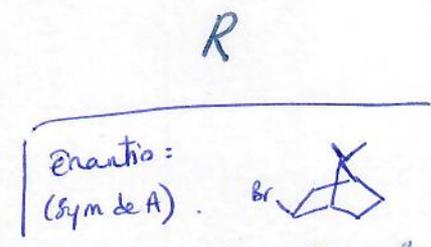
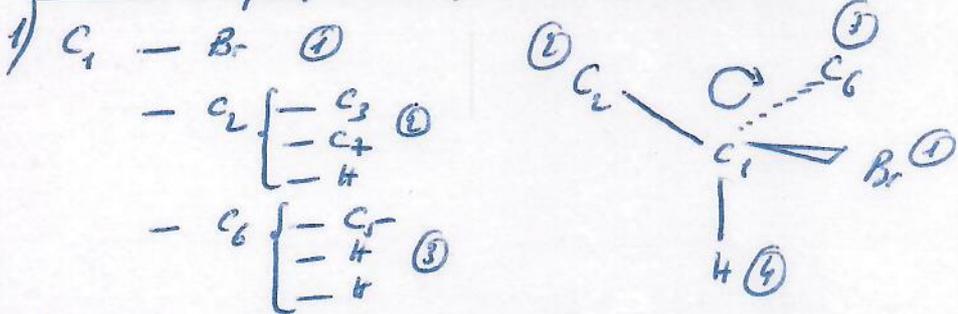


# Corrigé PALECO CHIMIE

27/03/21

## Partie A: SN1E

### I. Structures expliquées : synthèse et réactivité.

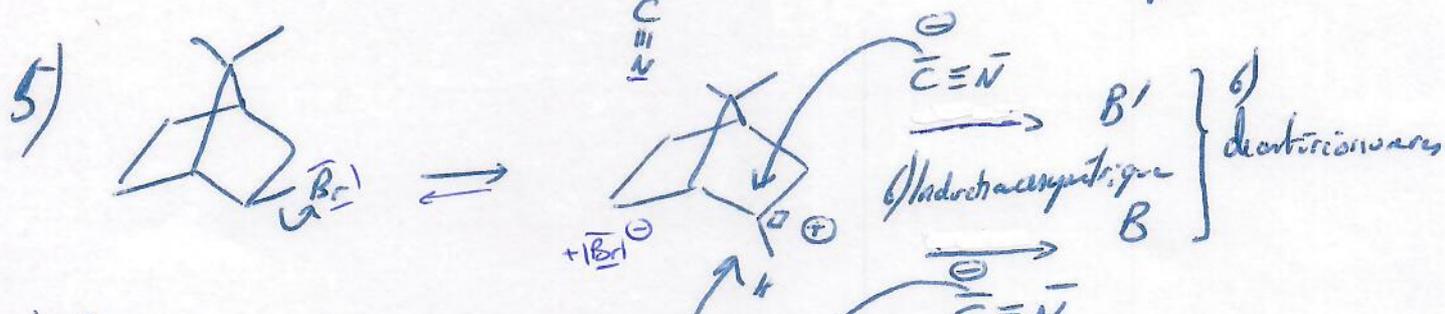
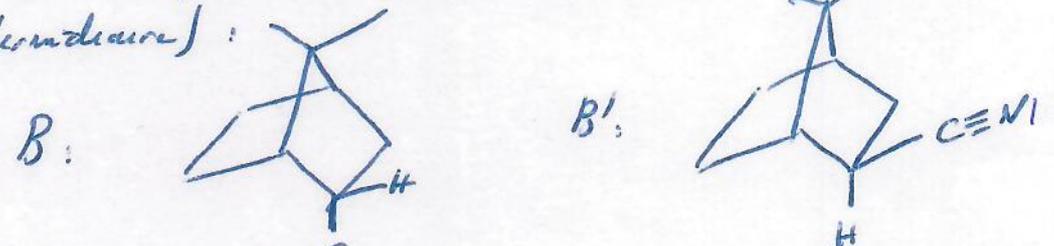


2) 3 carbones asymétriques ( $C_1, C_2, C_5$ ); un pont lie  $C_2$  et  $C_5$ ; peu de symétrie dans la structure plane donc:

A admet  $2^{(3-1)} - 1 = 3$  stéréoisomères (H en tout avec A)

3) Conformation bateau (bloquée du fait de l'encombre du pont  $C_7$ )

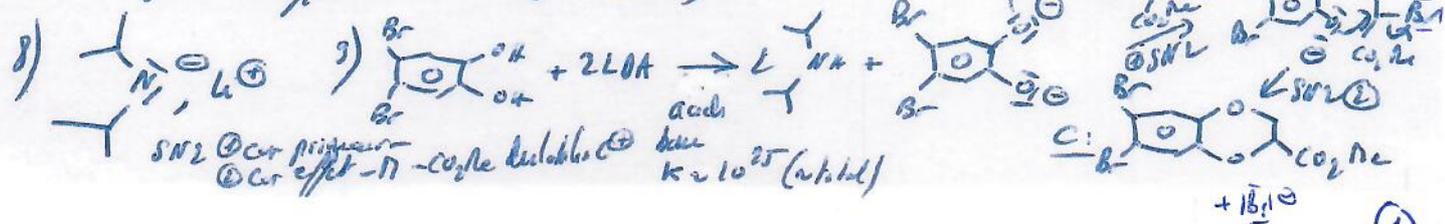
4) Le mécanisme est  $SN1$  (R-Br secondaire et solvant polaire protogène). De toute façon comme on obtient deux produits cela ne peut pas être une  $SN2$ . Du fait de l'encombre, les groupes des méthyles  $C_3$  et  $C_5$  (c'est à  $C_5$  qui encombre une des faces du carbocation intermédiaire):



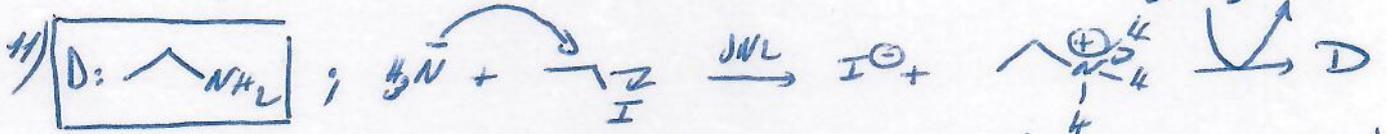
7) Rapport frontal: distance parcourue par le front de migration des solvant.

La plus stroménaire solée restit ph. la molécule la plus polaire. L'échant mesure sur la ligne ea entrant, par interaction faible avec les molécules du milieu étendu, les molécules les moins polaires migrent plus haut que les plus polaires.

Caran B et B' sont des diastéromères, B et B' n'ait pas la même polarité donc migrent différemment (2 taches).

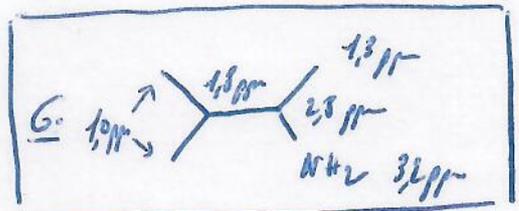


II - Synthèse d'ammon : alkylation d'Hoffmann



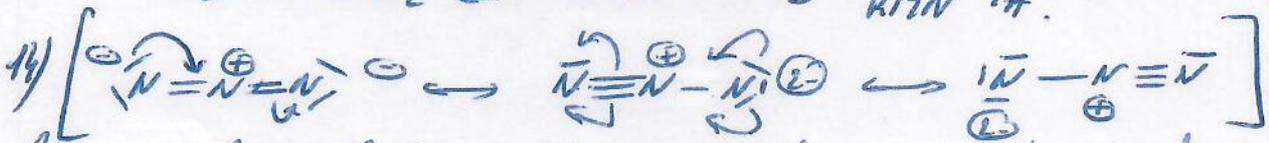
12) R- est indésirable + I (en fait  $\text{---}\text{NH}_2$  donne par hyperconjugaison) donc une amine secondaire est plus nucléophile qu'une amine primaire donc même en présence d'un excès de  $\text{NH}_3$  la amine primaire et secondaires s'alkyle en priorité, c'est pourquoi il est impossible d'obtenir l'amine primaire par cette méthode.

δ (ppm)	nbr H	mult.	proton
1,0	6	d	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH})_2\text{---}\text{CH}_3$
1,3	3	d	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH})_2$
1,8	1	m	$\text{---}\text{CH}\text{---}$
2,8	1	qm	$(\text{CH}_2)\text{---}\text{CH}\text{---}(\text{CH})$
3,2	2	s	$\text{---}\text{NH}_2$

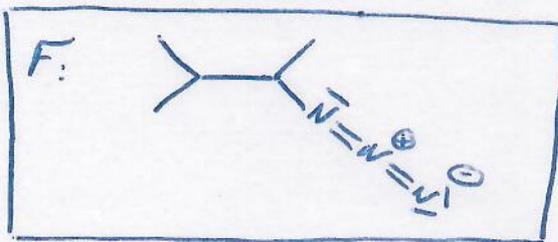


- en effet par de ce type à travers un hétéroatome.
- en starat qu'il y avait  $\text{NH}_2$  car amine primaire.

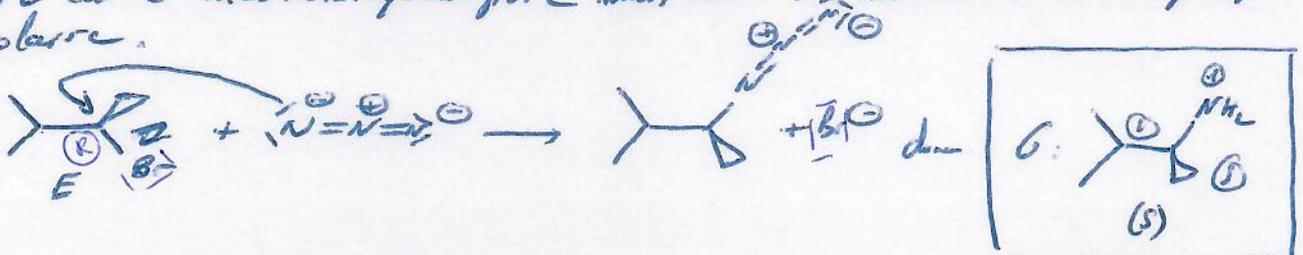
Agua de  $\text{H}_2\text{O}$ , propyl- l'acide acétique



la première a le poids le plus important car meilleure distanciation des charges (covis responsable)



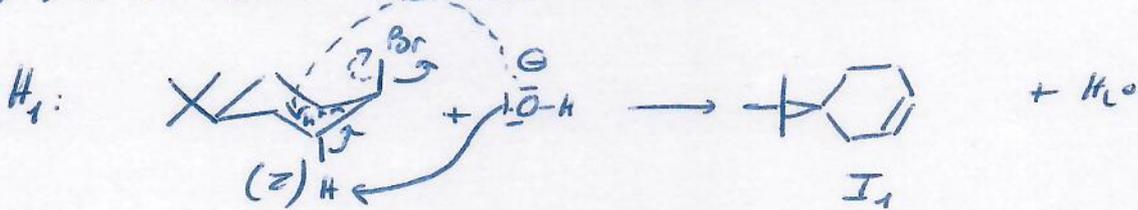
15) SN2 car G est électrophile pour  $\text{---}\text{NH}_2$  amine Rbr secondaire et solvant aprotique peu polaire.



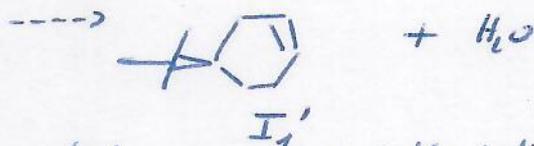
### III - Elimination "classique" et "exotique".

16) Pas de  $C^{\alpha}$  avec l'atome de Br sur un cycle donc: 

17) Vu la formule brute de  $I_2$  et  $I_2'$ , il s'agit d'une élimination  $E_L$  et le tert-butyle joue le rôle d'ancres conformationnelle (déjà présent en position équatoriale) et le Br pour voir une élimination  $E_L$  doit être en axial donc:

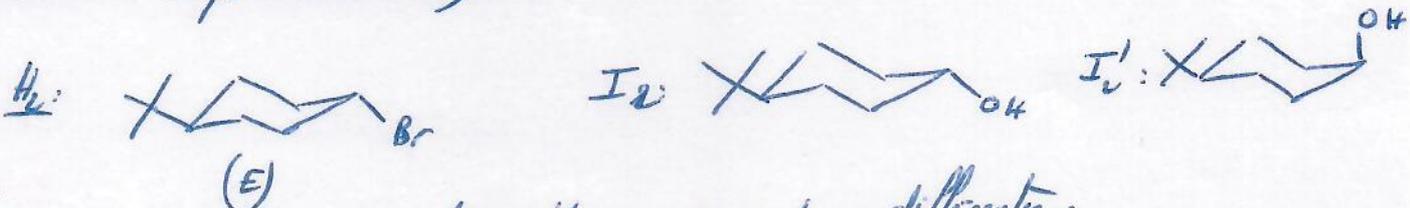


$I_2$  et  $I_2'$  sont énantiomères, donc il est obtenu en proportions égales



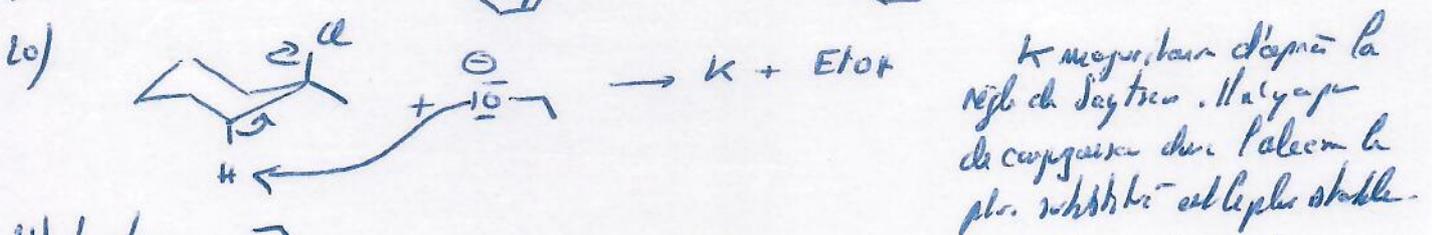
(mélange racémique) car pas d'activité chirale en équivalence de l'atome de Br attaché.

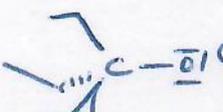
18) Ici: SNT car  $E_L$  impossible (pas de possibilité de -Br et -H axiaux en anti à cause de l'ancrage conformationnelle)

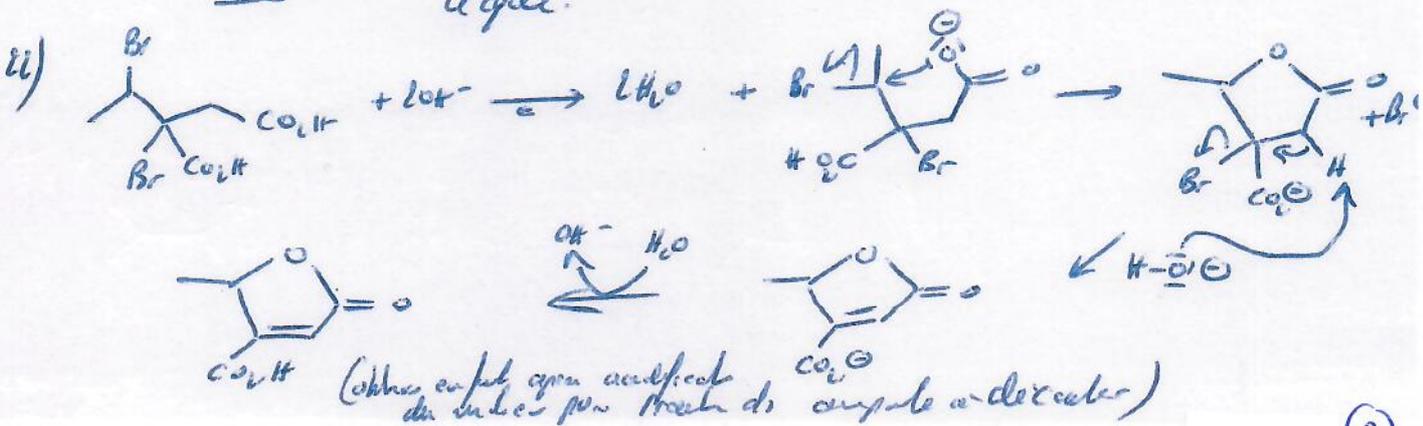


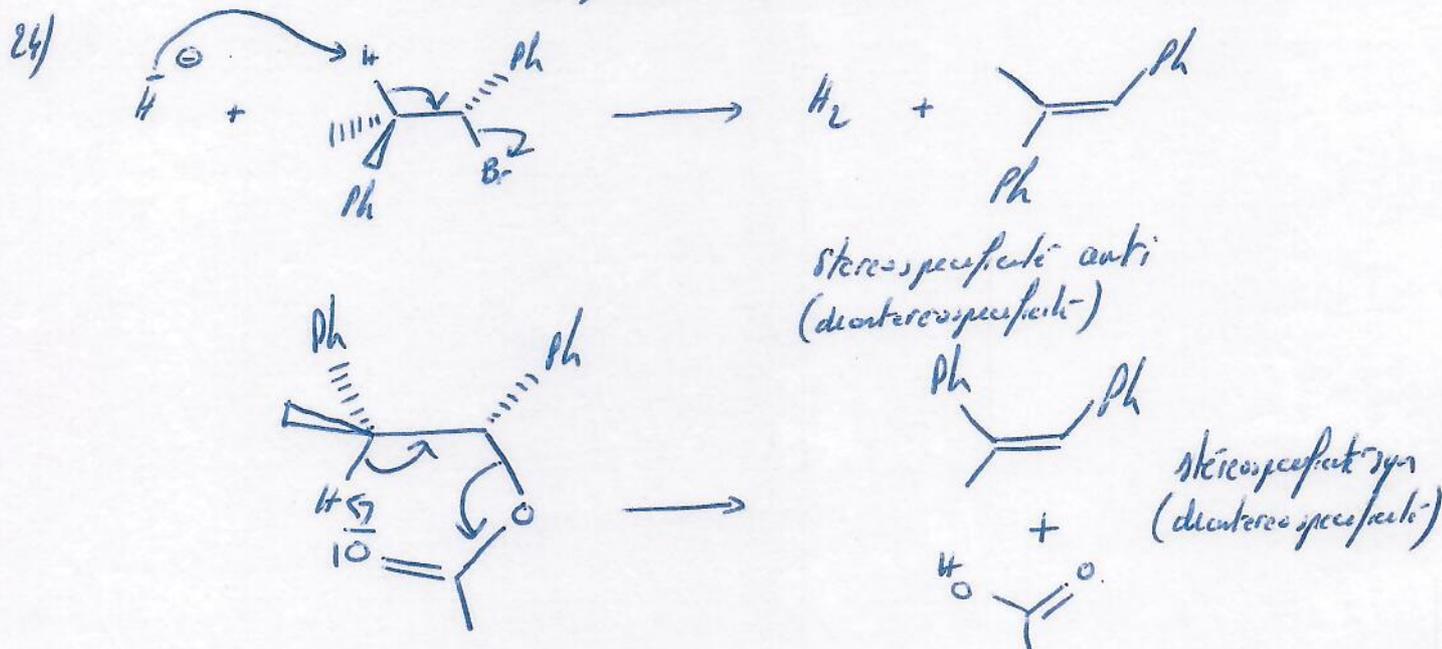
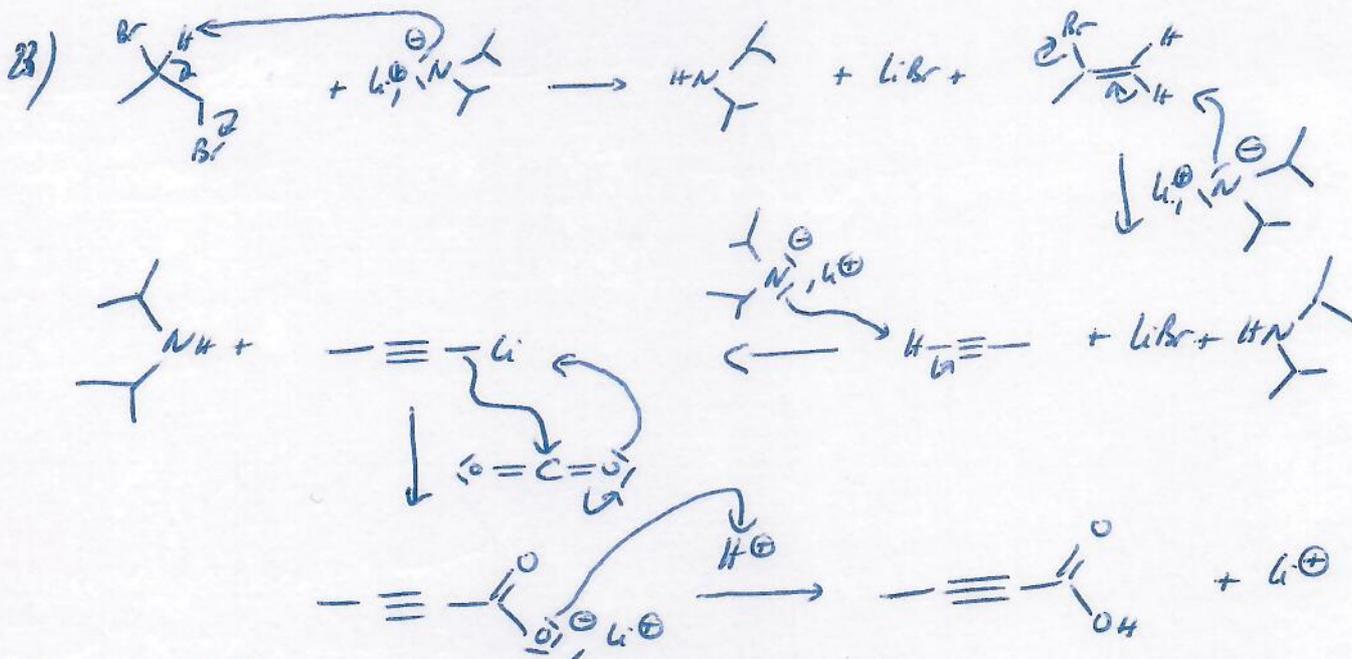
$I_2$  et  $I_2'$  diastéromères donc obtenus en proportions différentes.

19) Élimination  $E_L$  K:  L:  K et L sont des régioisomères.

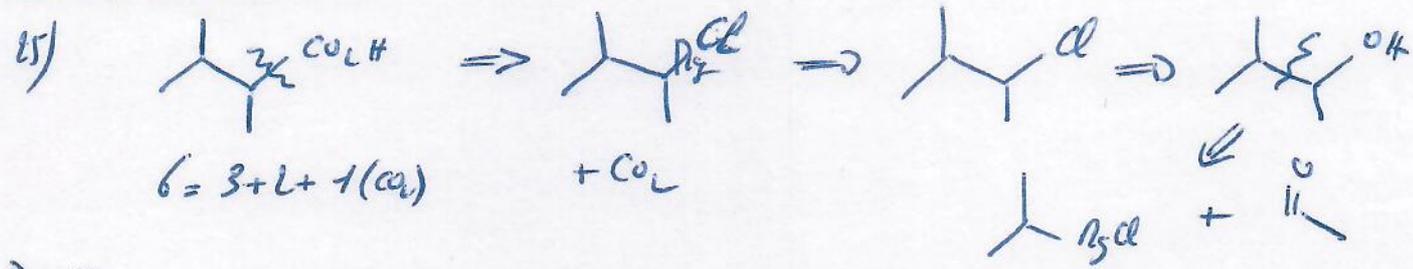


21) La base  est trop encombrée pour s'approcher d'un proton en  $\beta$  sur le cycle.

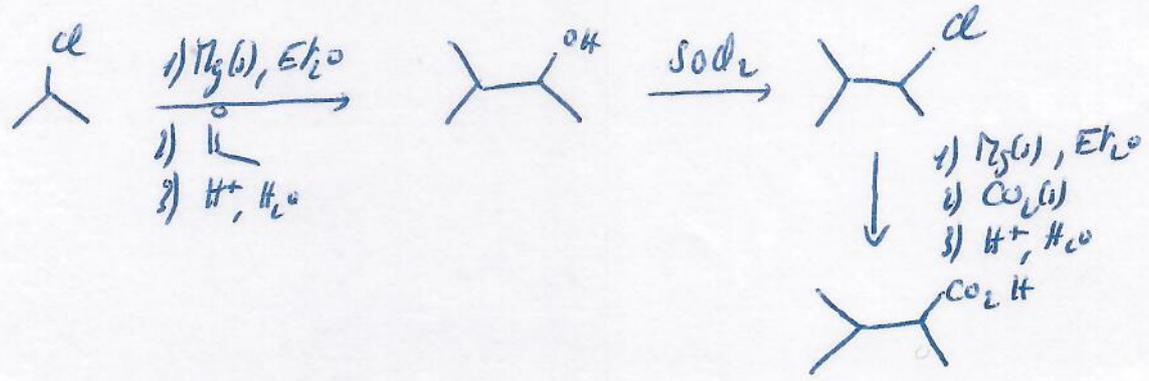




D - Synthèse totale



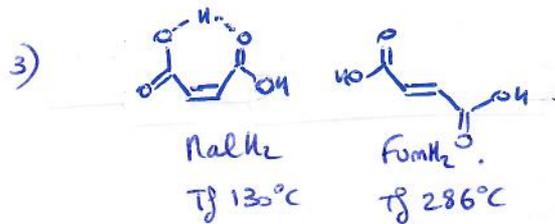
Donc:



# Partie B . Titrage acides maléique et fumarique

- 1) acide fumarique = acide (E) - buténoïque .  
 acide maléique = acide (Z) - buténoïque .

- 2) Les Diastéréoisomères superposables à leurs images par un miroir (plan de symétrie) = achiraux



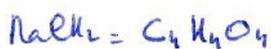
⇒ Liaison hydrogène intramoléculaire pour l'acide maléique qui abaisse T<sub>f</sub> par rapport à l'acide fumarique qui ne peut faire que des LH intermoléculaire (donc ⊕ cohésif = T<sub>f</sub> ↑)

- 4) De même, pour MalH<sub>2</sub>; une LH intra peut stabiliser la base conjuguée MalH<sup>⊖</sup>, ce qui augmente la force de l'acide MalH<sub>2</sub> et donc diminue le pK<sub>a</sub> du couple MalH<sub>2</sub>/MalH<sup>⊖</sup> par rapport à FumH<sub>2</sub>/FumH<sup>⊖</sup>. (pK<sub>a1</sub> = 3,0).  
 (1,8)

- 5) MalH<sub>2</sub> = polaire ≠ FumH<sub>2</sub> = symétrique = apolaire car Σμ = 0̄ . (+ protique)

et solvant eau = protique polaire ⇒ meilleure interaction entre H<sub>2</sub>O et MalH<sub>2</sub> qui est donc ⊕ soluble que FumH<sub>2</sub>.

6)  $n_{\text{MalH}_2} = \frac{m}{M} = \frac{5,0}{4 \times (12 + 1 + 16)} = 0,043 \text{ mol}$

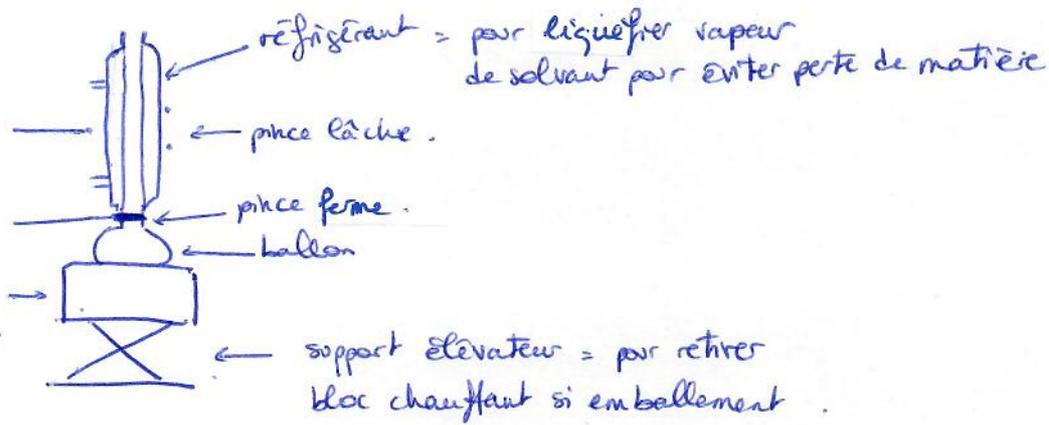
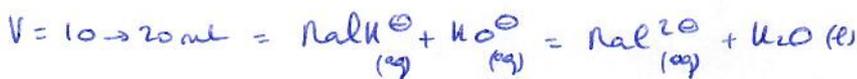
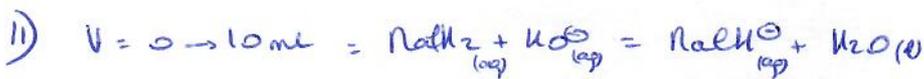


$$r = \frac{n_{\text{FumH}_2 \text{ exp}}}{n_{\text{FumH}_2 \text{ max théo}}} = \frac{n_{\text{FumH}_2 \text{ exp}}}{n_{\text{MalH}_2 \text{ ini}}} = \frac{\frac{3,7}{4 \times (12 + 1 + 16)}}{0,043} = 0,74 \Rightarrow 74\%$$

ou ⊕ simplement puisque les masses molaires de FumH<sub>2</sub> et MalH<sub>2</sub> sont égales :

$$r = \frac{m_{\text{FumH}_2 \text{ exp}}}{m_{\text{MalH}_2 \text{ ini}}} = \frac{3,7}{5} = 0,74$$

7)

8)  $T_{f,exp} < T_{f,tabulée} \Rightarrow$  produit impur .  $\Rightarrow$  purification par recristallisation9) Révélation sous UV car composés conjugués qui absorbent UV et masquent fluorescence de la plaque CCN  $\Rightarrow$  taches.10) IR = O-H 3500-3300  $cm^{-1}$  (très large pour COOH)C=O 1670  $cm^{-1}$ C=C 1630  $cm^{-1}$ C-H 3050  $cm^{-1}$  (C=C-H)|  $\sigma$  car conjugé .RMN = 2H, singulet,  $\approx$  11-12 ppm = COOH 2 signaux car symétrique .2H, singulet;  $\approx$  5-6 ppm = C=C-H↓  
pas de H couplé $\Rightarrow$  Pas de différence entre les 2 isomères = mêmes fonctions et symétrie .

1<sup>ère</sup> équivalence  $V_{eq1} = 10 \text{ ml} \Rightarrow n_{NaOH}^{mi} = n_{H_2O}^{voix} \Rightarrow C_1 V_1 = C V_{eq1}$

$C_1 = \frac{C V_{eq1}}{V_1} = \frac{0,100 \times 10}{100}$

$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

12) à la 2<sup>e</sup> demi-équivalence  $[NaH^{\ominus}] = [Na^{2-}]$ .

d'après la relation d'Henderson =  $pH = pK_{a2} + \log \frac{[Na^{2-}]}{[NaH^{\ominus}]}$

$pH = pK_{a2}$  à  $V_{eq1} + \frac{(V_{eq2} - V_{eq1})}{2} = 15 \text{ ml.}$

$\Rightarrow pK_{a2} = 6,5$  par lecture graphique.

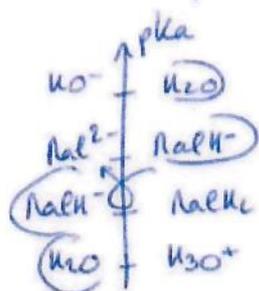
13) à  $\frac{V_{eq1}}{2} \rightarrow pH = 2,5 \neq pK_{a1} = 1,8$ .

↳ on remarque que le démarrage de la courbe est plat (caractéristique d'un acide fort) et non courbé (pour acide faible)

↳ le  $pK_{a1}$  étant très faible,  $NaH_2$  se comporte plus comme un acide fort (forte dissociation dans l'eau), on ne retrouve donc pas  $pH = pK_a$  comme précédemment.

14)  $\Delta pK_a = 6,5 - 1,8 = 4,7 > 4 \Rightarrow \ominus$  de 1% de  $NaH^{\ominus}$  est dosé pour 99% de  $NaH_2$  dosé  $\Rightarrow$  titrages successifs = 2 sauts de pH.

15) A  $V_{eq1} = NaH^-$  dans l'eau = ampholyte.



RP =  $2NaH^-_{(aq)} = NaH_2_{(aq)} + Na^{2-}_{(aq)}$

EI	$c_0$	0	0
EF	$c_0 - 2x$	$x$	$x$

$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-6,5}}{10^{-1,8}} = 10^{-4,7} < 1$

↳  $[NaH_2]_{eq} = [Na^{2-}]_{eq}$

or  $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[NaH^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[NaH_2]_{eq}} \times \frac{[Na^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[NaH^-]_{eq}} = [H_3O^+]_{eq}^2$

$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2} (1,8 + 6,5) = 4,1$

16) Par lecture graphique,  $pH_{V_{eq2}} \approx 9$  (pour  $V_{eq2} = 20 \text{ ml}$ )  $\Rightarrow$  dans la zone de virage de la phénolphtaléine.

17)

	$\text{Naalk}^\ominus$	$\text{Naal}^{2\ominus}$	$\text{K}^\ominus$	$\text{Na}^\oplus$
$V < V_{ep1}$	→	x	x	→
$V_{ep1} < V < V_{ep2}$	↘	↗	x	→
$V > V_{ep2}$	x	→	↗	→

Evolution des concentrations.

↓

$\sigma$  augmente de façon générale au cours du dosage. (augmentation des concentrations d'ions globalement)

18)  $V_{ep}$  mesuré au croisement des portions de droites (rupture de pentes) si la dilution est négligeable durant le dosage (ajout d'un grand volume d'eau dans le bécher) ou en traçant la conductivité corrigée  $\sigma \times \left(\frac{V_0+V}{V_0}\right)$ .  
Pas d'étalonnage car on s'intéresse aux variations de  $\sigma$  seulement.

19)  $V < V_{ep1} = \sigma = \lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} [\text{Naalk}^-] + \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+].$

$$\sigma = \left( \lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} + \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} \right) \frac{CV}{V_1+V} \quad \left( V \ll V_1 \text{ si dilution négligée} \right)$$

$V_{ep1} < V < V_{ep2} = \sigma = \lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} [\text{Naalk}^-] + \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} [\text{Naal}^{2-}].$

$$\sigma = \lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} \frac{C_1 V_1 - (CV - C_1 V_1)}{V_1+V} + \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} \frac{CV}{V_1+V} + \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} \left( \frac{CV - C_1 V_1}{V_1+V} \right)$$

$$\sigma = \lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} \frac{2C_1 V_1}{V_1+V} - \lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} \frac{CV}{V_1+V} + \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} \frac{CV}{V_1+V} + \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} \frac{CV}{V_1+V} - \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} \frac{C_1 V_1}{V_1+V}$$

$$\sigma = \left( 2\lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} - \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} \right) \frac{C_1 V_1}{V_1+V} + \left( \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} + \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} - \lambda^\ominus_{\text{Naalk}^-} \right) \frac{CV}{V_1+V}$$

$V > V_{ep2} = \sigma = \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} [\text{Naal}^{2-}] + \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda^\ominus_{\text{K}^\ominus} [\text{K}^\ominus].$

$$\sigma = \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} \frac{C_1 V_1}{V_1+V} + \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} \frac{CV}{V_1+V} + \lambda^\ominus_{\text{K}^\ominus} \frac{CV - 2C_1 V_1}{V_1+V}$$

$$\sigma = \left( \lambda^\ominus_{\text{Naal}^{2-}} - 2\lambda^\ominus_{\text{K}^\ominus} \right) \frac{C_1 V_1}{V_1+V} + \left( \lambda^\ominus_{\text{Na}^+} + \lambda^\ominus_{\text{K}^\ominus} \right) \frac{CV}{V_1+V}$$

rupture de pente à  $V_{eq1} = (\lambda^{\circ}NaOH + \lambda^{\circ}Na^{+}) \approx (\lambda^{\circ}Na^{+} + \lambda^{\circ}NaO^{2-} - \lambda^{\circ}NaOH^{-})$

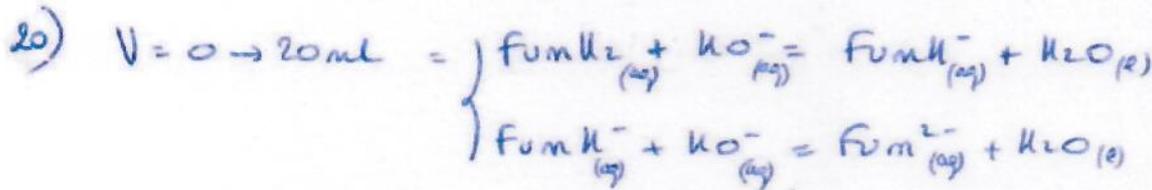
faible  
 $\Rightarrow$  peu adapté

car  $NaO^{2-}$  chargé (-2) et  $NaOH^{-}$  chargé (-1) et même taille  
 $\Rightarrow \lambda^{\circ}NaOH^{-} \approx \lambda^{\circ}NaO^{2-} - \lambda^{\circ}NaOH^{-} \approx 2\lambda^{\circ}NaOH^{-}$

forte rupture de pente à  $V_{eq2} = (\lambda^{\circ}Na^{+} + \lambda^{\circ}HO^{-}) \gg (\lambda^{\circ}Na^{+} + \lambda^{\circ}NaOH^{-} - \lambda^{\circ}NaOH^{-})$

$\Rightarrow$  bien adapté

car  $\lambda^{\circ}HO^{-}$  grand que pour autres ions.

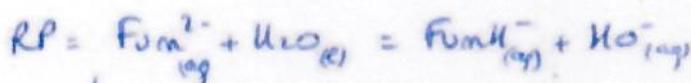
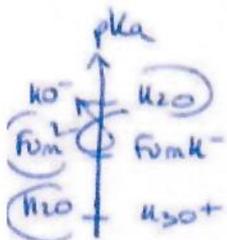


$\hookrightarrow \Delta pK_a = 4,4 - 3,0 = 1,4 < 4 \Rightarrow$  titrages simultanés

21)  $V_{eq} = n_{F_{um}K_{(aq)}^{ini}} + n_{F_{um}K_{(aq)}^{formé}} = n_{KO^{-}^{versé}}$

$\Rightarrow 2 n_{F_{um}K_{(aq)}^{ini}} = n_{KO^{-}^{versé}} \Rightarrow 2c_2V_2 = cV_{eq} \Rightarrow c_2 = \frac{cV_{eq}}{2V_2} = \frac{0,100 \times 20}{2 \times 100} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

22) A l'équivalence = que  $F_{um}^{2-}$  dans  $H_2O$  dans bécher.



$K = \frac{K_e}{K_{az}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,4}} = 10^{-9,6} < 1$

RI	$c'$	/	0	0
RF	$c'-x$	/	$x$	$x$

$c' = \frac{c_2V_2}{V_2 + V_{aq}} = \frac{0,010 \times 100}{100 + 20} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

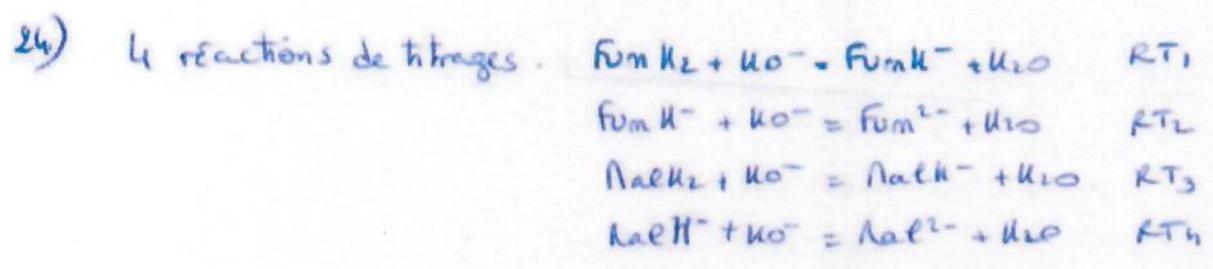
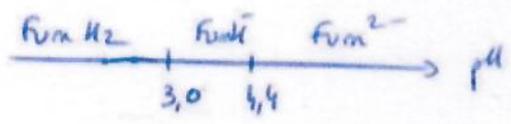
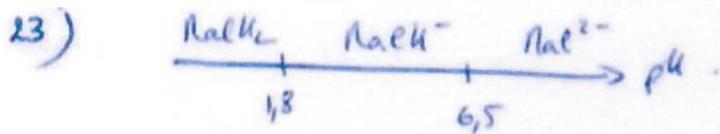
$\hookrightarrow K = \frac{x^2}{c'-x} \approx \frac{x^2}{c'} \Rightarrow x = \sqrt{Kc'} = \sqrt{10^{-9,6} \times 8,3 \cdot 10^{-3}}$

RP peu avancée car  $K < 10^{-4}$

$= 1,4 \cdot 10^{-6} \ll c' \text{ (RP peu avancée OK)}$

$\left[ pH = -\log\left(\frac{K_e}{[HO^{-}]}\right) = -\log\left(\frac{K_e}{x}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-6}}\right) = 8,1 \right] \rightarrow$  cohérent avec la courbe.

$(+ pH > pK_{az} + 1 = 5,4 \Rightarrow F_{um}^{2-} \text{ majoritaire} = \text{RP peu avancée OK})$



$V_{eq1}$  peu marqué à 14,5 ml pour  $\text{pH} \approx 5,5 \rightarrow$  Domaines de majorité de  $\text{NaHK}^-$  et  $\text{Fum}^{2-}$  car  $\text{pH} \leq 6,5-1$  et  $\text{pH} > 4,4+1$

$\Rightarrow$  Donc  $\text{RT}_1, \text{RT}_2$  et  $\text{RT}_3$  se font simultanément de 0 à  $V_{eq1}$  puis  $\text{RT}_4$  se produit entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$  ( $\text{pH } V_{eq2} \approx 9,5 > 6,5+1 =$  majorité de  $\text{NaK}^{2-}$ )

↳ cohérent avec  $\Delta \text{pKa}$  faibles pour 1,8/3,0 et 3,0/4,4, et  $\Delta \text{pKa} \oplus$  élevé pour 4,4/6,5 (même si  $< 4$ )

25) 
$$\begin{aligned} V_{eq1} &= n_i \text{FumH}_2 + n_{\text{forme}} \text{FumH}^- + n_i \text{NaH}_2\text{K} = n_{\text{vers } V_{eq1}} \text{KO}^- \\ &= 2n \text{FumH}_2 + n \text{NaH}_2\text{K} \\ &\Rightarrow 2c_f V_0 + c_n V_0 = c V_{eq1} \end{aligned} \quad \left| \quad \begin{aligned} V_{eq2} &= n_{\text{forme}} \text{NaHK}^- = n_{\text{vers } V_{eq2}} \text{KO}^- \\ &= n \text{NaHK}^- \\ &\Rightarrow c_n V_0 = c (V_{eq2} - V_{eq1}) \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow c_n = \frac{c (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_0} = \frac{0,100 (21 - 14,5)}{50} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

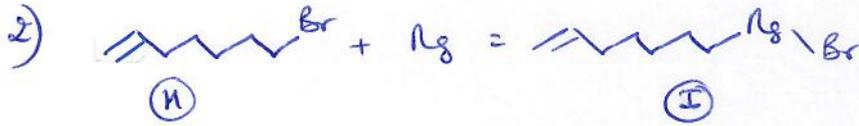
$$\Rightarrow c_f = \frac{c V_{eq1} - c_n V_0}{2 V_0} = \frac{0,100 \times 14,5 - 1,3 \cdot 10^{-2} \times 50}{2 \times 50} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

26) Méthode peu adaptée car 1<sup>er</sup> saut peu marqué donc  $V_{eq1}$  pas précis et  $\Delta \text{pKa} < 4$  donc on est pas sûr que les titrages soit complètement successifs.

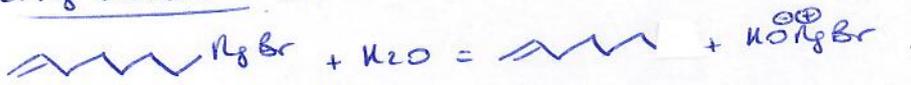
# Partie C Organomagnésiens

1)  $n = 7$  - bromoheptène

QNP = acide 9-oxodéc-2-énoïque



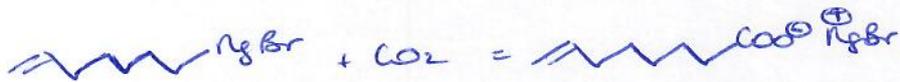
3) Réaction avec eau évitée avec garde CaCl<sub>2</sub> anhydre, solvant anhydre et verre et Mg séchés à l'étuve



• Réaction de Wurtz évitée par ajout goutte à goutte de RBr dilué, par ampoule de cosée.

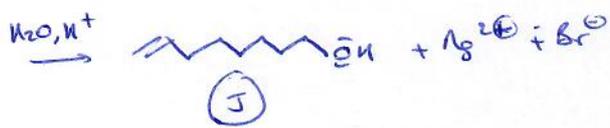


• Réaction avec CO<sub>2</sub> évitée par balayage d'un gaz inerte (N<sub>2</sub> ou Ar)



4) Solvant anhydre =  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  éther diéthylique (ou THF)

↳ peu polaire et aprotique, donc inerte car R<sub>2</sub>MgBr est basique et nucléophile + base de Lewis qui stabilise R<sub>2</sub>MgBr par adduit de Lewis sur Mg (2 lacunes)



6) • acide sulfurique aqueux = protone l'alcoolate pour obtenir (J) en évitant la formation de solide Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> = hydrolyse acide.

• lavage de la phase organique par HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = permet de retirer traces d'acides H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

7) Séchage de la phase organique par ajout d'un sel anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou MgSO<sub>4</sub>) jusqu'à ce qu'il soit pulvérulent.

8) Évaporateur rotatif = distillation sous vide du solvant organique en ne chauffant pas (ou peu) car T<sub>éb</sub> ↓ si P ↓.

