

1. Etude stéréochimique du Kalihinol C

1.1 : molécule chirale car non superposable à son image dans un miroir

1.2 : C1 $C10 > C6 > C2 > H$: S
C4 $OH > C5 > C3 > CH_3$: R
C5 $C4 > C9 > C6 > H$: S (Z(10) > Z(N))

2. Détermination de la structure du produit de départ 2

2.1 $i = \frac{18-14}{2} = 2$

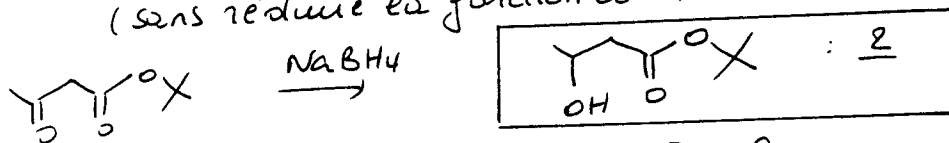
2.2 1725 cm^{-1} $C=O$ aldéhyde ou cétone
 1750 cm^{-1} $C=O$ ester saturé

2.3 1,45 ppm 9H équivalents $(CH_3)_3C$
2,3 ppm 3H équivalents $CH_3-C(=O)-$ (et non CH_3O-)
3,35 ppm 2H équivalents $-C(=O)-CH_2-C(=O)-$

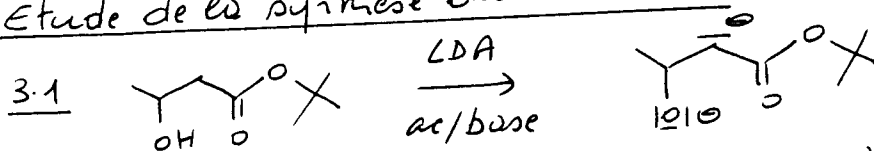
2.4 $CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-C(CH_3)_3$

(Rq: $CH_3-O-C(=O)-CH_2-C(=O)-C(CH_3)_3$ ne convient pas car le δ de CH_3 serait plus élevé)

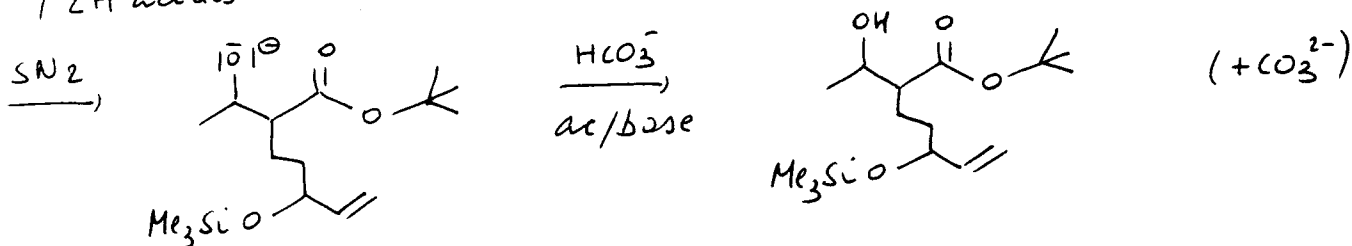
2.5 $NaBH_4$ réduit sélectivement la fonction cétone en alcool (sans réduire la fonction ester)



3. Etude de la synthèse du triène 8



(2H acides H de l'alcool et H α du $C=O$)

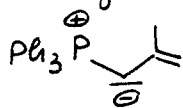


3.2 $LiAlH_4$

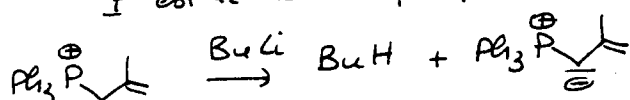
3.3 il y a oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde



3.4



7 est le sel de phosphonium



4

4.1

sites téléédugiques : centres des cubes d'arrête $a/2$

sites télévisuels : centres des cubes d'angle $\pi/2$

4.1.2

4.1.3

$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites attribués} \Rightarrow 2 \text{ de}$$

4-1.4

$$\boxed{\text{FeO}_2\text{O}_4} : \left\{ \text{Fe}^{2+}, 2\text{O}^{+}, 4\text{O}^{2-} \right\}$$

$$2 + 2 \times 1 = 8 \Rightarrow$$

$$2 + 2t = 8 \Rightarrow t = 3$$

$\alpha(\text{III})$

4.1.5

tangence anion-cation de un site octaédrique

$$\kappa_{\Omega \max} + \kappa_- = \frac{a}{2} \Rightarrow \kappa_{\Omega \max} = 69,5 \mu m$$

tangence anion-cation de un site tétraédrique

$$\kappa_{\theta \max} + \kappa_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow \boxed{\kappa_{\theta \max} = 41 \mu\text{m}}$$

4.1.6

 κ_{α^3+} légèrement inférieur à $\kappa_{\Omega \max}$

$\kappa_{\text{Fe}^{2+}} \gg \kappa_{\text{O}^{2-}}$: Fe-O аун % covalent

4.1.7

$$\rho = \frac{4M_o + M_{Fe} + 2M_{ox}}{wa^3} = 5,1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

4.2

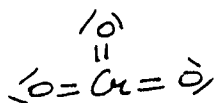
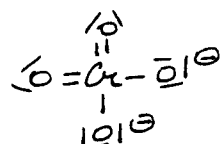
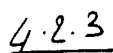
4.2.1

a: $Z=24$ $[Ar] 4s^1 3d^5$

degré d'oxydation maximal: VI

4.2.2

groupe d'oxygène
 Na_2GeO_4 Na(I) O(-II) Ge(IV)

$$\text{CrO}_3 \quad \text{Cr(VI)}$$


$\alpha-O$: intermédiaire entre simple et double liaison de CO_3^{2-}
 $\alpha-O$: double liaison dans CO_3
 $\alpha-O$: simple et courte dans CO_3

$\alpha-O$: double liaison dans αO_3

double liaison dans CO_2
 $\Rightarrow$ la liaison est plus courte dans CO_2

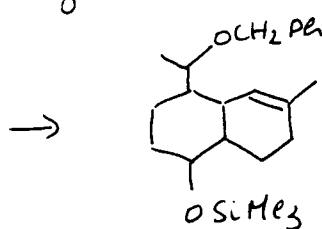
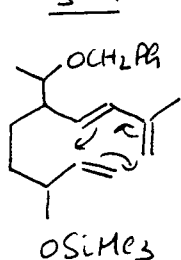
4.2.4

 CrO_4^{2-} AX_4

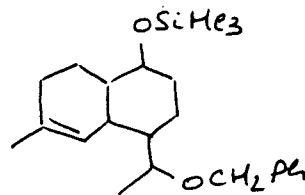
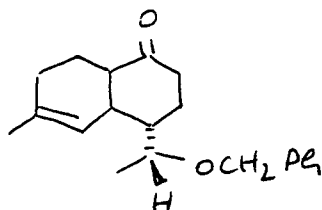
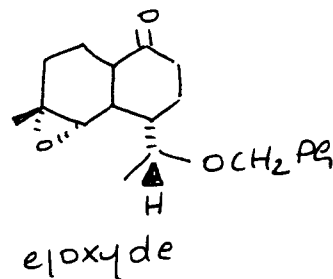
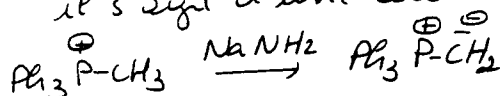
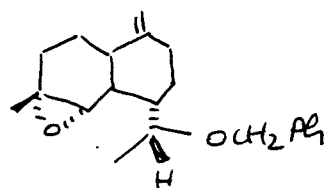
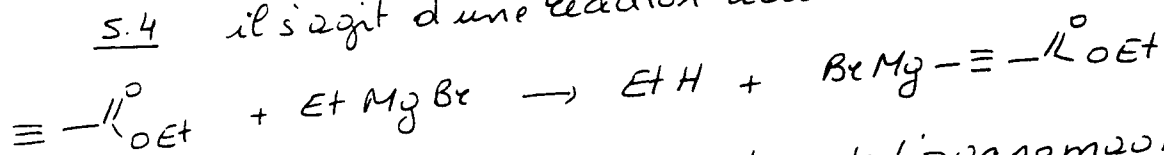
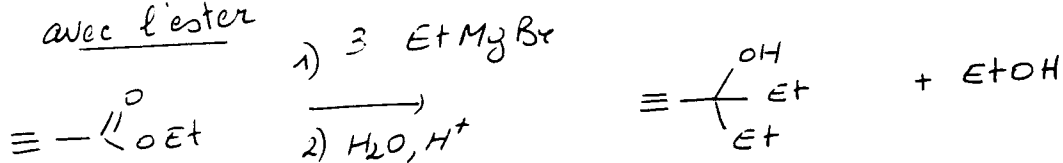
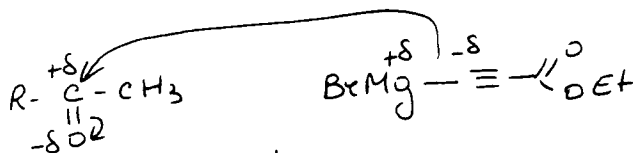
tétraédrique

 CrO_3 AX_3

triangulaire

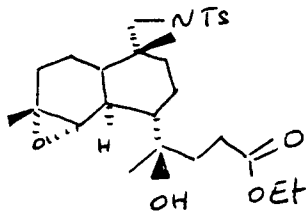
5 Etude de la synthèse de la lactone 19 précurseur du Kalihinol C5.1 il s'agit d'une réaction de Diels Alder

10

85.211125.3 il s'agit d'une réaction de Wittigsous produit phosphore : $\text{O}=\text{PPh}_3$ 135.4 il s'agit d'une réaction acide-baseautre réaction en compétition : réaction de l'organomagnésien avec l'ester5.5

↓





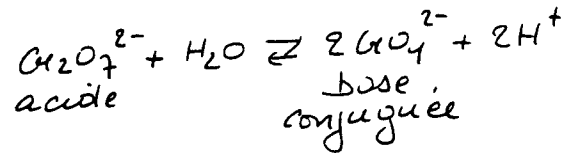
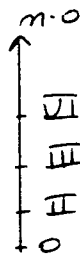
5.7 il s'agit d'une trans estérification intramoléculaire



6. Dosages d'une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$

6.1

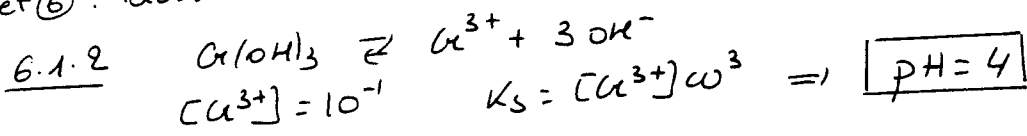
6.1.1



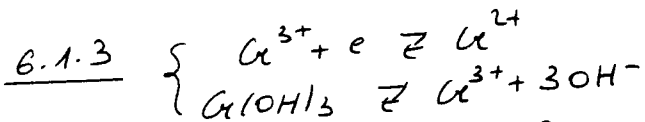
① $Cr_2O_7^{2-}$ ② CrO_4^{2-} ③ Cr^{3+} ④ $Cr(OH)_3$ ⑤ Cr^{2+} ⑥ Cr

④ et ⑥ : domaines d'existence, les autres : domaines de prédominance

6.1.2



6.1.3



$$E = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0,06 \log \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}$$

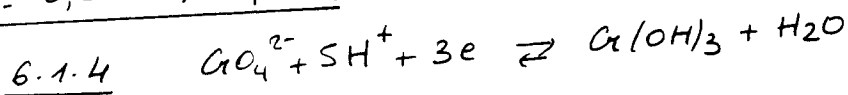
$$[Cr^{2+}] = 10^{-1}$$

$$[Cr^{3+}] = \frac{K_s}{\omega^3} = \frac{K_s}{K_e^3} \omega^3$$

$$E = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} - 0,06 pK_s + 0,18 pK_e - 0,06 \log [Cr^{2+}] - 0,18 pH$$

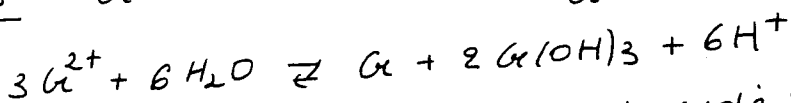
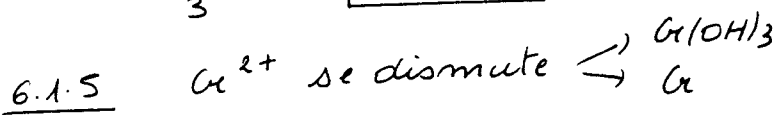
$E = 0,31 - 0,18 pH$

6.1.4



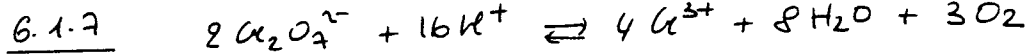
pente: $-\frac{0,06}{3} \times 5 = -0,10 V$

6.1.5

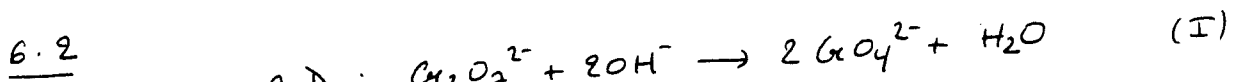


6.1.6

à partir de pH=4 Cr est oxydé par l'eau en Cr^{2+} puis en $Cr(OH)_3$ qui forme une couche passivante



on lit sur le diagramme : $\text{pH} > 2$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et H_2O ont un domaine en commun
 pour $\text{pH} < 2$ sans doute cinétique lente

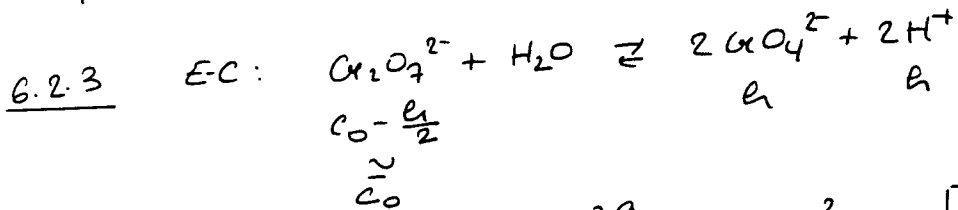


6.2.1 $K_{\text{I}} = \frac{K}{K_e^2} = 10^{13,6}$

6.2.2 à l'équivalence $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}i} = \frac{n_{\text{OH}^- \text{ versés}}}{2}$

$V_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$

$C_0 V_0 = \frac{C V_{\text{eq}}}{2} \Rightarrow C_0 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

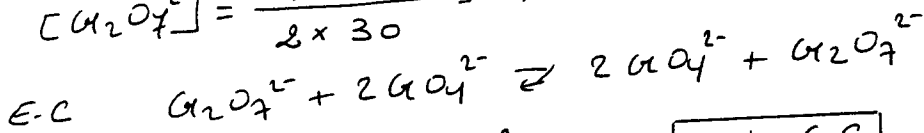


$K = 10^{-14,4} = \frac{h^4}{C_0} \Rightarrow h = 10^{-3,9} < 5 \cdot 10^{-2}$ $\text{pH} = 3,9$

6.2.4 $1/2$ équivalence : $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}i}}{2}$
 $n_{\text{CrO}_4^{2-}} = n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}i}$

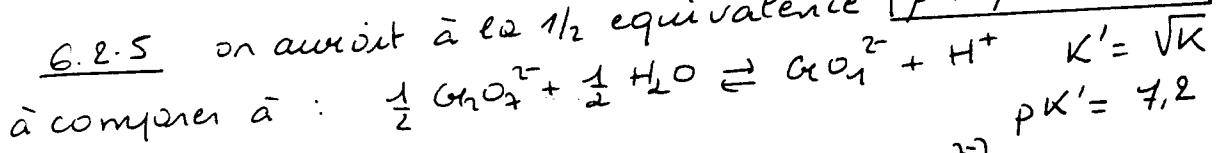
$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{0,05 \times 20}{2 \times 30} = 0,167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

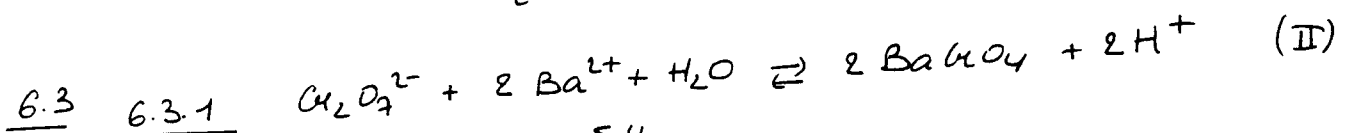


$K = 10^{-14,4} = \frac{h^2 [\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \Rightarrow \text{pH} = 6,6$

6.2.5 on aurait à la $1/2$ équivalence $\text{pH} = \text{pK}_a = 6,6$



(mais à la $1/2$ équivalence : $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$
 et non $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$)



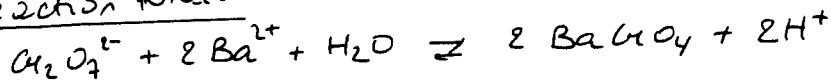
6.3.2 $K_{\text{II}} = \frac{K}{K_s^2} = 10^{5,4}$

$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}i} = 1 \text{ mmol}$

$n_{\text{Ba}^{2+}i} = 5 \text{ mmol}$
 excès.

K_{II} est relatif élevée, Ba^{2+} est en excès $\Rightarrow$ on peut considérer la réaction comme totale

hyp: réaction totale



$$\text{EI} \quad 1 \quad 5$$

$$\text{EF} \quad 1-x \quad 5-2x$$

$$2x$$

$$2x$$

$$x=1$$

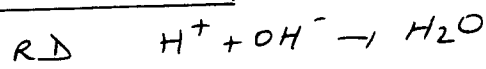
$$h = \frac{2}{25}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{3}{25}$$

$$K_{II} = 10^{5,4} = \frac{(2/25)^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](3/25)^2} = \frac{4}{9} \frac{1}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-5} \ll [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_i$$

$$h = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6.3.3



$v_{eq} = 20 \text{ mL}$ comme avant

6.3.4

$$V=0$$

$$\text{pH} = 1,1$$

$$V = v_e/2$$

$$h = \frac{1}{35}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1,5$$

$$V = v_e$$

CO_3^{2-} étant en qte très faible, on peut supposer que l'équilibre de contrôle est $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$\text{pH} = 7$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_S}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{10^{-9,9} \cdot 45}{3} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V = 1,5 v_e$$

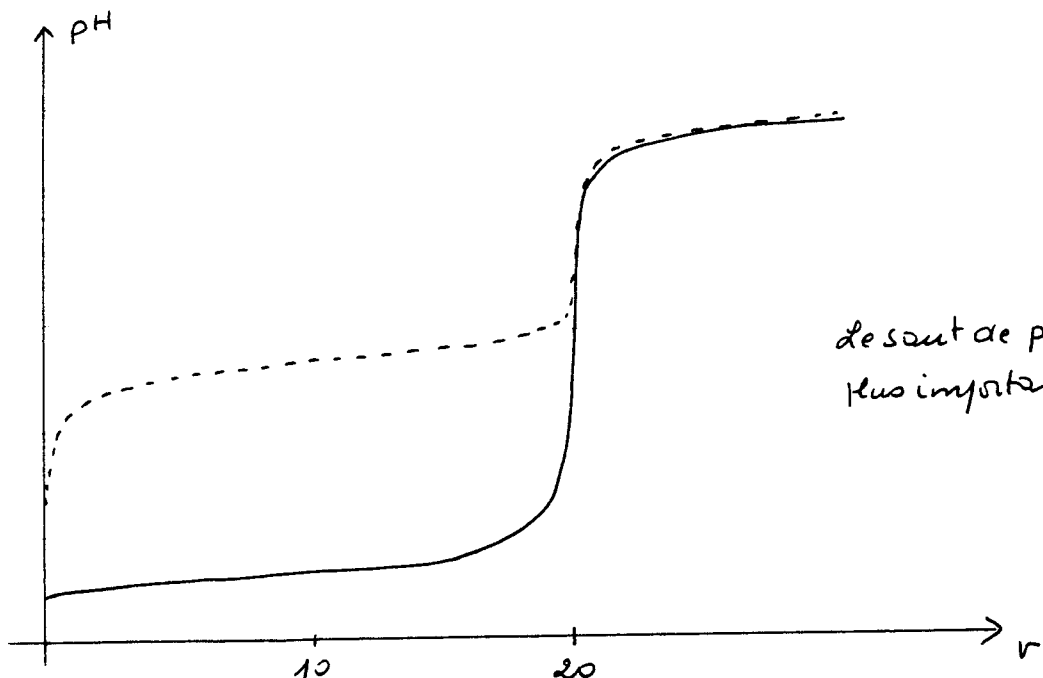
OH^- en excès impose le pH

$$n_{\text{OH}^- \text{ excès}} = 0,1 \times 10$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{55}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 12,2$$

6.3.5



le saut de pH est plus important

6.3.6 Ion $v = 1,5 Ve$ $[Ba^{2+}] = \frac{3}{55}$ $\omega = \frac{1}{55}$

$Q = [Ba^{2+}] \omega^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} < K_s \Rightarrow$ pas de précipitation

7. obtention du nickel de sabatier

7.1

7.1.1 variance = nbre de paramètres intensifs indépendants

$v = (3-1) + 2 - 3 = 1$ si T fixée, P est fixée

on ne peut pas choisir indépendamment T et P

7.1.2. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{CO_2} + \Delta_f H^\circ_{NiO} - \Delta_f H^\circ_{NiCO_3} = 46,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{CO_2} + S^\circ_{NiO} - S^\circ_{NiCO_3} = 133 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = 46,8 - 133 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = \boxed{7,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r G^\circ}$

7.1.3 $\Delta_r H^\circ > 0$ $T \uparrow$ evolution $\rightarrow$ (sens endothermique)
(avec rupture d'équilibre si P est fixée)

7.1.4 $\Sigma \nu_{gaz} = +1$ $P \uparrow$ evolution $\leftarrow$
(sens d'une diminution du nbre de moles gazeuses)

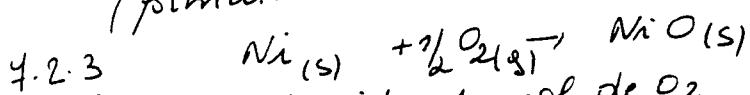
7.1.5 $A = A^\circ - RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P^\circ}$

$P_{CO_2} = 5 \text{ bars}$	$A = -11,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$	évolution $\leftarrow$
$P_{CO_2} = 10^{-2} \text{ bars}$	$A = 4,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$	évolution $\rightarrow$

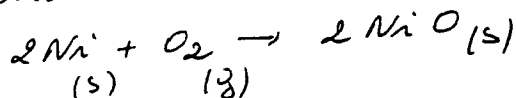
7.2

7.2.1 $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de T ($\Delta_r C_p^\circ \approx 0$)

7.2.2 réaction de formation du composé à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence (formation d'une mole de composé)



ici on choisit 1 mol de O_2



7.2.4 (a) NiO/Ni
(b) H_2O/H_2

7.2.5 cela correspond à la fusion de Ni

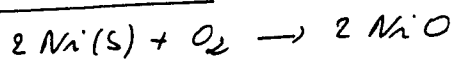
$S^\circ_{Ni(l)} > S^\circ_{Ni(s)}$

$\Delta_r S^\circ_{T > T_{fus}} < \Delta_r S^\circ_{T < T_{fus}} \quad | \Delta_r S^\circ_{T > T_{fus}} | > | \Delta_r S^\circ_{T < T_{fus}} |$

4.2.6

$$300 < T < 1708 \text{ K}$$

Ni(s)



$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ_{\text{NiO}} = -479,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ_{\text{NiO}} - 2 S^\circ_{\text{Ni}} - S^\circ_{\text{O}_2} = -189 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -479,4 + 0,189 T$$

$$1708 < T < 2000 \text{ K}$$

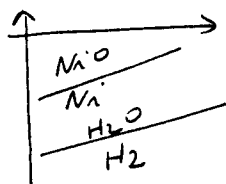
Ni(l)

$$\Delta_r H^\circ' = \Delta_r H^\circ - 2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ_{\text{Ni}}}{T_{\text{fus}}} = -514,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ' = \Delta_r S^\circ - 2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ_{\text{Ni}}}{T_{\text{fus}}} = -209,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

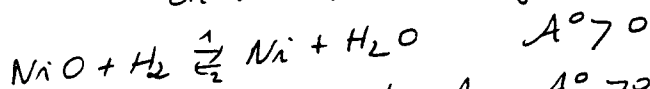
$$\Delta_r G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -514,4 + 0,209 T$$

4.2.7



$$\Delta_r G^\circ_{(\text{NiO/Ni})} > \Delta_r G^\circ_{(\text{H}_2\text{O/H}_2)}$$

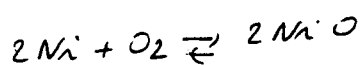
dans les conditions standard, la réduction de NiO par H₂ est favorisée



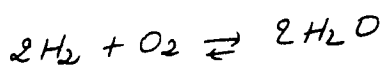
(ds les conditions standard $A = A^\circ > 0$, il y a donc évolution $\rightarrow$)

4.2.8

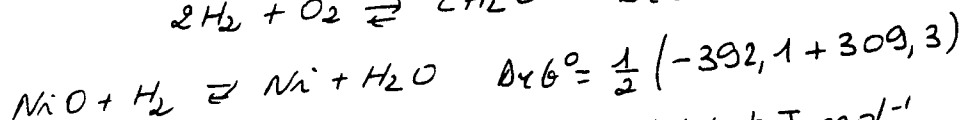
$$T = 900 \text{ K}$$



$$\Delta_r G^\circ = -309,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^\circ = -392,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G^\circ = -41,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \Rightarrow K^\circ = 253 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\begin{cases} P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} = 2 \text{ bars} \\ \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 253 \end{cases}$$

$\Rightarrow$

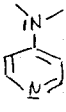
$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2} &= 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \\ P_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,99 \text{ bar} \end{aligned}$$

Partie B (CCP)

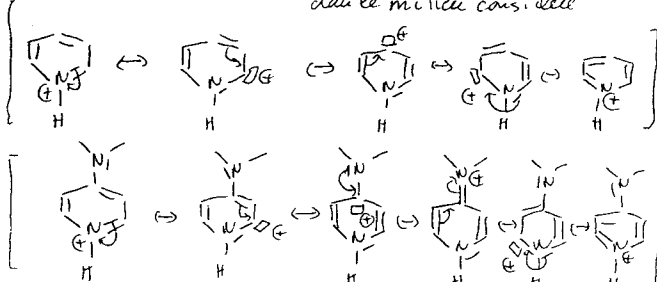
1

I

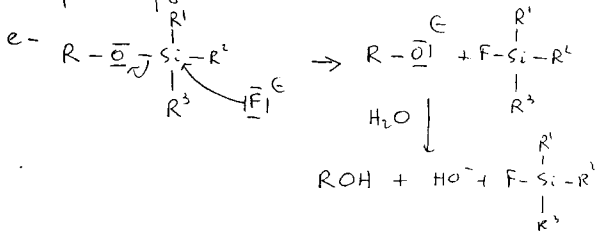
- a- $\chi_{\text{Ce}} > \chi_{\text{Si}}$ d'où la polarité suivante $\text{Si}^{\delta+} \rightarrow \text{Ce}^{\delta-}$
- b- $\text{Sn}^{\delta+} \rightarrow \text{HCl}$
- c- piège HCl
- d-



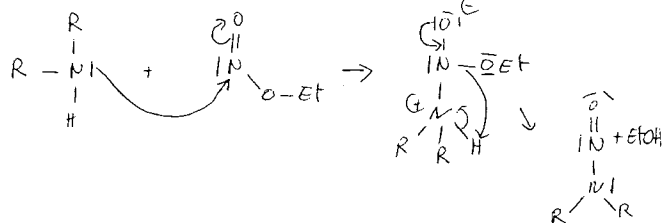
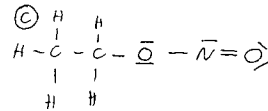
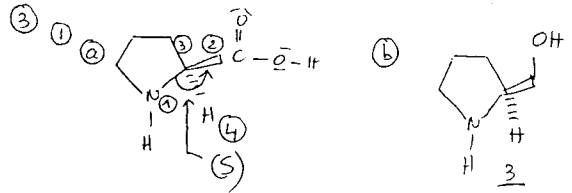
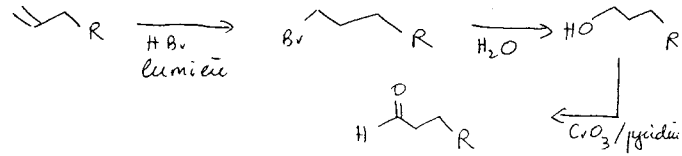
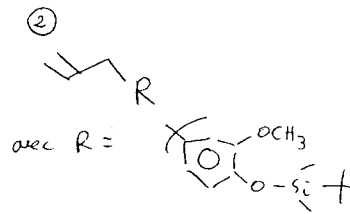
la base est d'autant plus forte que l'acide conjugué est stable dans le milieu considéré



forme mésomère de plus donc la DMAP est plus basique que la pyridine.



2

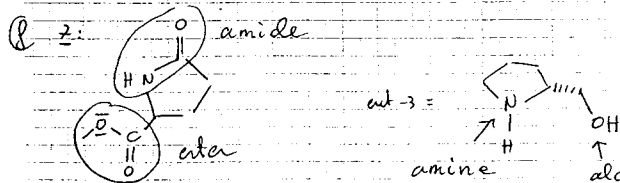
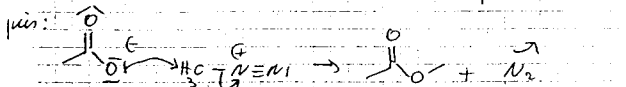
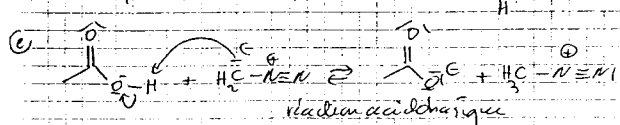
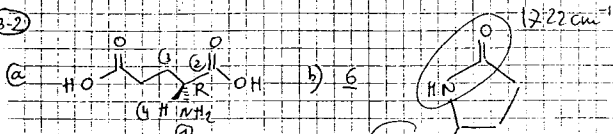


3

d) Synthèse type Williamson.

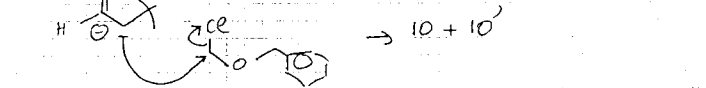
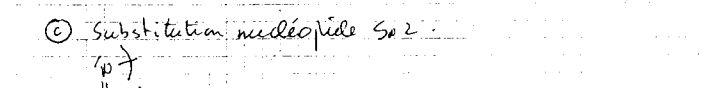
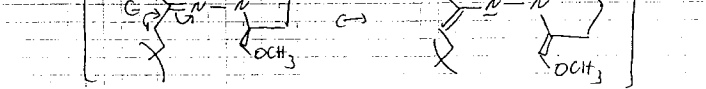
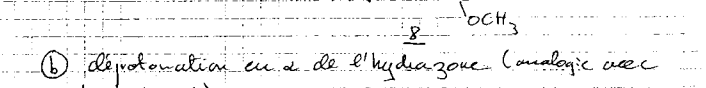
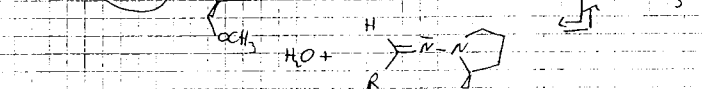
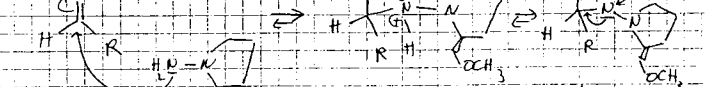
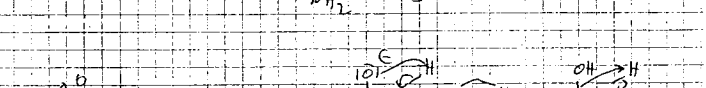
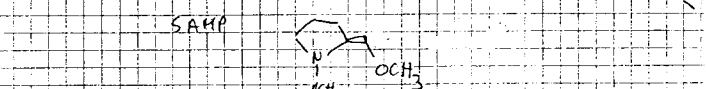
- 1) $\text{H} + \text{CH}_3\text{O}^- (\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na})$
- 2) puis CH_3I

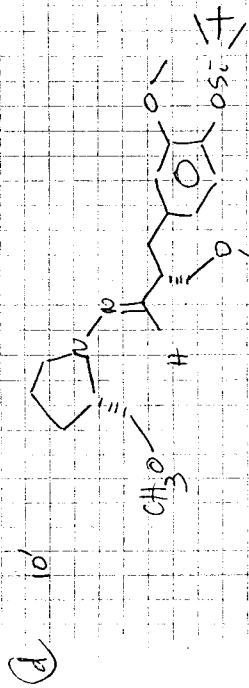
3-2



I-4

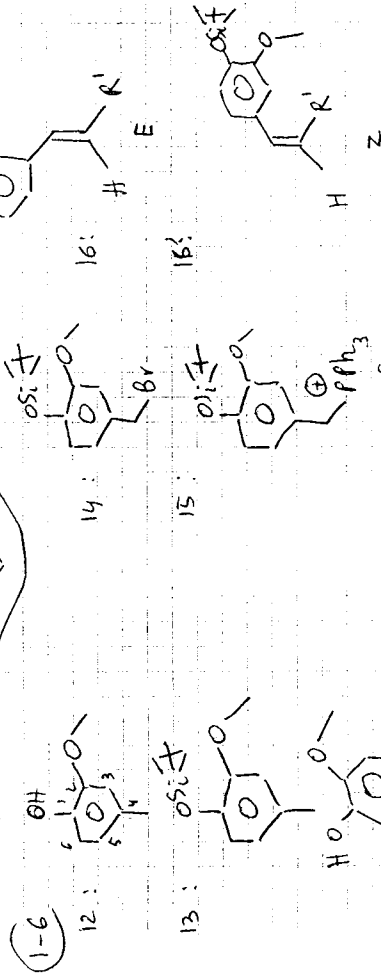
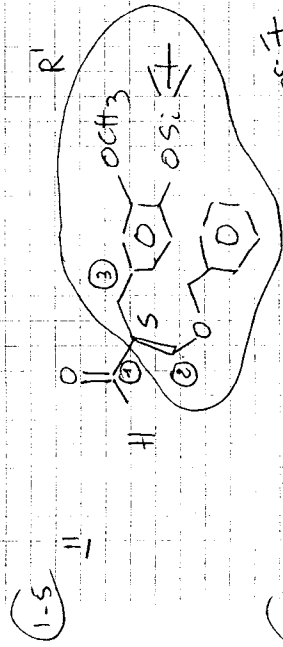
a) notation : $\text{H} + \text{CH}_3\text{O}^- (\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na})$





(diastéromères de 10)

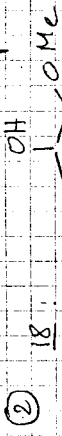
Les diastéromères ont des propriétés physiques différentes donc ils sont séparables.



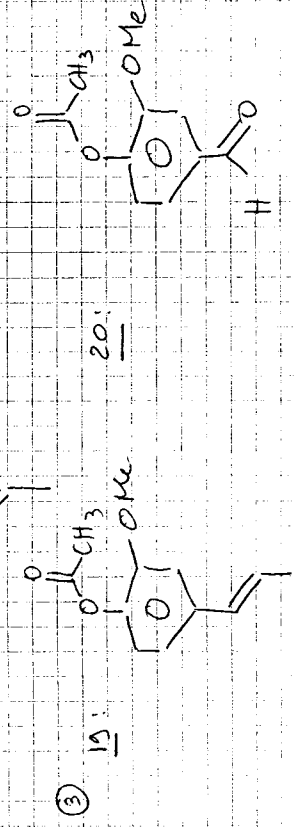
pour isoler une molécule spécifique différent des composés naturels.

II

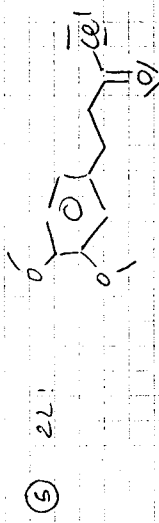
1) entamer à la vapeur (R.A.S)



conjuguer avec le cycle



4) réaction possible avec le groupe -OH (oxydation → quinone)



22 → 23 oxydation Fiedel et Crafts

