

Devoir en temps limité 4 - 14 décembre 2013 :

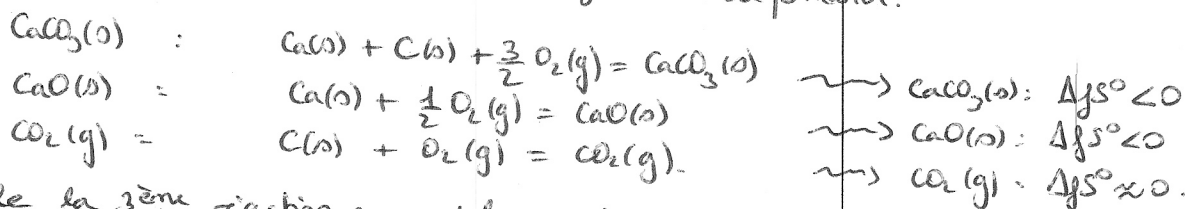
## Chimie des solutions Thermodynamique Chimie organique : PCSI + Carbonylés + Acides carboxyliques

### 1. AUTOUR DE LA CHAUX.

A.1.1 - Obtention de la chaux vive.

① Approximation d'Ellingham :  $\Delta_f H^\circ$  et  $\Delta_f S^\circ$  constants sur un intervalle de température où aucun constituant ne change d'état  $\rightarrow \Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \cdot \Delta_f S^\circ = \text{affine}$ .

② Equations de réactions associées aux grandeurs de formation:



Seule la 3<sup>ème</sup> réaction ne modifie pas la quantité de matière de gaz  $\rightarrow \Delta_f S^\circ(\text{CO}_2, g) \approx 0 \rightarrow \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, g)$  est une droite horizontale à l'ordonnée de T

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \cdot \Delta_f S^\circ \rightarrow \text{perte de la droite : } -\Delta_f S^\circ$$

③ pr  $\text{CaO}(s)$  : eq<sup>o</sup> de formation :  $\text{Ca}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) = \text{CaO}(s)$   
car  $500 < T < 1155 \text{ K}$ , Ca est solide.

$$\rightarrow \Delta_f H_a^\circ = -633 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S_c^\circ = 49,3 - 41,7 - \frac{1}{2} \cdot 204,8 = -103,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_f G_a^\circ = -633 + 0,104 T \text{ (en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) = \Delta_f H^\circ(\text{Ca}, s) = 0$   
car  $\text{O}_2(g)$  et  $\text{Ca}(s)$  sont les états standard de référence des éléments Ca et O.

④ Au-delà de 1155 K, Ca est liquide:



Combinaison linéaire d'équations : (b) = (a) - (fus)

loi de Hess :  $\Delta_f X_b^\circ = \Delta_f X_a^\circ - \Delta_{\text{fus}} X^\circ$

$$\Delta_f H_b^\circ = \Delta_f H_a^\circ - \Delta_{\text{fus}} H^\circ = -642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S_b^\circ = \Delta_f S_a^\circ - \Delta_{\text{fus}} S^\circ = \Delta_f S_a^\circ - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta_f S_b^\circ = -112 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_f G_b^\circ = -642 + 0,112 T \text{ (en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

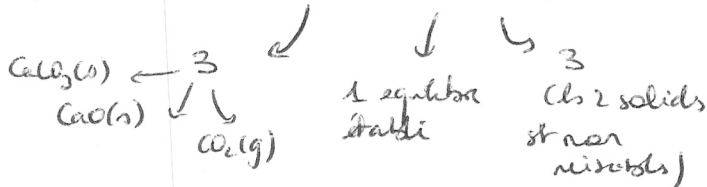
⚠ la formule  $\Delta_{(1) \rightarrow (2)} S^\circ = \frac{\Delta_{(1) \rightarrow (2)} H^\circ}{T_{(1) \rightarrow (2)}}$

ne s'applique qu'aux changements d'état physique (1)  $\rightarrow$  (2).

- ⑤ Par identification, (1)  $\leftrightarrow \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, g)$   
 (2)  $\leftrightarrow \Delta_f G^\circ(\text{CaO})$   
 (3)  $\leftrightarrow \Delta_f G^\circ(\text{CaCO}_3)$

⑥ Le système étant triphasé (les 2 solides existent donc), l'équilibre  $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$  est établi.

Nbre de degrés de liberté =  $N + 2 - R - \varphi = 1$



$\Rightarrow$  L'expérimentateur peut et doit fixer la valeur d'un unique paramètre intensif (T par exemple) pour que l'équilibre  $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$  soit atteint.

$\Delta$  Bien expliciter les valeurs attribuées aux différents termes de la règle des phases de Gibbs.

- le calcul de la variance sous un commentaire associé ne peut donner lieu à attribution de points.

- la partie "pour que l'équilibre chimique soit atteint" est indispensable.

⑦ 1) L'équilibre chimique est établi  $\Rightarrow K^\circ(T_1) = Q_r$   
 De plus,  $P_{\text{CO}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar} \Rightarrow Q_r = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = 1$

$\Rightarrow \Delta_r G_1^\circ(T_1) = -RT_1 \ln K^\circ(T_1) \Rightarrow \boxed{\Delta_r G_1^\circ(T_1) = 0}$

2)  $\boxed{\Delta_r G_1^\circ(T_1) = \Delta_f G^\circ(\text{CaO}, s) + \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{CaCO}_3, s)}$

3) Trouver graphiquement  $T_1$  revient à rechercher la température pour laquelle

$\Delta_f G^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{CaCO}_3)$   
 ordonnée droite (2)      ordonnée droite (1)      ordonnée droite (3)

$\boxed{T_1 \approx 1100 \text{ K}}$

⑧  $\boxed{\Delta_r G_1(T_2) = \Delta_r G_1^\circ(T_2) + RT_2 \ln(Q_r)}$

$\boxed{\Delta_r G_1(T_2) = \Delta_r G_2^\circ(T_2)}$

si les solides existent et que  $P_{\text{CO}_2} = P^\circ$  ( $\text{CO}_2$  seul gaz)

$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} = RT \ln K^\circ - RT \ln Q_r$

$-\Delta_r G = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q_r$

⑨ si  $T_2 > T_1$ ,  $\Delta_f G^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) < \Delta_f G^\circ(\text{CaCO}_3) \Rightarrow \Delta_r G_1^\circ(T_2) < 0$   
 $\Rightarrow \Delta_r G_1(T_2) < 0 \Rightarrow \boxed{A > 0}$

10)  $A = T = T_1, \Delta T = 0.$

Ainsi, en se plaçant à  $T_2 > T_1$ , l'industriel assure une réaction dans le sens direct.

comme il maintient  $\Delta T \neq 0$ , la R° se déroule jusqu'à disparition totale de  $\text{CaCO}_3 \Rightarrow$  la R° est totale.

2 - obtenon de chaux éteinte

① quantité de matière correspondant à 1 tonne de chaux éteinte CaO :

$$n = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{1 \cdot 10^6}{(40 + 16)} = 17,9 \cdot 10^3 \text{ mol.}$$

la réaction se déroulant mole à mole, il faut la même quantité d'eau.

$$n_{\text{eau}} = 17,9 \cdot 10^3 \text{ mol} \Rightarrow 321 \text{ kg} \Rightarrow \boxed{321 \text{ L}}$$

② en introduisant plus d'eau que nécessaire, on permet que ce soit la chaux vive qui joue le rôle de réactif limitant  $\Rightarrow$  c'est CaO et la quantité sera épuisée, et non H<sub>2</sub>O.

2 - AUTOUR DU PHOSPHORE.

1- le phosphore dans les eaux naturelles.

① l'absorbance d'un soluté par concentration peut être modélisée par une loi de la forme :

$$A = \epsilon l c$$

Absorbance (sans unité)  $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{Coef. d'absorption molaire (en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{)} \\ \rightarrow \text{longueur de la cuve (en cm)} \\ \rightarrow \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (concentration du soluté)} \end{array} \right.$

② longueur d'onde de travail  $\Rightarrow$  maximum d'absorbance sur le spectre d'absorption.

③ Par report de A sur le graphique, on lit la concentration associée :

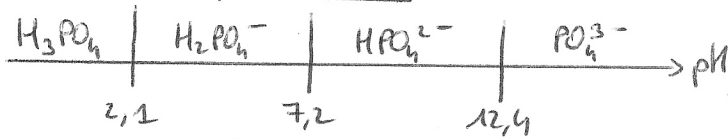
$$A = 0,549 \Rightarrow \boxed{C_{\text{dans } S} \approx 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

④ Du fait de la dilution par 500 qui a été réalisée pour obtenir S,

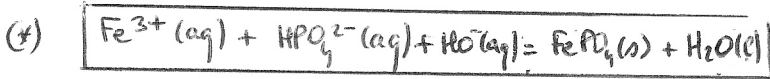
$$C_{\text{effluent}} = 500 C_{\text{dans } S} = 5,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Déphosphatation des effluents chimiques urbains.

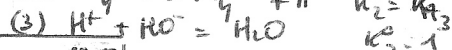
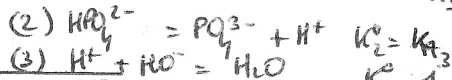
⑤ A pH = 8,5, la forme  $\text{HPO}_4^{2-}$  prédomine.



⑥ Formation de  $\text{FePO}_4$  à partir de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  en milieu basique



obtenir par combinaison des eq° (1)  $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{FePO}_4$   $K_{s1}^0 = \frac{1}{K_s}$



(\*) = (1) + (2) + (3) ⇒  $K^0 = \frac{K_{a3}}{K_s K_e} = 10^{35}$   $R^0$  quasi-totale.  $K_e$  (extrêmement favorable).

⑦ Bilan de matière (en mol.l<sup>-1</sup>):

	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{FePO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
EI	$C_0?$	$C'$	cte	0	—
EF	$C_0 - \xi$	$C' - \xi$	cte	$\xi$	—

A l'état final,  $C' - \xi = C'' \Rightarrow \xi = C' - C''$ .

La réaction étant quasi-totale, le réactif limitant est quasi-totalement consommé (ici  $\text{Fe}^{3+}$  car il reste une concentration non négligeable de  $\text{HPO}_4^{2-}$  à l'état final).

⇒  $C_0 - \xi \approx 0 \Rightarrow C_0 = C' - C'' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Pour 1000L = 1 m<sup>3</sup>,  $n_{\text{Fe}^{3+}} = C_0 V = 0,128 \text{ mol}$

soit une masse  $m_{\text{FePO}_4} = n_{\text{Fe}^{3+}} \cdot M_{\text{FePO}_4} = 20,8 \text{ g}$ .

⑧ A pH = 8,5,  $K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3} [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]}$

$= \frac{10^{-12,4} \times 3,2 \cdot 10^{-5}}{10^{-8,5}}$

$[\text{PO}_4^{3-}] = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$

Pour que  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  existe, il faut que  $[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \geq K_{s2}$ .

$K^0 = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{HO}^-]} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{10^{23,5} \times 3,2 \cdot 10^{-5} \times 10^{-5,5}}$

$[\text{Fe}^{3+}] = 3,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$

⇒  $[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = 9,9 \cdot 10^{-31} > 10^{-32,6} \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ existe}$

⚠ Une réaction totale est une réaction qui consomme totalement le réactif limitant.

⚠ Milieu à pH cte ⇒  $[\text{H}^+]$  et  $[\text{HO}^-]$  maintenus constants.

Utilisation de la cte d'équilibre de la réaction de déphosphatation possible car le solide existe (donc l'équilibre chimique est établi).



En passant de C' à C'', on cherche à éliminer 80% du phosphore.

lecture graphique  $\Rightarrow$   $\boxed{\text{Rapport molaire } \frac{Fe}{P} = 2,7.}$

quantité de matière de P à extraire  $= (1,6 \cdot 10^4 - 3,2 \cdot 10^5) \times 10^3$

$$n_p = 0,128 \text{ mol.}$$

quantité de matière de Fe à apporter  $n_{Fe} = 2,7 \cdot n_p = 0,35.$

$\Rightarrow$   $\boxed{\text{masse de } Fe_2O_3 = 56 \text{ g.}}$

## 2 - Fabrication de $POCl_3$ .

① loi de Hess:  $\boxed{\Delta_r H_{-1}^{\circ} = \Delta_f H_{POCl_3, g}^{\circ} - \frac{1}{4} \Delta_f H_{P_4, l}^{\circ} - \frac{3}{2} \Delta_f H_{Cl_2, g}^{\circ} = -299 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$

Définit:  $\boxed{\Delta_r S_{-1}^{\circ} = S_m^{\circ}(POCl_3, g) - \frac{1}{4} S_m^{\circ}(P_4, l) - \frac{3}{2} S_m^{\circ}(Cl_2, g) = -59,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$

Réaction exothermique qui contribue à diminuer le désordre du système par diminution de la quantité totale de gaz.

②  $\boxed{\Delta_r G_{-1}^{\circ} = \Delta_r H_{-1}^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_{-1}^{\circ} = -299 + 0,059 T \text{ (en kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$

à  $T = 453 \text{ K}$ ,  $\Delta_r G_{-1}^{\circ} = -272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \boxed{K_{-1}^{\circ}(453 \text{ K}) = 2,6 \cdot 10^{34}}$

$R^{\circ}$  extrêmement favorable

③ - A cette température,  $K_{-1}^{\circ}$  prouve le caractère très favorable de la réaction.

- La température élevée doit sans doute augmenter la vitesse de la  $R^{\circ}$ .

- L'obtention du produit à l'état gazeux est peut-être préférable par son isolement ultérieur.

- A plus haute température, la constante d'équilibre serait plus faible et le phosphore deviendrait gazeux au-dessus de 553 K.

- le double cœur permet d'assurer une plus grande sécurité car  $P_4(l/g)$  est très dangereux.

- la régulation thermique permet d'éviter à l'augmentation de température ( $K^{\circ} \downarrow$ ) ou à l'abaissement de  $T^{\circ}$  (vitesse  $\downarrow$ ).

Beaucoup de ces remarques sont des hypothèses.

L'essentiel est qu'elles soient argumentées et cohérentes.

④ En 1h, on fabrique 1t de  $POCl_3$  soit,  $7,3 \cdot 10^3 \text{ mol.}$

En supposant qu'on utilise un mélange initial stoechiométrique, et comme la  $R^{\circ}$  est supposée totale, il faut introduire:

$$n_{Cl_2} = \frac{3}{2} n_{POCl_3, \text{ final}} = 10,9 \cdot 10^3 \text{ mol} \Rightarrow \boxed{q_{Cl_2} = 0,77 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}}$$

$$n_{P_4} = \frac{1}{4} n_{POCl_3, \text{ final}} = 1,82 \cdot 10^3 \text{ mol} \Rightarrow \boxed{q_{P_4} = 0,23 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}}$$

⑤ Paramètres de description intensifs:  $T, P, x_{\text{Pb}_3}^g, x_{\text{Cl}_2}^g, x_{\text{PbCl}_5}^g$

Relations: 
$$\begin{cases} 1 = x_{\text{Pb}_3}^g + x_{\text{Cl}_2}^g + x_{\text{PbCl}_5}^g \\ K^0 = \frac{x_{\text{PbCl}_5}^g}{x_{\text{Cl}_2}^g \cdot x_{\text{Pb}_3}^g} \frac{P^0}{P} \end{cases} \Rightarrow \nu = 5 - 2 = 3.$$

$$K^0 = Q_r = \frac{a_{\text{PbCl}_5}}{a_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{Pb}_3}} = \frac{P_{\text{PbCl}_5} \cdot P^0}{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{Pb}_3}}$$

et  $P_i = x_i^g P$  (loi de Dalton)

Le système à l'équilibre chimique présente 3 degrés de liberté, c'est-à-dire 3 paramètres intensifs pouvant être contrôlés de façon indépendante, par ce que l'équilibre reste stable.

⑥  $A_2^0 = -\Delta_r G_2^0 = 88 - 0,17T \Rightarrow \begin{cases} \Delta_r H_2^0 = -88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_2^0 = -170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$

La réaction étant exothermique, toute élévation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens inverse (qui est endothermique) (loi de modération de Van't Hoff)

⑦ A l'état d'équilibre initial,  $K^0 = Q_r = \frac{n_{\text{PbCl}_5} \cdot n_{\text{tot}}^g}{n_{\text{Cl}_2} \cdot n_{\text{Pb}_3}} \frac{P^0}{P}$

Une augmentation de  $P$ , fait diminuer  $Q_r$ .

Donc, après cette perturbation,  $Q_r < K^0 \Rightarrow \Delta A = RT \ln \frac{K^0}{Q_r} > 0$

L'augmentation de pression provoque un déplacement d'équilibre dans le sens direct, diminuant la quantité totale de gaz.

⑧ Bilan de matière en moles:

	$\text{Pb}_3(\text{g})$	$+\text{Cl}_2(\text{g})$	$=\text{PbCl}_5(\text{g})$	$n_{\text{tot},g}$
EI	1	1	0	2
EF	1- $\xi$	1- $\xi$	$\xi$	2- $\xi$

à 453 K,  $A_2^0 = 11,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_2^0(453\text{K}) = -11,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Rightarrow K_2^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}\right) = 18,5$

A l'équilibre,  $K^0 = \frac{x_{\text{PbCl}_5}}{x_{\text{Cl}_2} \cdot x_{\text{Pb}_3}} \frac{P^0}{P}$   
 $\hookrightarrow = 1$  dans les conditions de travail décrits ici.

$n_{\text{Pb}_3,g} = n_{\text{Cl}_2,g} \Rightarrow x_{\text{Pb}_3}^g = x_{\text{Cl}_2}^g$

et comme  $1 = x_{\text{PbCl}_5}^g + x_{\text{Cl}_2}^g + x_{\text{Pb}_3}^g$ ,  $K^0 = \frac{4x_{\text{PbCl}_5}^g}{(1-x_{\text{PbCl}_5}^g)^2}$

$x_{\text{Cl}_2}^g = x_{\text{Pb}_3}^g = \frac{1}{2}(1-x_{\text{PbCl}_5}^g)$

résoluer:  $x_{\text{PbCl}_5}^g = 0,63$

$\Rightarrow x_{\text{Cl}_2}^g = x_{\text{Pb}_3}^g = 0,185$

$\Rightarrow \begin{cases} P_{\text{PbCl}_5} = 0,63 \text{ bar} \\ P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{Pb}_3} = 0,185 \text{ bar} \end{cases}$

9)  $T$  et  $P$  étant constants.

↳ Etat initial:  $K^0 = Q_r$

or Tcte  $\Rightarrow K^0 = cte$

$$Q_r = \frac{n_{Pb_5} \cdot n_{O_2}}{n_{Cl_2} \cdot n_{Pb_3}} \cdot \frac{P^0}{P} : \text{si } Cl_2 \text{ apaté, } n_{O_2} \text{ et } n_{Cl_2} \text{ augmentent.}$$

$$\Rightarrow Q_r = cte \times \frac{n_{O_2}}{n_{Cl_2}} = cte \times \frac{1}{x_{Cl_2}^2}$$

L'aput de  $Cl_2$  au système à l'équilibre augmente  $x_{Cl_2}^2$   
donc  $Q_r$  diminue et passe sous  $K^0$ .

$$\Rightarrow Q_r' < K^0 \Rightarrow \Delta A = RT \ln \frac{K^0}{Q_r'} > 0 \Rightarrow \text{évolution ds le sens direct qui consomme } Cl_2$$

$$x_{Cl_2}^2 = \frac{n_{Cl_2}^2}{n_{Pb_5}^2 + n_{Pb_3}^2 + n_{Cl_2}^2}$$

$$x_{Cl_2}^2 = \frac{1}{\frac{n_{Pb_5}^2 + n_{Pb_3}^2}{n_{Cl_2}^2} + 1}$$

$$\Rightarrow x_{Cl_2}^2 \downarrow \text{ qd } n_{Cl_2} \uparrow$$

10) En combinant les réactions (R1) et (R2), par élimination  $Cl_2(g)$ .

$$(R3) = (R1) - \frac{3}{2}(R2) : \frac{1}{4} P_{4Cl(g)} + \frac{3}{2} Pb_5(g) = \frac{5}{2} Pb_3(g)$$

$$\text{ou encore, } P_{4Cl(g)} + 6 Pb_5(g) = 10 Pb_3(g)$$

11) Par minimiser la formation de  $Pb_5(g)$ , il faut faire en sorte que (R2) se déroule en sens inverse:

- Travail à haute température (question 6)
- Travail à basse pression (question 7)
- Travail en défaut de  $Cl_2$  (question 9).

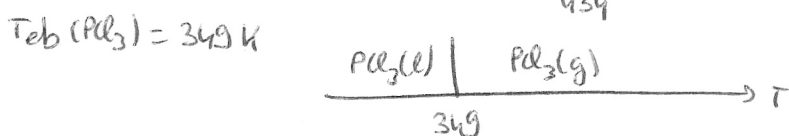
la réaction (R3) se par ailleurs :

- exothermique, donc favorisée à basse température: ceci est contradictoire avec la conclusion apportée concernant l'intérêt de travailler à hte  $T$  pour minimiser (R2)  
 $\Rightarrow$  compromis à trouver en termes de température.
- favorisée à basse pression  
 $\Rightarrow$  cohérent avec conclusion pr (R2).

Par maximiser la production de  $Pb_3$ , il faut que (R2) se déroule en sens inverse, mais (R3) en sens direct.

$$\Delta H_{R3}^0 = -166 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (à calculer avec les données)}$$

$$(12) T_{\text{sub}}(Pb_5) = 434 \text{ K} : \begin{array}{c} Pb_5(s) \mid Pb_5(g) \\ \hline 434 \end{array} \xrightarrow{T}$$



$\Rightarrow$  Dans le séparateur, on ajuste la température à 400K par exemple:  $Pb_3$  est gazeux  $\Rightarrow$  sort par le haut du séparateur.

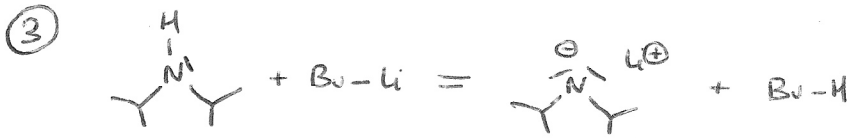
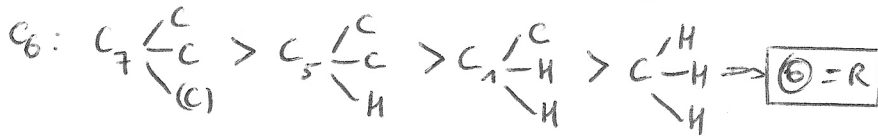
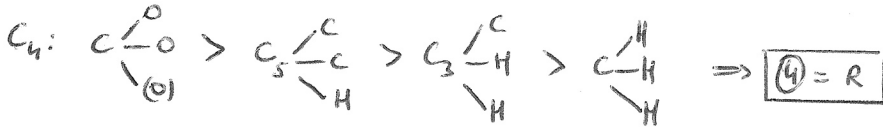
$Pb_5$  est solide  $\Rightarrow$  se dépose au fond

la liquéfaction ensuite de  $Pb_3$  (passage dans un réfrigérant) permet de l'isoler ds l'état plus pratique. (7)

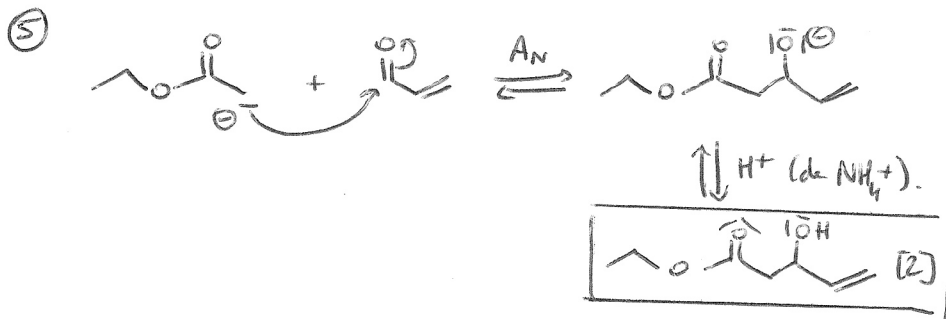
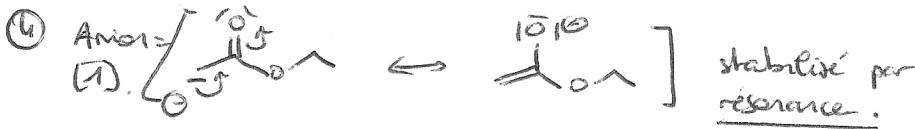
### 3 - SYNTHÈSE DE L'ACIDE (-)-ACANTHOÏQUE

- ① (-) signifie que le composé est lévogyre  
 ② 5 carbones asymétriques et absence d'éléments de symétrie :

$$2^5 = 32 \text{ stéréoisomères de configuration}$$



LDA:  $\begin{cases} \text{base très forte} \\ \text{peu nucléophile (car site trop encombré)}. \end{cases}$



⑥ Il est plus efficace de réaliser 3 extractions successives avec de petits volumes qu'une seule avec un grand volume.

⑦ Évaporation du solvant grâce à un évaporateur rotatif.

⑧ quantité de [2] obtenue:  $n_2 = \frac{5,47}{144} = 38 \text{ mmol}$

Recherche de la quantité de matière maximale de 2 possible.

$n_{\text{Bili}} = 2,5 \times 22 \cdot 10^{-3} = 55 \text{ mmol}$

$n_{\text{DA}} = \frac{5,54}{101} = 55 \text{ mmol}$

$n_{\text{acétat}} = 50 \text{ mmol}$

$n_{\text{acroléine}} = \frac{2,8}{56} = 50 \text{ mmol}$  } limitant.

Avec 1 biléan d'avancement, on trouve  $n_{2 \text{ max}} = 50 \text{ mmol}$

$\Rightarrow \text{Rdt } \rho = \frac{n_2}{n_{2 \text{ max}}} = 76\%$

lévogyre: la molécule fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la gauche.

$\begin{matrix} O \\ || \\ C \\ / \backslash \\ O \quad O \end{matrix}$  est une  $\alpha$ -énone.  
 Elle présente 2 sites électrophiles (addition en 1,2 ou 1,4 par conséquent possible). Le sujet précisant qu'on obtient 1 alcool, c'est l'addition 1,2 qu'il faut considérer, la 1,4 donnant 1 aldéhyde.

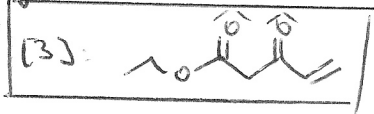
Diisopropylamine:  $d = 0,72$

$\Rightarrow \rho = 0,72 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$   
 $7,7 \text{ mL} \Rightarrow 5,54 \text{ g}$

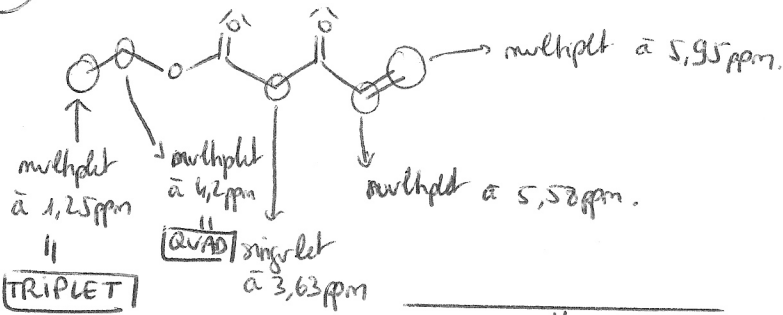
$n_{\text{DA}} = 101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Toutes les réactions se faisant ici mole à mole, le réactif limitant est celui introduit en plus petite quantité.

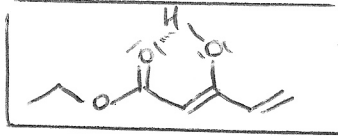
9) Oxydation du groupe alcool secondaire



10)



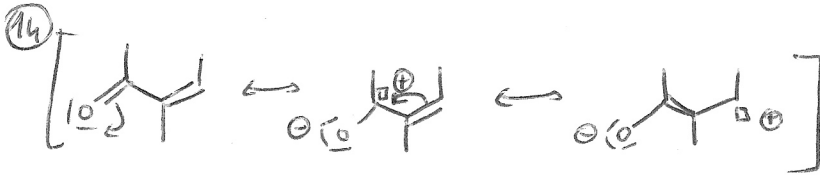
11) End associé à [3]:



Fortement conjugué et liaisons H intramoléculaires → justifie son poids/morphologie importante.

12) Révère de température de fusion → Barc Kofler.

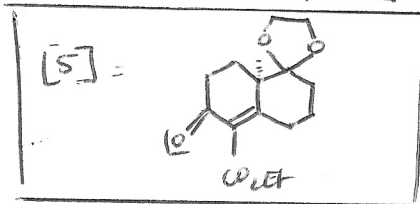
13) APTS = catalyseur



Le carbone fonctionnel électrophile présente une charge moins forte dans l'a-énone du fait de la donation d'é assurée par la double liaison C=C comme on le voit lors du passage de la 2ème à la 3ème formule.

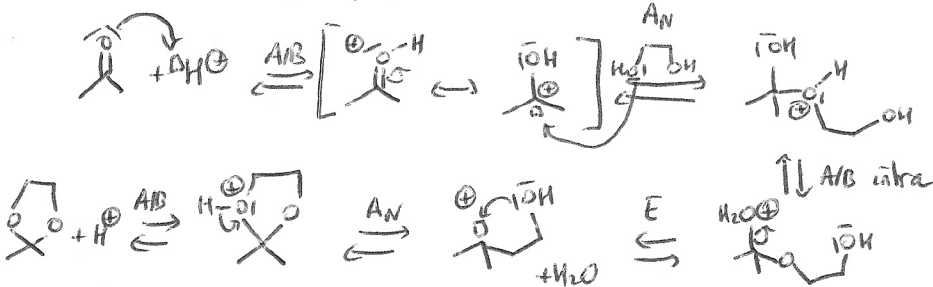
→ la cétone non conjuguée est un meilleur électrophile

15) Après acétalisation sur le groupe carbonyle le plus électrophile.



Mécanisme:

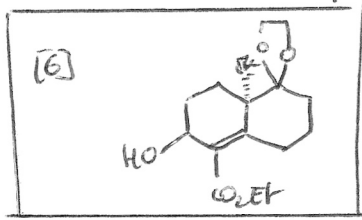
[4] modifiée par



Commentaires attendus:

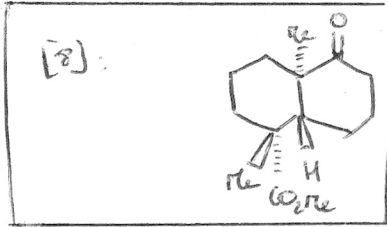
- stabilisation du second carbocation par mésométrie.
- régénération du catalyseur.
- Etapes acido-basiques de catalyse nécessaires pour activer l'électrophilie du carbonyle et améliorer l'aptitude nucléophile des group -OH.

16 Réduction du second groupe carbonyle par addition d'hydruce



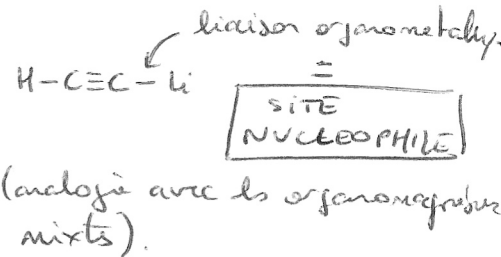
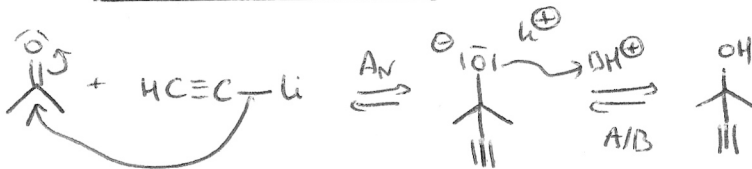
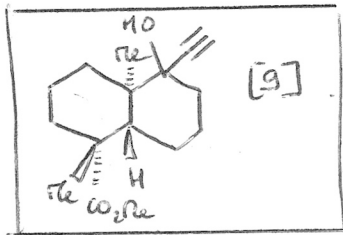
17 Sans la protection sous forme d'acétal, c'est l'autre groupe carbonyle qui avait été préférentiellement réduit.

18 Déprotection du carbonyle par hydrolyse acide de l'acétal:

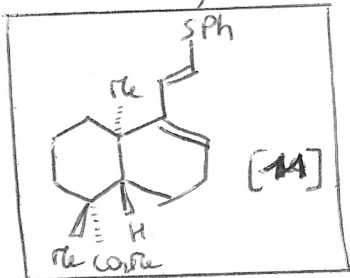


19 Chromatographie sur couche mince: séparation des constituants d'un mélange par migration à vitesses différentes grâce à des interactions intermoléculaires d'intensité et de natures différents (établies avec la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire).

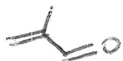
20 Addition de l'organométallique sur la cétone



21 Par  $\beta$ -élimination, on obtient:



22 Réaction de Diels-Alder entre le diène [11] et le dienophile

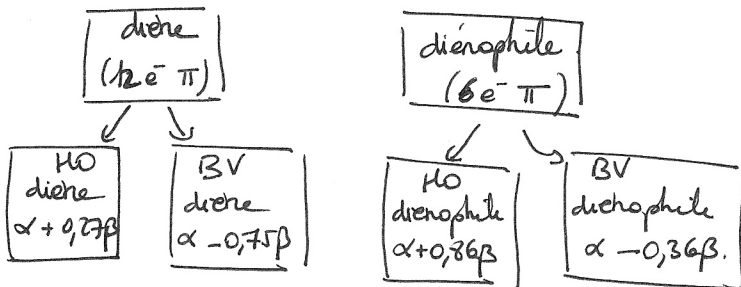
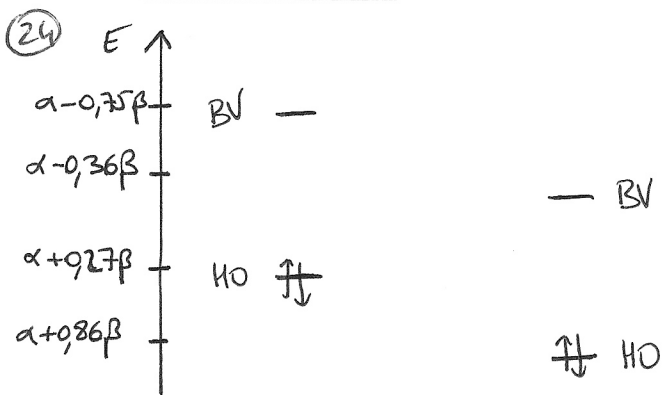
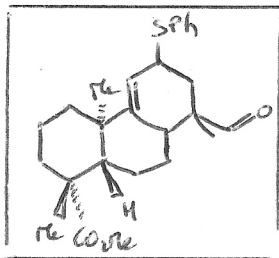


- ⚠ vérifier la présence de H sur les C  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport au groupe OH avant de dessiner la double liaison obtenue.
- ⚠ le C  $\alpha$  portant le H à arracher doit être tétraédrique ( $AX_4$ )

Mécanisme:

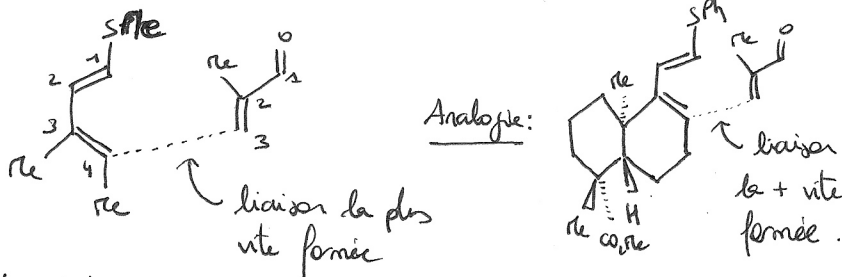


23) Autre produit possible (dienophile à l'ovres).



25) L'écart HO-BV minimal se obtient lorsqu'ils interagissent HO (diène) et BV (dienophile).

26) Atome le plus contributif de la HO (diène): C<sub>4</sub>.  
Atome \_\_\_\_\_ BV (dienophile): C<sub>3</sub>



27) L'oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde peut être réalisée au moyen du réactif de Swern (CrO<sub>3</sub> + pyridine).

Cyclo-addition [4+2].

$\Delta \beta$  négatif.

$$E_{(\alpha+2\beta)} < E_{(\alpha+1,7\beta)}$$

$\Delta$  décompte  $e^- \pi$

\* double liaison:  $2e^- \pi$

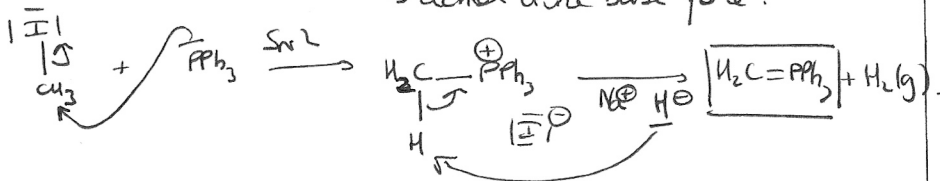
\* hétéroatome à  $1e^-$ :  $2e^- \pi$

\* hétéroatome à  $1e^-$ :  $1e^- \pi$

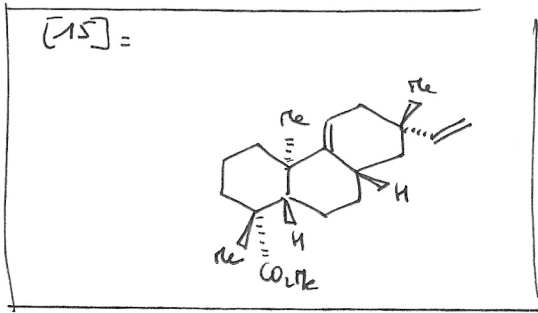
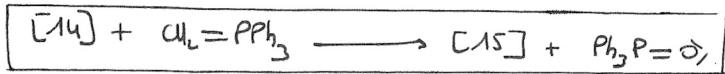
à condition qu'ils aient 1 conjugaison.

L'horcé parlant de liaison carbone-carbone, j'ai recherché l'atome de carbone le plus contributif par le diène (alors que c'est le soufre qui présente dans la HO, le coefficient le plus élevé en valeur absolue).

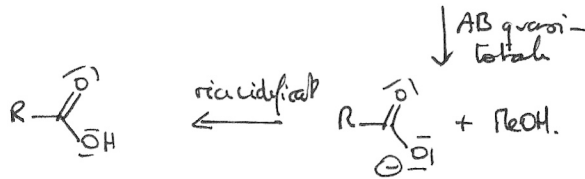
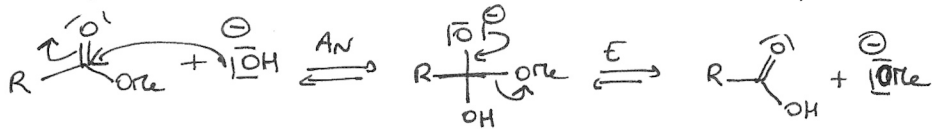
(28) Préparation en 2 temps  $\rightarrow$   $S_N2$  de  $PPh_3$  sur l'iodométhane  
 sachant d'une base forte.



(29) Réaction de Wittig:



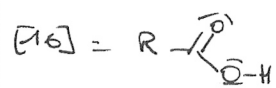
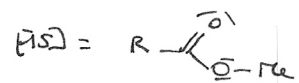
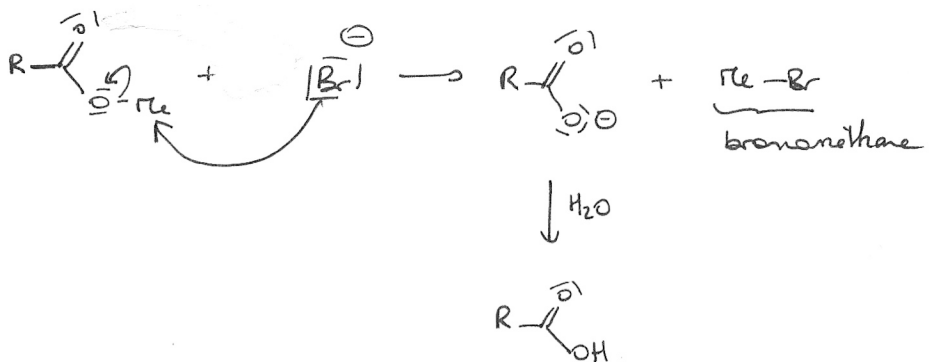
(30) Hydrolyse totale d'un ester = saponification puis réacidification



A la rigueur, hydrolyse acide avec excès d'eau mais le rendement est a priori moins bon.

Cette méthode (saponification + acidification) n'est pas utilisée dans la synthèse étudiée dans ce problème.

(31) Ici, on débride l'ester en utilisant  $LiBr$ , c'est  $Li^+ [Br]^-$ .



Il s'agit d'une  $S_N2$ . L'ion carboxylate n'est pas un si mauvais groupe partant.