DS n°4 – Correction
THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE – CHIMIE MOLECULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

Correction Problème n°1 : Étude du diagramme binaire solide-liquide SO_3-H_2SO_4 (CCP PC Chimie 1 2009)

1.
Sur les courbes d'analyse thermique, **les ruptures de pente correspondent à des débuts ou fin de changements d'état.**
La solidification étant **exothermique**, on observe **des baisses de températures moins rapides** et donc des pentes plus faibles (en valeur absolue).
Les **paliers horizontaux** correspondent à des systèmes pour lesquels la **variance vaut 1**. La pression étant fixée, le changement d'état se déroule alors à température constante.

2.1.
Ce sont des **eutectiques**.

2.2.
Ces mélanges réalisent un changement d'état solide/liquide à température constante comme les corps purs.

2.3.
Notons A et B les deux espèces présentent.

Nombre de paramètres intensifs : X = 6
T, P, $w_{A(s)}$, $w_{B(s)}$, $w_{A(\ell)}$, $w_{B(\ell)}$
Nombre de relations entre ces paramètres : Y = 5
3 phases : $w_{A(s)} = 1$; $w_{B(s)} = 1$; $w_{A(\ell)} + w_{B(\ell)} = 1$
2 lois d'action des masses pour les 2 équilibres : $A_{(s)} = A_{(\ell)}$ et , $B_{(s)} = B_{(\ell)}$

variance v = X – Y = 6 – 5 = 1
La variance vaut 1. Comme la pression est fixée, alors la tempértaure est imposée et le changement d'état a lieu à temprétaure constante d'où le palier.

3.
Le système correspond à un **composé défini $(H_2SO_4)_a(SO_3)_b$**.

Il réalise aussi à changement d'état solide/liquide à température constante comme un corps pur.

Notons C le composé défini
Nombre de paramètres intensifs : X = 5
T, P, $w_{C(s)}$, $w_{H2SO4(\ell)}$, $w_{SO3(\ell)}$

Nombre de relations entre ces paramètres : Y = 4
2 phases : $w_{C(s)} = 1$; $w_{H2SO4(\ell)} + w_{SO3(\ell)} = 1$
1 loi d'action des masses pour l'équilibre $(H_2SO_4)_a(SO_3)_{b(s)} = a\ H_2SO_{4(\ell)} + b\ SO_{3(\ell)}$
1 relation particulière : $w_{H2SO4(\ell)} / a = w_{SO3(\ell)} /b$

variance v = X – Y = 5 – 4 = 1
La variance vaut 1. Comme la pression est fixée, alors la tempértaure est imposée et le changement d'état a lieu à temprétaure constante d'où le palier.

4.

Raisonnons sur 100 g

pour w_{SO3} = 0,45, il y a 45 g de SO_3 et 55 g de H_2SO_4

$M(SO_3) = 80\ g\cdot mol^{-1}$ $n(SO_3) = 45/80 = 0,56$

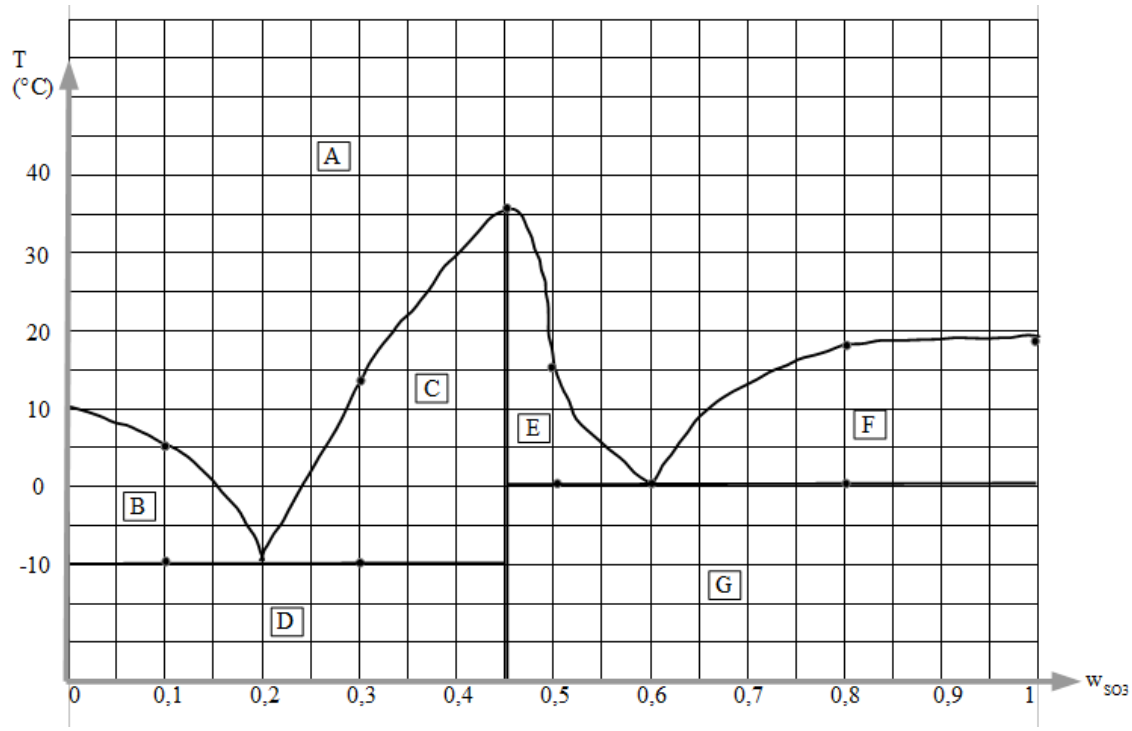
$M(H_2SO_4) = 98\ g\cdot mol^{-1}$ $n(H_2SO_4) = 55/98 = 0,56$

$x_{SO3} = n(SO_3)/(n(SO_3)+n(H_2SO_4)$

$\mathbf{x_{SO3} = 0,50}$

Le composé défini est de stoechiométrique 1:1, soit $(H_2SO_4)(SO_3)$.

5.



A : 1 phase liquide ($H_2SO_{4(l)} + SO_{3(l)}$)
B : 1 phase liquide ($H_2SO_{4(l)} + SO_{3(l)}$) et 1 phase solide ($H_2SO_{4(s)}$)
C : 1 phase liquide ($H_2SO_{4(l)} + SO_{3(l)}$) et 1 phase solide ($(H_2SO_4)(SO_3)_{(s)}$)
D : 2 phases solides ($H_2SO_{4(s)}$ et $(H_2SO_4)(SO_3)_{(s)}$)
E : 1 phase liquide ($H_2SO_{4(l)} + SO_{3(l)}$) et 1 phase solide ($(H_2SO_4)(SO_3)_{(s)}$)
F : 1 phase liquide ($H_2SO_{4(l)} + SO_{3(l)}$) et 1 phase solide ($SO_{3(s)}$)
G : 2 phases solides ($SO_{3(s)}$ et $(H_2SO_4)(SO_3)_{(s)}$)

Correction Problème n°2 : Étude cinétique d'une réaction mettant en jeu les ions triiodure (CCP PC1 2013)

1.
La propanone est prélevée avec **une pipette jaugée de 20 mL**.
La solution d'acide sulfurique est prélevée avec **une pipette jaugée de 1 mL**.
Le mélange est réalisé dans **une fiole jaugée de 200 mL**.

2.
On néglige la dilution lors de l'ajout de 1 mL de la solution de KI_3 dans les 200 mL du mélange.
<u>propanone</u>
v = 20 mL soit m = d × v = 0,8 × 20 = 16 g
n = m / M = 16 / 60 = 0,267 mol
$[CH_3COCH_3]_0 = n / V_{tot} = 0,267 / 0,2$
$\mathbf{[CH_3COCH_3]_0 = 1,3\ mol.L^{-1}}$

<u>H^+</u>
1 mL de H_2SO_4 à 1 $mol.L^{-1}$ soit 10^{-3} mol de H_2SO_4
H_2SO_4 supposé diacide fort : $H_2SO_4 \rightarrow 2\ H^+ + SO_4^{2-}$
soit 2.10^{-3} mol de H^+
$[H^+]_0 = 2.10^{-3} / 0,2$
$\mathbf{[H^+]_0 = 1,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}}$

<u>I_3^-</u>
1 mL de KI_3 à 10^{-2} $mol.L^{-1}$ soit 10^{-5} mol de KI_3
$KI_3 \rightarrow K^+ + I_3^-$
d'où 10^{-5} mol de I_3^-
$[I_3^-]_0 = 10^{-5} / 0,2$
$\mathbf{[I_3^-]_0 = 5,0.10^{-5}\ mol.L^{-1}}$

$[CH_3COCH_3]_0$ et $[H^+]_0 >> [I_3^-]_0$
on est en dégénérescence de l'ordre vis à vis de CH_3COCH_3 ,et H^+ :
$[CH_3COCH_3] = [CH_3COCH_3]_0$ = cte
$[H^+] = [H^+]_0$ = cte

la loi de vitesse devient $v = k_{app}.[I_3^-]^\beta$ avec $k_{app} = k.[CH_3COCH_3]_0^\alpha.[H^+]_0^\gamma$

3.
Il est possible de déterminer l'ordre partiel vis à vis de I_3^-, β, avec l'expérience a.

$v = - d[I_3^-]/dt = k_{app}.[I_3^-]^\beta$
hypothèse : β = 0
on obtient $d[I_3^-] = k_{app}.[I_3^-]_0.dt = k_{app}.dt$
on intègre entre l'état initial et un état quelconque : $[I_3^-] - [I_3^-]_0 = -k_{app}.t$
$[I_3^-] = [I_3^-]_0 - k_{app}.t$

On suit l'absorbance de la solution, la loi de Beer-Lambert donne : $A = \varepsilon.\ell.[I_3^-]$.
On obtient $A = A_0 – \varepsilon.\ell.k_{app}.t$ (A décroît linéairement avec t si β = 0).
Le coefficient de corrélation R = 0,9998 > 0,999 donc expérimentalement A décroît bien linéairement en fonction du temps.
L' hypothèse β = 0 est validée.

4.
$A = A_0 - \varepsilon.\ell.k_{app}.t$
La pente est proportionnelle à k_{app}.
$k_{app} = k.[CH_3COCH_3]_0^{\alpha}.[H^+]_0^{\gamma}$

<u>expérience b :</u>
on double $[CH_3COCH_3]_0$ et $[H^+]_0$ reste constant.
Expérimentalement, la pente double donc k_{app} double.
nécessairement $\boldsymbol{\alpha = 1}$

<u>expérience c :</u>
on double $[H^+]_0$ et $[CH_3COCH_3]_0$ reste constant.
Expérimentalement, la pente double donc k_{app} double.
nécessairement $\boldsymbol{\gamma = 1}$

5.
on a donc $v = k.[CH_3COCH_3].[H^+]$

6.
l'équilibre (1) est rapidement établi donc $v_1 = v_{-1}$
$k_1.[A].[H^+] = k_{-1}.[AH^+]$
$\mathbf{[AH^+]/([A].[H^+]) = k_1/k_{-1}}$

8.
L'étape lente impose sa vitesse : $v = v_2$
$v = v_2 = k_2.[AH^+]$
d'après **7.**, $[AH^+] = k_1/k_{-1}\ [A].[H^+]$

$$\mathbf{v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A][H^+]}$$

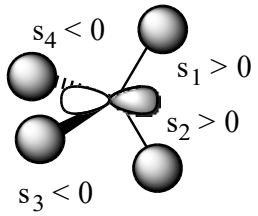
On retrouve bien un ordre partiel de 1 vis à vis de CH_3COCH_3 et H^+ et de 0 vis à vis de I_3^-.

Correction Problème n°3 : Diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion ammonium (E3A PC 2016)

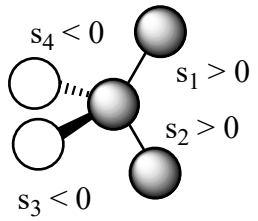
B1.

orbitale	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	s	p_x	p_y	p_z
xy	S	S	A	S	S	S	S	A
yz	S	S	S	A	S	A	S	S

B2.



<u>interaction φ_1 / p_y :</u>
Il y a 4 recouvrements s_1 à s_4. Ces recouvrements s'annulent 2 à 2.
Au final le recouvrement entre ces deux orbitales est nul.
φ_1 et p_y n'interagissent pas.

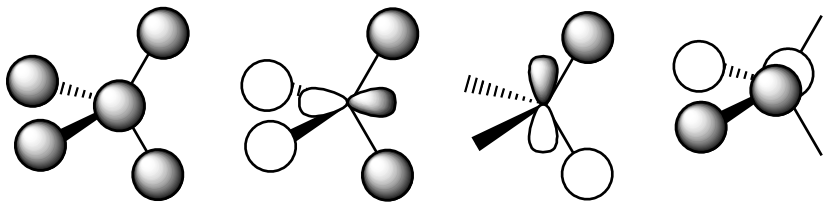


<u>interaction φ_2 / s :</u>
Il y a 4 recouvrements s_1 à s_4. Ces recouvrements s'annulent 2 à 2.
Au final le recouvrement entre ces deux orbitales est nul.
φ_2 et s n'interagissent pas.

B3.
Des orbitales ayant des symétries différentes ne peuvent pas interagir entre elles. On en déduit donc de B1. qu'il y a deux interactions à deux orbitales : φ_3 et p_z ainsi que φ_4 et p_x. Il y a aussi une interaction a priori à quatre orbitale φ_1, φ_2 et p_y, s.
Mais grâce à B2., on peut se ramener à deux interactions à deux orbitales : φ_1 et s ainsi que φ_2 et p_y.

Il y a donc quatre interactions à deux orbitales :
φ_3 et p_z ; φ_4 et p_x. ; φ_1 et s ; φ_2 et p_y.

B4 :
Ces quatre orbitales moléculaires sont **liantes** :



ψ_1 ψ_2 ψ_3 ψ_4

B5.
nombre d'électrons de valence de NH_4^+ : 5 +4×1 -1 = 8
Les quatre premières orbitales moléculaires (ψ_1 à ψ_4) sont remplies.

OM	N-H_a	N-H_b	N-H_c	N-H_d
ψ_1	1/4	1/4	1/4	1/4
ψ_2	1/4	1/4	1/4	1/4
ψ_3	0	0	1/2	1/2
ψ_1	1/2	1/2	0	0
Indice liaison N-H	1	1	1	1

Chaque orbitale ψ_i ne modélise pas une liaison N-H particulière, mais chacune apporte une contribution aux quatre liaisons N-H.

On peut aussi calculer l'indice de liaison globale : $I = (n-n^*)/2 = (8-0)/2 = 4$.
Ceci rend compte de l'établissement de 4 liaisons dans l'ion moléculaire NH_4^+.

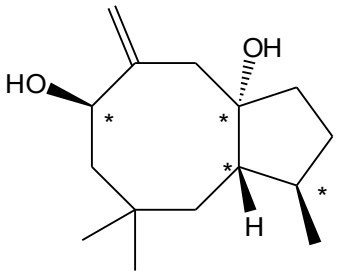
Correction Problème n°4 : Synthèse du Poitediol

1.1.
Poitediol : $C_{15}H_{26}O_2$

1.2.
$n = ((2n_C+2) - n_H)/2$
$n = 3$
La molécule possède donc 3 insaturations qui correspondent aux deux cycles et à la double liaison.

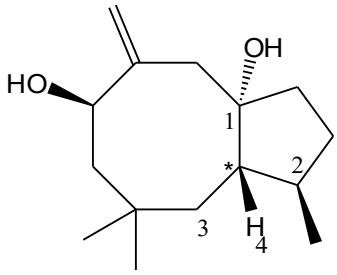
1.3.
Elle possède deux fonctions **alcools** et une fonction **alcène**.

1.4.
La molécule possède 4 carbones asymétriques (notés *).

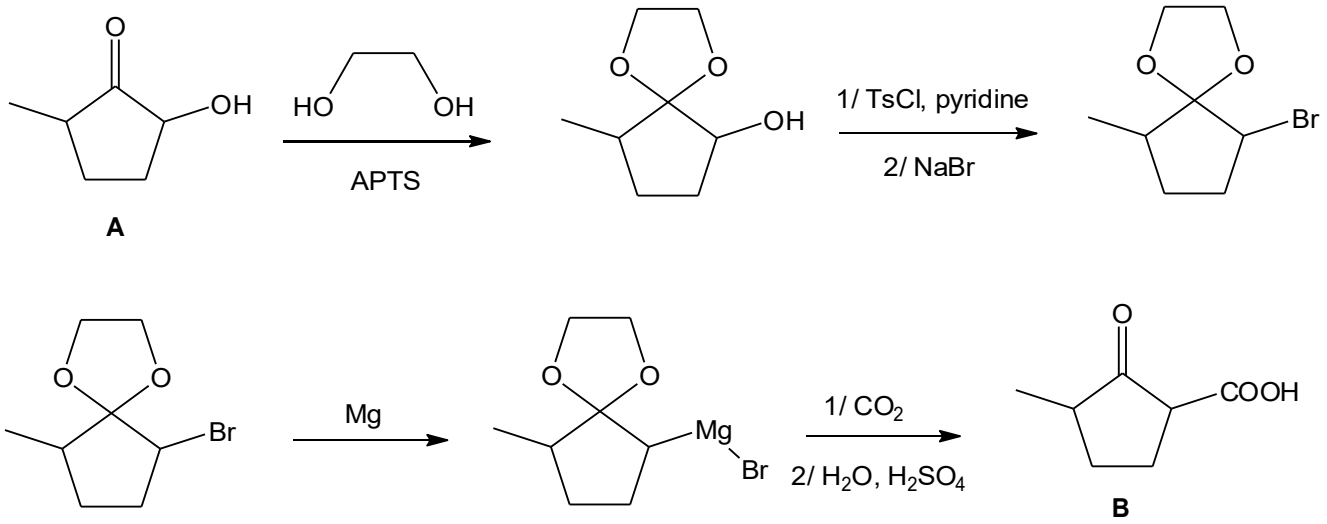


Donc en absence de tout plan de symétrie et de carbones asymétriques liés, la molécule présente 2^4 = **16 stéréoisomères**.

1.5.
L'ordre de priorité CIP est le suivant :
C_1 (OCC) > C_2 (CCH) > C_3 (CHH) > H_4
donc **C^* est S**.

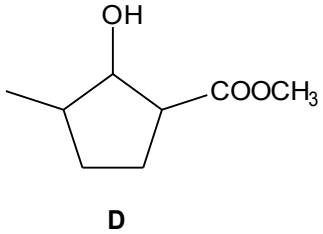


2.
Il faut introduire -COOH, cela est possible par l'action d'un organomagnésien sur CO_2.
Il faut donc convertir -OH en -Br puis faire le magnésien.
Cependant, la fonction cétone n'est pas compatible avec l'organomagnésien, il est donc nécessaire de la protéger sous forme d'acétal.

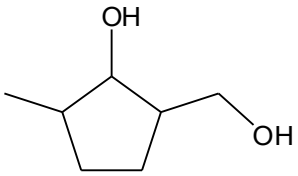


1ère étape : protection de la fonction cétone en acétal
2ème étape : conversion de l'alcool en dérivé bromé. L'utilisation de HBr risque de déprotéger l'acétal. On choisit donc une voie plus douce.
3ème étape : formation de l'organomagnésien
4ème étape : réaction sur CO_2, puis hydrolyse acide afin de former l'acide carboxylique et de déprotéger en même temps l'acétal.

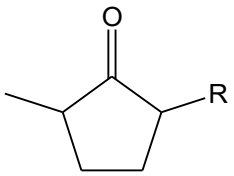
3.1.
On réduit la cétone en alcool.

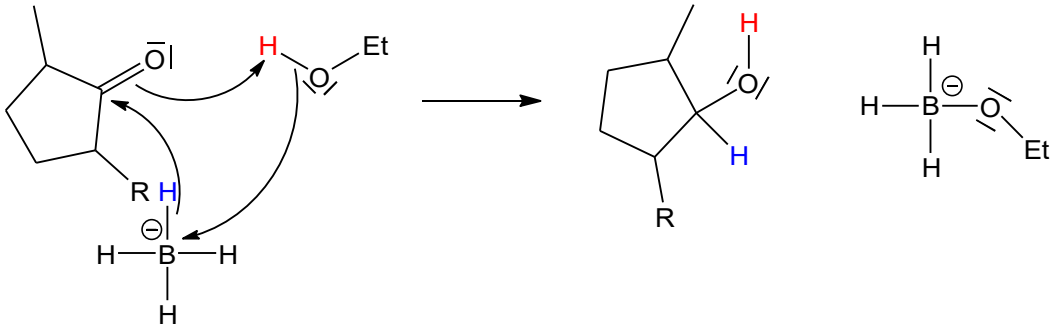


3.2.
$LiAlH_4$ est un réducteur plus puissant qui réduirait aussi la fonction ester, ce qui n'est pas souhaité.
On obtiendrait :



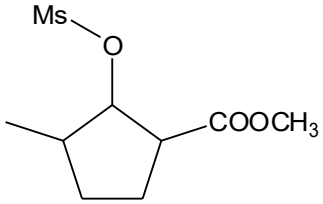
3.3.
En notant **C** :



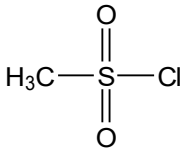


3.4.
Le passage à l'ester consiste une **protection de la fonction acide carboxylique**.
Directement sur **B**, l'action de $NaBH_4$ donnerait une **réaction acide base** totale entre les ions hydrures (pK_a de 35) et la fonction acide carboxylation (pK_a 4-5).
H^- + R-COOH → H_2 + R-COO^-

4.1.
On forme le mésylate :



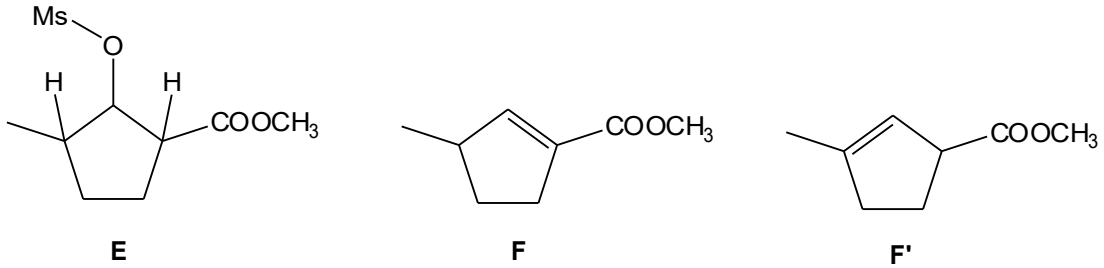
E

MsCl = 

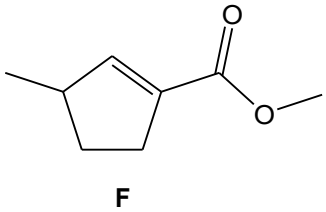
4.2.
On convertit -OH en -OMs qui est en **bien meilleur nucléofuge**.

4.3.
La triéthylamine a un triple rôle :
- elle **évite la formation de HCl** en captant H^+
- elle sert de **solvant**
- elle joue le rôle de **base dans l'élimination E → F**.

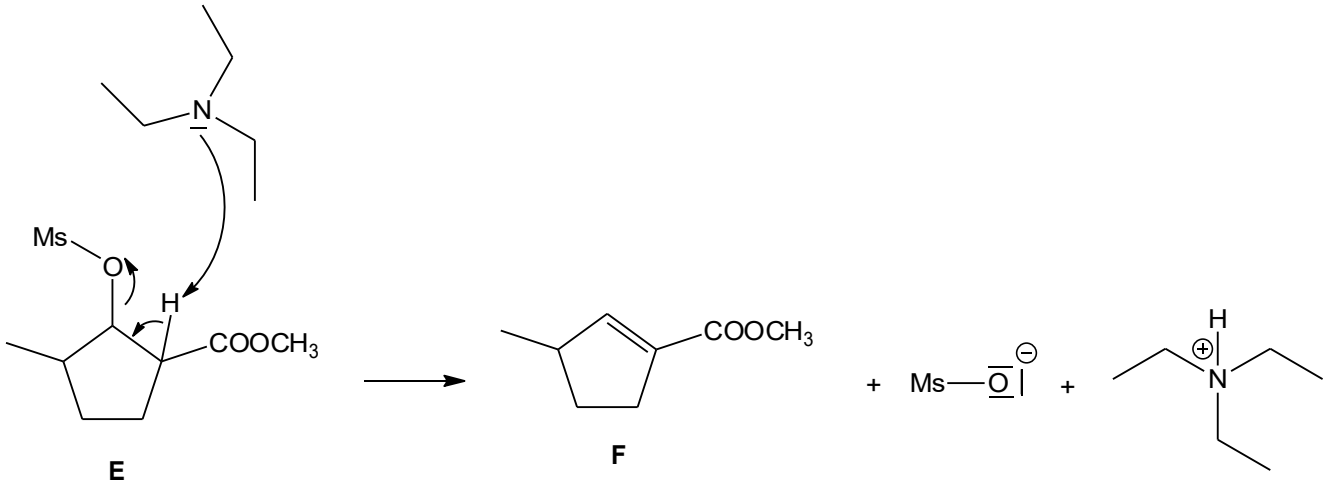
4.4.
La transformation **E → F** est une **élimination**.
Elle suit la **règle de Saytzev : l'alcène majoritaire est le plus stable.**
On pourrait former avec les deux H en β :



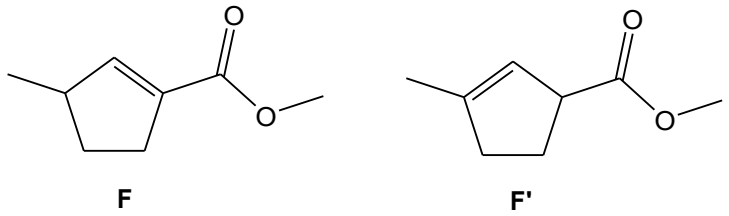
F est plus stable (donc majoritaire) car **la double liaison C=C formée est conjuguée avec la C=O de l'ester.**



4.5.
Le mésylate est secondaire donc un mécanisme de type E_1 ou E_2 convient.
Selon une E_2 :

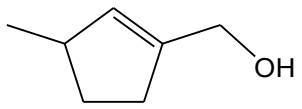


4.6.

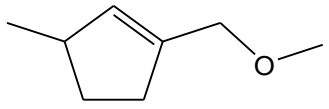


En **spectroscopie IR**, il est possible de distinguer **F** de **F'** en s'intéressant à la **vibration d'élongation C=O**.
Dans **F'**, c'est un **ester**, elle doit sortir entre 1735-1750 cm^{-1}.
Dans **F**, c'est un **ester conjugué,** elle doit être abaissée et sortir entre 1715-1730 cm^{-1}.

5.1.



G

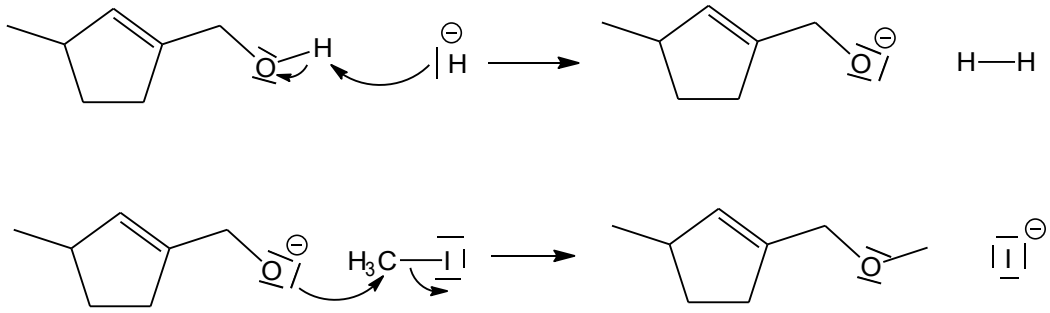


H

5.2.
C'est la réaction de Williamson.

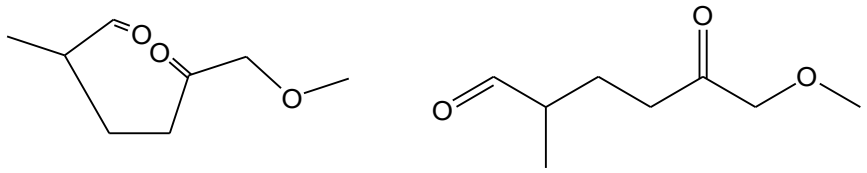
5.3.
L'ion hydrure (H^-) permet de déprotoner l'alcool pour **former l'alcoolate meilleur nucléophile**.

5.4.
On réalise une substitution nucléophile.
Elle est de type **SN_2** car CH_3-I nullaire ne donne **pas un carbocation stabilisé** et le **carbone est peu encombré**.



6.1.
On utilise OsO_4 en quantité catalytique, H_2O en excès (solvant) et 2 équivalent de IO_4^-.

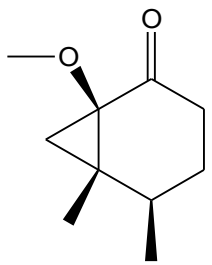
6.2.



I

6-méthoxy-2-méthyl-5-oxohexanal

7.1.



K

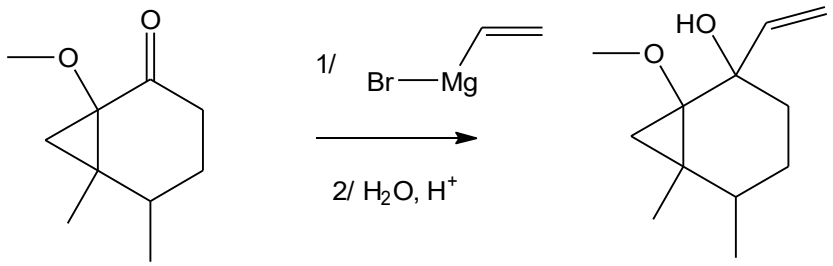
7.2.
J subit une oxydation.

J possède une fonction alcool : on se ramène à CH_3OH soit **no(C) = -II**.
K possède une fonction cétone : on se ramène à CH_2O soit **no(C) = 0**.
no(C) augmente ce qui est cohérent avec une oxydation.

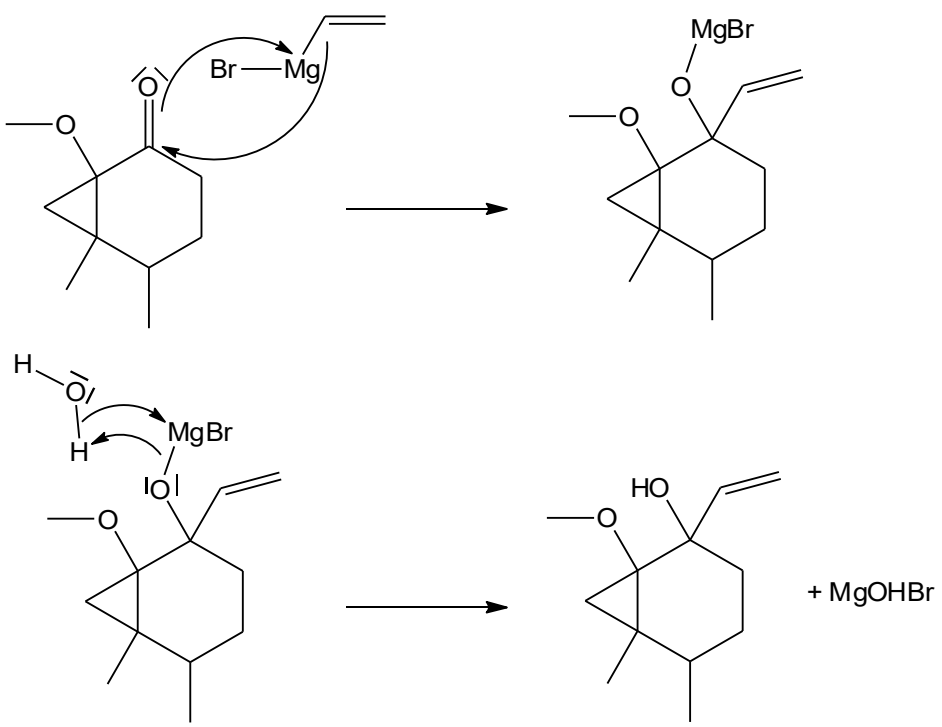
7.3.
J : $C_{10}H_{18}O_2$ **K** : $C_{10}H_{16}O_2$
$C_{10}H_{16}O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = C_{10}H_{18}O_2$
$CrO_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2CrO_3$

bilan : $C_{10}H_{18}O_2 + CrO_3 = C_{10}H_{16}O_2 + H_2CrO_3$

8.1.

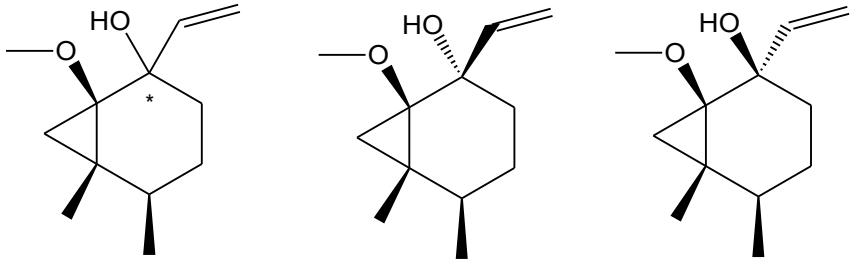


8.2.



8.3.

Les 3 carbones asymétriques présents dans **K** ne sont pas affectés par la réaction et gardent leur stéréochimie. En revanche, il y a création d'un nouveau carbone asymétrique qui correspond à l'attaque par dessous ou dessus de la liaison C=O.



L1 **L2**

L existe donc sous forme de **deux stéréoisomères**. Ce sont des **diastéréoisomères** car ils ne diffèrent que par un seul carbone asymétrique sur quatre.

Les deux faces de **K** ne présentent pas le même encombrement, la face supérieure est plus encombrée à cause des trois substituants par pointent en avant.
L'attaque de l'organomagnésien n'est donc pas équiprobable sur les deux faces.
L'attaque est plus probable par l'arrière. **L_2 devrait être majoritaire.**
La réaction est diastéréosélective.