 = 0.020$ mol/L**

Grâce à (1), on déduit C_{01} = **$CVeq1/2V_0 - C_{02}/2 = 0.10 \times 10/20 - 0.010 = 0.040$ mol/L**

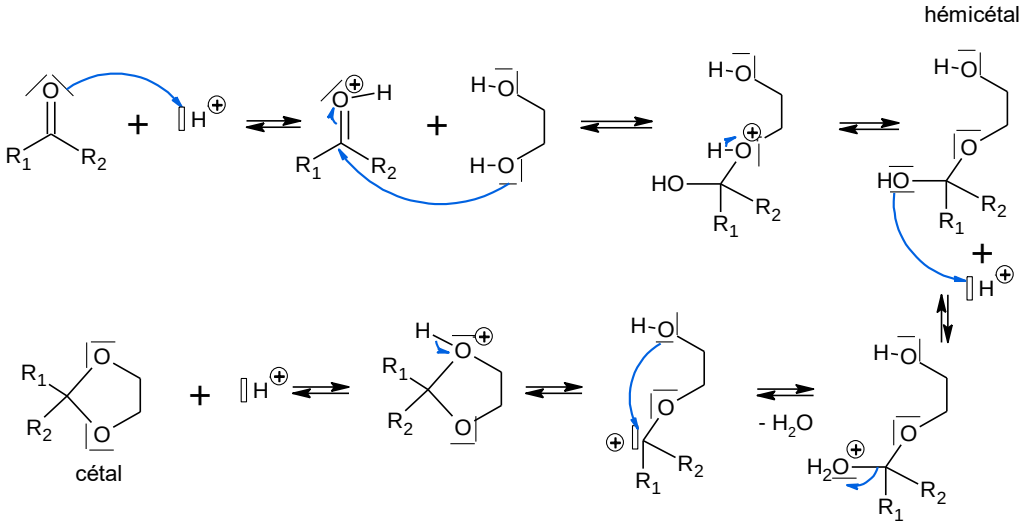
5/ Lorsqu'on ajoute un énorme volume de soude, $[HO^-] \rightarrow C$ et **$pH_{lim} = pKe + \log(C) = 13$**

Exercice 2 :

1. Il s'agit d'une **alkylation d'une cétone** (la LDA déprotone la propanone pour former le Nu, puis S_N)



2. **C** porte une fonction **acétale cyclique** (fonction de protection du carbonyle)

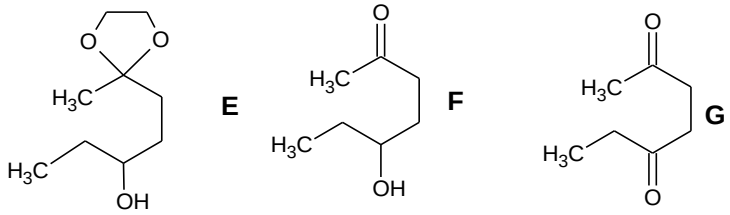


3. Cf. ci-dessus
4. $CH_3I + Mg \rightarrow CH_3MgI$ réaction dans l'éther anhydre

Précautions opératoires :

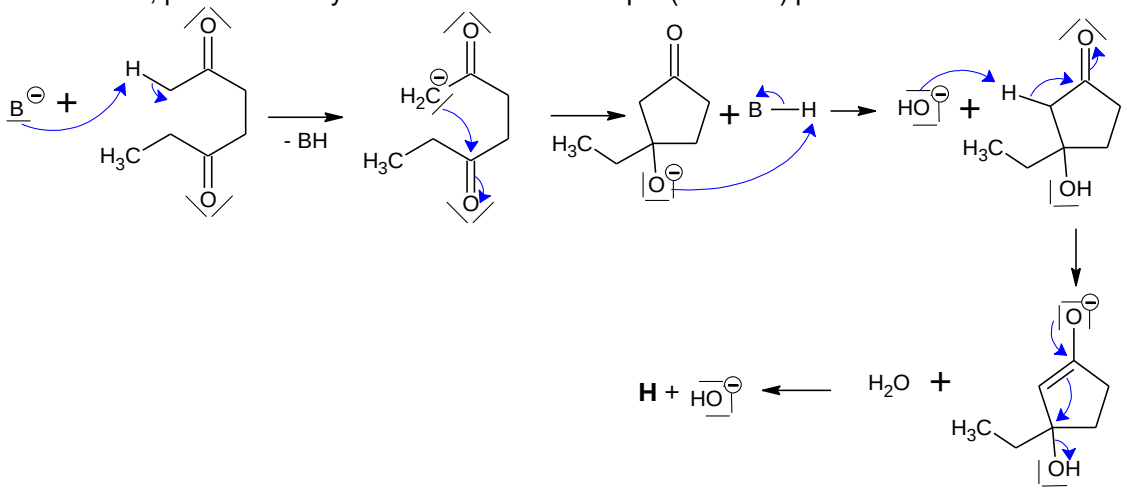
Problèmes et réactions parasites	Précautions associées
Éviter l'hydrolyse de RMgX : $RMgX + H_2O \rightarrow RH + ½\ Mg(OH)_2(s) + ½\ MgX_2(s)$	Verrerie sèche Solvant anhydre Garde à $CaCl_2$
Eviter la réaction avec CO_2 et O_2 : $RMgX + CO_2 \rightarrow R\text{-}COOMgX$ $RMgX + ½\ O_2 \rightarrow RO\text{-}MgX$	Travailler sous atmosphère inerte Au pire, sous atmosphère réelle avec une couche d'éther vaporisé
Eviter la duplication de Wurtz : $RMgX + RX \rightarrow R\text{-}R + MgX2$	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

L'AN sur un époxyde est régie par un **contrôle stérique** : le R s'additionne sur le C de l'époxyde le moins encombré (cad le terminal).

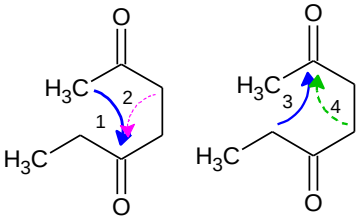


5. **F** correspond au composé **E** dont la fonction carbonyle a été déprotégée par une **rétroacétalisation**. Il était nécessaire de protéger la fonction cétone pour la rendre inactive vis-à-vis de l'AN de CH_3MgI.
6. Cf. ci-dessus
7. **Condensation aldolique** intramoléculaire :

On veut arracher le H le moins encombré, on peut se placer sous contrôle cinétique avec de la LDA, pour faire l'aldolisation, puis une déshydratation en milieu basique (ou acide) pour la crotonisation :



8. Il y a 4 Cα, **donc 4 cyclisations possibles**, dont H qui est majoritaire.



Les 40% restants correspondent donc aux autres sous-produits dont principalement celui de la voie 3 qui conduit aussi à un cycle à 5 carbones (les voies 2 et 4 conduisent à des cycles à 3 C très tendus).

9. La formation de I est **une réaction de Michael** : AN 1,4 de l'énolate $Ph_2CH^-NO_2$ (stabilisé par 2 effets -M) sur l'α-énone associée, conduisant à 1 système équivalent au 1,5-dicarbonylé :

