

PROBLEME 2 : pH d'un mélange

1) Solution d'acide faible : la RP est $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $K_{a1} = h_1^2 / (c_1 - h_1)$. Comme K_{a1} est très petit on peut supposer que $h_1 \ll c_1$
 Soit $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} - \log(c_1)) / 2 = \boxed{2,1}$

Vérifications :

- $h_1 = 10^{-2,1} \ll c_1$ ou $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1$
- $\text{pH} < 6,5$ l'autoprotolyse est bien négligeable.

2) Par le même raisonnement on trouve $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} - \log(c_2)) / 2 = 3,1$
 On n'a pas $h_2 = 10^{-3,1} \ll c_2$ alors il faut résoudre l'équation du second degré :
 $K_{a1} = h_2^2 / (c_2 - h_2)$
 $h_2 = 0,00054 \text{ mol/L}$ ou $h_2 = -0,0012 \text{ mol/L}$ (impossible)
 donc $\text{pH} = -\log h_2 = \boxed{3,3}$

On vérifie bien que $\text{pH} < 6,5$ donc l'autoprotolyse est bien négligeable.
 Remarque : la solution sans approximation, n'est pas très différente de celle obtenue facilement avec l'approximation.

3) $\alpha(S_1) = h_1 / c_1 = \boxed{0,079}$
 $\alpha(S_2) = h_2 / c_2 = \boxed{0,54}$

L'acide est bien plus dissocié dans la solution la plus diluée :
 on retrouve bien la loi de dilution d'Ostwald : plus un acide faible est dilué,
 plus il tend à se comporter comme un acide fort

4) Solution de base faible : la RP est $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$
 On pose $w = [\text{HO}^-]$
 $K_e / K_{a2} = w^2 / (c_3 - w_1)$
 Comme $K_e / K_{a2} = 10^{-3}$ est très petit on peut supposer que $w \ll c_3$
 $w = \sqrt{(K_e / K_{a2}) \cdot c_3}$ et $h = K_e / w$
 Soit $\text{pH} = (\text{p}K_e + \text{p}K_{a2} + \log(c_3)) / 2 = \boxed{11,1}$

Vérifications :

- $w = 10^{-2,9} \text{ mol/L} \ll c_3$ ou $\text{pH} > \text{p}K_{a1} + 1$
- $\text{pH} > 7,5$ l'autoprotolyse est bien négligeable.

5) la RP_1 est $\text{NH}_3 + \text{HNO}_2 = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$
 On considère cette réaction comme totale.
 On obtient une solution équivalente contenant :
 NO_2^- (concentration $c_1/2$) NH_4^+ (concentration $c_3/2$) et de l'eau
 la RP_2 est la réaction inverse de la RP_1

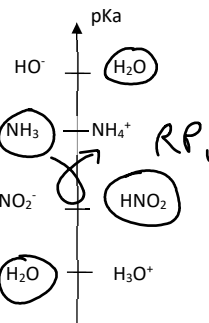
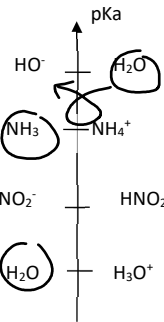
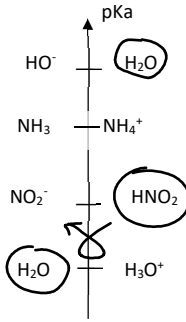
$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- = \text{NH}_3 + \text{HNO}_2$
 EI 0,050 0,050 0 0
 Eeq 0,050-x 0,050-x x x

astuce : $K_{a1} \cdot K_{a2} = h^2$
 car $[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_2^-]$ et $[\text{HNO}_2] = [\text{NH}_3]$
 $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) / 2 = \boxed{6,2}$

Vérifications :

- $\text{pH} < 6,5$ donc l'autoprotolyse est négligeable
- $h = 10^{-6,2} \text{ mol/L}$ et $w = 10^{-7,8} \text{ mol/L}$
 or $x = [\text{HNO}_2] = h \cdot 0,050 / K_{a1} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 donc $w < h = 6,3 \cdot 10^{-7} \ll x$ donc on peut bien négliger les réactions secondaires
 $(\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HO}^- \text{ et } \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+)$.

(/10)

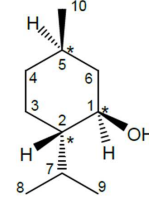


PROBLEME 3 : Réactivité du (-)-menthol

(/27,5)

Q1. (/0,5) (-) signifie que cette espèce est **lévogyre** : elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la gauche (du point de vue de l'observateur). Ceci est confirmé par son pouvoir rotatoire spécifique négatif dans les données.

Q2. (/1,5)



C_1 : ordre de priorité : $\text{O} > \text{C}_2(\text{C}_3\text{C}_7\text{H}) > \text{C}_6(\text{C}_5\text{HH}) > \text{H}$
 d'où **1R**

C_2 : ordre de priorité : $\text{C}_1(\text{OC}_6\text{H}) > \text{C}_7(\text{C}_8\text{C}_9\text{H}) > \text{C}_3(\text{C}_4\text{HH}) > \text{H}$
 d'où **2S**

C_5 : ordre de priorité : $\text{C}_6(\text{C}_1(\text{OC}_2\text{H})\text{HH}) > \text{C}_4(\text{C}_3(\text{C}_2\text{HH})\text{HH}) > \text{C}_{10}(\text{HHH}) > \text{H}$
 d'où **5R**

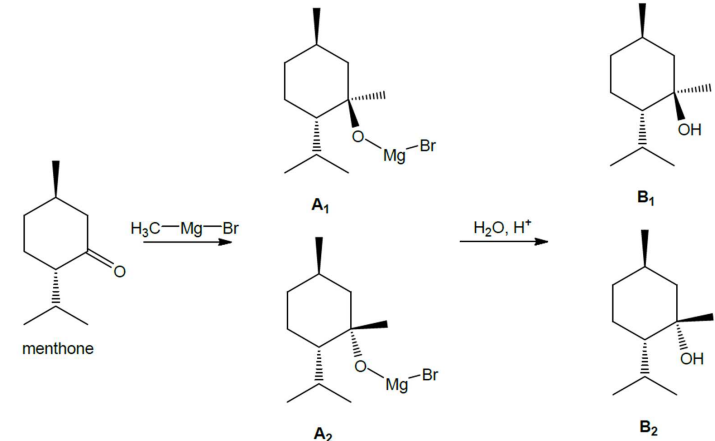
Q3. (/1,5) C'est une fonction **cétone** qui est créée. On peut s'assurer du bon déroulement de la réaction :
 - en IR : disparition de la bande large vers 3300 cm^{-1} et apparition d'une bande intense vers 1700 cm^{-1}
 - en RMN : plusieurs changements dont la disparition du signal du H du C_1 (probablement un triplet dédoublé), simplification des signaux des H de C_2 et C_6 qui ne seront plus dédoublés.

Q4. (/1,5) Le menthol présente une température de fusion plus élevée et une solubilité beaucoup plus importante dans l'eau (1000 fois plus élevée) que la menthone.
 A l'état solide, le menthol peut réaliser des liaisons hydrogène intermoléculaires via sa fonction alcool -OH, ce que ne peut pas faire la menthone qui ne réalise que des interactions de Van der Waals beaucoup plus faibles.

A l'état solide, la cohésion au sein du menthol est donc plus forte qu'au sein de la menthone. Il est nécessaire d'apporter plus d'énergie sous forme d'agitation thermique pour réaliser le changement d'état, d'où $T_{\text{fus}}(\text{menthol}) > T_{\text{fus}}(\text{menthone})$.

Le menthol, R-OH espèce protique, peut réaliser des liaisons hydrogène avec l'eau. Ceci explique sa légère solubilité dans l'eau (faible car c'est avant tout une grosse molécule organique). La menthone est aprotique, elle ne peut pas réaliser de fortes interactions avec l'eau d'où sa solubilité très faible.

Q5. (/1,5)



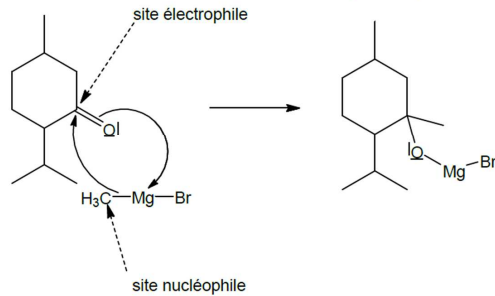
Q6. (/0,5) B1 et B2 ne diffèrent que par un carbone asymétrique parmi les trois, ils sont donc **diastéréoisomères**.

Q7. (/1) Les organomagnésiens ont été découverts en 1900 (publication de sa thèse en 1901) par le **français Victor Grignard**, récompensé par le **Prix Nobel de Chimie en 1912**.

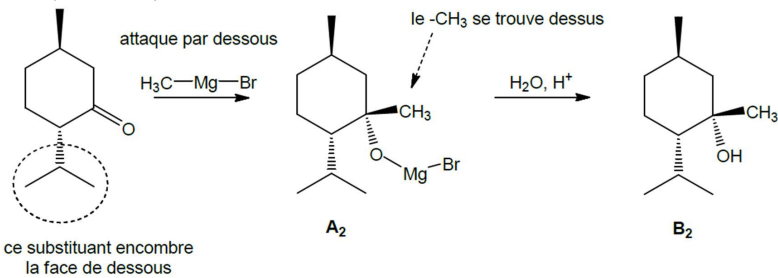
Q8. (/0,5) Bilan : $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3\text{-Mg-Br}$

Q9. (/2)

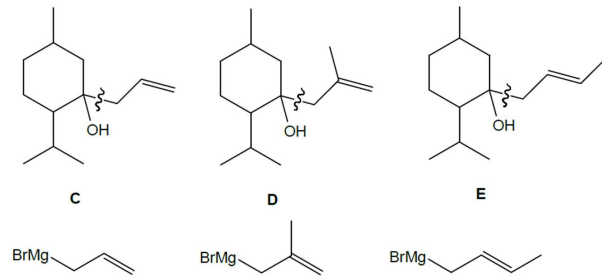
Il se produit une addition nucléophile de l'organomagnésien sur la fonction carbonyle :



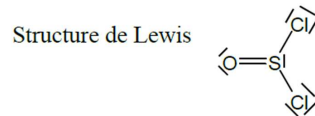
Q10. (/1,5) Localement la géométrie autour du carbone de la fonction carbonyle est **plane** car de type AX_3E_0 . L'organomagnésien peut alors **attaquer sur les deux faces**, mais celles-ci ne sont **pas équivalentes** car la molécule de menthone est chirale. **Les deux produits B₁ et B₂ ne seront pas obtenus en proportions égales**. La face inférieure est davantage encombrée car le substituant isopropyle est beaucoup plus volumineux et proche du C de la fonction carbonyle que le méthyle. L'organomagnésien devrait préférentiellement attaquer par le dessus. Le produit majoritaire serait (ici B₂) :



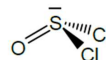
Q11. (/1,5)



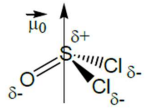
Q12. (/2) Les angles sont inférieurs à $109,5^\circ$ à cause de la répulsion du doublet non liant porté par S. A cause de la double liaison $\text{S}=\text{O}$ plus répulsive on a aussi $\text{Cl-S-Cl} < \text{O-S-Cl}$.
 $\text{Cl-S-Cl} < \text{O-S-Cl} < 109,5^\circ$



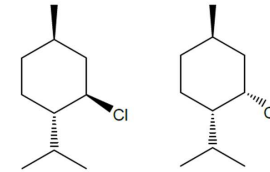
type AX_3E_1 donc géométrie **pyramide trigonale**



O et Cl sont plus électronégatifs que S donc les liaisons sont polarisées. La résultante est non nulle, la molécule est **polaire**.

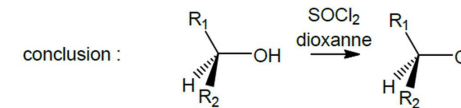
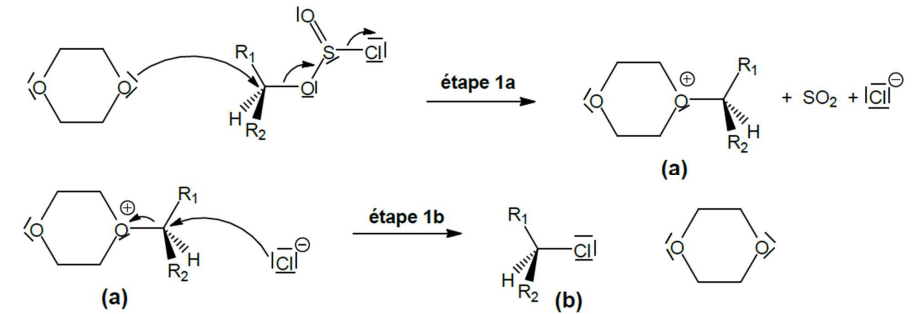


Q13. (/1) Par substitution de OH par Cl, on peut obtenir les deux **diastéréoisomères** :



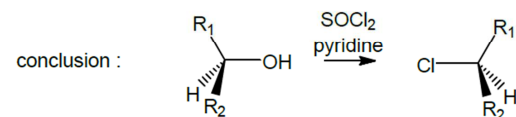
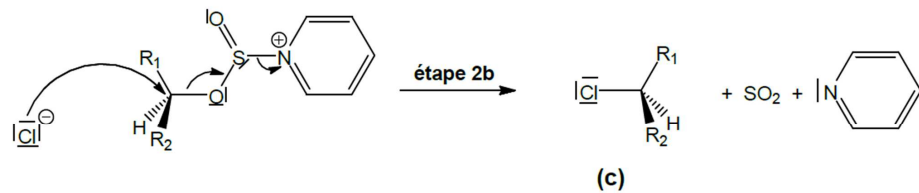
Q14. (/5) Les différentes étapes étant des actes élémentaires, il se produit des réactions de substitution nucléophile de type $\text{S}_\text{N}2$. Celles-ci se réalisent avec **inversion de Walden** car l'attaque du nucléophile est dorsale.

Avec le dioxanne :



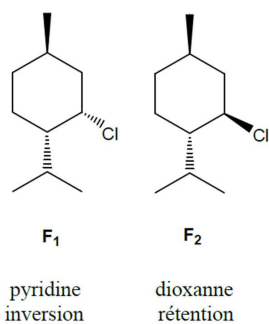
Il y a deux $\text{S}_\text{N}2$ avec inversion de Walden, ce qui au final donne un produit avec **réretention de configuration** (OH et Cl du même côté).

Avec la pyridine :

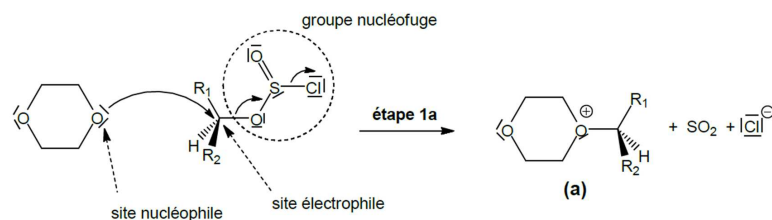


Il n'y a qu'une seule S_N2 , ce qui au final donne un produit avec inversion de configuration.

On en déduit donc :



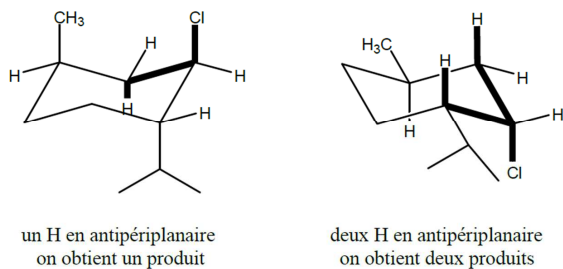
Q15. (/1,5)



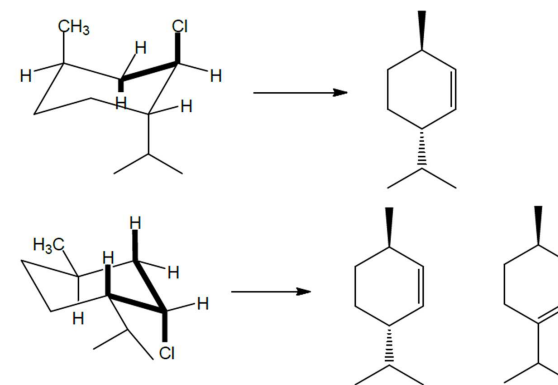
Q16. (/1) Pour réaliser une élimination, il faut une **base** (comme OH ou un alcoolate CH₃O- par exemple) et travailler à **température élevée** pour favoriser l'élimination devant la substitution nucléophile.

Pour réaliser une élimination de type E₂, **H et Cl doivent être en position antipériplanaire**.

Q17. (/1)



Q18. (/2)



Q19. (/0,5) D'après la **règle de Zaitsev**, on obtient majoritairement l'**alcène le plus stable**. Ici c'est l'**alcène trisubstitué** devant le disubstitué.

