

CORRECTION

Devoir Maison n° 0



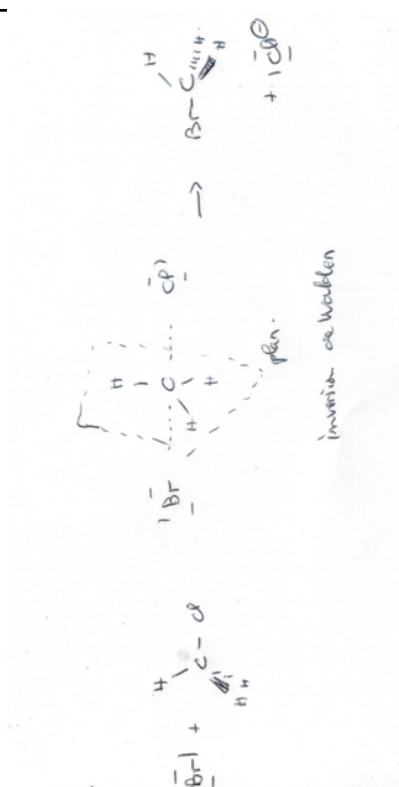
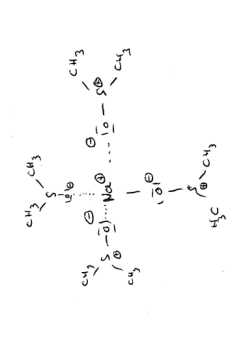
I. Compléter le tableau de réaction suivant

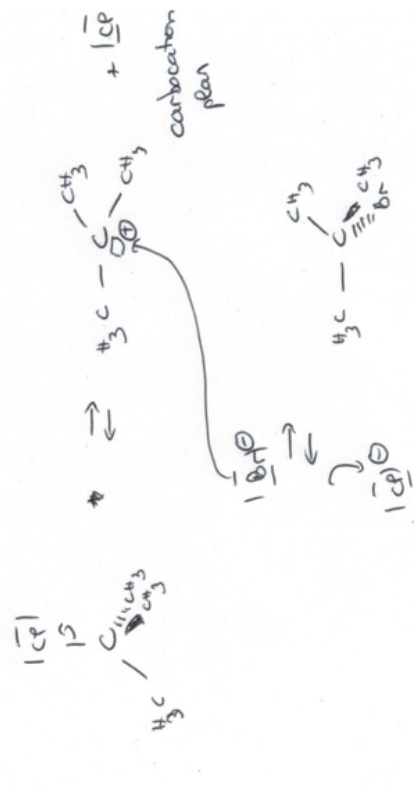
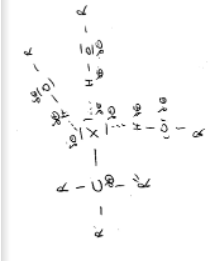
Compléter chaque case en respectant les consignes suivantes :

- Choisir des exemples simples de molécules (pas de R)
- Indiquer tous les doublets non liants
- Mettre les charges partielles sur les sites réactifs en indiquant le rôle E (électrophile) et Nu (nucléophile) des sites
- Dessiner les flèches mécanistiques en couleur
- En cas de réaction acide-base, indiquer les pK_a des couples

Quelques définitions :

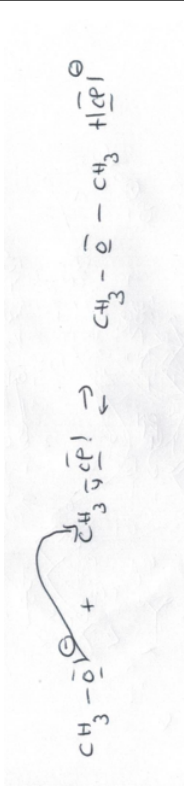
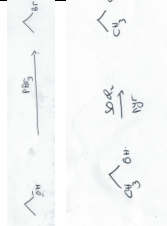
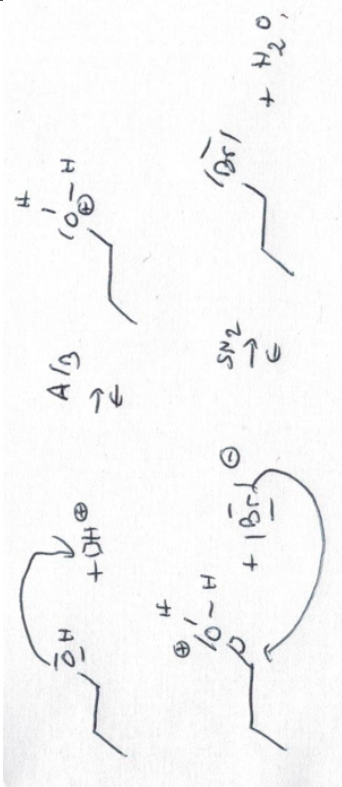
- Solvant protique : solvant qui possède un hydrogène lié à un élément plus électronégatif. Il peut ainsi réaliser des liaisons hydrogènes avec des nucléophiles.
- Solvant polaire : solvant qui possède un moment dipolaire.

Nom de la réaction	Bilan	Mécanisme de la réaction	Conditions opératoires	Remarques
Substitution nucléophile d'ordre 2	$\text{Br}^- + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^-$		Fonctionne mieux avec des <u>carbones peu encombrés</u> $\text{Ire} > \text{IIre} > \text{IIIre}$ (diminution de la gêne stérique) Solvant <u>aprotique</u> pour garder un nucléophile fort et ne pas le solvater. Un <u>solvant peu polaire</u> : augmente la force du nucléophile (même s'il le stabilise). Il permet aussi d'avoir une meilleure disponibilité du nucléophile en dissociation les sels (NaOH). Fonctionne mieux avec un solvant polaire dont l'atome électropositif est encombré stériquement (type DMSO).  Exemple de solvant aprotique polaire : DMF, DMSO, ... <u>Pour éviter l'élimination</u> - <u>Eviter de chauffer</u> - Nucléophile peu basique et peu encombré	Favorisé par rapport à SN1 avec <u>nucléophile fort</u> Le nucléophile est <u>une base faible</u> pour éviter l'élimination. Mécanisme concerté Pas de <u>régiosélectivité</u> <u>Stéréospécifique</u> : Inversion de Walden

Substitution nucléophile d'ordre 1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + \text{Br}^- =$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br} + \text{Cl}^-$	 <u>Solvant polaire</u> : stabilise le carbocation. <u>Solvant protique</u> car il permet avec les liaisons hydrogènes de favoriser la dissociation du nucléophile (en augmentant la différence d'électronégativité entre le carbone et le groupement partant) Exemple de solvant protique polaire : eau, alcool, ...  Fonctionne mieux avec des <u>groupements encombrés et stabilisants</u> $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ (stabilisation du carbocation) <u>Eviter de chauffer</u> pour ne pas avoir l'élimination	Le nucléophile est une base faible (pour éviter l'élimination). Le nucléophile est faible pour éviter $\text{S}_{\text{N}}2$. Non stéréosélectif. Attaque équiprobable vers le haut ou vers le bas du carbocation plan
------------------------------------	---	--	--

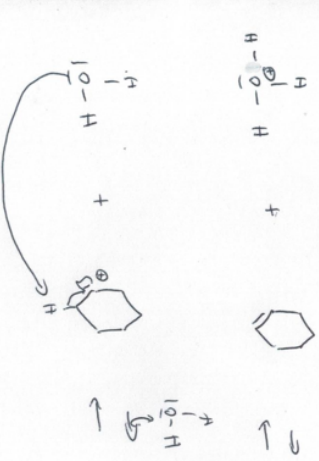
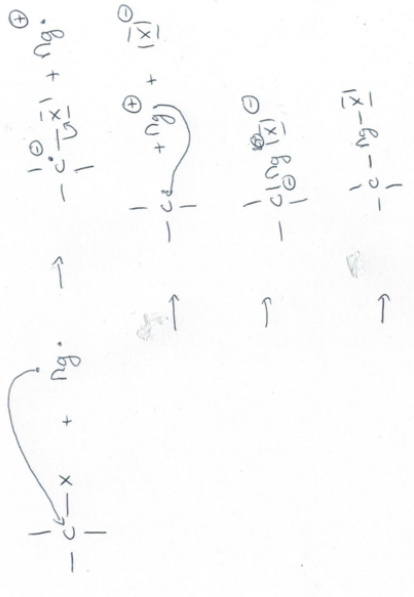
β -élimination d'ordre 2	$C(CH_3)_3Cl + HO^-$ $=$ $CH_2 = C(CH_3)_2 + Cl^-$ $+ H_2O$	Handwritten chemical mechanism for the E2 elimination of tert-butyl chloride with hydroxide. It shows the hydroxide ion attacking a beta-hydrogen, the simultaneous departure of the chloride leaving group, and the formation of isobutylene. Below this, two Newman projections are shown for the anti-periplanar conformation of the tert-butyl chloride molecule, illustrating the stereoselectivity of the E2 reaction. The first Newman projection shows the C-Br bond as a wedge and the C-H bond as a dash, leading to the formation of the E isomer of isobutylene. The second Newman projection shows the C-Br bond as a dash and the C-H bond as a wedge, leading to the formation of the Z isomer. A note indicates that the E isomer is the major product due to steric hindrance.	<u>Solvant aprotique</u> : pour éviter de solvater la base et diminuer son caractère nucléophile. <u>Solvant polaire</u> pour permettre la stabilisation du ou des cations associés à la base et améliorer la dissociation. On privilégiera un solvant pour lequel l'atome électropositif est encombré afin de ne pas trop solvater la base (type DMSO). <u>Base forte</u> (pour capturer le proton du carbone en β. Peu nucléophile pour éviter la compétition avec la SN. <u>Régiosélectivité</u>: Formation de l'alcène le plus substitué (règle de Zaitsev) <u>Stéréosélectif</u>, on obtient majoritairement le produit E (on peut le voir lorsque l'on fait les projections de Newmann sur le produit) <u>Stéréospécifique</u> lorsqu'on a des carbones asymétriques <u>Chauffage</u> permet de passer la barrière cinétique. L'hydrogène porté par le carbone en β doit être dans le même plan et en anti du groupe partant porté par le carbone en α (position antipériplanaire) => Dans un cycle ils doivent donc être en position axiale Mécanisme concerté Favorisé par rapport à E1 avec Base forte
---	---	--	---

		→ stéréosélective			

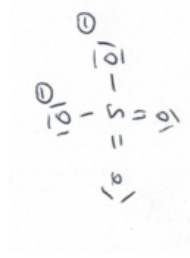
Synthèse d'un éther-oxyde (synthèse de Williamson)	$\text{CH}_3\text{-O}^- + \text{CH}_3\text{-Cl} = \text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{Cl}^-$		Plus rapide avec un Halogénure d'alkyle primaire plutôt que secondaire (plutôt que tertiaire) (Diminution de la gêne stérique)	Réaction de type $\text{S}_\text{N}2$ Réaction concurrente possible : élimination car les ions alcoolate sont des bases fortes.
Conversion d'un alcool en halogénoalcane	$\text{ROH} + \text{H}^+ + \text{Br}^- = \text{R-Br} + \text{H}_2\text{O}$ Autres possibilités : 		Fonctionne mieux avec un carbone 1re que 2e (SN2, diminution de la gêne stérique)	

Le mécanisme des autres réactions est à la limite du programme.

Activation des alcools par formation d'esters sulfoniques	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{Cl} + \text{R}'-\text{OH} \xrightarrow{\text{Pyridine}} \\ \text{Chlorure de R-yle} \quad \text{Alcool} \\ \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{O}-\text{R} + \text{Pyr}-\text{H}^{\oplus}, \text{Cl}^- \\ \text{R-ate de R'-yle} \quad \text{Chlorure de Pyridine} \end{array} $		SN2, fonctionne mieux : alcools $1^{\text{re}} > 2^{\text{re}} > 3^{\text{re}}$ La pyridine permet d'éviter le dégagement de chlorure d'hydrogène gazeux	Le soufre ne respecte pas la règle de l'octet (octet étendu)	
Déshydratation d'un alcool β -élimination d'ordre 1			Favorisé par rapport à E2 avec base <u>plus faible</u> Pour la déshydratation, nécessité d'avoir un <u>acide fort</u> pour avoir la protonation du groupement OH afin de former H ₂ O qui est un bon groupe partant (contrairement à OH)	Régiosélectivité selon la <u>règle de Zaitsev</u> (on obtient l'alcène le plus substitué) Stéréosélectivité : du fait de la libre	

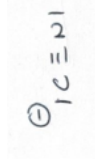
			Solvant polaire pour stabiliser le carbocation <u>Solvant protique</u> pour favoriser le départ du groupe partant La <u>base</u> utilisée est faiblement nucléophile pour éviter une substitution nucléophile. <u>Chauffage</u> permet de passer la barrière cinétique (favorise l'élimination à la SN) Réaction favorisée : alcools $III^{re} > II^{re} > I^{re}$ (stabilisation du carbocation)	rotation de la liaison simple C-C, on obtient majoritairement l'alcène E (plus stable).
Nom de la réaction	Bilan	Mécanisme de la réaction	Conditions opératoires	Remarques
Synthèse d'un organomagnésien à partir d'un halogénoalcane		<u>Le mécanisme est hors programme</u> 	Absence d'eau Solvant anhydre et aprotique (et base de Lewis) comme Et_2O Pour éviter l'eau : (destruction de l'organomagnésien par réaction acide-base) Garde à $CaCl_2$, verrerie préalablement séchée, solvants anhydres, Pour éviter d'avoir un excès de RX (destruction de l'organomagnésien par réaction de Wüster) Ajoute goutte à goutte de RX à l'aide d'une ampoule de coulée isobare Bain de glace à disposition pour éviter tout emballement thermique Ajout de diode initialement pour décaper la couche d'oxyde de magnésium	Liaison organométallique : carbone lié à un métal

Action d'un organomagnésien sur un aldéhyde ou une cétone			Solvant anhydre, aprotique (et base de Lewis)	Formation de l'alcool primaire lorsqu'on part du formaldéhyde Formation d'un alcool secondaire lorsqu'on part d'un aldéhyde (autre que formaldéhyde)
Action d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone			Solvant anhydre, aprotique (et base de Lewis) La dernière étape est quasi-totale (Réaction acide-base)	CO₂ introduit sous solide à -78°C (carboglace). La réaction s'effectue à -40°C environ. .
Acétalisation d'un aldéhyde ou d'une cétone			Réalisé en milieu acide (APTS, H₂SO₄). Nécessité d'un acide fort peu nucléophile. Possibilité d'éliminer l'eau avec un Dean-Stark.	La réaction est un équilibre, si l'on souhaite déplacer l'équilibre vers la formation de l'acétal, on peut éliminer l'eau ou mettre l'un des réactifs en excès.



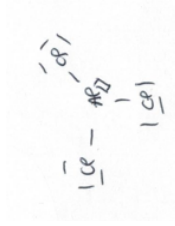
NEV = 1×6 (pour S) + 4×6 (pour O) + 2 (pour la charge) = 32 $\Rightarrow$ 16 doublets d'électrons

- CN^-



NEV = 1×4 (pour C) + 1×5 (pour N) + 1 = 10 $\Rightarrow$ 5 doublets d'électrons

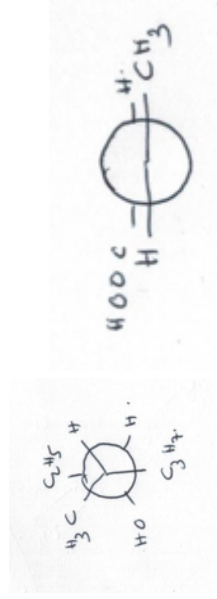
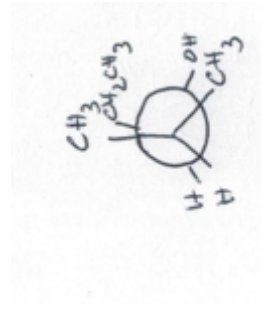
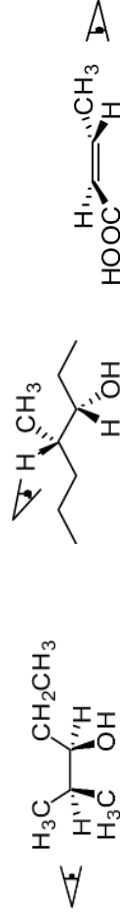
- AlCl_3



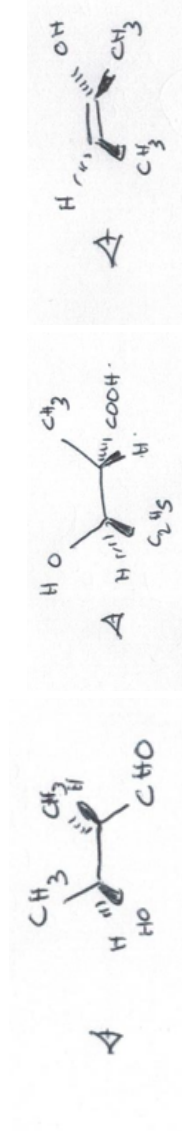
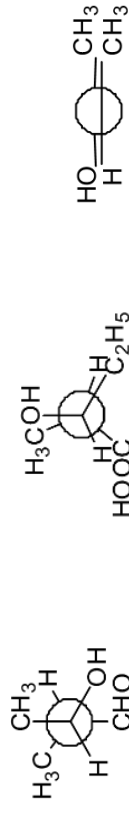
NEV = 1×3 (pour Al) + 3×7 (pour Cl) = 24 $\Rightarrow$ 12 doublets d'électrons

Attention ! L'aluminium a une lacune puisqu'il est entouré de 3 doublets d'électrons et non de 4 comme le veut la règle de l'octet.

2. Donner la représentation en projection de Newman, suivant l'axe indiqué sur la figure, des molécules données en représentation de Cram (on respectera la conformation fournie).



3. Donner la représentation de Cram des molécules suivantes, dessinées en projection de Newman (on respectera la conformation).



4. Pour chacune de ces molécules : BF_3 , H_2S , NH_3 et ClF_3

- Prévoir la géométrie grâce à la méthode VSEPR

BF_3 : VSEPR : AX_3

Figure de répulsion : trigonal plan ($p+q=3$)

Géométrie : trigonal plan ($q=0$)



=> Molécule apolaire

H_2S : VSEPR : AX_2E_2

Figure de répulsion : tétraédrique ($p+q=4$)

Géométrie : coudée ($q=2$)



=> Molécule polaire

NH_3 : VSEPR : AX_3E_1

Figure de répulsion : tétraédrique ($p+q=4$)

Géométrie : pyramide à base triangle ($q=1$)



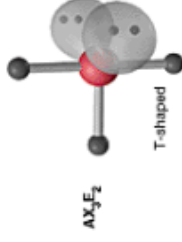
=> Molécule polaire

ClF₃ : VSEPR : AX₃E₂ (limite du programme puisque p + q = 5)

Figure de répulsion : bipyramide à base triangulaire



Géométrie : Forme de T



=> molécule polaire

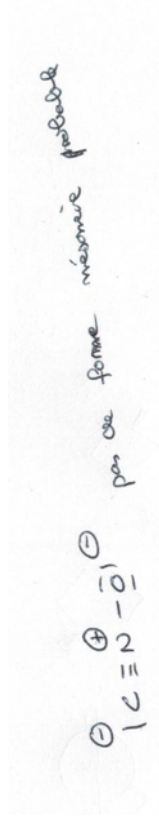
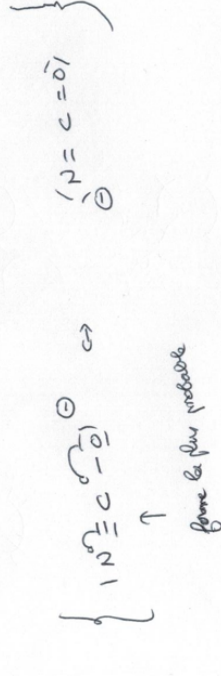
Remarque : la molécule est assez peu probable car on a un halogène qui ne respecte pas la règle de l'octet

- Discuter l'existence d'un moment dipolaire. Préciser son orientation sur un schéma.

5. Différents enchaînements des atomes C, N et O

Dans l'ion cyanate NCO⁻ et l'ion fulminate CNO⁻, l'enchaînement des atomes n'est pas le même.

1. Proposer un schéma de Lewis, le plus représentatif possible, pour chacune de ces deux espèces (la formule doit refléter l'enchaînement des atomes).
Les deux composés ont 16 électrons de valence soit 8 doublets à placer sur l'ensemble de la molécule.



2. Alors que l'ion cyanate forme des composés ioniques stables avec de nombreux cations métalliques, l'ion fulminate forme des composés instables, dont certains sont explosifs. Proposer une explication.

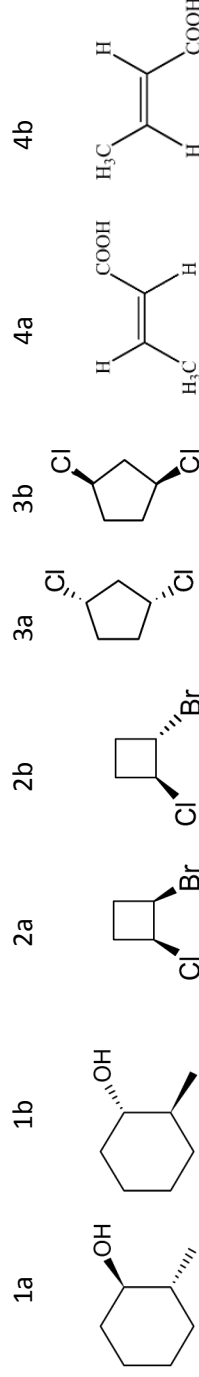
Le schéma de Lewis le plus représentatif de l'ion fulminate fait intervenir une séparation de charges importantes (une charge formelle sur chaque atome). De plus, l'atome de carbone possède une charge formelle négative et l'atome d'azote une charge formelle positive, en désaccord avec leurs électronégativités respectives. Ces observations permettent d'interpréter la relative instabilité de l'ion fulminate.

3. L'ion CON^- (**erreur... ce n'était pas CNO^-**) n'existe pas... Proposer une explication

Il n'existe pas de schéma dans lequel les trois atomes respectent la règle de l'octet et possèdent tous des charges formelles inférieures à 2 en valeur absolue.

Exercice 2 : Isomérisation

1. Pour chacun des 4 couples ci-dessous, déterminer la relation d'isomérisation. Y'a-t-il des composés méso ?

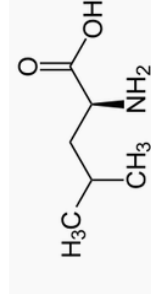


- 1a et 1b sont **énantiomères** puisque tous les carbones asymétriques présents dans la molécule ont leurs configurations inversées lorsque l'on passe de 1a à 1b.
- 2a et 2b sont **diastéréoisomères** puisqu'un seul carbone asymétrique est inversé.
- 3a et 3b sont identiques : il s'agit d'un **composé méso** (présence d'un plan de symétrie).
- 4a et 4b sont identiques.

2. La leucine est un acide α -aminé, dont le nom en nomenclature systématique est : acide (S)-2-amino-4-méthylpentanoïque. Dans la littérature, on relève pour la leucine :

$$[\alpha]_D^{25} = -10,8^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \text{ et } M = 131 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 2.1. Dessiner la structure spatiale de la leucine en représentation de Cram.



- La numérotation se fait à partir de l'acide carboxylique
- On peut vérifier que le carbone 2 est S en appliquant la règle de Cahn-Ingold et Prelog
 - Le classement des groupements par ordre de numéro atomique décroissant : NH_2 puis COOH puis $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$ puis H

- 2.2. La leucine est-elle un composé dextrogyre ou lévogyre ? Justifier la réponse.

La leucine est un composé lévogyre puisque son pouvoir rotatoire spécifique est négatif, elle dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la gauche pour un observateur qui voit arriver le faisceau vers lui.

2.3. On dispose d'une solution de leucine de concentration inconnue (on supposera que la leucine est la seule espèce optiquement active dans cet échantillon). On mesure le pouvoir rotatoire de cette solution dans une cuve de longueur 20,0 cm à l'aide d'un polarimètre de Laurent. On obtient $\alpha = -2,1^\circ$. Quelle est la concentration (en mol/L) de la solution de leucine ?

Loi de Biot : $\alpha = [\alpha]_D \cdot c_m$

avec c la concentration en masse de la solution en composé optiquement actif (la leucine ici)

$[\alpha]_D$, leucine le pouvoir rotatoire spécifique de la leucine
l la longueur de la solution en dm

On aait $[\alpha]_D^{25} = -10,8^\circ \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot L$

(Attention pour le changement d'unité de mL en L, mL est au numérateur, dans $1 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ L}$)

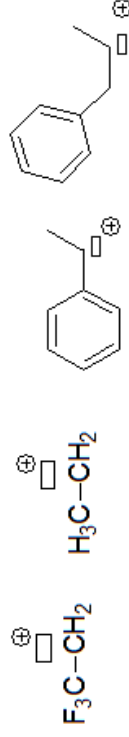
Ainsi : $C = \frac{c_m}{M} = \frac{\alpha}{[\alpha]_p \times l \times M} = \frac{-2,1}{-10,8 \times 2 \times 131 \times 10^{-3}} = 7,41 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$

Il faut bien penser à mettre cm en dm et à convertir les mL en L.

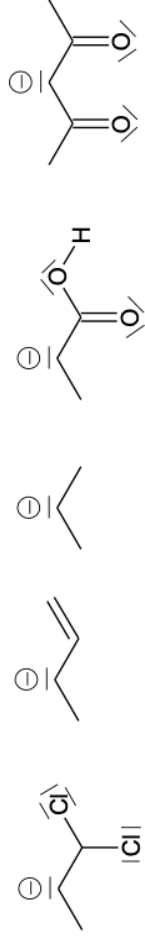
Exercice 3 : Stabilité des ions

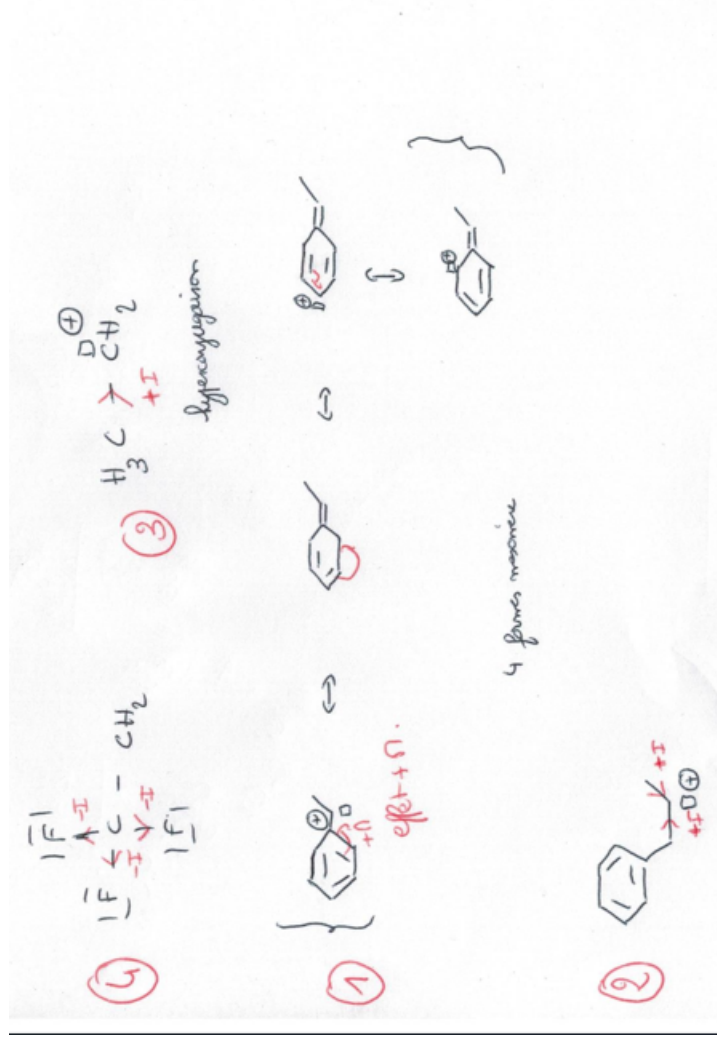
Pour chacune des familles de molécules suivantes, classer les espèces de la famille par stabilité décroissante. Justifier le choix réalisé.

Famille 1

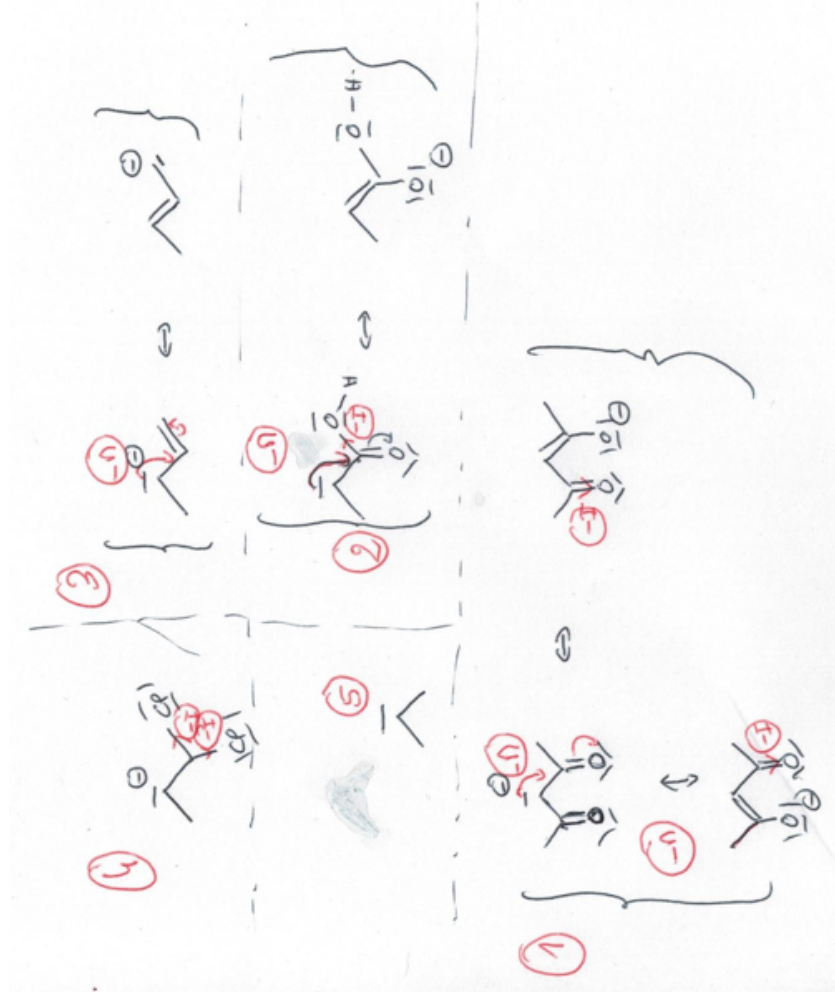


Famille 2



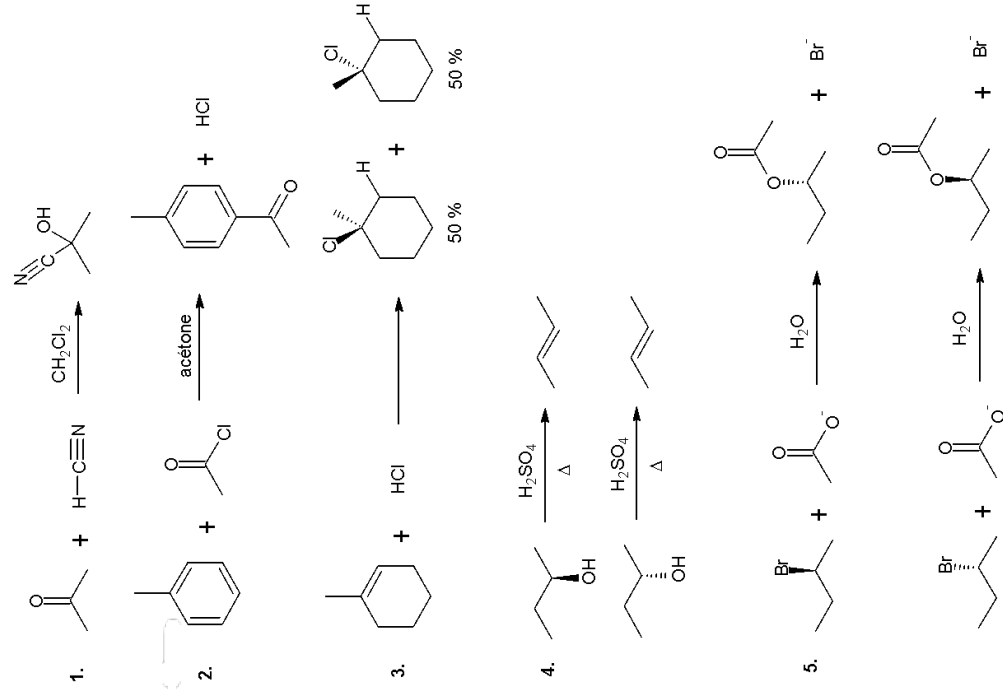


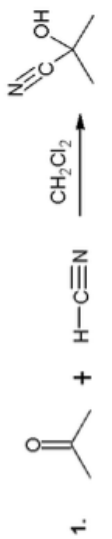
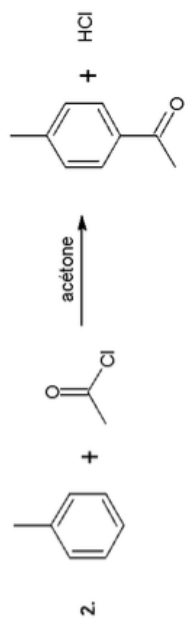
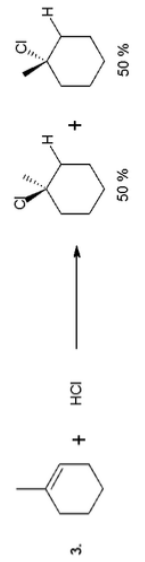
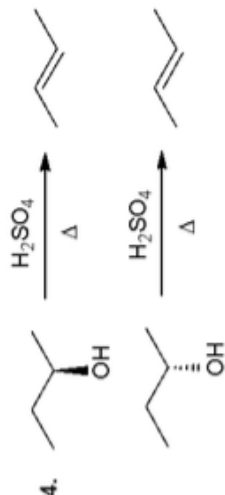
ERREUR Mettre la Charge + sur la deuxième forme mésomère de la molécule la plus stable



Exercice 4 : Sélectivité d'une réaction chimique

Dans les réactions suivantes, préciser la nature de la réaction (addition, substitution, élimination...). Sachant que seuls les produits majoritaires de ces réactions sont indiqués ? Si oui, préciser le type de sélectivité.

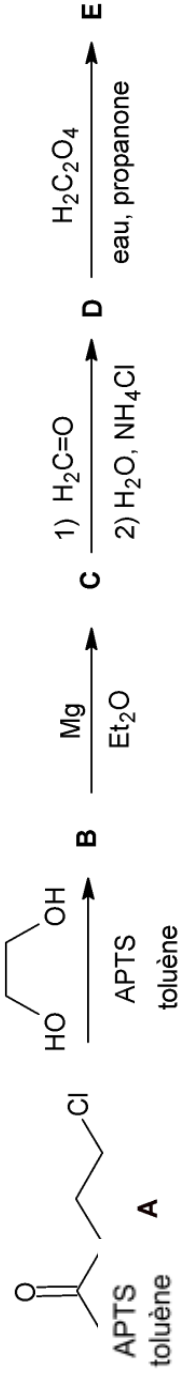


Réaction	Nature de la réaction	Sélectivité
1. 	Addition	Non (équiprobabilité de l'attaque vers le haut ou vers le bas du plan de la molécule).
2. 	Addition (Acylation de Friedel Craft)	Régiosélectivité, position particulière sur le cycle (en para)
3. 	Addition	Régiosélectivité : Addition du chlorure sur le carbone le plus substitué Pas de stéréosélectivité Pas de stéréosélectivité (dû en réalité à la formation d'un carbocation plan dans le mécanisme réactionnel)
4. 	Elimination / Déshydratation (perte d'une molécule d'eau) / E ₁	Régiosélectivité : On obtient l'alcène le plus substitué (règle de Zaitsev) Stéréosélectivité : On obtient l'alcène le plus stable (E)

5.	Substitution (SN2)	Stéréospécificité (inversion de Walden)
---------------	--------------------	--

Exercice 5 : Synthèse organique

On réalise la suite de transformations suivante :

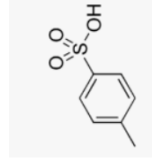


1. Écrire le bilan de la réaction $A \rightarrow B$. Quel est le rôle de l'APTS et du toluène ?

Cette réaction est une **réaction d'acétalisation**. L'APTS est le catalyseur acide et le toluène est le solvant.

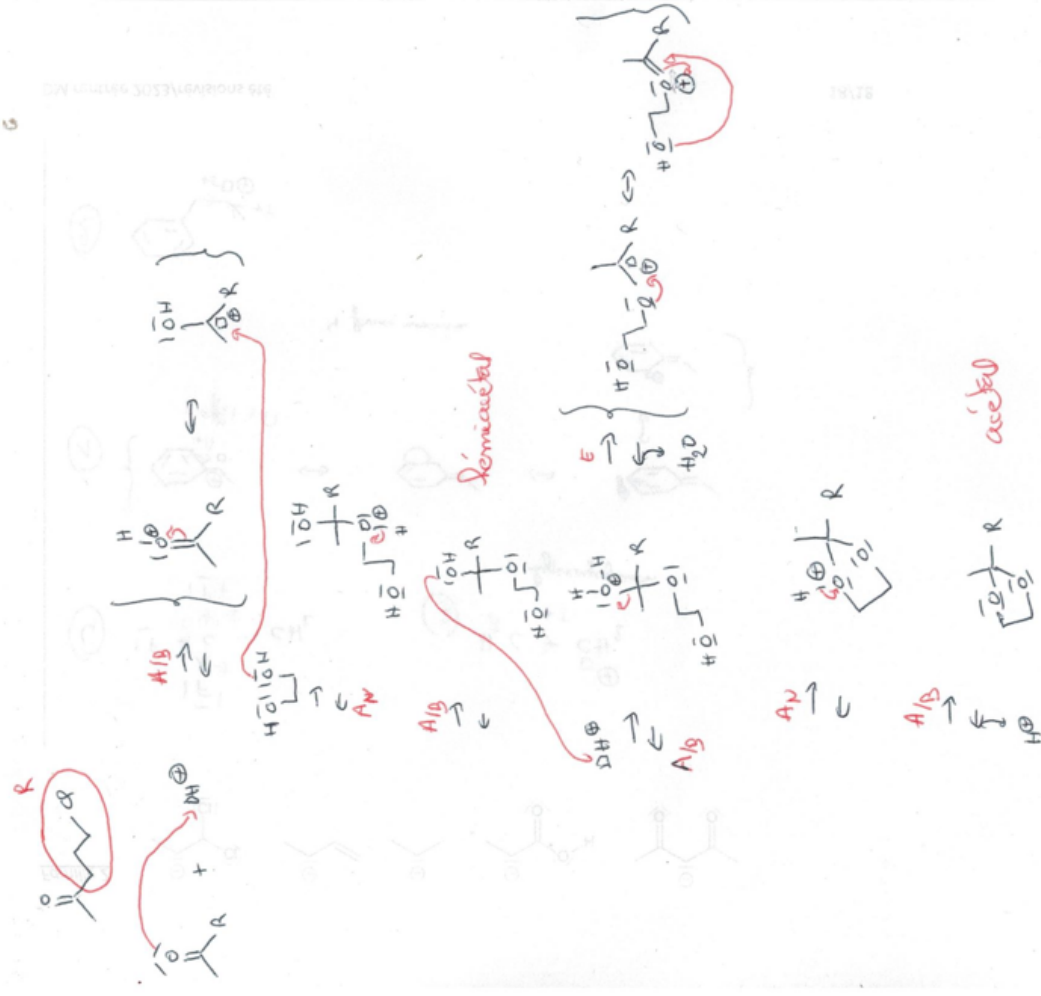
L'APTS est un acide fort qui permet la protonation de l'oxygène mais c'est aussi un nucléophile faible qui permet pas de ne pas réaliser une SN_2 avec l'halogène.

Le toluène est un solvant organique non miscible avec l'eau et dont la densité est moins importante que l'eau. Ces deux propriétés permettent l'amélioration du rendement (cf Dean Stark, question 3).



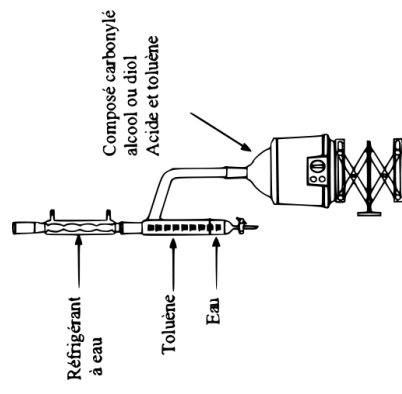
Représentation de l'acide paratoluène sulfonique (APTS) :

2. Écrire le mécanisme de la réaction $A \rightarrow B$.



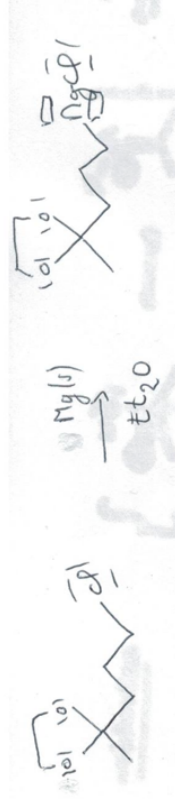
3. Quel est le montage expérimental utilisé pour optimiser le rendement de la réaction $A \rightarrow B$? Expliquer le principe de ce montage.

Pour augmenter le rendement d'une acétalisation, on utilise un **montage de Dean-Stark**. L'objectif est d'**éliminer le sous-produit l'eau**, pour tirer la réaction dans le sens des produits. Le mélange réactionnel biphasique eau/toluène est porté à ébullition. Les vapeurs se recondensent dans le réfrigérant et retombent dans l'appareil de Dean-Stark. L'eau étant plus dense que le toluène, elle tombe au fond et reste piégée dans le Dean-Stark. Afin de travailler à volume constant, on veillera à placer de l'eau dans le Dean-Stark.

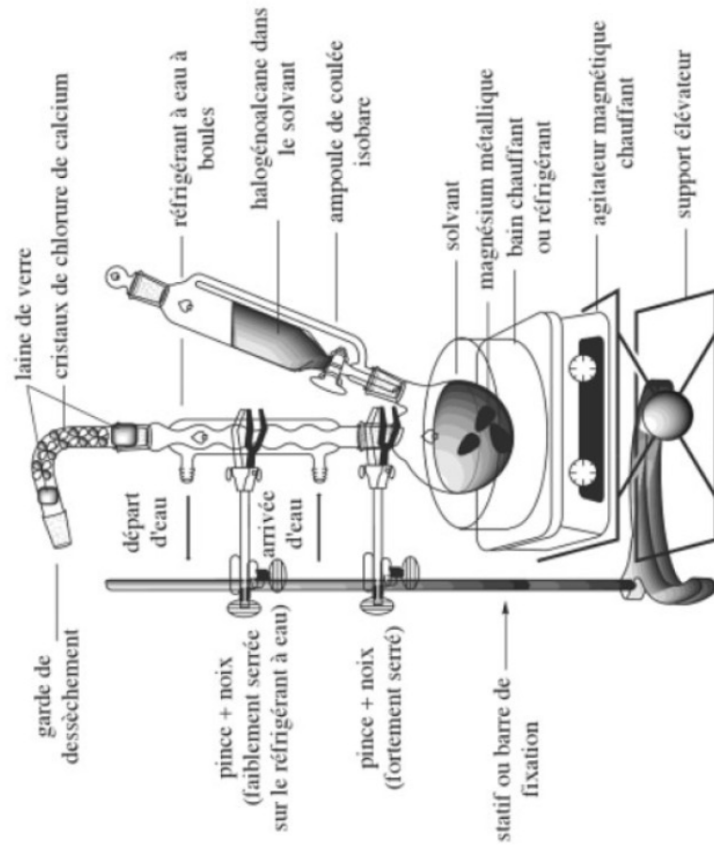


4. Écrire la formule topologique du composé C. Détailler brièvement les conditions opératoires nécessaires à sa formation.

La réaction B vers C correspond à la **synthèse d'un organomagnésien**.



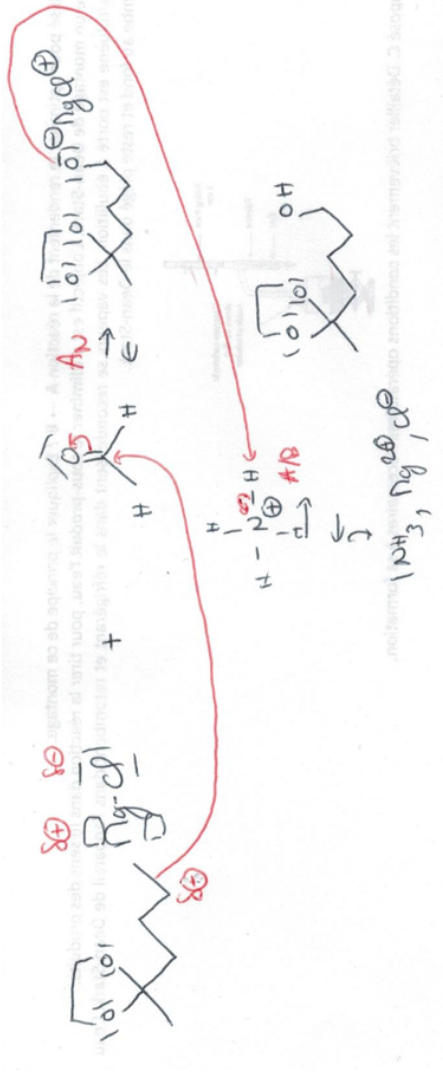
Rappel du montage :



Les points importants :

- Travailler en absence d'eau (verrière anhydre, garde à chlorure de calcium) (éviter la formation d'alcane et Mg(OH)_2)
- Mettre le magnésium solide en excès
- Ajouter le RX goutte à goutte et garder un bain eau + glace à proximité (pour éviter le couplage de Würtz, formation d'un alcane à partir des deux halogénoalcanes)

5. Écrire le mécanisme de la réaction $\text{C} \rightarrow \text{D}$.



6. L'introduction de H₂C₂O₄ dans un mélange eau-propanone permet de réaliser une hydrolyse acide de **D**. En déduire la structure de **E**.

Une hydrolyse acide permet de réaliser une réaction de désacétylation, c'est-à-dire la réaction inverse de celle étudiée à la question 1.

Le fait d'avoir de l'eau en excès permet de déplacer la réaction d'acétalisation dans le sens des réactifs (C'est inversé par rapport au Dean Stark où l'on avait des produits différents).



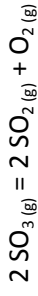
7. Expliquer l'intérêt de la réaction **A** → **B**.

La réaction de A vers B est une protection de la fonction cétone : il est nécessaire de masquer temporairement cette fonction puisqu'un organomagnésien peut s'ajouter sur les aldéhydes et les cétones (réaction étudiée à la question 5.).

Transformation de la matière Aspect thermodynamique

Exercice 6 : Détermination de l'état d'équilibre pour un système chimique

On étudie la réaction de dissociation du trioxyde de soufre en phase gaz :



Soit l'équilibre en phase gazeuse à $T = 800 \text{ K}$ et $P = 1,0 \text{ bar}$ fixées. A l'instant initial, on ajoute au réacteur $n_0 = 1,0 \text{ mol}$ de gaz SO_3 pur. La constante d'équilibre à 800 K vaut $K^\circ = 8,3 \cdot 10^{-11}$.

Déterminer la composition exacte du système à l'état final, en effectuant une approximation raisonnable aux vues de la valeur de la constante d'équilibre.

Dans cet exemple, $K^\circ < 10^{-3} \Rightarrow$ on peut supposer la réaction peu avancée.

On commence par faire un tableau d'avancement :

	$2 \text{SO}_3(\text{g})$	$=$	$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$n_{\text{tot}, \text{g}}$
Etat initial	n_0		0	n_0
Etat final	$n_0 - 2\xi$		2ξ	$n_0 + \xi$

~ n₀ d'après l'approximation

A l'équilibre, $K^\circ = Q_{r,\text{eq}} \Rightarrow K^\circ = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{x_{\text{SO}_2}^2 \times p^2 \times x_{\text{O}_2} \times p}{x_{\text{SO}_3}^2 \times p^2 \times p} = \frac{\left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{tot}}}\right)^2 \times \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} \times \frac{p}{p^\circ}}{\left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{tot}}}\right)^2 \times \frac{p}{p^\circ}} = \frac{n_{\text{SO}_2}^2 \times n_{\text{O}_2}}{n_{\text{SO}_3}^2 \times n_{\text{tot}}} \times \frac{p}{p^\circ}$

On injecte alors les valeurs des quantités de matière écrites dans le tableau d'avancement. A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{(2\xi)^2 \times \xi}{n_0^2 \times n_0} \times \frac{p}{p^\circ} = \frac{4\xi^3}{n_0^3} \times \frac{p}{p^\circ} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = \sqrt[3]{\frac{K^\circ \times n_0 \times p^\circ}{4p}} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On observe que $\xi \ll n_0 \Rightarrow$ L'hypothèse est validée : la réaction est peu avancée.

A l'état final, le système est constitué de :

- $n_{SO_3} = 1,0 \text{ mol}$
- $n_{SO_2} = 2 \times \xi_{eq} = 5,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- $n_{O_2} = \xi_{eq} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Titrages

Exercice 7 : Titrage acido-basique d'un diacide

On étudie le dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de dioxyde de soufre $SO_{2(aq)}$, de concentration notée c_{SO_2} , par une solution de soude $NaOH$ de concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe de titrage présente deux sauts de pH, à $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ et à $V_2 = 20,0 \text{ mL}$.

1. Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du titrage. Calculer les valeurs de leur constante d'équilibre.

On commence par placer sur un axe en pKa toutes les espèces ayant des propriétés acide-base dans cet exercice.



La réaction est : $HO^- + H_2SO_3 = HSO_3^- + H_2O$ car la forme aqueuse de SO_2 est H_2SO_3

Elle peut aussi s'écrire : $HO^- + SO_2 = HSO_3^-$

$$K^o = 10^{pK_{a,base} - pK_{a,acide}} = 10^{14-1,8} = 10^{12,2}$$

On recommence le même procédé jusqu'à ce qu'on ne trouve plus aucune réaction thermodynamique. En effet, on rappelle **qu'une réaction support de titrage doit être totale, rapide, unique** (et il faut que le volume équivalent soit détectable).



Faire un dernier axe en pKa permet de se convaincre qu'il s'agit de la dernière réaction thermodynamiquement possible pour ce système.

2. Pourquoi observe-t-on deux sauts de pH au cours de ce titrage ?

Calculons le rapport : $\frac{K^{\circ}_1}{K^{\circ}_2} = 10^{5.4} > 10^4$

Ces deux réactions sont successives, c'est pourquoi on observe 2 sauts de pH distinct sur la courbe de titrage.

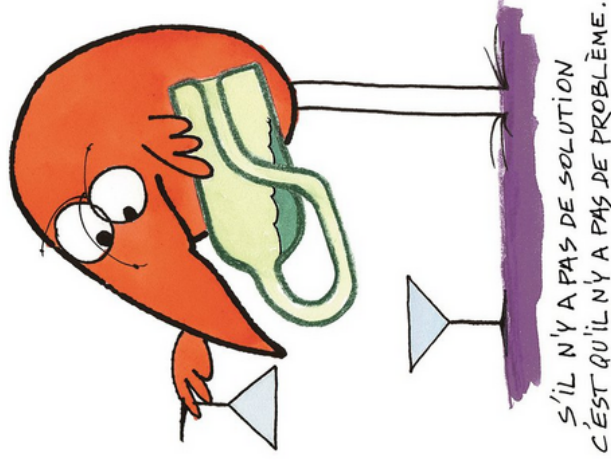
3. Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2} .

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{c_0 V_1}{V_0} = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Données : $\text{p}K_{\text{A}1} (\text{SO}_{2(\text{aq})} / \text{HSO}_3^-) = 1,8$; $\text{p}K_{\text{A}2} (\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7,2$

III. Problèmes de chimie

La devise Shadok du mois.



Problème 1 : Sherlock Holmes

M. Bischop a été retrouvé mort dans l'ancienne carrière de Pierre à chaud, à l'intérieur d'une petite pièce entièrement façonnée de cette pierre et fermée à clef de l'extérieur. Le corps ne contenait pas la moindre contusion ni blessure. La pièce ne possédait aucune fenêtre mais disposait néanmoins d'un étroit puits d'aération au plafond. Il régnait une forte odeur de vinaigre.

Quelle est la cause du décès ?

Données :

- La pierre à chaud désigne communément la matière chauffée dans le four pour obtenir de la chaux. Cette pierre est principalement constituée de calcaire CaCO_3
- Le vinaigre est une solution aqueuse (à 8% en masse) d'acide acétique (c'est à dire d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)
- La masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 29 \text{ g/mol}$

Indications :

- Écrire la réaction de l'acide acétique sur le calcaire.

Correction :

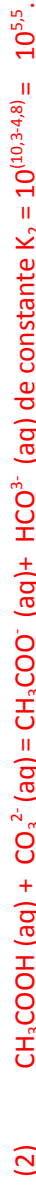
La pierre à chaux est principalement constituée de calcaire qui peut se dissoudre en milieu aqueux



Or, les ions CO_3^{2-} sont liés par deux couples acides bases $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ de pKa respectifs 10,3 et 6,4

L'acide acétique CH_3COOH est lié au couple acide/base $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ de pKa 4,8.

Les réactions acides bases dont on s'intéresse sont donc :



De plus, H_2CO_3 forme du CO_2 dans l'eau.



En additionnant (1), (2), (3) et (4), on obtient :



Le calcul de la constante donne $10^{0,2}$. C'est une réaction équilibrée. La forte odeur de vinaigre laisse supposer qu'il a été introduit en grande quantité pour que les produits soient formés de manière très significative.

Pour conclure, l'ajout d'acide acétique sur le calcaire provoque nécessairement la production de CO_2 (g).

Or le CO_2 a une masse molaire de 44 g/mol alors que l'air a une masse molaire de 29 g/mol. Le CO_2 est donc plus dense et plus bas que l'air, celui-ci est donc resté dans la petite pièce tandis que l'air est parti par l'orifice du plafond. La concentration en O_2 s'est raréfiée et la victime est donc morte par asphyxie.

Problème 2 : Erreur de flacon

En TP de chimie, Hansel et Gretel doivent réaliser le dosage d'une solution de soude dont la concentration est proche de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Gretel en prélève 10 mL dans un bécher et Hansel remplit la burette avec la solution d'acide acétique (à priori proposée par le protocole). Ils notent le pH initial, puis versent 1 mL de burette. Lorsqu'ils veulent lire le pH, ils constatent que la valeur du pH ne se stabilise pas et diminue de 0,1 unité par minute. Après plusieurs minutes de stupéfaction, Hansel comprend qu'il s'est en fait trompé de flacon, il a pris le flacon contenant de l'acétate d'éthyle à la place de celui contenant de l'acide acétique. Au lieu de réaliser le dosage, ils sont en fait en train d'observer la cinétique de saponification d'un ester (acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5$).

Est-il possible d'exploiter quantitativement cette manipulation ?

Données :

- Acide acétique = acide éthanoïque CH_3COOH , $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$
- Acétate d'éthyle = éthanolate d'éthyle, $\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5$, $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$
- Soude : NaOH , $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$
- Réaction de saponification : $\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Indications:

- Montrer qu'il est possible d'appliquer la méthode de dégénérescence de l'ordre à l'ester
- Montrer que l'observation expérimentale de décroissance temporelle du pH conduit à la loi cinétique

Avant de répondre à cette question :

- Rappeler les définitions des expressions suivantes : vitesse globale, constante de vitesse, ordre global et ordre partiel.
- Rappeler le principe de la méthode de dégénérescence de l'ordre

CORRECTION :

Reprenons d'abord les mots importants donnés de l'énoncé :

En TP de chimie, Hansel et Gretel doivent réaliser le dosage d'une solution de soude dont la concentration est proche de 0.01 mol.L⁻¹. Gretel en prélève 10 mL dans un bécher et Hansel remplit la burette avec la solution d'acide acétique (à priori proposée par le protocole). Ils notent le pH initial, puis versent 1 mL de burette. Lorsqu'ils veulent lire le pH, ils constatent que la valeur du pH ne se stabilise pas et diminue de 0,1 unité par minute. Après plusieurs minutes de stupéfaction, Hansel comprend qu'il s'est en fait trompé de flacon, il a pris le flacon contenant de l'acétate d'éthyle à la place de celui contenant de l'acide acétique. Au lieu de réaliser le dosage, ils sont en fait en train d'observer la cinétique de saponification d'un ester (acétate d'éthyle CH₃COO-C₂H₅).

On s'intéresse donc à la réaction :



La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = - \frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

- v est la vitesse globale de la réaction (en mol.L⁻¹.s⁻¹). Il y a un ordre partiel α par rapport à l'ester et un ordre partiel β par rapport à HO⁻.
- L'ordre global est $\alpha + \beta$
- La constante de vitesse est k (son unité dépend de l'ordre global de la réaction). Sa valeur varie avec la température et l'énergie d'activation (loi d'Arrhenius) .

On suppose que la concentration [CH₃COOC₂H₅] est très supérieure la concentration [HO⁻] (seulement 10 mL de concentration 0.01 mol.L⁻¹) on peut donc utiliser la méthode de la dégénérescence de l'ordre (on suppose que la concentration en [CH₃COOC₂H₅] est une constante).

$$v = k_{\text{app}} [\text{HO}^-]^\beta \text{ avec } k_{\text{app}} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^\alpha$$

On a donc une vitesse qui ne dépend que de la concentration en [HO⁻] et on a une information sur le pH qui diminue de 0.1 unité par minute.

Or pOH + pH = 14 donc pOH = 14 - pH

Donc pOH augmente de 0.1 unité par minute.

On peut donc écrire $-\log [HO^-] = a + b \cdot t$ où :

- $b = 0.1 \text{ min}^{-1}$
- t est le temps en minute
- a est une constante non connue en mol.L^{-1}

On peut travailler sur cette expression :

$$\begin{aligned} - \frac{\ln[HO^-]}{\ln 10} &= a + b \cdot t \\ - \ln[HO^-] &= \ln(10) [a + b \cdot t] \end{aligned}$$

En dérivant cette expression par rapport au temps, on obtient :

$$- \frac{1}{[HO^-]} \cdot \frac{d[HO^-]}{dt} = b \cdot \ln 10$$

On retrouve alors :

$$v = - \frac{d[HO^-]}{dt} = b \cdot \ln(10) \cdot [HO^-]$$

On a donc : $k_{app} = b \cdot \ln(10) = 0.23 \text{ min}^{-1}$

Problème 3 : Formation de grottes

En géomorphologie, une grotte est une cavité naturelle souterraine qui comporte au moins une partie horizontale accessible. Elle est qualifiée d'active si l'infiltration des eaux opère encore à la transformation de la cavité. Les grottes ne se forment pas au hasard. Elles apparaissent à des endroits où la roche est particulièrement friable de type calcaire (facilement attaquable et dissoute par des solutions acides).

Question : Évaluer la durée nécessaire à la formation d'une cavité de l'ordre d'un mètre de profondeur en France ?

Données :

- $pK_a (CO_2/HCO_3^-) = 6.4$
- $pK_a (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10.3$
- Le CO_2 (g) se dissout dans l'eau selon $CO_2 (g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$ $K^\circ = 0.037$
- Dans l'atmosphère, la fraction molaire en CO_2 (g) vaut 0.040 % (soit 400 ppm).
- Produit de solubilité du calcaire; $pK_s = 8,3$
- Calcaire $CaCO_3$: densité $d = 2.6$; masse molaire $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- La pluviométrie annuelle moyenne française est de l'ordre de $600 \text{ mm} / \text{m}^2$. On admet que $\frac{3}{4}$ des précipitations participent à l'écoulement des eaux.

Indices :

1. Définir la solubilité
2. Pourquoi parle-t-on de domaine d'existence et non de domaine de prédominance ?
3. Qu'appelle-t-on solution saturée ?

Indications :

- Calculer la solubilité du calcaire
- En déduire le volume de calcaire dissous par an, puis conclure

CORRECTION

On considère que seul le dioxyde de carbone CO_2 est responsable de l'acidité des eaux de pluies (qui provoquent la dissolution du calcaire). La concentration en H_2CO_3 dans ces eaux de pluie est donc imposée par l'équilibre de dissolution de CO_2 (g) suivant :



L'atmosphère constitue un réservoir constant de $\text{CO}_2(\text{g})$ et sa pression partielle est constante. Par définition, $P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} P_{\text{total}}$. Or P_{total} est la pression atmosphérique (connue) de 1 bar et x_{CO_2} est la fraction molaire en CO_2 dans l'atmosphère qui est égale à 0.04 %. Autrement dit, $x_{\text{CO}_2} = 4 * 10^{-2} \% = \frac{4 * 10^{-2}}{100} = 4 * 10^{-4}$

$$\text{Donc } P_{\text{CO}_2} = 4 * 10^{-4} * 1 = 4 * 10^{-4} \text{ bar}$$

La loi d'action des masses permet de calculer la concentration c° en H_2CO_3 dans l'eau

$$K^\circ = \frac{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{c^\circ}}{\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] P^\circ}{P_{\text{CO}_2} c^\circ}$$

d'où

$$c_{\text{CO}_3} = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K^\circ P_{\text{CO}_2} c^\circ}{P^\circ} = 1.5 * 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Il est à noter que pour trouver cette concentration, on a considéré que l'équilibre était établi instantanément (pas de blocage cinétique) et donc que la concentration en H_2CO_3 était constante dans l'eau de pluie.

On utilise les réactions données dans l'énoncé pour connaître l'action de H_2CO_3 sur le calcaire :

- $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ $\text{pKa}_1 = 6,4$, réaction (1)
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ $\text{pKa}_2 = 10,3$, réaction (2)
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ $\text{pKs} = 8,3$, réaction (3)

On s'intéresse à la réaction suivante de dissolution du CaCO_3 : (1)+(3)-(2)



On fait un tableau d'avancement :

	$H_2CO_3(aq)$	+	$CaCO_3(s)$	=	$2 HCO_3^-(aq)$	+	$Ca^{2+}(aq)$
Etat initial	C_0		/		0		0
Etat final	$C_0 - x$		/		2x		x

L'équilibre de la réaction est atteint lorsque $Q_r = K^\circ = \frac{[HCO_3^-]^2 [Ca^{2+}]}{[H_2CO_3]} = \frac{4x^3}{C_0 - x}$

On peut calculer $K^\circ = \frac{K_{a_1} K_s}{K_{a_2}} = \frac{10^{-6.4} * 10^{-8.3}}{10^{-10.3}} = 10^{-4.4}$

On fait **l'hypothèse que la réaction est peu avancée $x \ll C_0$** donc $C_0 - x \approx C_0$

On a donc:

$$x = \left(\frac{K C_0}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 5,3 * 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'hypothèse est vérifiée

Par définition, la solubilité s est $s = [Ca^{2+}] = x$

La pluviométrie est de 600 mm d'eau par m² de surface. 1 m² de roche aura donc été en contact avec un volume de $0,6 * 1 = 0,6 \text{ m}^3$ d'eau. En considérant que seulement $\frac{3}{4}$ des précipitations participent à l'écoulement de l'eau, on peut considérer que ce volume d'eau est en réalité de $\frac{3}{4} * 0,6 = 0,45 \text{ m}^3$

Chaque année, sur 1 m² de roche, la quantité de matière de roche dissoute est :

$$n = s * V = 5,3 * 10^{-4} * 0,45 * 10^3 = 2,4 * 10^{-1} \text{ mol}$$

Cela correspond à une masse de roche dissoute :

$$m = n * M = 2,4 * 10^{-1} * 10^2 = 24 = 24 \text{ g de roche dissoute.}$$

Soit un volume de roche dissous (par m³) chaque année :

$$V = m / \rho = 24 / 2,6 = 9,2 \text{ mL}$$

Pour enlever 1 m³, V_{tot} = 1000 L, il faudra un temps :

$$t = 1000 / (9,2 * 10^{-3}) = \mathbf{108\,696 \text{ années}}$$

