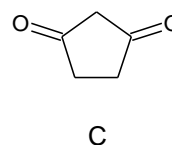
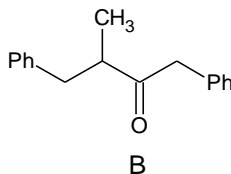
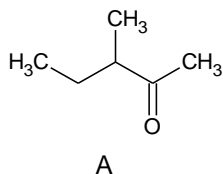
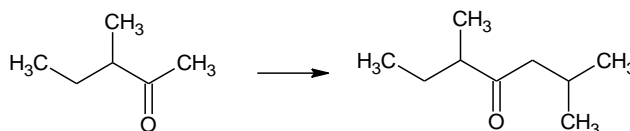


Exercice 1 : orga 1

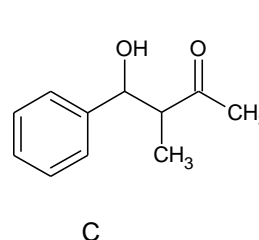
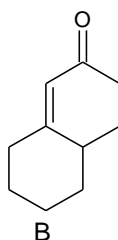
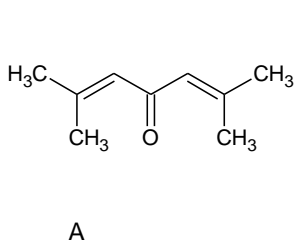
1. Préciser les formules de l'énolate cinétique et de l'énolate thermodynamique dans chaque cas :



2. Proposer des réactifs, des conditions expérimentales et un mécanisme pour réaliser la transformation suivante :

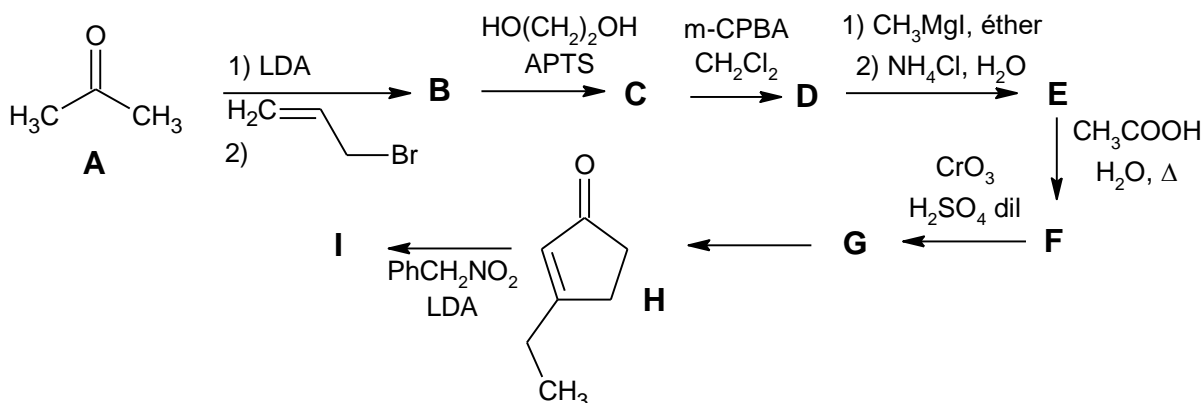


3. Proposer des synthèses pour obtenir les composés ci-dessous en utilisant comme seuls composés organiques des aldéhydes ou des cétones. Proposer des conditions pour éviter la formation de composés parasites.



Exercice 2 :

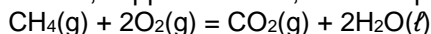
On étudie la séquence suivante .



- Nommer la réaction de **A** → **B** ? Représenter le composé **B**.
- Donner la structure du composé **C** et nommer la fonction apparue lors de l'étape **B** → **C**. Proposer un mécanisme pour cette étape.
- Le m-CPBA est un oxydant permettant l'époxydation d'une fonction alcène, réaction qui sera vue au chap O-3. Donner la structure du composé **D**.
- Le composé **D** est confronté à un équivalent d'iodure de méthylmagnésium. Proposer une voie de synthèse de l'iodure de méthylmagnésium. Rappeler les précautions opératoires. Donner la structure du composé **E**. Discuter la régiosélectivité de cette réaction.
- Donner la structure du composé **F**. Quel est le rôle de cette étape ?
- Lors de l'étape **F** → **G**, l'oxyde de chrome est un oxydant permettant d'oxyder notamment les fonctions alcools secondaires en fonctions cétones. En déduire la structure du composé **G**.
- Proposer des conditions opératoires ainsi qu'un mécanisme pour l'étape de formation de **H** à partir de **G**.
- L'obtention de **H** lors de cette étape montre un rendement relativement faible (souvent avoisinant 60 %). Proposer une explication.
- Donner la structure de **I** et nommer sa réaction de formation.

Exercice 3 : T-2

On s'intéresse à la combustion du méthane, supposée totale, selon l'équation de réaction :



1. Préciser la nature de cette réaction, ainsi que les rôles joués par le méthane et le dioxygène.
2. Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K soit nulle.
3. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane à 298 K, notée $\Delta_r H^\circ_1$, par 2 méthodes.
Prendre la valeur moyenne pour la suite.

On considère une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ m}^3$ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, supposé se comporter comme un gaz parfait à 298 K sous une pression $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

4. Calculer la quantité n de méthane contenue dans cette enceinte.
5. Calculer l'énergie E libérée par la combustion de cette quantité n de méthane à température $T = 298 \text{ K}$ et pression p° fixées.
6. Rappeler les deux principaux constituants de l'air atmosphérique sec, ainsi que leurs proportions. Calculer alors le volume d'air nécessaire à la combustion de cette quantité de méthane.

On appelle TEP (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole à 298 K sous pression standard (1 TEP = $42 \cdot 10^9 \text{ J}$).

7. Calculer la masse de méthane dont la combustion, dans les mêmes conditions, peut libérer une énergie de 1 TEP.
8. À masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ? Pourquoi préfère-t-on utiliser le pétrole plutôt que le méthane ?

On considère maintenant la réaction de combustion du méthane où l'eau est obtenue à l'état gazeux. La réaction se déroule dans une enceinte adiabatique. L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H^\circ_2 = -807.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

9. Déterminer la température finale atteinte par le mélange gazeux si la combustion se fait uniquement avec du dioxygène pur. On considère les réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques à la température initiale de 298 K.
10. Même question si la combustion se fait avec de l'air.

Données (à 298 K) :

Enthalpie de formation

Espèce	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-74.5	0	-393.5	-285.8	Non fourni	0
$c^\circ_{p,m}$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	336.1	29.4	46.7	75.3	33.6	29.3

Enthalpie de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Energies de liaison à 298K

Liaison	C-H	C=O	O=O	O-H
E_l (kJ·mol ⁻¹)	410	795	502	465

EXERCICE 4 : FORMES POLYMORPHES DE LA CAFÉINE (TYPE MINES PONTS FACULTATIF)

Dans une étude publiée dans *The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Griesser et ses collaborateurs ont étudié plusieurs composés organiques dont la caféine. Leurs propriétés physico-chimiques, comme la solubilité, la température de fusion et la pression de sublimation ont une grande importance industrielle car elles peuvent affecter les caractéristiques de la formulation, de la durée de vie ou encore l'effet thérapeutique d'un médicament. Ces propriétés ne sont pas les mêmes pour les différentes formes cristallines d'un même composé. En complément aux méthodes classiques, comme l'analyse thermique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie, des données thermodynamiques importantes sur les modifications polymorphiques peuvent être obtenues par des mesures de solubilité ou de pression de sublimation.

La caféine est connue pour posséder deux formes polymorphiques différentes : on appellera la forme basse température **forme II** (β -caféine) et la forme cristalline haute température **forme I** (α -caféine). La **forme II** est stable entre 25 °C et T_{trs} , température dite de transition à laquelle elle se transforme en **forme I**. La **forme I** fond à 236 °C.

L'objectif de cette sous-partie est de déterminer l'enthalpie de transition entre les deux formes. Afin d'établir les relations utiles, on considère pour commencer le cas général de l'équilibre solide-vapeur d'un corps pur.

Soit un système contenant une quantité de matière n_s d'un corps pur sous forme solide et une quantité de matière n_g de ce même corps pur sous forme gazeuse. On note n la quantité de matière totale. Ce système diphasé est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. Pour le système étudié, la différentielle totale de l'enthalpie libre G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

où μ_i est le potentiel chimique ou enthalpie libre molaire partielle de l'espèce chimique i .

Le potentiel chimique s'écrit de manière générale, en fonction de l'activité a_i de l'espèce chimique i , sous la forme :

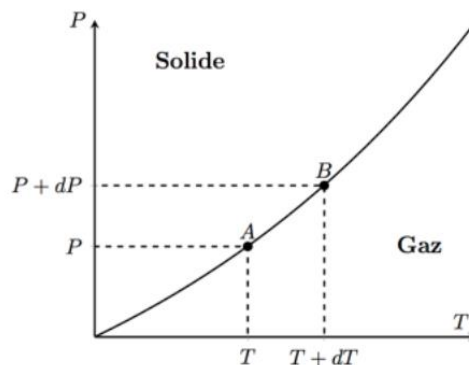
$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

Notations à utiliser pour la résolution de cette partie

$\mu_s ; \mu_g$	Potentiel chimique du corps pur dans la phase solide ; potentiel chimique du corps pur dans la phase vapeur
$\mu_g^I ; \mu_g^{II}$	Potentils chimiques des formes I et II de la caféine dans la phase vapeur
$\mu_s^I ; \mu_s^{II}$	Potentils chimiques des formes I et II de la caféine dans la phase solide
$h_s ; h_g$	Enthalpie molaire de la phase solide ; enthalpie molaire de la phase gazeuse.
$s_s ; s_g$	Entropie molaire de la phase solide ; entropie molaire de la phase gazeuse.
$v_s ; v_g$	Volume molaire de la phase solide ; volume molaire de la phase gazeuse.
$P_I ; P_{II}$	Pressions de sublimation relatives aux équilibres solide – vapeur des formes I et II de la caféine.
$\Delta_{sub}H = h_g - h_s$	Enthalpie de sublimation
$\Delta_{sub}S = s_g - s_s$	Entropie de sublimation
$\Delta_{sub}H(I) ; \Delta_{sub}H(II)$	Enthalpie de sublimation de la forme I ; enthalpie de sublimation de la forme II
$\Delta_{trs}H$	Enthalpie de transition (forme II → forme I)
A_I et A_{II}	Coefficients relatifs à l'équilibre solide – vapeur de la forme I
B_I et B_{II}	Coefficients relatifs à l'équilibre solide – vapeur de la forme II

- Donner les expressions du potentiel chimique μ_g d'un gaz parfait pur en fonction de la pression totale P et le potentiel chimique μ_s d'une phase condensée solide pure (pour laquelle on négligera les effets de la pression). On précisera dans ces deux cas la signification de la grandeur $\mu_i^\circ(T)$.
- Montrer, à partir de la définition de l'enthalpie libre G et des deux principes de la thermodynamique, que : $\sum_i \mu_i dn_i = -T\delta_i S$
où $\delta_i S$ correspond à la création d'entropie interne du système.
- Déterminer la condition d'évolution spontanée du système. Justifier alors que la phase solide est la plus stable lorsque le système est soumis à une pression P supérieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} dont on donnera l'expression.

Toujours dans le cadre d'un équilibre solide-vapeur, on s'intéresse à deux états d'équilibre infiniment proches sur la courbe suivante, représentant les variations de la pression (de vapeur saturante) P en fonction de la température T .



Soit $A(T, P)$ un point de la courbe ci-dessus. L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques de la phase gaz et de la phase liquide : $\mu_g(T, P) = \mu_s(T, P)$

Suite à une variation infinitésimale de la pression dP et de la température dT , l'équilibre entre les deux phases impose à nouveau l'égalité des potentiels chimiques au point B :

$$\mu_g(T + dT, P + dP) = \mu_s(T + dT, P + dP)$$

4. On note $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -s_i$ et $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = v_i$. Etablir à l'aide des deux conditions précédentes sur les potentiels chimiques et d'une approximation qu'on justifiera, la relation dite de Clapeyron sous la forme :
- $$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{Tv_g}$$
5. Montrer, en supposant l'enthalpie de sublimation $\Delta_{sub}H$ indépendante de la température, que la relation précédente peut également se mettre sous la forme de l'équation dite de Clausius-Clapeyron :
- $$\ln P = -\frac{A}{T} + B$$

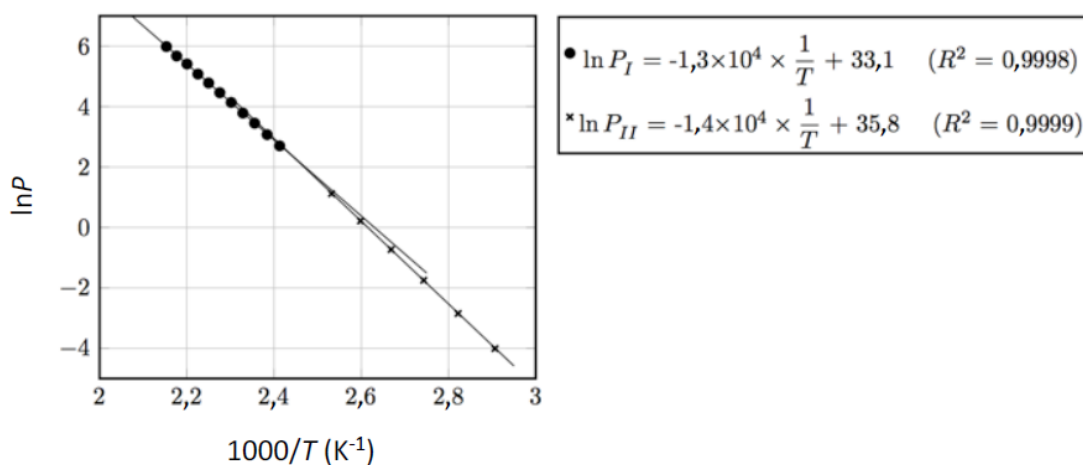
où B est une constante. Préciser l'expression de A en fonction de R et $\Delta_{sub}H$.

On considère désormais les équilibres solide-vapeur de chaque forme solide de la caféine avec leur vapeur selon :

Solide (**Forme I**) = Vapeur et Solide (**Forme II**) = Vapeur

6. Vérifier que la forme la plus stable est celle qui possède la pression de sublimation la plus faible.
7. Etablir l'expression de la température de transition T_{trs} entre les deux formes cristallines de la caféine en fonction des coefficients A et B respectifs (qu'on notera avec les indices correspondant à chaque forme).

Le graphique suivant donne les pressions de sublimation mesurées à différentes températures pour la **forme II** et pour la **forme I** de la caféine :



8. À l'aide du graphique précédent, déterminer les valeurs de l'enthalpie de sublimation de chaque forme de la caféine ainsi que de la température de transition T_{trs} entre ces deux formes.
 $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
9. Evaluer l'enthalpie de transition $\Delta_{trs}H$ de la **forme II** vers la **forme I**.