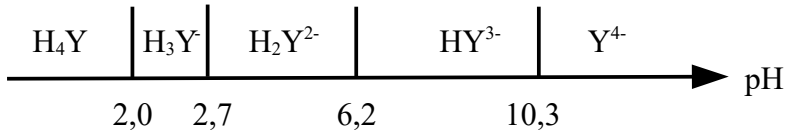


**DS n°7**  
**CHIMIE DES SOLUTIONS – CHIMIE ORGANIQUE**  
*Calculatrice non autorisée*

**Correction Problème n°1 : Dosage complexométrique d'une solution d'ions aluminium (G2E 2015)**

**1.1.**

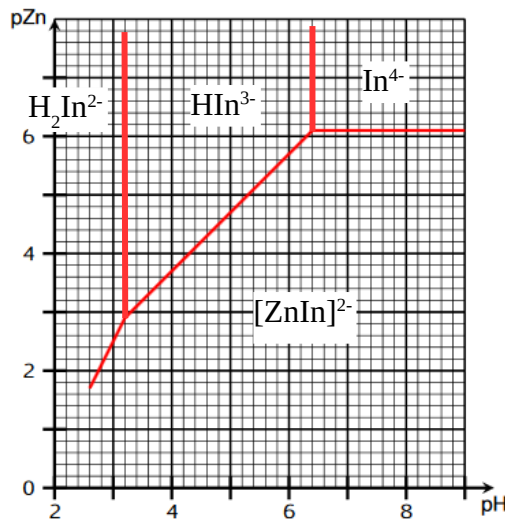
**Diagramme de prédominance de l'EDTA**



**1.2.1.**

Les frontières entre les différentes formes acido-basiques de l'orangé de xylénol sont verticales (pH en abscisse) et de gauche à droite H<sub>2</sub>In<sup>2-</sup>, HIn<sup>3-</sup> et In<sup>4-</sup>.

Le complexe [ZnIn]<sup>2-</sup> est prédominant pour pZn faible.



**1.2.2.**

à la frontière HIn<sup>3-</sup>/In<sup>4-</sup> : [HIn<sup>3-</sup>] = [In<sup>4-</sup>] et donc pK<sub>a</sub> = pH<sub>li</sub>.  
pK<sub>a</sub>(HIn<sup>3-</sup>/In<sup>4-</sup>) = 6,4 soit K<sub>a</sub> = 10<sup>-6,4</sup>

**1.2.3.**

à la frontière In<sup>4-</sup>/[ZnIn]<sup>2-</sup> : [In<sup>4-</sup>] = [[ZnIn]<sup>2-</sup>]  
Zn<sup>2+</sup> + In<sup>4-</sup> = [ZnIn]<sup>2-</sup>  
β<sub>ZnIn</sub> = [[ZnIn]<sup>2-</sup>] / ([Zn<sup>2+</sup>].[In<sup>4-</sup>]) = 1/[Zn<sup>2+</sup>]  
on lit pZn = 6,1 soit [Zn<sup>2+</sup>] = 10<sup>-6,1</sup>  
β<sub>ZnIn</sub> = 10<sup>6,1</sup>

**1.2.4.**

Zn<sup>2+</sup> + HIn<sup>3-</sup> = [ZnIn]<sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>      K  
K = ([ZnIn]<sup>2-</sup>.[H<sup>+</sup>]) / ([Zn<sup>2+</sup>].[HIn<sup>3-</sup>])  
sur la frontière [[ZnIn]<sup>2-</sup>] = [HIn<sup>3-</sup>] d'où K = [H<sup>+</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>]  
pK = pH - pZn  
pZn = pH - pK  
**La pente de la droite vaut +1.**

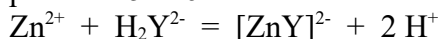
### 1.3.1.

20,0 mL de solution d'ions  $H_2Y^{2-}$   
110 mL d'eau distillée  
ajustement pH (solution HCl ou NaOH)  
5 gouttes de solution d'orangé de xylénol  
solution d'ions  $Zn^{2+}$

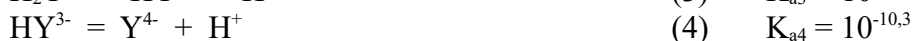
**pipette jaugée de 20 mL**  
**éprouvette graduée de 150 mL**  
**ajout à la burette, contrôle du pH avec un pH-mètre**  
**compte-goutte**  
**burette graduée**

### 1.3.2.

pH entre 5 et 6 : EDTA sous la forme  $H_2Y^{2-}$  et indicateur coloré sous la forme  $HIn^{3-}$ .



Il faut aussi tenir compte de l'ajout de la base B qui joue le rôle de tampon.



$$(1) = (2) + (3) + (4) - 2 \times (5)$$

$$K = \beta_{ZnY} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4} / K_a^2$$

$$K = 10^{9,6}$$

### 1.3.3.

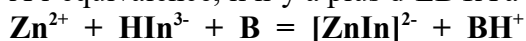
Avant l'équivalence, la solution contient :  $H_2Y^{2-}$  (incolore),  $[ZnY]^{2-}$  (incolore),  $HIn^{3-}$  (jaune).

L'énoncé précise que le complexe entre l'indicateur coloré et le cation (ici  $Zn^{2+}$ ) est moins stable que celui avec l'EDTA. L'indicateur coloré est donc sous sa forme non complexée.

**La solution est jaune.**

### 1.3.4.

À l'équivalence, il n'y a plus d'EDTA à complexer. Les ions  $Zn^{2+}$  complexent l'indicateur coloré.



**La solution devient violette** à cause de  $[ZnIn]^{2-}$ .

Le pH doit être maintenu à 5 par le tampon  $BH^+/B$  sinon comme la réaction de dosage (1) produit des ions  $H^+$ , on observerait une diminution du pH.

L'indicateur coloré serait sous la forme  $H_2In^{2-}$ , jaune. Le virage serait encore du jaune au violet.

La réaction (1) devient :  $Zn^{2+} + H_2Y^{2-} = [ZnY]^{2-} + H^+$   $K' = \beta_{ZnY} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4} = 10^{-0,6}$

**Cette réaction n'est pas quantitative et ne peut être utilisée comme réaction de dosage.**

Pour ne pas compter l'indicateur coloré, il convient de **relever le volume équivalent au début du virage.**

### 1.3.5.

à l'équivalence :  $n(Zn^{2+}) = n(H_2Y^{2-})$

$$C_{Zn} \cdot V_e = C_{EDTA} \cdot V_0$$

$$V_e = 20,05 \text{ mL (moyenne des deux dosages)}$$

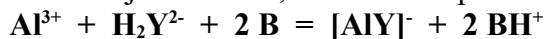
$$C_{EDTA} = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 20,05 / 20$$

$$C_{EDTA} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

on garde 3 chiffres significatifs comme les données

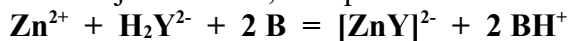
### 2.1.

Avant l'ajout de  $\text{Zn}^{2+}$ , l'EDTA complexe l'aluminium selon :



### 2.2.

Avec l'ajout de  $\text{Zn}^{2+}$ , il se produit :



avant le virage :  $[\text{AlY}]^-$ ,  $[\text{ZnY}]^{2-}$ ,  $\text{HIn}^3$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$

après le virage :  $[\text{AlY}]^-$ ,  $[\text{ZnY}]^{2-}$ ,  $[\text{ZnIn}]^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

Rem :

$\beta_{\text{AlY}}$  et  $\beta_{\text{ZnY}}$  sont du même ordre de grandeur, il faut espérer que le zinc ajouté avant l'équivalent ne détruisse pas le complexe d'aluminium (formation lente, destruction lente ?)

### 2.3.

à l'équivalence :  $n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{EDTA})_{\text{restant}}$  avec  $n(\text{EDTA})_{\text{restant}} = n(\text{EDTA})_0 - n(\text{Al}^{3+})$

$$C_{\text{Zn}} \cdot V_e = C_{\text{EDTA}} \cdot V_0 - C_{\text{Al}} \cdot V_s$$

$$C_{\text{Al}} = (C_{\text{EDTA}} \cdot V_0 - C_{\text{Zn}} \cdot V_e) / V_s$$

avec  $V_e = 13,5 \text{ mL}$  (moyenne des deux dosages)

$$C_{\text{Al}} = 6,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{résultat donné avec 3 chiffres significatifs})$$

### Correction Problème n°2 : Réactivité des complexes de cobalt (CCP TPC 2017)

#### Q1.

Ces deux mécanismes sont analogues à ceux de **Substitution Nucléophile**.

Mécanisme I échange de ligand en une seule étape : **le mécanisme I est de type SN<sub>2</sub>**.

Mécanisme II échange de ligand en deux étapes (dissociation puis association) : **le mécanisme II est de type SN<sub>1</sub>**.

#### Q2.

Mécanisme I :

Un seul acte élémentaire :

$$v_I = k \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] \cdot [\text{L}]$$

Mécanisme II :

$$v_{II} = d[\text{HPCo}(\text{OH}_2)(\text{L})]/dt = v_2$$

$$v_{II} = k_2 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)] \cdot [\text{L}]$$

HPCo(OH<sub>2</sub>) est un intermédiaire réactionnel.

En faisant l'hypothèse qu'il est très réactif et donc consommé dès qu'il est produit, **on peut lui appliquer l'approximation de l'état quas-stationnaire :**

$$d[\text{HPCo}(\text{OH}_2)]/dt = 0$$

$$0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$k_1 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] = k_{-1} \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)] \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_2 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)] \cdot [\text{L}]$$

$$\text{soit } [\text{HPCo}(\text{OH}_2)] = k_1 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] / (k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_2 \cdot [\text{L}])$$

$$v_{II} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] \cdot [\text{L}]}{k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_2 \cdot [\text{L}]}$$

#### Q3.

[L]<sub>0</sub> est comprise entre 2,5.10<sup>-3</sup> et 5,0.10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>, tandis que [HPCo(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2,0.10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>

$$[\text{L}]_0 \gg [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2]_0$$

**On est donc en dégénérescence de l'ordre vis à vis de L : [L](t) = cte = [L]<sub>0</sub>.**

#### Q4.

$$v_I = k \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] \cdot [\text{L}]$$

$$\text{avec } [\text{L}] = [\text{L}]_0, \text{ on obtient } v_I = k \cdot [\text{L}]_0 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2]$$

$$\text{d'après la notation de l'énoncé, } k_{\text{obs}} = k \cdot [\text{L}]_0$$

**k<sub>obs</sub> ne varie pas linéairement avec [L]<sub>0</sub>.**

**Le mécanisme I n'est donc pas le bon.**

**Q5.**

avec  $[L] = [L]_0$ ,  $v_{II} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] \cdot [L]_0}{k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_2 \cdot [L]_0}$

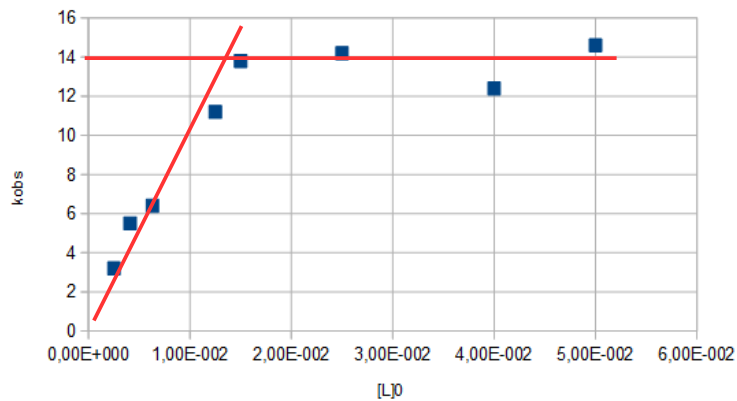
pour  $[L]_0$  faible ( $k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}] > k_2 \cdot [L]_0$ ),  $v_{II}$  se simplifie en  $v_{II} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] \cdot [L]_0}{k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ .

$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [L]_0}{k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$  et  $k_{\text{obs}}$  varie linéairement avec  $[L]_0$ .

Pour  $[L]_0$  élevé ( $k_{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}] < k_2 \cdot [L]_0$ ),  $v_{II}$  se simplifie en :

$v_{II} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2] \cdot [L]_0}{k_2 \cdot [L]_0} = k_1 \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2]$

$k_{\text{obs}} = k_1$



Pour  $[L]_0 \ll \text{grand}$  c'est à supérieure à  $1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k_{\text{obs}} = \text{cte} = k_1$ .

**On évalue  $k_1 = 14 \text{ s}^{-1}$ .**

**Q6.**

bilan de l'hydroformylation :

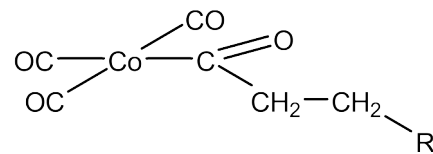


**Q7.**

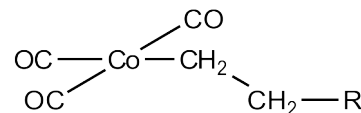
**Le catalyseur est  $\text{HCo}(\text{CO})_3$ .**

**Q8.**

Le produit de l'insertion 1,1 :  $(\text{CO})_3\text{Co-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$

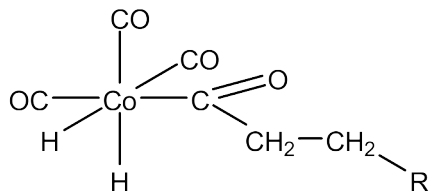


Le produit de l'insertion 1,2 :  $(\text{CO})_3\text{Co-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$



**Q9.**

Le produit de l'addition oxydante est :



Le complexe porte :

3 ligands CO neutres

2 ligands H<sup>-</sup>

1 ligand R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sup>-</sup>

Le complexe étant neutre, **le cobalt est au degré d'oxydation +III.**

**Q10.**

Le passage de HCo(CO)<sub>4</sub> à HCo(CO)<sub>3</sub>(RCH=CH<sub>2</sub>) correspond à un échange de ligand. CO est échangé par RCH=CH<sub>2</sub>.

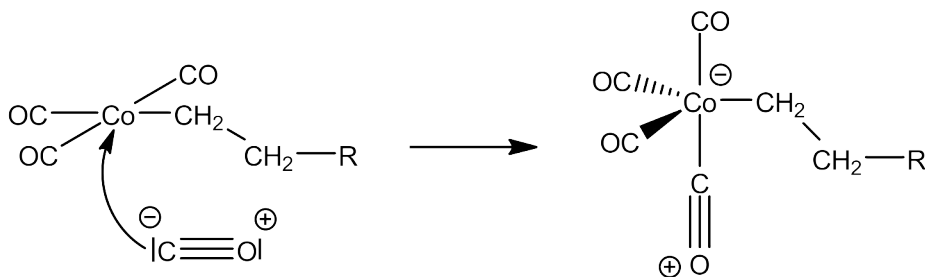
Il se produit en **deux étapes** : dissociation de CO (étape 1) avec formation de HCo(CO)<sub>3</sub> puis complexation par RCH=CH<sub>2</sub> (étape 2). **Le mécanisme est donc le type II.**

**Q11.**

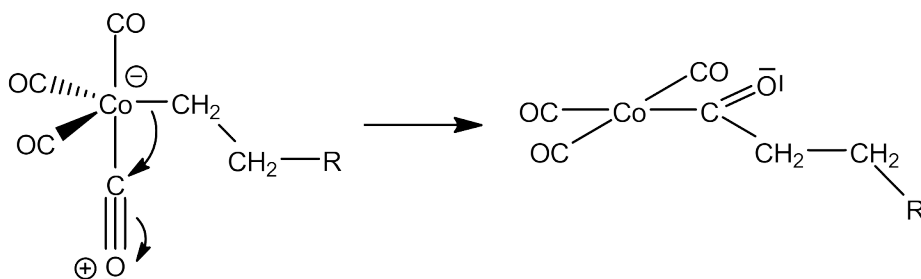
Formule de Lewis de CO :  $\ominus \text{C} \equiv \text{O} \text{I}^{\oplus}$  **C portant le doublet non liant** est nucléophile

De plus, **C est plus électronégatif que Co.**

Pour ces deux raisons, lors de l'étape 4, **CO joue le rôle de nucléophile.**



Lors de l'étape 5 d'insertion 1,1, c'est la chaîne alkyle -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R qui joue le rôle de nucléophile, **le C de CO étant désormais le site électrophile.**



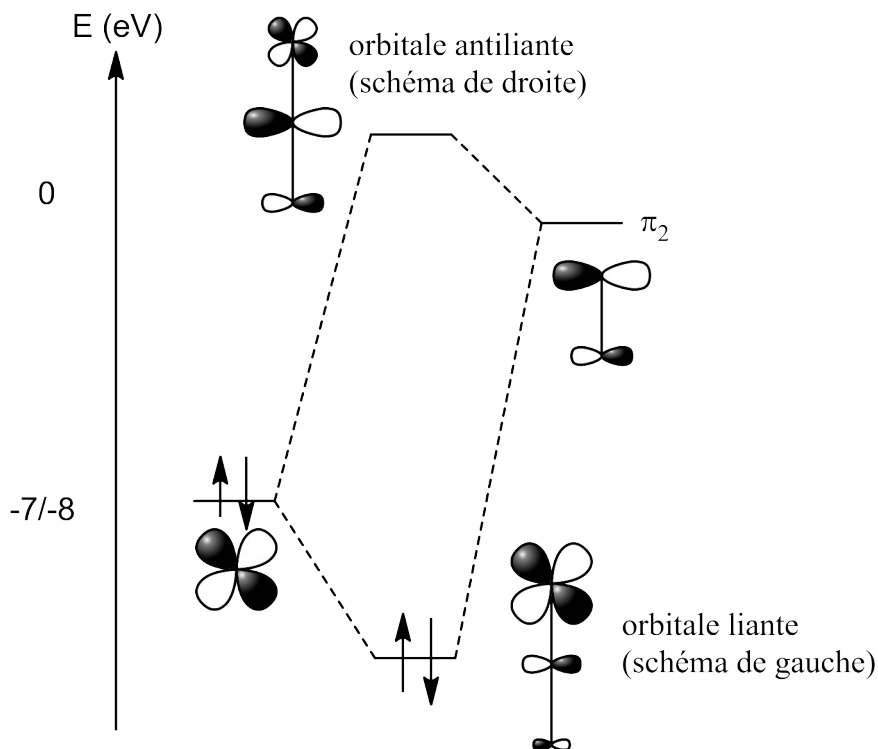
**La complexation de CO sur le métal Co a permis d'inverser la réactivité du carbone de CO puisqu'il est passé de nucléophile à électrophile (umpolung).**

**Q12 :**

CO est un ligand  $\sigma$ -donneur grâce à son orbitale moléculaire  $\sigma_3$  (HO) qui peut interagir avec les orbitales d du cobalt.

Mais ses orbitales  $\pi_2$  (BV) peut aussi interagir avec les orbitales d du cobalt.

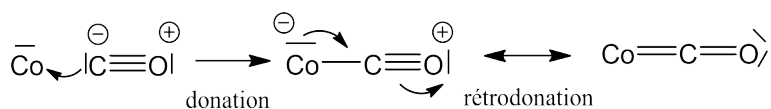
L'énergie des  $\pi_2$  est bien supérieure à celle des orbitales d.



L'interaction  $\pi_2/d$  stabilise l'orbitale d du métal.

**Le métal « donne » des électrons au ligand par un recouvrement latéral d'où le terme  $\pi$ -accepteur pour le ligand CO.**

**Q13.**



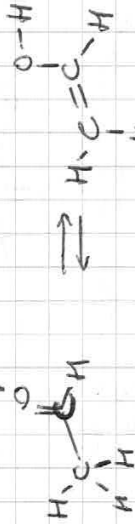
La rétrodonation explique la formation d'une **liaison forte (quasi-double) CoC**. Le C ne peut plus jouer le rôle de nucléophile en récupérant son doublet liant pour attaquer un site électrophile.

Désormais le ligand CO est plutôt coordonné tel une **fonction carbonyle**. **Le C devient électrophile.**

**Correction Problème n°3 :**  
**L'acétaldéhyde (CCINP PC 2025)**

**Q2**

on fait le bilan des liaisons cassées et formées.

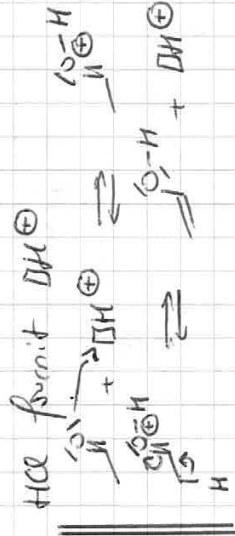


on casse C-H, C-C, C=O  
on forme O-H, C=C, C-O

$$\Delta H^\circ = \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C-C}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C=O}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O-H}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C=C}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C-O})$$

$$\Delta H^\circ = 395 + 360 + 735 - 355 - 630 - 460$$

$$\Delta H^\circ = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



**Q1**



l'espèce catalytique qui correspond à l'entrée du cycle est A.

espèce catalytique  $\text{PdCl}_4^{2-}$

l'élimination réductrice correspond à l'étape  $\text{D} \rightarrow \text{E}$ .

il y a élimination de  $\text{H}^\oplus$

le catalyseur est réduit  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{OH})^- \text{Pd}(\text{I})$   
donne  $\text{PdCl}_2^{2-} \text{Pd}(\text{O})$

on somme les espèces entrant et sortant des cycles :

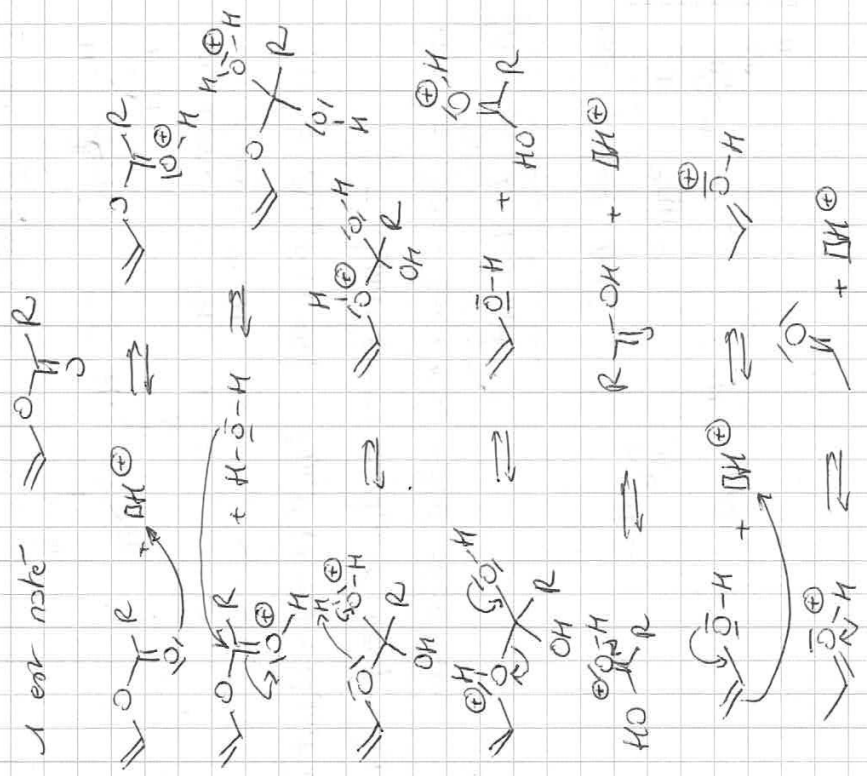


après simplification

$$\text{bilan: } \rightleftharpoons + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}^\oplus$$

Q3

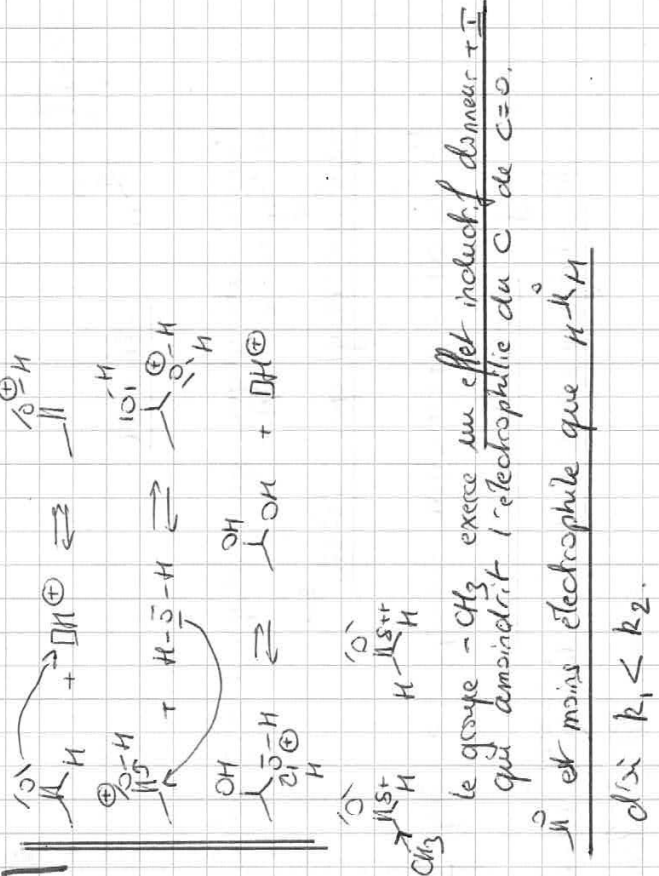
on réalise l'hydrolyse de l'ester en milieu acide. (pKa = 5,5)



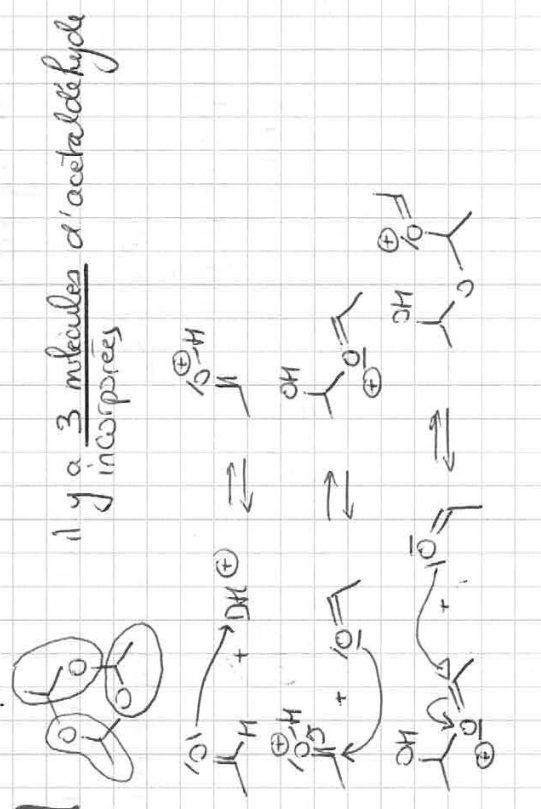
on obtient HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH avec donnée du pKa = 4,2 de c1ccc(cc1)C(=O)O à pKa = 5,5 on forme c1ccc(cc1)C(=O)[O-]

2/8

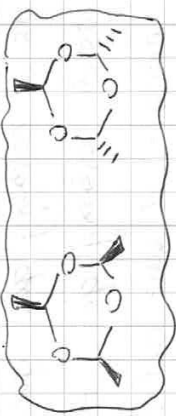
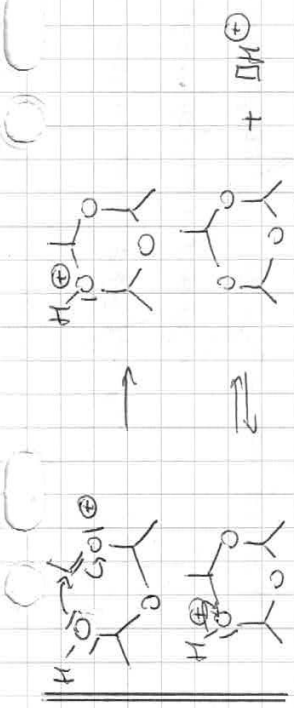
Q4



Q5



3/8

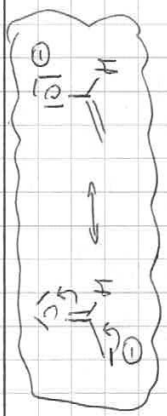


stéréoisomères

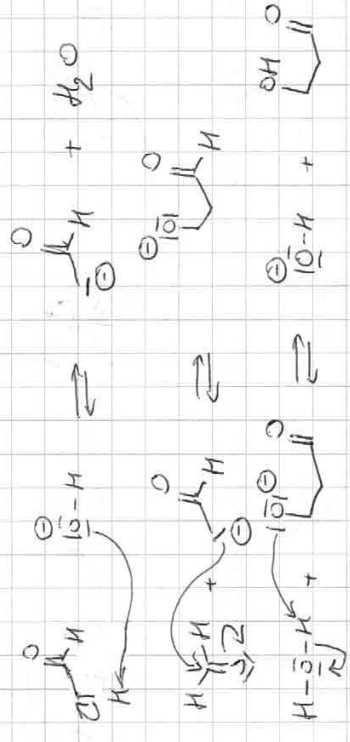
ils présentent un plan de symétrie donc ils sont achiraux



ils ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir plan. ils sont liés par une relation de diastéréoisomérie

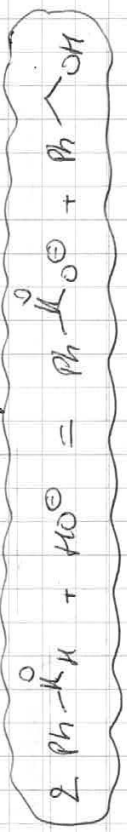


la forme la plus contributive est celle où la charge est en accord avec l'électronégativité  $X_o > X_c$



C'est une réaction d'aldolisation.

3/8 en formant les 3 étapes, on obtient le bilan:



un Ph-CHO s'oxyde en Ph-CHO



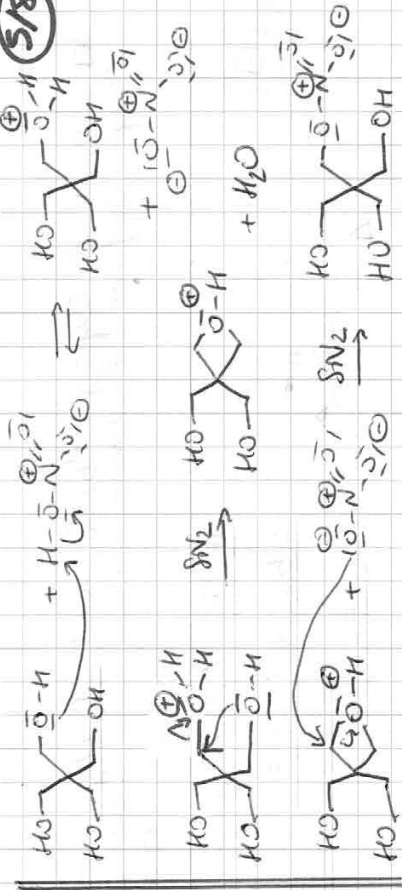
un autre Ph-CHO se réduit en Ph-CHOH



cela correspond donc à la dismutation de Ph-CHO



**Q18**



SN<sub>2</sub> car carbocation primaire peu stable et C électrophile peu encombré.

**Q14**

On réalise une acétalisation.  
réactif:  $\text{>C=O}$  ( $< 1 \text{ eq}$ )

conditions: catalyseur acide (APT/S)

montage: Deux stades pour éliminer l'eau au fur et à mesure de la formation pour éviter la formation d'hétéroaycétalène qui mélange eau/cyclohexane afin de déplacer l'équilibre.

soit en un acétal

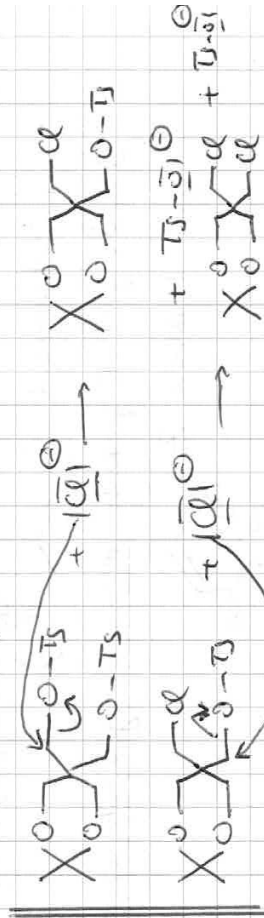


**Q15**

On forme  $\mu$ :  $\text{X-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-X}$

d'intérieur est de former deux groupes excellents nucléofuges (-OTs)

le mécanisme est de type SN<sub>2</sub> car le carbocation primaire n'est pas stable - le C électrophile est peu encombré

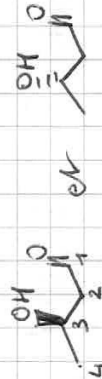


Il faut hydrolyser l'acétal peu stable:

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et chauffage.

**Q16**

Il présente 1 C\* donc deux stéréoisomères:

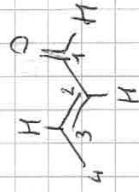


ils sont énantiomères car ils diffèrent de leur unique C\*

ordre de priorité:  $\text{O} > \text{C}_2(\text{CH}_2) > \text{C}_4(\text{H}_2) > \text{H}$



Q17



c'est le E

Sous contraste thermodynamique, on obtient majoritairement le produit le plus stable.

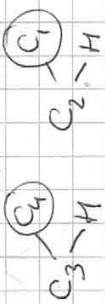
D'un point de vue enthalpique le plus stable (contrairement à )

D'autre part il présente moins de gêne stérique



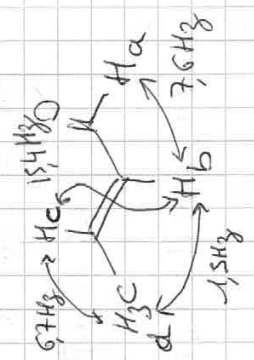
6/8

prédominance en trans



Q18

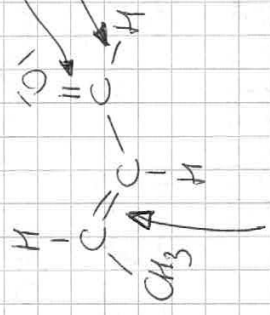
le signal Hd (3H) est fortement à 1,93 ppm le signal Ha est à 9,40 ppm (aldéhyde) pour attribuer les H éthyléniques on observe les couplages:



$\delta$ (ppm)	Ha	Hc	Hb	Hd
9,40				
6,85				
5,99				
1,93				

la constante de couplage Hb/Hc vaut 154 Hz ce qui confirme l'isomère E. Couplage entre 1 et 2 est 18 Hz

Q19



1699  $\text{cm}^{-1}$  (C=O conjuguée)  
2 bandes 2727 et 2800  $\text{cm}^{-1}$  (O=C-H)

1629  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

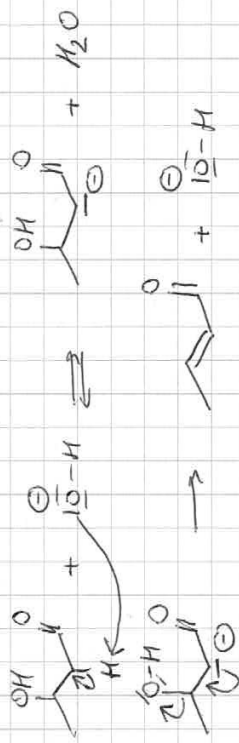
Q20

élimination en milieu acide ( $E_1$  ou  $E_2$  par C. tertiaire)



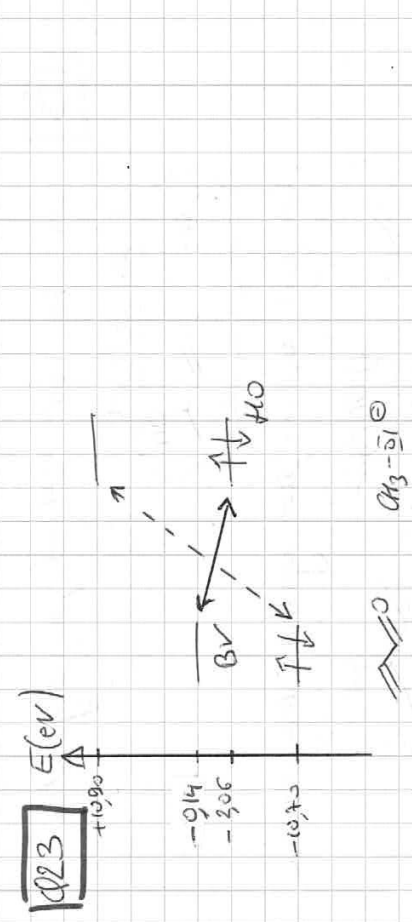
la force motrice de la réaction est la formation d'un système conjugué  $\Rightarrow$  plus stable.

7/8  
La cristallisation suit un mécanisme E1cB en milieu basique.



Q21

On obtient sans contrôle de charge.

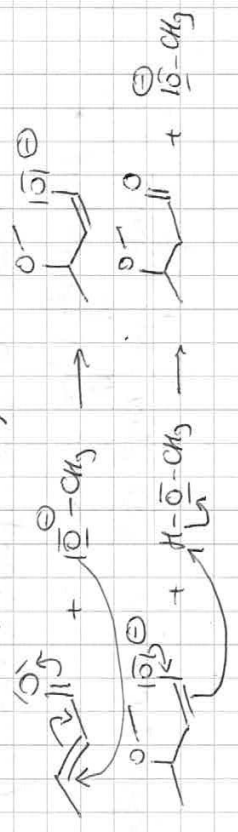


Q23

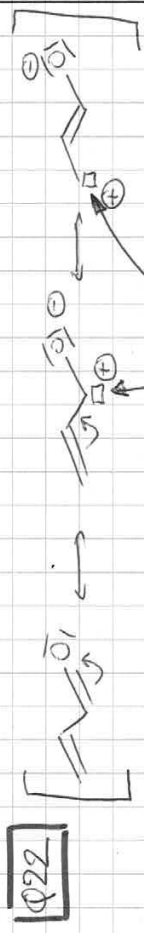
d'interaction à considérer est celle qui présente l'écart d'énergie BV/HO minimale

C'est elle entre la HO de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)$  et la BV de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)$

Afin de maximiser le recouvrement le site nucléophile de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)$  ( $\text{HO}$  développé sur  $\text{O}^-$ ) va attaquer le site électrophile de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)$  qui est le  $\text{C}_3$  (BV développé sur  $\text{C}_3$ )



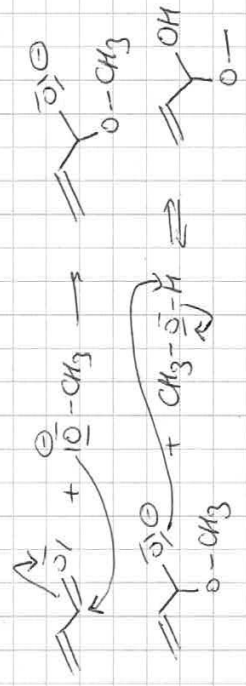
C'est une addition de Michael



sites électrophiles  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$

Sans contrôle de charge, le site électrophile de l'acroléine est celui qui porte la charge positive, c'est à dire  $\text{C}_1$ .

le site nucléophile porte la charge négative:  $\text{O}^-$  de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)$



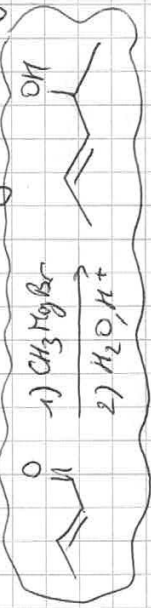
8/8

Q24 Pour réduire un aldéhyde en alcool on peut utiliser NaBH<sub>4</sub> dans l'éthanol  $\xrightarrow{OH^-}$

Q25 Une cétone est obtenue par oxydation d'un alcool



On peut réaliser une synthèse magnésienne



Conditions opératoires :

- \* pour l'addition de CH<sub>3</sub>MgBr  
solvant aprotique, base de Lewis  
dichlorométhane  $\xrightarrow{O^-}$  ou THF  $\xrightarrow{O^-}$
- \* pour l'hydrolyse acide  
mélange anhydre (solvant anhydre, renversé  
secché et l'éthère, gonflé à CaCl<sub>2</sub>)
- \* pour l'hydrolyse acide  
Solution de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluée  
à froid.