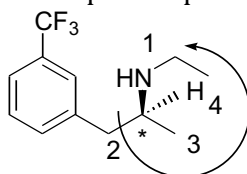


Correction du devoir surveillé de chimie n°1

Problème 1 : synthèse de la fenfluramine

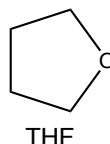
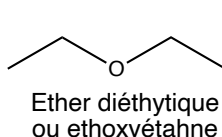
Partie 1 : Étude de la molécule de fenfluramine

1. La fenfluramine est chirale car non superposable à son image par rapport à un miroir plan. La justification doit être basée sur la définition d'une molécule chirale.
2. D'après les règles CIP, on trouve un descripteur S pour l'atome de carbone stéréogène.



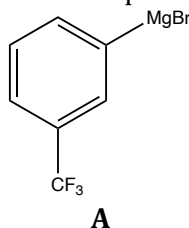
Partie 2 : synthèse multi-étapes de la fenfluramine

3. On doit choisir un solvant aprotique pour éviter toute réaction acide base. De plus le solvant doit être une base de Lewis (donneur de doublet d'électrons) pour stabiliser l'organomagnésien mixte. On peut choisir par exemple l'éthoxyéthane ou le tétrahydrofurane (THF). L'éther anhydre n'est pas une réponse suffisante : le terme éther recouvre la famille chimique des éthers (le THF et l'éthoxyéthane sont des étheroxydes). De plus, le solvant est anhydre parce que le chimiste l'a conservé sur tamis moléculaire.

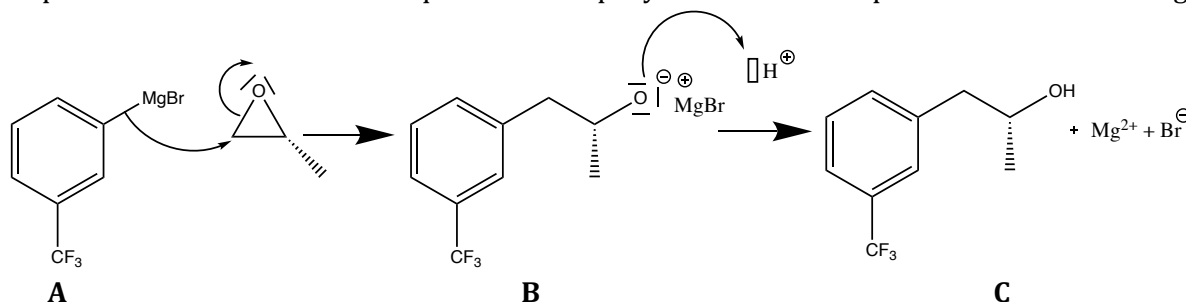


Les réactions parasites à éviter sont :

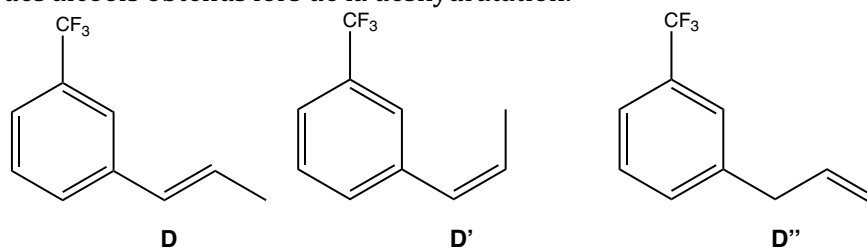
- action sur l'eau (milieu anhydre → garde à chlorure de calcium, verrerie séchée à l'étuve et réactifs bien secs)
- action sur le dioxyde de carbone et le dioxygène (→ balayage du milieu réactionnel par un gaz inerte tel que l'argon ou le diazote)
- dimérisation ou couplage de type Wurtz (halogénoalcane introduit au goutte à goutte).
- Réaction exothermique, le solvant est fortement volatile et inflammable, il faut prévoir un reflux (un cristalliseur d'eau froide à portée de main).



4. La réaction de S_N2 de l'organomagnésien sur l'époxyde est régiosélective. Elle se fait sur l'atome de carbone électrophile le moins encombré stériquement de l'époxyde. Le site nucléophile est la liaison C—Mg.

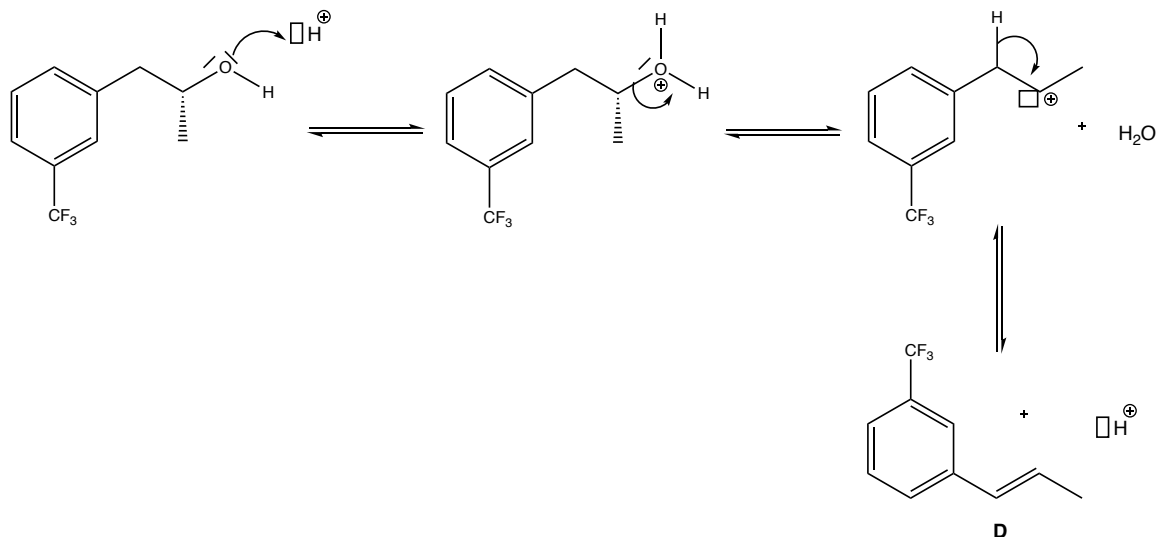


5. Représentation des alcools obtenus lors de la déshydratation.

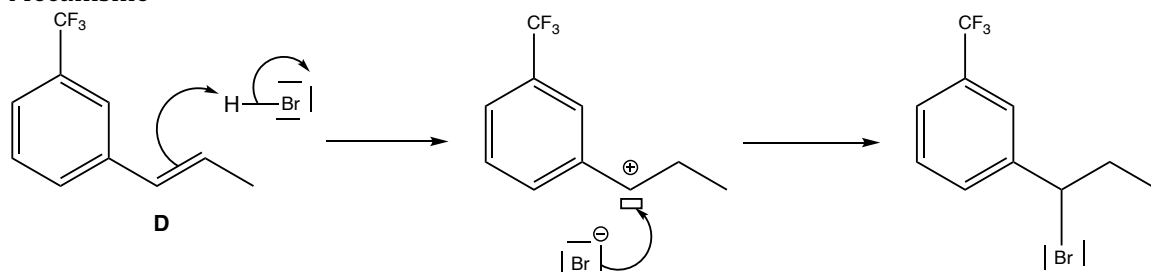


D'après la règle de Zaitsev, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable. Il s'agit de **D** car la double liaison est délocalisable par mésomérie et que la gêne stérique est moindre (descripteur E)

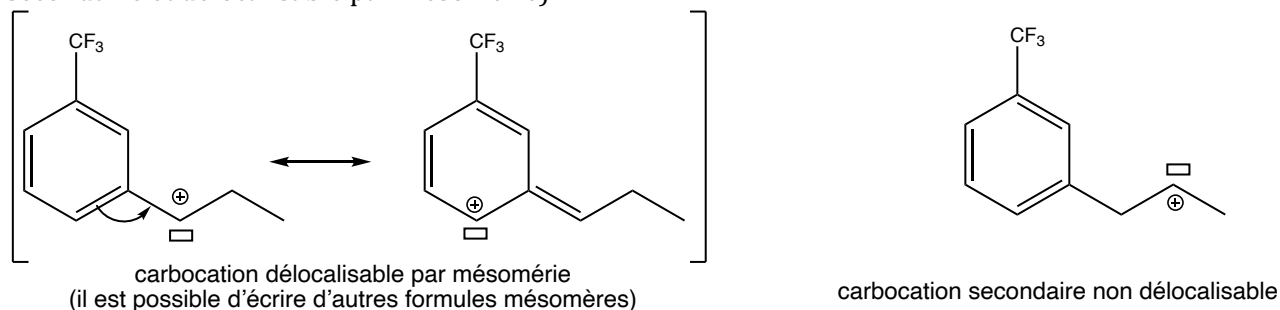
6. Mécanisme réactionnel



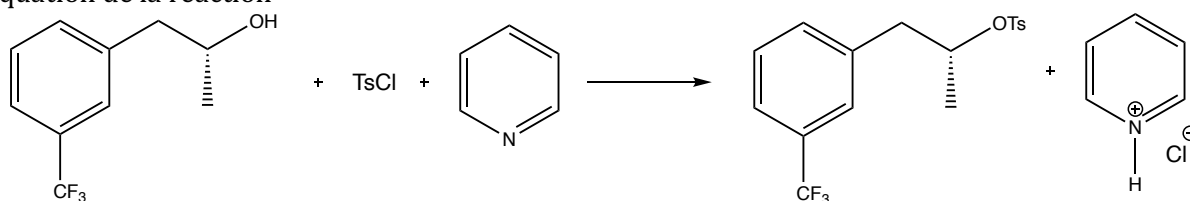
7. Mécanisme



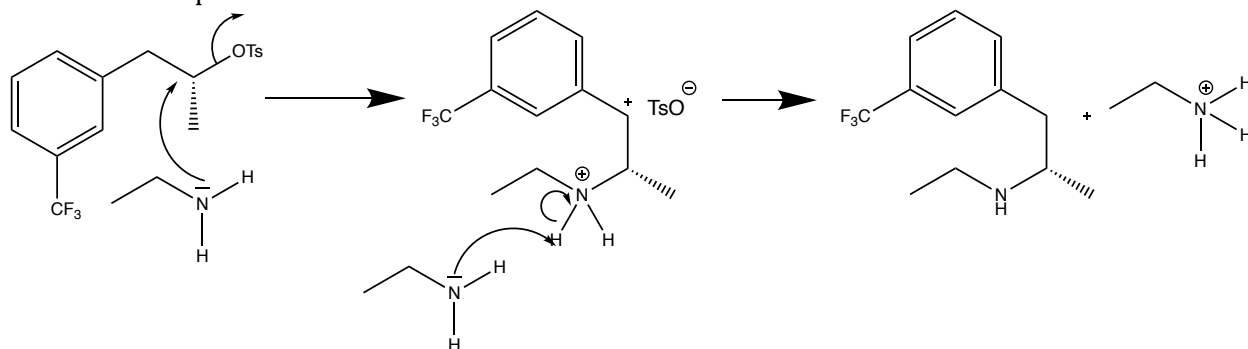
Lors de l'étape cinétiquement déterminante, le carbocation le plus stable est celui obtenu le plus rapidement. D'après la règle de Markovnikov, on obtient majoritairement le produit issu du carbocation le plus stable (ici secondaire et délocalisable par mésomérie).



8. Équation de la réaction



9. La transformation **C** → **E** sert à activer la nucléofugacité de l'alcool. La pyridine est une base de Brønsted permettant de neutraliser le dégagement gazeux toxique de chlorure d'hydrogène HCl.
10. L'étude cinétique de cette réaction prouve une substitution nucléophile bimoléculaire S_N2. Le mécanisme réactionnel doit explicitement mettre en évidence l'inversion de Walden.



11. La dernière étape de cette réaction est une S_N2. La synthèse de la fenfluramine est stéréosélective et stéréospécifique. On obtient exclusivement un stéréoisomère si l'on part de l'époxyéthane R comme c'est le cas dans ce problème.

Problème 2 : rendement d'une réaction de saponification

Partie 1 : titrage pH-métrique d'une solution de soude

- On utilise une électrode de référence de potentiel constant à une température donnée ainsi qu'une électrode de verre. Le pH-mètre est un millivoltmètre qui mesure la tension $\Delta E = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}}$ avec $\Delta E = a + b\text{pH}$. Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre pour déterminer a et b de sorte à faire la correspondance entre ΔE mesurée et le pH.
- Équation de la réaction de titrage $\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$ de constante $K^\circ = 10^{14}$.
A l'équivalence $n(\text{HO}^-)_0 = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow \text{eq}}$ soit $C = \frac{C_a V_{\text{eq}}}{V_0}$;
A l'aide de la méthode des tangentes, on repère $V_{\text{eq}} = 25,8 \text{ mL}$
AN : $C = \frac{25,8 \times 1,00}{50} = 0,516 \text{ mol L}^{-1}$
L'éthanol – souvent confondu avec l'acide éthanoïque – joue le rôle de solvant comme cela est indiqué dans l'énoncé.
- A l'équivalence, $\text{pH} = 7$. On choisit un indicateur coloré dont la zone de virage inclut le pH équivalent. Le BBT est donc l'indicateur coloré le plus adapté pour ce titrage.

Partie 2 : détermination du rendement d'une réaction de saponification

4. Calcul des quantités de matière :

$$n_{\text{ester}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \times d \times V}{M}$$

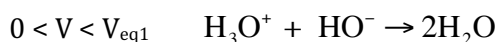
$$\text{AN : } n_{\text{ester}} = 0,0215 \text{ mol}$$

$$n_{\text{soude}} = C \times V$$

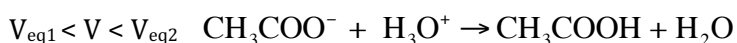
$$\text{AN : } n(\text{HO}^-) = 0,516 \times 0,050 = 0,0258 \text{ mol}$$

L'ester est le réactif limitant.

5. On exploite le titrage qui permet d'accéder aux quantités d'ions hydroxyde restants et d'ions éthanoate formés. On titre un mélange d'ion éthanoate et de soude :
On observe deux sauts de pH, donc deux équivalences ($V_{\text{eq1}} = 5,3 \text{ mL}$; $V_{\text{eq2}} = 25,8 \text{ mL}$). On a deux réactions qui se succèdent :



$$K^\circ_1 = 10^{14}$$



$$K^\circ_2 = 10^{4,8}$$

On constate que le rapport des constantes $\frac{K^\circ_1}{K^\circ_2}$ est supérieur à 10^4 , ce qui est cohérent avec l'observation de deux équivalences)

6. L'anion éthanoate est titré entre la première et la deuxième équivalence :

$$n_{\text{restant}}(HO^-) = n_{0 \rightarrow e1}(H_3O^+) = C_a V_{e1}$$

$$n_{\text{formé}}(CH_3COO^-) = n_{e1 \rightarrow e2}(H_3O^+) \quad \rightarrow \quad n_{\text{formé}}(CH_3COO^-) = C_a \times (V_{e2} - V_{e1})$$

$$\text{AN : } n_{\text{formé}}(CH_3COO^-) = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } n_{\text{restant}}(HO^-) = 5,30 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$7. \text{ Rendement : } \eta = \frac{n_{\text{formé}}(CH_3COO^-)}{n_{\text{ester}}} \quad \text{AN } \eta = 95,3 \%$$

8. Il faut se placer à la deuxième demi-équivalence pour laquelle $n(CH_3COOH) = n(CH_3COO^-)$, c'est à dire à $V = V_{eq1} + \frac{V_{eq2} - V_{eq1}}{2} = 15,6 \text{ mL}$. On retrouve bien $pK_a = 4,8$ (point d'inflexion de la courbe $pH = f(V)$)

Correction du DS 1 : Physique

Problème : Sécurisation de la zone d'arrivée d'un toboggan aquatique

1. Le travail élémentaire du poids s'écrit (Axe Oz ascendant) :

$$\delta W = -m\vec{g} \cdot d\vec{\ell} = -mg \vec{u}_z \cdot dz \vec{u}_z = -mg dz = -d(mgz) = -d(E_p)$$

Donc le poids est une force conservative qui dérive de l'énergie potentielle de pesanteur :

$$E_p = +mgz + cste$$

2. On peut donc écrire : $W = -\Delta E_p$ soit $W = -mg(z_B - z_A) = mg(H - h)$

3. Le système est l'ensemble {enfant de masse m } dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

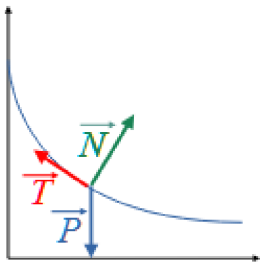
Bilan des forces : $\vec{P} = -mg \vec{u}_z$ et $\vec{R}_N$ la réaction normale du support.

Théorème de l'énergie cinétique : dans un référentiel galiléen, la variation d'énergie cinétique est égale à la somme des travaux de toutes les forces extérieures. En l'absence de frottements, il n'y a pas de force non conservative et la réaction normale du support $\vec{R}_N$ ne travaille pas (car elle est orthogonale au déplacement). On a donc :

$$\begin{aligned} \Delta E_{cA \rightarrow B} = W(\vec{P}) &\Leftrightarrow E_c(B) - E_c(A) = W(\vec{P}) \\ \Leftrightarrow \frac{1}{2}mv_B^2 - 0 &= mg(H - h) \Leftrightarrow v_B = \sqrt{2g(H - h)} \end{aligned}$$

4. AN : $v_B = 20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

5. L'enfant est soumis au poids, à la réaction normale du support et aux frottements (réaction tangentielle du support) :



6. La force de frottement est colinéaire au déplacement et opposée à $d\vec{\ell}$:

$$W' = \int_A^B \vec{T} \cdot d\vec{\ell} = -T \times AB = -T \times L$$

7. On applique de nouveau le théorème de l'énergie cinétique entre A et B :

$$\begin{aligned} \Delta E_{cA \rightarrow B} = E_c(B) - E_c(A) &= W(\vec{P}) + W(\vec{R}_N) + W(\vec{T}) \\ \frac{1}{2}mv_B^2 - 0 &= mg(H - h) + 0 - T \times L \Leftrightarrow T \times L = mg(H - h) - \frac{1}{2}mv_B^2 \\ T &= \frac{mg(H - h)}{L} - \frac{1}{2} \frac{mv_B^2}{L} = 200 \text{ N} \end{aligned}$$

8. On s'intéresse au système {enfant} toujours dans le référentiel terrestre supposé galiléen : dès qu'il a quitté le toboggan, il n'est soumis qu'à son poids $\vec{P} = -mg \vec{u}_z$ et se retrouve en chute libre (en négligeant les frottements de l'air).

On applique le PFD au système :

$$m\vec{a} = \vec{P}$$

En projetant sur Ox et Oy, on obtient :

$$\begin{cases} a_z = -g \\ a_x = 0 \end{cases} \text{ en intégrant : } \begin{cases} v_z = -gt + A \\ v_x = B \end{cases}$$

La vitesse initiale vaut $\vec{v}_B = v_B \vec{u}_x$ donc $A = 0$ et $B = v_B$. On intègre à nouveau et on positionne l'origine du repère en B, on a : $z(0) = 0$ et $x(0) = 0$. Ainsi :

$$\begin{cases} z = -\frac{1}{2}gt^2 \\ x = v_B t \end{cases}$$

L'équation de la trajectoire est donc : $z(x) = -\frac{1}{2}g\left(\frac{x}{v_B}\right)^2$

Lorsque l'enfant touche l'eau, $z(x) = -h \Leftrightarrow -\frac{1}{2}g\left(\frac{x}{v_B}\right)^2 = -h \Leftrightarrow x = \sqrt{\frac{2v_B^2 h}{g}} = v_B \sqrt{\frac{2h}{g}} = d$
 AN : $d = 4,5 \text{ m}$

9. On s'intéresse toujours au système {enfant} dans un référentiel terrestre supposé galiléen. Bilan des forces :

Poids : $\vec{P} = -mg \vec{u}_z$; Poussée d'Archimède : $\vec{\pi} = \rho_{\text{fluide}} V g \vec{u}_z$;

Force de frottement fluide : $\vec{F}' = -k\vec{v}$

On applique le PFD au système :

$$m\vec{a} = \vec{P} + \vec{\pi} + \vec{F}'$$

On projette sur l'axe Ox :

$$ma_x = m \frac{dv_x}{dt} = -kv_x$$

Ce qui conduit bien à l'équation différentielle :

$$\frac{dv_x}{dt} + \frac{k}{m}v_x = 0$$

10. Le temps caractéristique vaut $\tau = m/k$.

11. Entre B et C, l'enfant est en chute libre dans l'air et la projection du PFD sur Ox conduit à : $\ddot{x} = 0$ donc $\dot{x} = v_B$, cf question 8. Donc $v_x(C) = v_B$

12. On reconnaît une équation différentielle du premier ordre dont la solution s'écrit :

$v_x = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$, A étant déterminé par la condition initiale : $v_x(t=0) = v_B$. On obtient :

$$v_x(t) = v_B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Ce modèle est compatible avec la courbe proposée (décroissance). De plus, la vitesse initiale repérée sur la courbe vaut bien $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et la vitesse limite (quand t tend vers $+\infty$) est bien égale à $0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

13. On prend la tangente à l'origine qui coupe l'axe des abscisses (asymptote) en $t = \tau$ et on lit graphiquement

$\tau = 0,25 \text{ s}$. On peut aussi prendre l'abscisse du point pour lequel $v_x(t) = 0,36 v_B$, ce qui donne $\tau = 0,20 \text{ s}$. Comme $k = m\tau = 50 \times 0,25$ on en déduit $k = 200 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$

14. Intégrons l'expression de v_x pour obtenir $x(t)$:

$$x(t) = -\tau v_B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + K$$

En prenant comme origine des temps le moment où l'enfant pénètre dans l'eau et l'origine du repère en C : $x(0) = 0$.

Donc $-\tau v_B + K = 0 \Leftrightarrow K = \tau v_B$. On obtient :

$$x(t) = \tau v_B \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

L'enfant s'arrête sous l'eau lorsque sa vitesse s'annule, donc lorsque t tend vers $+\infty$ d'après le modèle exponentiel.

$$x_\infty = \tau v_B = d'$$

AN : $d' = 2,5 \text{ m}$

15. À partir de la sortie du toboggan, la distance de sécurité est donc égale à :

$$d + d' = 4,5 + 2,5 = 7 \text{ m}$$