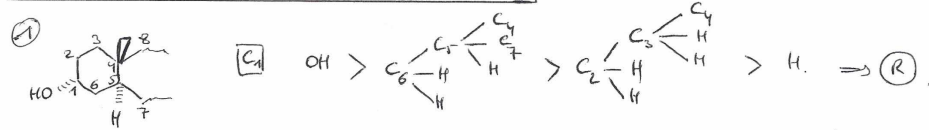


Devoir surveillé 5 - 19 janvier 2013 :

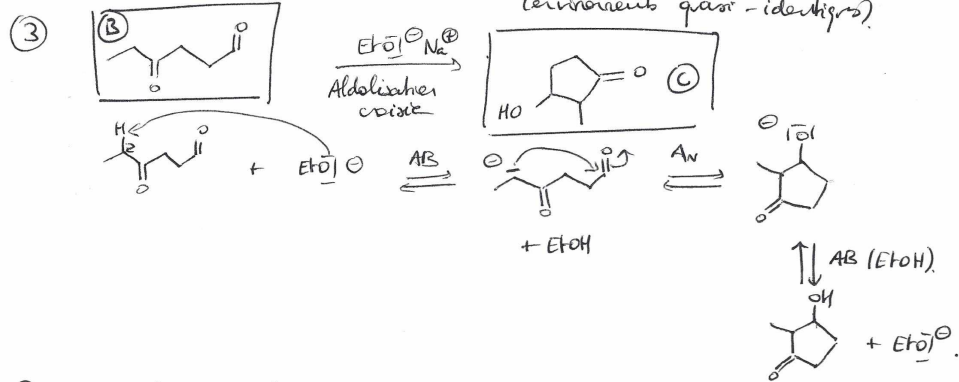
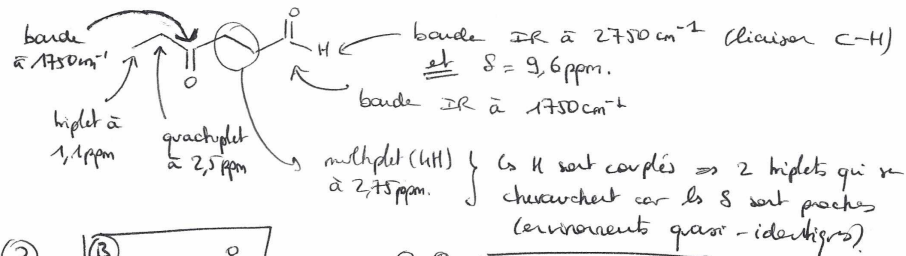
Chimie organique
Thermodynamique

1. SYNTHÈSE DE L'ANDROSTÉRONE.



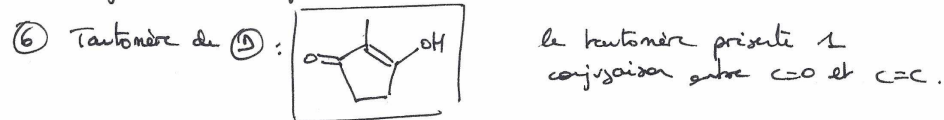
De la même manière, C_5 (S) et C_4 (S)

② $C_6H_{10}O_2$: 2 insaturations



④ 2-méthylcyclohexane-1,3-dione

⑤ Oxydation de la fonction alcool secondaire.



Tautomère : équilibre entre 2 formes d'un composé différent généralement par la position d'un H (\Rightarrow différent de mésonérie)

⑦

	D	E	Tautomère de D.
BV	$\alpha-0,87\beta$	$\alpha-0,41\beta$	$\alpha-0,61\beta$
HO	$\alpha+1,35\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+0,62\beta$

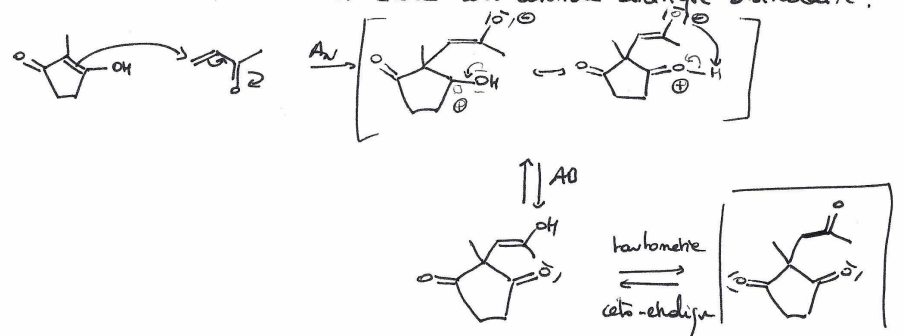
Écart HO-BV la + faible : (HO du tautomère) et (BV de E).
 \downarrow
HO donc nucléophile BV donc électrophile.

⑧

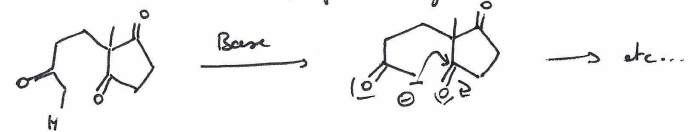
⑨ Atome la + contributif de HO du tautomère : HO

Atome la + contributif de BV de E :

\Rightarrow addition 1,4 sur l' α -énone sans contrôle cinétique stérique.

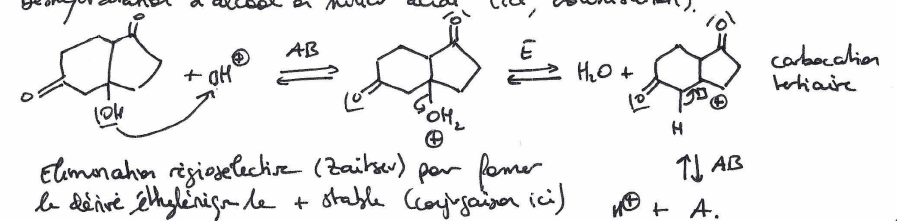


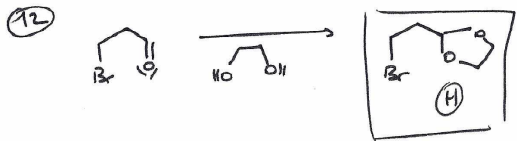
⑩ Il s'agit encore d'une aldolisation : la (S)-proline est une base qui déprotonne F en α d'un groupe carbonyle :



la (S)-proline est 1 auxiliaire chiral. Avec l'autre énantiomère, on aurait vraisemblablement formé l'isomère de G.

⑪ Déshydratation d'alcool en milieu acide (ici, protonation).

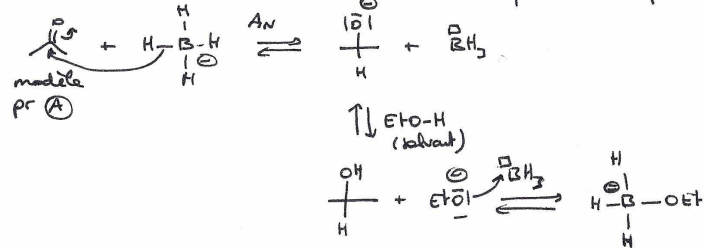




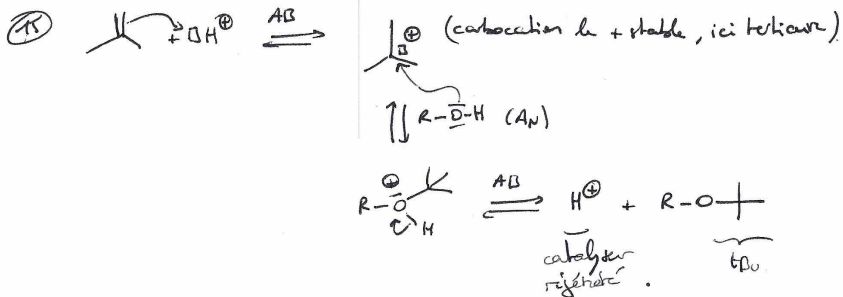
Acétalisation (ici protection de la fonction aldéhyde).

Réactifs acétalisés : voir cours.

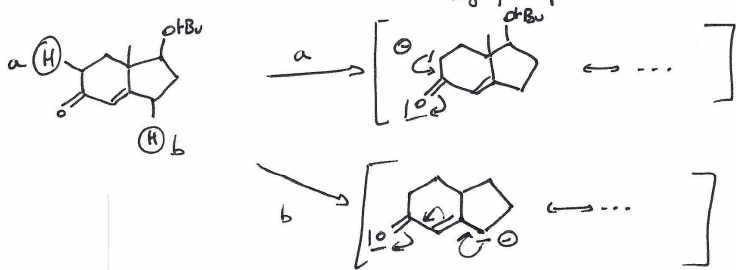
13 Réduction de la cétone par NaBH_4 . (la séquence est répétée 4 fois).



14 L'autre fonction carbonyle est moins électrophile (donation d' e^- par conjugaison avec la double liaison $\text{C}=\text{O}$). A basse température, cette réaction moins rapide que celle mettant en jeu la cétone non conjuguée, est suffisamment lente pour que ses effets ne soient pas visibles. A température ordinaire, on obtient un mélange car les 2 carbonyles réagissent.



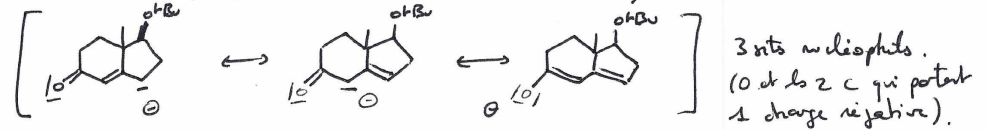
16 Les H acides sont ceux pour lesquels la base conjuguée est stabilisée (car il n'y a aucun H lié à 1 atome très électro-négatif depuis la réaction précédente).



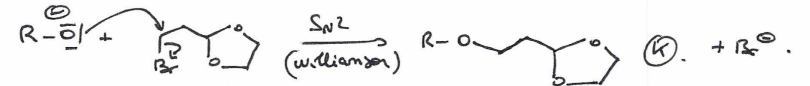
La base choisie est H^- \Rightarrow après fixation d'un H^+ , on forme $\text{H}_2(\text{g})$ gaz dégagé.

17 Chromatographie : technique de séparation d'espèces d'un mélange par migration différenciée sur une phase stationnaire, extraînée par 1 phase mobile. Chaque molécule subit des forces intermoléculaires de la part de la phase stationnaire et de la phase mobile. Les différences dans leurs interactions expliquent que les migrations se font à des vitesses différents. Eluant = phase mobile.

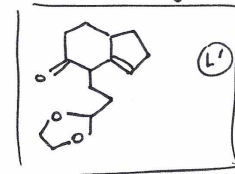
18 L'ion enolate (B) est majoritaire car + stable : la conjugaison dans B fait intervenir 1 plus grand nombre d'atomes \Rightarrow + de formes mésomères.



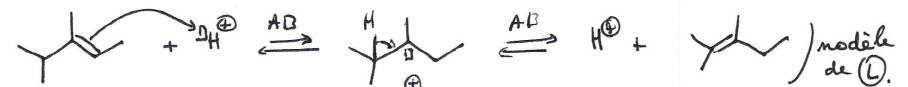
19 K est formé par $\text{S}_{\text{N}}2$ de l'énolate avec le dérivé halogéné primaire H.



20 Par 1 processus analogue à partir du site nucléophile carboné identifié par (a) de la réaction, il y a aussi $\text{S}_{\text{N}}2$ qui conduit à :



chlorure d'ammonium est NH_4^+ , Cl^- avec NH_4^+ acide faible : il y a isomérisation de la double liaison.



carbocation tertiaire le + stable ici

le processus est favorable par le dérivé éthylénique obtenu est plus stable car sa double liaison est conjuguée à la double liaison $\text{C}=\text{O}$.

21

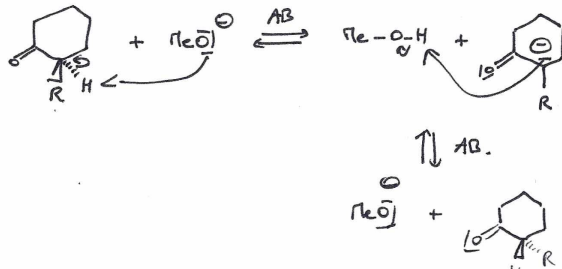
$$e = \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse maximale obtenue si le R° formait totalement l'espèce souhaitée}} = \frac{m_K}{m_{K\text{max}}} = \frac{m_K}{\eta_{K\text{max}} \cdot \Gamma_K} = \frac{m_K}{\eta_j \cdot \Gamma_K} = \frac{m_K}{\frac{m_j}{\Gamma_j} \cdot \Gamma_K}$$

faire 1 tableau d'av. et vérifier que η est le réaction limitant

$$e_K = \frac{n_K}{n_A} \frac{p_A}{p_K} = 18\% \quad \text{et} \quad e_L = \frac{n_L}{n_B} \frac{p_B}{p_L} = 66\%$$

(22) Hydrogénation catalytique: $H_2(g)$ et catalyseur métallique solide comme Pt.
 à T° ambiante et pression ~ 1 bar.
 → il y a alors syn-addition des 2 H.

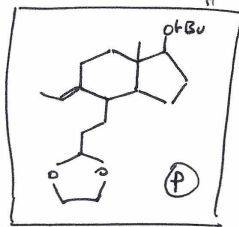
(23) RO^- base forte: peut arracher H α du carbonyle.



enolate localement plan car conjugué.

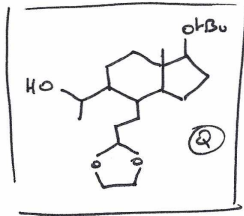
→ approche du H^+ du méthanol peut se faire par l'un ou l'autre des faces de l'enolate.

(24) Réaction de Wittig:



(25) séquence hydrogénation de la double liaison, puis oxydation.

→ formation d'un alcool sans contrôle stérique: OH va fixer sur le C de la double liaison le moins encombré.



(26) $Q \rightarrow R$: oxydation de la fonction alcool secondaire, CrO_3 dans pyridine.

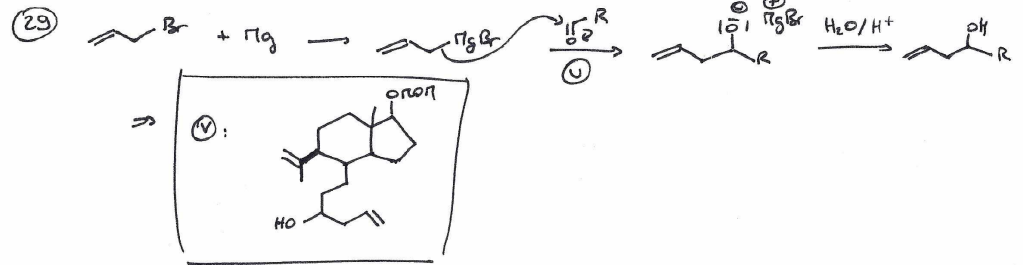
$R \rightarrow S$: il s'agit de la même situation qu'à 23: on introduit une base forte (RO^- , Na^+) pour arracher H α du carbonyle, puis reprotonation.

(27) Réaction de Wittig: (3) mis à réagir avec $Ph_3P=$

(formé par la séquence: $CH_3-Br + PPh_3 \xrightarrow{Sn2} (2) \xrightarrow{BuLi} Ph_3P=$).

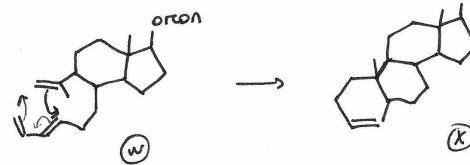
(28) L'acétal a permis de protéger la fonction aldéhyde qui aurait pu réagir à de nombreuses reprises, par exemple lors des réactions de Wittig.

L'acétal est détruit par hydrolyse avec catalyseur acide.



(30) La déshydratation en milieu acide des alcools présente le désavantage d'être réversible: sa réaction inverse met en jeu un dérivé éthyliquin et de leur en présence d'un catalyseur acide. Comme (V) possède dès le départ plusieurs doubles liaisons $C=C$, il y a un risque qu'elles-ci soient hydratées.

(31) Réaction de Diels-Alder: (W) présente une diène et une double liaison $C=C$



Z - EQUILIBRE DE BEACON

(1) (2) $\Delta_r G^\circ(298K) = -RT \ln K^\circ = -49,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 loi de Hess $\hookrightarrow R^\circ$ exothermique

$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = -141,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ < 0$: la R° contribue à diminuer le désordre du système (cohérent car $\downarrow q^\circ$ de gaz).

(5) loi de Van't Hoff: si $T \uparrow$, équilibre déplacé du sens inverse endothermique.

(6) loi de Le Chatelier: si $P \uparrow$, sens direct qui $\downarrow q^\circ$ de gaz.

(a) i) $Q_r = \frac{a_{C_2}^2 \cdot a_{H_2O}^2}{a_{H_2}^4 \cdot a_{O_2}} = \frac{p_{C_2}^2 \cdot p_{H_2O}^2 \cdot p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^4 \cdot p_{O_2}} \cdot \frac{P^0}{P}$

ii) Ajout de $N_2(g)$ à T, P de $\Rightarrow n_{H_2O} \uparrow$ (le reste st. de) $\Rightarrow Q_r \uparrow$

iii) Initialement $Q_r = K^\circ$
 Ajout N_2 : $Q_r' > Q_r = K^\circ$ } déplacement du sens inverse

② a) Tableau d'avancement :

	4 HCl(g) + O ₂ (g) = 2 Cl ₂ (g) + 2 H ₂ O(g)				N _{tot} , g
QI(mol)	0,40	0,10	0	0	0,90 (Δ n _{N₂} = 0 = 0,4 mol)
QF	0,40 - 4ξ	0,10 - ξ	2ξ	2ξ	0,90 - ξ

ξ, n_{HCl} = 4 n_{O₂}

ξ, n_{Cl₂} = n_{H₂O}

Si réaction totale, on récupère au maximum, 0,20 mol de dichlore.

Donc, p_r rendement de 60%, on obtient 0,6 × 0,2 = 0,12 mol de Cl₂.

b) Si état final à l'équilibre chimique, Q_{r,f} = K° ⇒ ξ_f = 0,060 mol.

$$\frac{(n_{Cl_2})^2 (n_{H_2O})^2 (n_{tot,g})}{(n_{HCl})^4 (n_{O_2})} \frac{P^0}{P} = \frac{(0,12)^4 (0,90 - 0,060)}{(0,16)^4 (0,040)} \times \frac{1}{1}$$

⇒ K°(T_f) = 6,64

c) Relation de Van't Hoff: $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K^0(T_f)}{K^0(T_0)} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_f} \right)$

en prenant T₀ = 500 K, K°(T₀) = K°(500K) = 14,4 · 10⁴.

⇒ $\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln(K^0(T_f)/K^0(T_0))}{\Delta_r H^0} \Rightarrow T_f = 764 K.$

d) Système évoluant à Pcte: ΔH = Q = 0 ⇒ ΔH = 0 (adiabatique)

e) ΔH(α)? chauffage à composition constante.

ΔH = Σ ΔH_i = ΔH_{HCl} + ΔH_{O₂} + ΔH_{Cl₂} (Cl₂ et H₂O non présents do le système initial qui se chauffe)

$$= n_{HCl} C_{p,HCl} \Delta T_{HCl} + n_{O_2} C_{p,O_2} \Delta T_{O_2} + n_{Cl_2} C_{p,Cl_2} \Delta T_{Cl_2}$$

$$= (T_f - T_i) [C_p^0(HCl) \cdot n_{HCl} + C_p^0(O_2) \cdot n_{O_2} + C_p^0(Cl_2) \cdot n_{Cl_2}]$$

ΔH(α) = (764 - T_i) [29,1 × 0,4 + 29,4 × 0,1 + 29,1 × 0,4]

ΔH(α) = 200 · 10³ - 26,2 T_i (en J)

ΔH(β)? réaction à T, P cte.

ΔH(β) = (Σ_f - Σ_i) ΔH_f ⇒ ΔH(β) = -7200 J

↳ 0 mol
↳ 0,06 mol (cf 2a))

⑦

ii) ΔH = 0 = ΔH(α) + ΔH(β) ⇒ T_f = 488 K soit ΔT = -276 K.

iii) H est une fonction d'état: il est possible de calculer ΔH sur n'importe quel chemin tant que l'état initial et l'état final restent les mêmes. En effet, ΔH = H_f - H_i.

3- CARBONATE DE CALCIUM.

① Nombre de paramètres intensifs, nécessaire et suffisant qu'un opérateur peut fixer arbitrairement par que l'équilibre désigné puisse être atteint et totalement caractérisé. (= VARIANCE).

② Formule des phases de Gibbs: N=3, R=1, P=3 ⇒ v=1

③ Relation de Van't Hoff

$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow$ intégrés entre 1093 et 1373 K: $\ln \left(\frac{K^0(1373)}{K^0(1093)} \right) \cdot R = \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{1093} - \frac{1}{1373} \right)$

AN: Δ_rH° = 175 kJ·mol⁻¹ (R° endothermique)

Δ_rG° = Δ_rH° - TΔ_rS° = -RT ln K° ⇒ à 1373 K: Δ_rS° = $\frac{\Delta_r H^0 + RT \ln K^0}{T} = 147 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Δ_rS° > 0: la R° contribue à augmenter le désordre du système (ici notamment par augmentation de la q^t totale de gaz).

④ loi de van't Hoff: si T ↑, équilibre rompt du sens endothermique (direct) ⇒ la t° favorise la dissociation de CaCO₃.

⑤ A l'équilibre chimique, K° = Q_r = $\left(\frac{P_{CO_2}}{P^0} \right)$

P_{CO₂} eq = 1 bar si K°(T_{inv}) = 1 ⇒ Δ_rG°(T_{inv}) = 0 = Δ_rH° - T_{inv} Δ_rS°

⇒ T_{inv} = $\frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} = 1193 K.$

⑥ T = 1093 K ⇒ K° = 0,2.

Hyp1: état final = équilibre chimique

On a cos, P_{CO₂}, final = P_{CO₂}, eq (1093K) = P° · K°(1093K) ⇒ P_{CO₂}, final = 0,2 bar.

or P_{CO₂} = $\frac{n_{CO_2} RT}{V} \Rightarrow n_{CO_2} = 9,1 \text{ mmol}$

⑧

