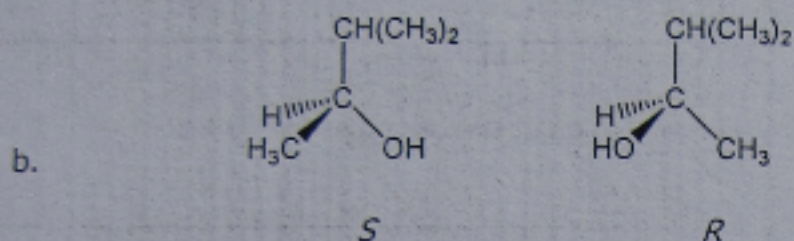
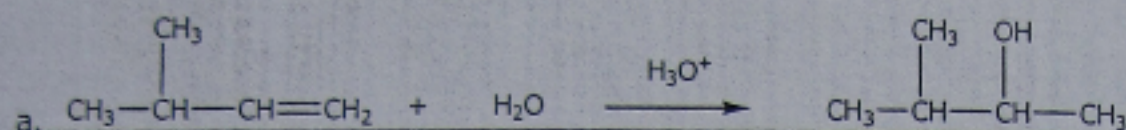


Corrigé

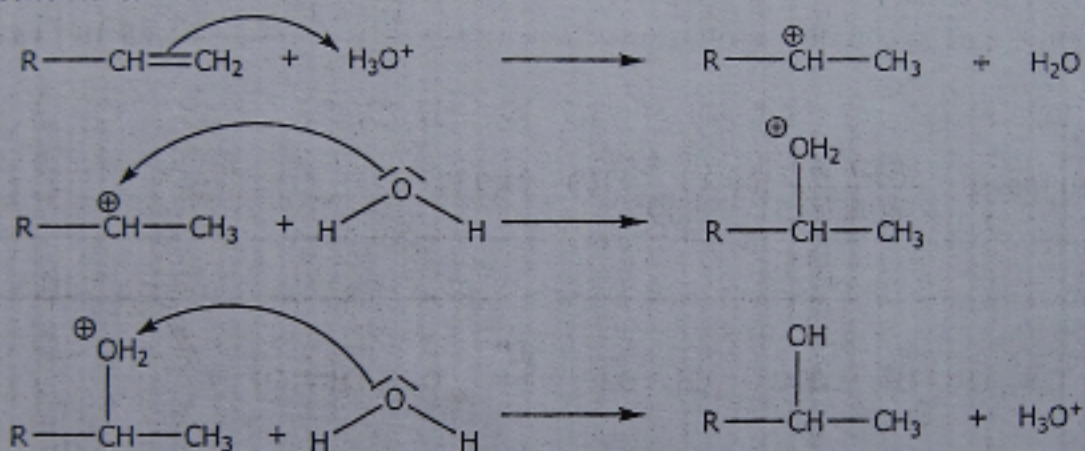
jean luc 7

I. Synthèse en deux étapes d'une cétone

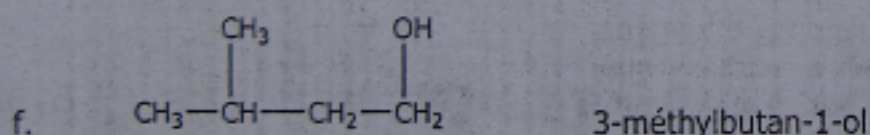


c. Un mélange racémique des deux énantiomères n'est pas optiquement actif.

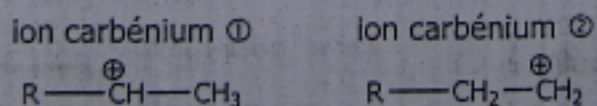
d. Mécanisme réactionnel



e. Addition électrophile

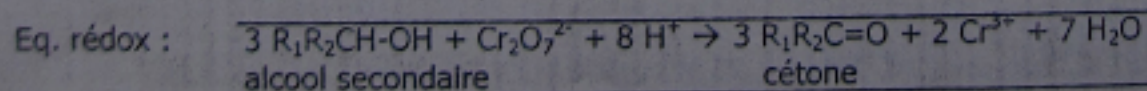
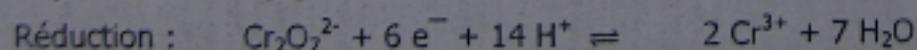
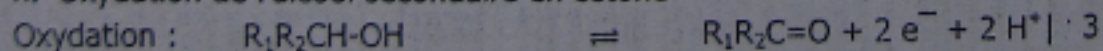


g. Le 3-méthylbutan-1-ol provient de l'addition électrophile qui n'obéit pas à la règle de Markownikoff. En effet, lors de la première étape du mécanisme réactionnel, il y a possibilité de former deux carbocations différents :



Dans l'ion carbénium $\textcircled{1}$, la charge positive du carbone secondaire est mieux stabilisée par effet inductif donneur des deux chaînes alkyles alors que dans l'ion carbénium $\textcircled{2}$, la stabilisation par effet inductif donneur du carbone primaire est moindre. Néanmoins une petite quantité de l'ion carbénium $\textcircled{2}$ peut se former. Il en résulte la formation du 3-méthylbutan-1-ol.

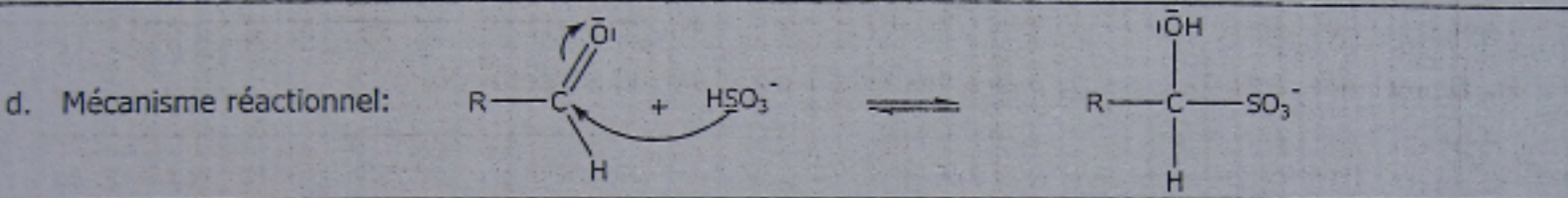
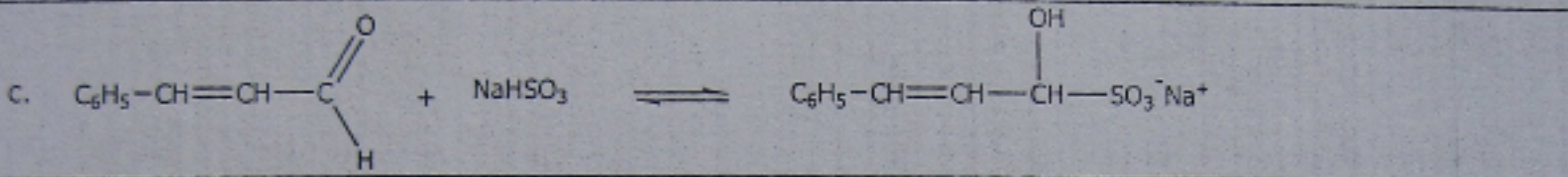
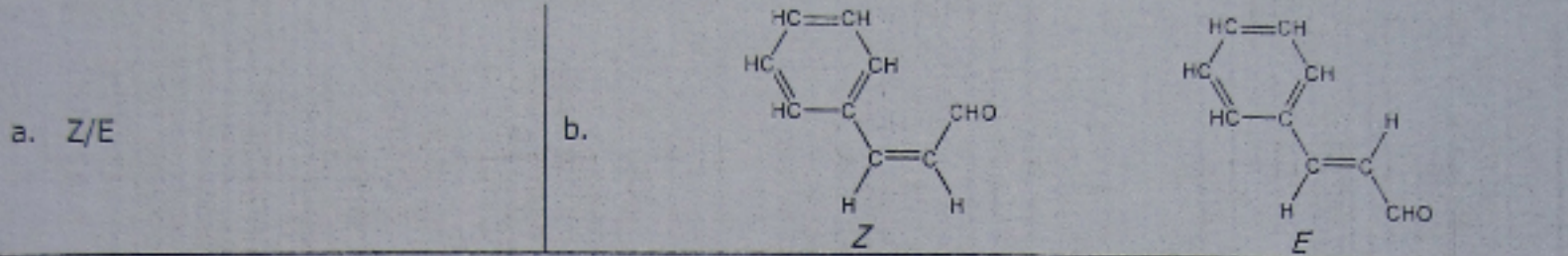
h. Oxydation de l'alcool secondaire en cétone



i. La 3-méthylbutan-2-one réagira, en tant que cétone, avec la DNPH mais non pas avec le réactif de SCHIFF, qui est un réactif caractéristique des aldéhydes.

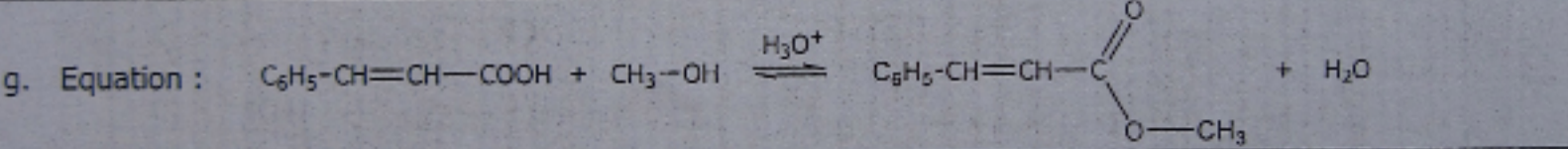
juin 2007

II. Le cinnamaldéhyde et son oxydation



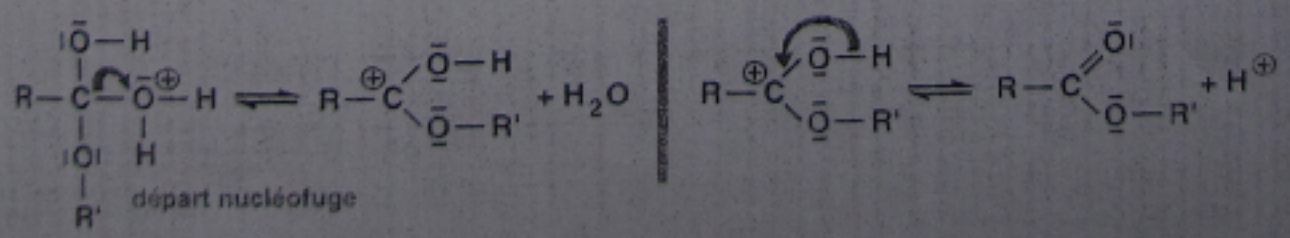
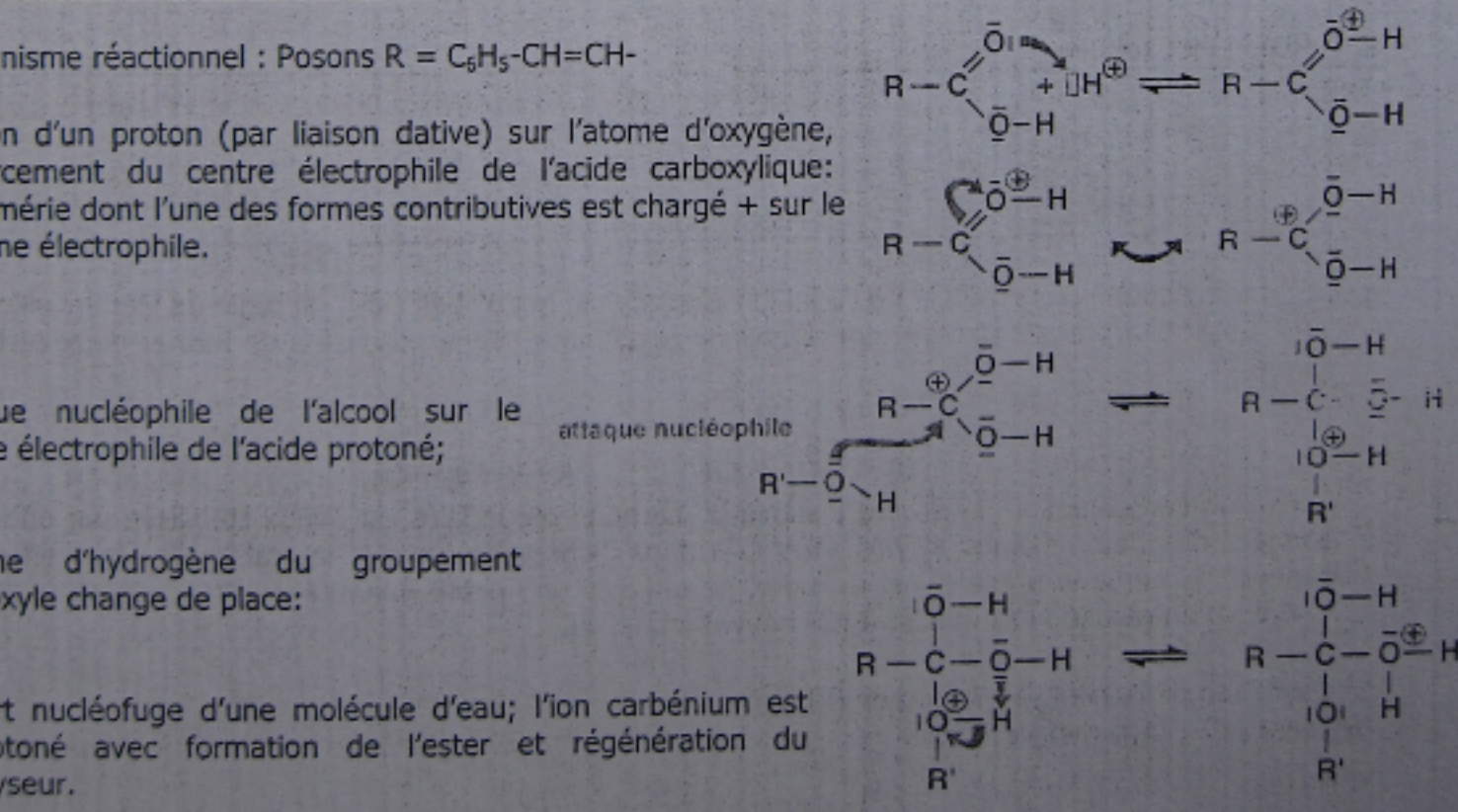
e. Quantité de matière de la cétone : $n(\text{cétone}) = n(\text{précipité}) = \frac{m}{M} = \frac{13,4 \text{ g}}{236,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 Masse de la cétone : $m(\text{cétone}) = n(\text{cétone}) \cdot M = 5,68 \cdot 10^{-2} \cdot 132 = 7,49 \text{ g}$
 Pourcentage en masse : $\frac{m(\text{cétone})}{m(\text{huile})} \cdot 100 = \frac{7,49}{10} \cdot 100 = 74,9 \%$

f. Estérification



h. Mécanisme réactionnel : Posons $R = C_6H_5-CH=CH-$

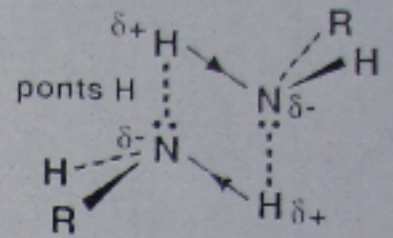
- fixation d'un proton (par liaison dative) sur l'atome d'oxygène, renforcement du centre électrophile de l'acide carboxylique: mésomérie dont l'une des formes contributives est chargé + sur le carbone électrophile.
- attaque nucléophile de l'alcool sur le centre électrophile de l'acide protoné;
- l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle change de place;
- départ nucléofuge d'une molécule d'eau; l'ion carbénium est déprotoné avec formation de l'ester et régénération du catalyseur.



III. Composés organiques azotés

a. Volatilité

- Amines I et II moins volatiles (t_{eb} plus élevées) que les hydrocarbures de masses moléculaires comparables.
- Amines I et II sont plus volatiles que les alcools de masses moléculaires comparables.
- Pas de grandes différences pour amines III.



Explications

- Amines I et II peuvent s'associer par ponts hydrogène.
- Amines tertiaires: pas d'association par ponts hydrogène.
- Polarisation de la liaison N-H plus faible que polarisation de la liaison O-H \Rightarrow association entre molécules d'amines moins forte que pour les molécules d'alcools.

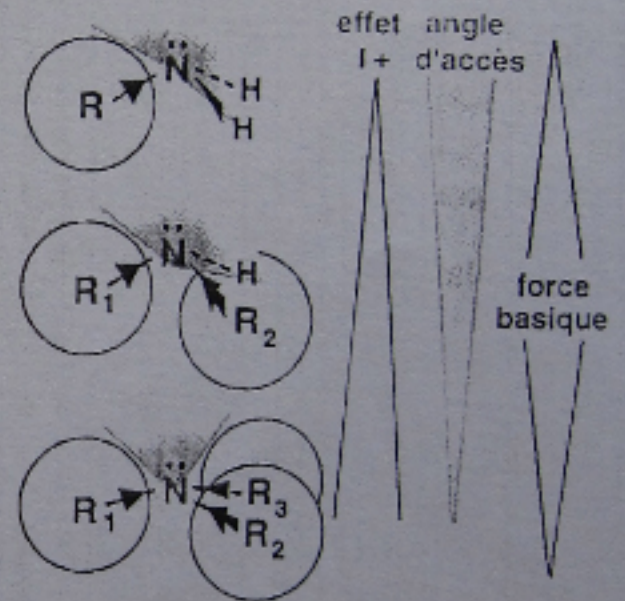


b. Basicité

- Dissociation basique plus prononcée pour une solution de méthylamine que pour une solution d'ammoniac de même molarité.
- La force basique des amines tertiaires est inférieure à celle des amines secondaires et primaires.

Explications

- A cause du caractère **inductif donneur** d'électrons (effet I+) du radical méthyle \Rightarrow la densité électronique sur atome d'azote est augmentée ce qui rend le doublet électronique plus disponible pour la capture d'un proton.
- A cause de l'effet I+ du radical alkyle, les **amines primaires** sont des bases plus fortes que NH_3 .
- Pour les **amines secondaires**, l'effet I+ est encore plus prononcé: les amines secondaires sont des bases plus fortes que les amines primaires.
- La diminution de la force basique pour les **amines tertiaires** s'explique par l'encombrement stérique dû aux trois volumineuses chaînes carbonées qui réduit l'angle d'accès du donneur de proton au doublet libre de l'azote.



c. Calcul de la masse molaire:

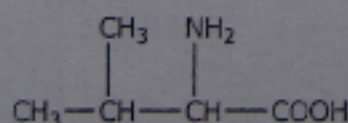
$$\frac{\%(\text{azote})}{100} = \frac{M_N}{M_{\text{mol}}}$$

$$M_{\text{mol}} = \frac{M_N \cdot 100}{\%(\text{azote})} = \frac{14 \cdot 100}{12} = 116,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

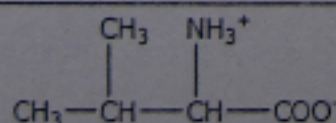
$$\text{Formule brute : } C_n H_{2n+1} O_2 N : 12n + 2n + 1 + 14 + 32 = 116,7 \Rightarrow n = \frac{69,7}{14} \approx 5$$

Donc $C_5 H_{11} O_2 N$

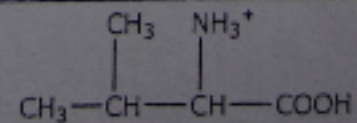
d. Formule semi-développée:



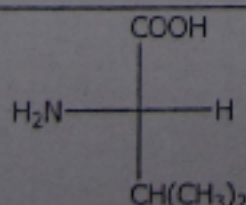
e. En milieu neutre:



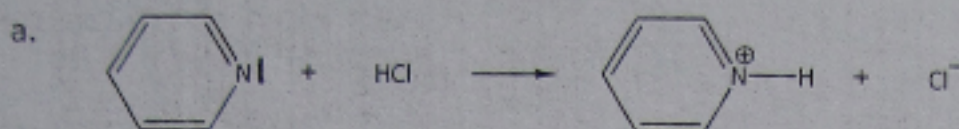
En milieu acide :



f. Projection de FISCHER:



IV. Dosage de la pyridine



b. Point d'équivalence : $V_{\text{HCl}} = 10,4 \text{ cm}^3$

$$c_B = \frac{c_A \cdot V_A}{V_B} = \frac{0,5 \cdot 10,4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,26 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

c. $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{10^{-(14-5,25)}}{0,26}} = 8,27 \cdot 10^{-5} = 8,27 \cdot 10^{-3}\%$ Comme $\alpha < 10\%$, la formule approximative est valable.

d. 1) pH de la **solution initiale** de pyridine : base faible, $pK_a = 5,25$

$$x^2 + K_b x - K_b c_0 = 0 \quad \rightarrow K_b = 10^{-(14-5,25)} = 1,78 \cdot 10^{-9}$$

$$\rightarrow c_0 = 0,26 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$x^2 + 1,78 \cdot 10^{-9} x - 4,62 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$\Delta = 1,84 \cdot 10^{-9}$$

$$x_1 = 2,15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$x_2 < 0 \text{ à écarter}$$

Donc $pOH = -\log(2,15 \cdot 10^{-5})$
 $= 4,67$
 $pH = 9,33$

2) pH après addition de **6 cm³ de HCl** : solution tampon :

Quantité de matière de HCl ajoutée : $n_{\text{HCl}} = 0,5 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Quantité de matière de l'ion pyridium formée : $n_{\text{pyridium}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Quantité de matière de pyridine restante : $n'_{\text{pyridine}} = 5,2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$pH = pK_a + \log \frac{n'_{\text{pyridine}}}{n_{\text{pyridium}}} = 5,25 + \log \frac{2,2 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} = 5,12$$

3) pH au **point d'équivalence** : acide faible $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$

$$x^2 + K_a x - K_a c_A = 0 \quad \rightarrow K_a = 10^{-5,25} = 5,62 \cdot 10^{-6}$$

$$\rightarrow c_A = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl ajouté}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,5 \cdot 10,4 \cdot 10^{-3}}{(20 + 10,4) \cdot 10^{-3}} = 0,171 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$x^2 + 5,62 \cdot 10^{-6} x - 9,61 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$\Delta = 3,84 \cdot 10^{-6}$$

$$x_1 = 9,77 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$x_2 < 0 \text{ à écarter}$$

Donc $pH = -\log(9,77 \cdot 10^{-4})$
 $= 3,01$

Méthylorange

e. Jaune d'alizarine car le pH au point d'équivalence se situe dans le domaine de virage de l'indicateur.