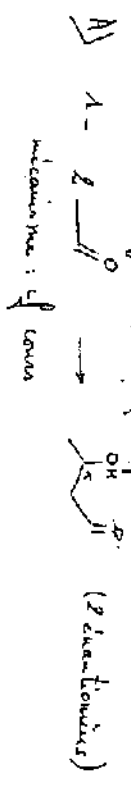


PC

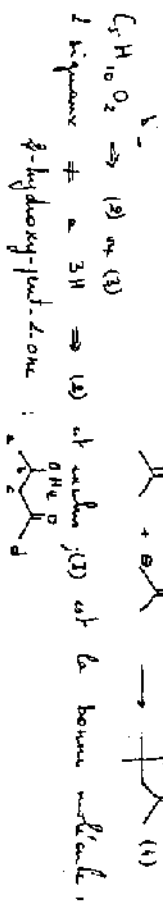
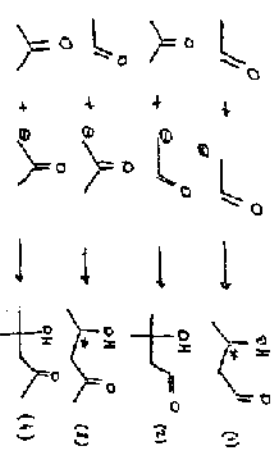
4

Amic Thuillier
Leonardo Rizo y Calderon Reims

Partie I Synthèse organique :



2- α réactions possibles :

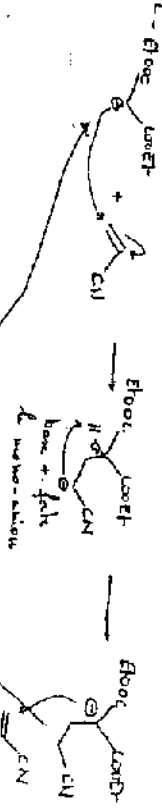
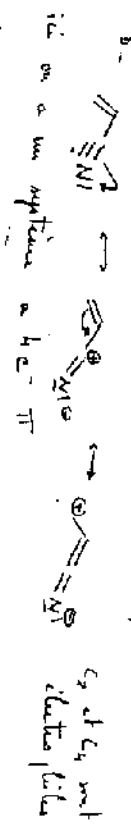
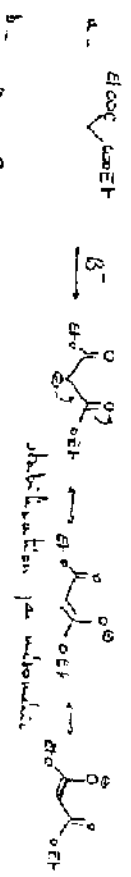
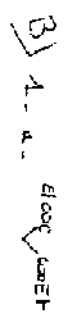


Indication	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e
3	4	2	3	1	
0,8-1,8	3,1	2-3	2-3	?	
1,2	4	2,4	2,2	2,2	

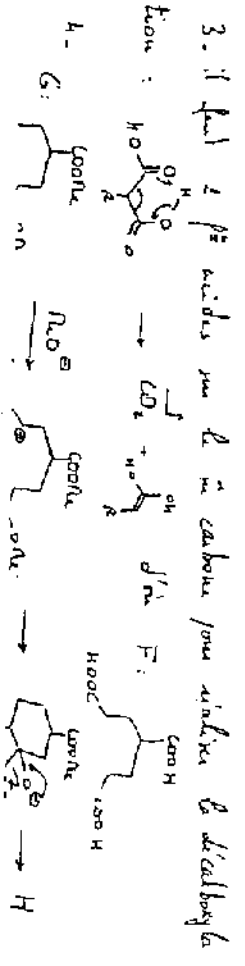
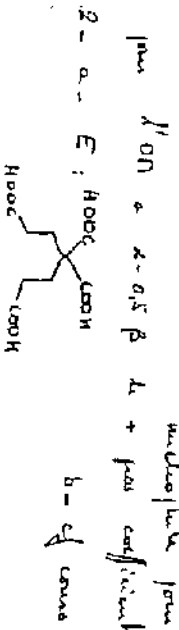
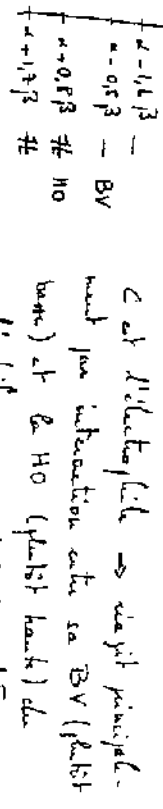
\Rightarrow bon

(3)

4. On peut penser à : CC(=O)O + base forte \rightarrow CC(O-)=O puis addition de CO (1)
 3. La catonisation est une élimination, il faut donc classer



On forme ainsi un cycle catalytique. Il n'y a pas de dédoublement

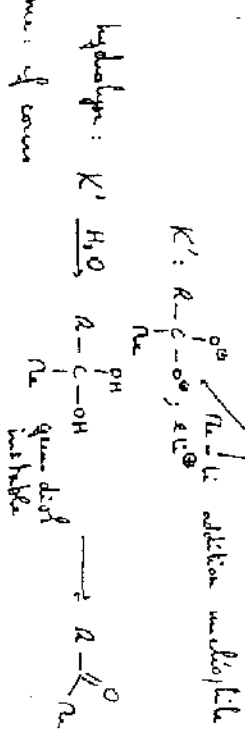
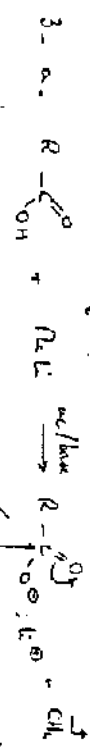
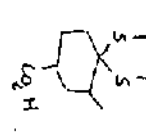


5) 1. a) Na^0 est un excellent donneur d'électrons.

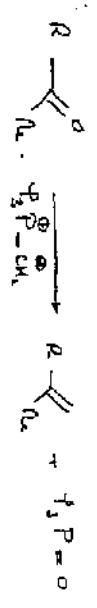
- les deux oxygénations (en fait plus de la double)
- la addition nucléophile (en fait plus RNa)

b. seul un kétole actif (entre 2 β° avec comme le malonate)

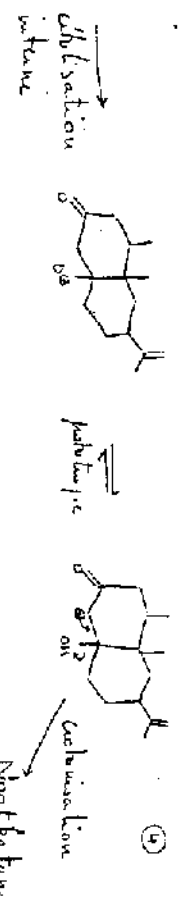
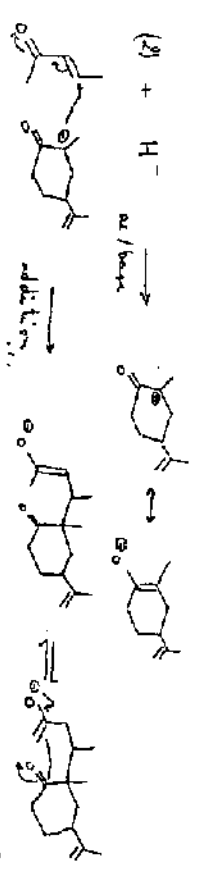
2. I \rightarrow II. hydrolyse puis dicarboxylation (cyclohexane malonate)
 a. protection: avec 1° alcool-diol: problème d'oxydation
 venue de l'oxydation (pour protéger)



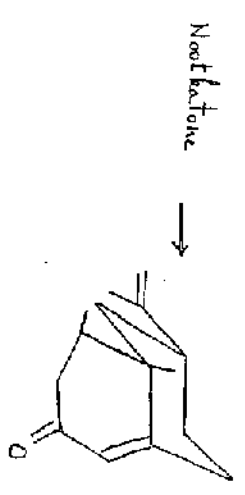
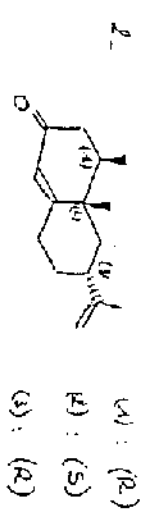
b. Réaction de Wittig:



D) Mécanisme de la oxydation:



E) 1. $3 \text{ C}^* \Rightarrow 2^3 = 8$ stéréoisomères



partie II A propos du diode

II. A. solution du diode

- II. A. 1) solution diluée idéale
 - a) $p_{H_2O} = p_{H_2O}^0 + RT \ln \frac{m}{m^0}$ $m = 4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 - b) $p_{H_2} = p_{H_2}^0 + RT \ln x_2$
 - c) $p_{H_2} = p_{H_2}^0 + RT \ln x_2$

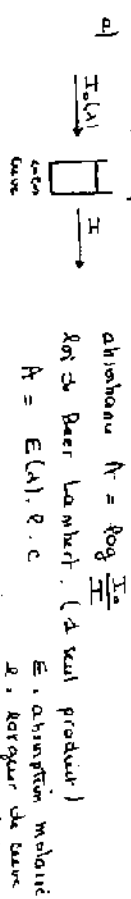
II. A. 2) application au diode
 la potential chimique du I_2 est le même dans les deux phases

$$\mu_{I_2, s} = \mu_{I_2, aq} = 0$$

$$\mu_{I_2, aq} = \mu_{I_2, aq}^0 + RT \ln x_2$$

A. N. $\mu_{I_2, s}^0 = +16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\mu_{I_2, aq}^0 = +26,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

II. A. 3) partage du diode



le zinc est fait avec la eau de référence (anode)

b) le moins d'amidon donne une coloration bleue caractéristique avec I_2 la fin du dosage (disparition de I_2) l'accompagnement d'un partage bleu \rightarrow inverse

a) $I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$ $K = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$

$[I_2]_{org} = 3,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $[I_2]_{aq} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$\Rightarrow K = 87$
 or $\Delta G^0 = \mu_{I_2}^{org} - \mu_{I_2}^{aq} = -RT \ln K = \mu_{I_2, aq}^0 - \mu_{I_2, org}^0$

II. A. 4) solubilité dans CCl_4 $I_2(a) \rightleftharpoons I_2(org)$ $\mu_{I_2(a)}^0 = \mu_{I_2(org)}^0 + RT \ln x_2$
 $\lambda^{org} = 0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

II. A. 5) solubilité dans l'eau en présence de I^-

a) solubilité $x = [I_2]_{aq} + [I_3^-]$ $x > x = [I_2]_{aq}$
 b) $[I_2^-] + [I_3^-] = 0,5$ (conservation de I^-) et $[I_2^-] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

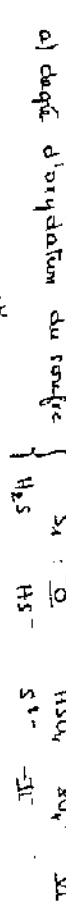
(5)

$K^0 = \frac{[I_3^-]}{[I_2^-][I^-]} = 4,6 \cdot 10^4$ $\Rightarrow \frac{[I_3^-]}{[I_2^-]} = 0,63$
 $\Rightarrow [I_3^-] = 0,19 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ solubilité $x = 0,19 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

(6)

II. B. titrage des ions sulfures

II. B. 1) diagramme E-pH du soufre

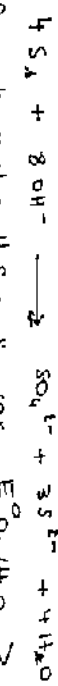


par ailleurs $\frac{pKa}{pH} \rightarrow pH$

A: $H_2SO_4^-$	D: SO_4^{2-}
B: HS^-	E: HS^-
C: H_2S	F: S^{2-}

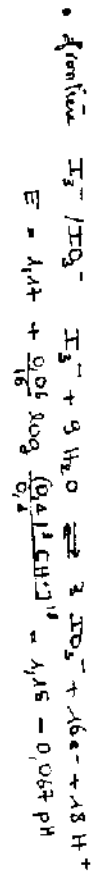
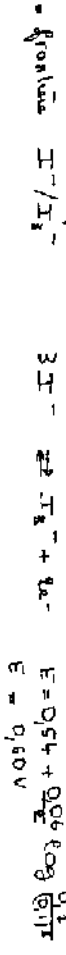
b) formation D-F $S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8e^- + 8H^+$
 $E = E^{S^{2-}/SO_4^{2-}} + \frac{0,06 \log [SO_4^{2-}][CH_3CO_3^-]^4}{[S^{2-}]}$ $pH = -0,06 \text{ pH}$

c) en milieu basique S_2 la dimère. En milieu très basique on obtient S^{2-} et SO_4^{2-}



d) O_2 peut oxydier H_2S en S car $E^0(O_2/H_2O) > E^0(S/H_2S)$ donc la réaction observée

II. B. 2) diagramme de diode



I_3^- la dimère pour $pH > 3,1$

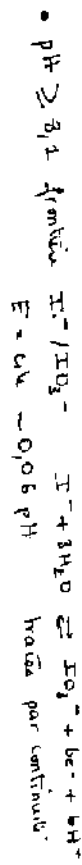
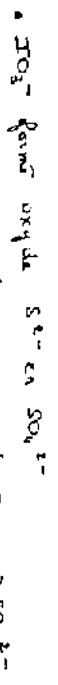
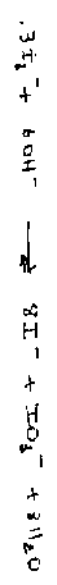
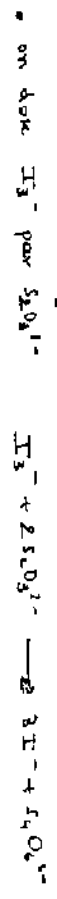


diagramme: page suivante

II. B. 2) a) I_2 en présence de I^- an excès se transforme en I_3^- en milieu basique I_3^- la dimère



on trouve en milieu acide de pH de IO_3^- réagir avec I^- pour donner I_3^- $IO_3^- + 8 I^- + 6 H^+ \rightleftharpoons 3 I_3^- + 3 H_2O$

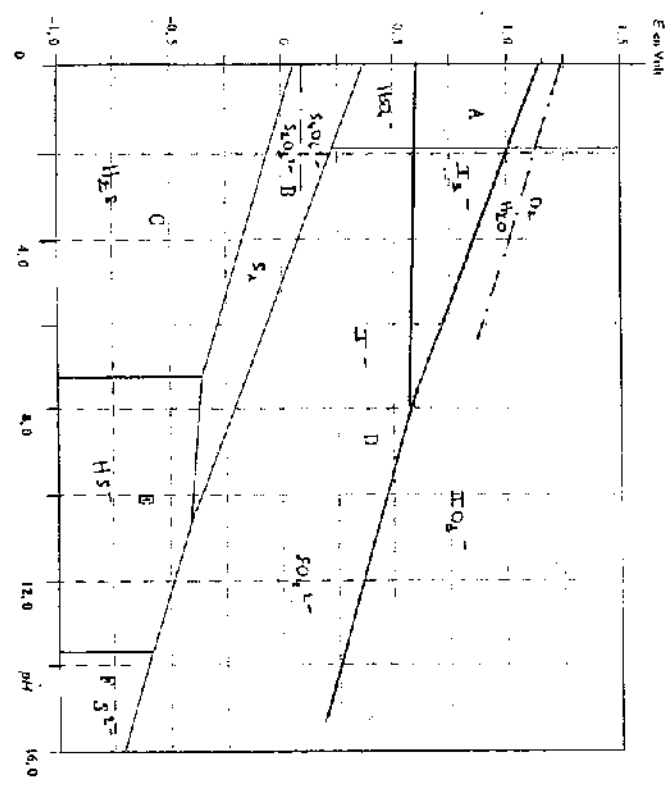


b) un feuillet complet - tout le courant va en S^{2+}
 Nombre de S^{2+} min $20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ qui réagissent avec

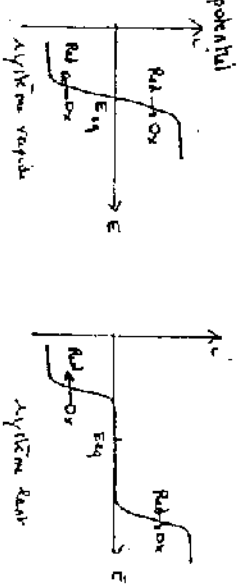
$\frac{4}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } IO_3^-$
 Or on a formé au départ $\frac{1}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } IO_3^-$ donc
 après 2 étapes il reste $\frac{1}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - \frac{4}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 de IO_3^- qui par acidification (étape 3) donne

$3 \left(\frac{1}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 - \frac{4}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \right) \text{ mol de } IO_3^-$ qui va réagir
 avec $2 \times 3 \left(\frac{1}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 - \frac{4}{3} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \right) \text{ mol de } H_2SO_4$

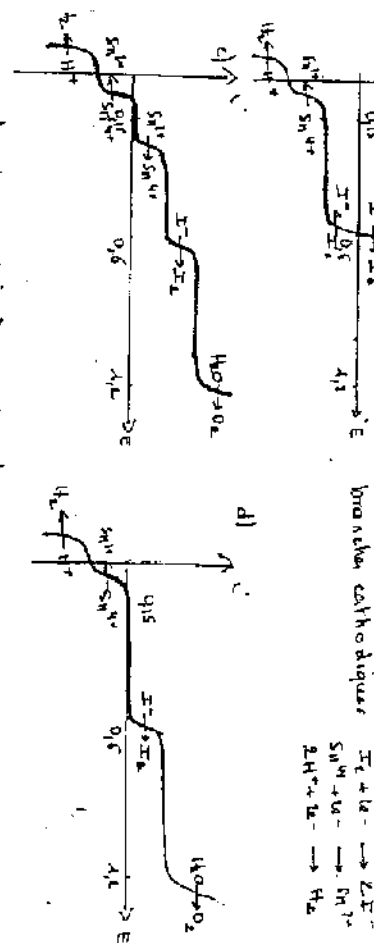
$= 2 \cdot 2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \text{ mol}$
 $C = [S^{2+}] = 0,041 \text{ mol} \cdot L^{-1}$



II c) titrage de S^{2+} par la diiode
 a) Red $\approx 2 \cdot O_2 + 4H^+$
 système rapide : pas de surtensions
 système lent : surtensions
 système rapide et cathodique



b) $H_2O \rightarrow O_2$ branches anodiques
 $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$
 $S^{2+} + 2e^- \rightarrow S$
 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
 branches cathodiques



II c 2) potentiométrie à courant nul
 a) départ CV $S^{2+} + I_2 \rightarrow S^{4+} + 2I^-$
 $f_{in} \left\{ \begin{array}{l} CV - CV \\ CV - CV \\ CV - CV \end{array} \right.$
 $E = 0,15V$
 $E = 0,62 + 0,05 \log \frac{[S^{2+}]}{[I_2]}$
 $x = 0,5 \quad E = 0,15V$

pour le de la courbe de titrage
 b) pour $x < 1$ c'est la couple S^{2+}/S^{4+}
 prédominant qui fixe le potentiel. Or à
 courant nul le potentiel est mal défini et
 compris entre $+0,05V$ et $0,15V$.
 La pente de courbe en potentielle est donc
 impossible à déterminer.
 Par contre pour $x > 1$ c'est la couple rapide
 I^-/I_2 qui fixe le potentiel et le potentiel est bien défini.

II c 3. potentiométrie à courant imposé
 L'électrode est un anode et on fait
 passer un faible courant i_a
 On voit que le potentiel imposé par
 le couple S^{2+}/S^{4+} est maintenant
 E non fixé - la courbe est
 le potentiel pour $x > 1$ est lui aussi
 bien déterminé.
 La courbe E (x) est tracable dans
 un état et s'équilibrerai en donc
 bien déterminé.

