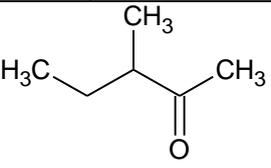
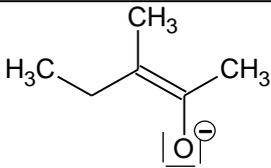
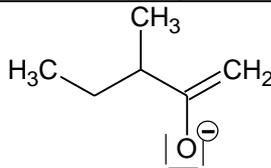
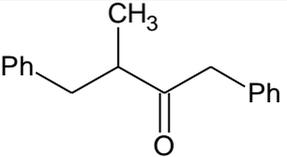
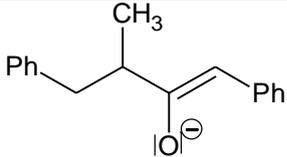
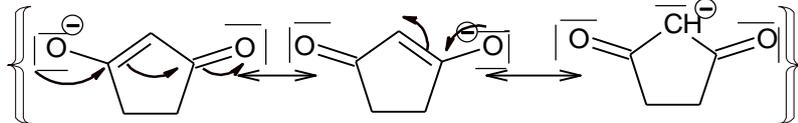


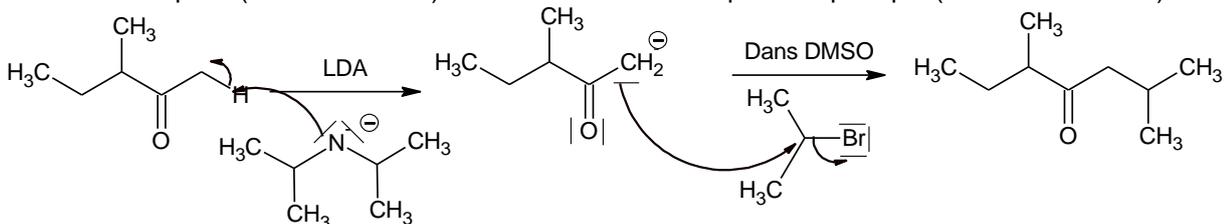
Exercice 1 :

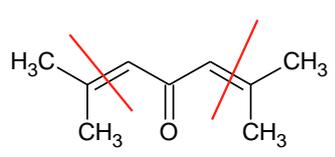
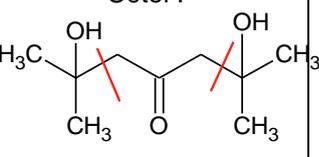
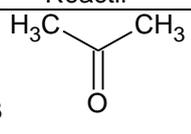
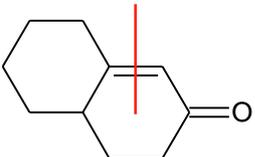
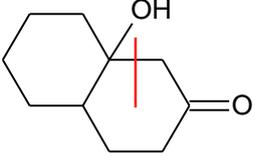
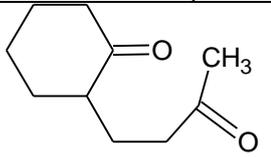
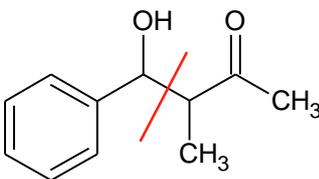
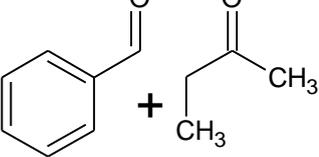
1)

Carbonyle	Enolate thermo	Enolate cinétique
	 l'énolate cinétique car on arrache le H le moins encombré	 l'énolate le plus stable car l'alcène est le plus substitué
	 C'est l'énolate cinétique car on arrache le H le moins encombré, mais aussi l'énolate le plus stable car l'alcène est conjugué avec -Ph	
	 L'encombrement est semblable pour les 6 H, mais les 2 H entre les 2 groupe C=O sont beaucoup plus acides (pKa≈9) que les 4 autres (pKa≈20-25) car en α de 2 groupes à effet -M	

2) alkylation d'une cétone avec l'énolate cinétique.

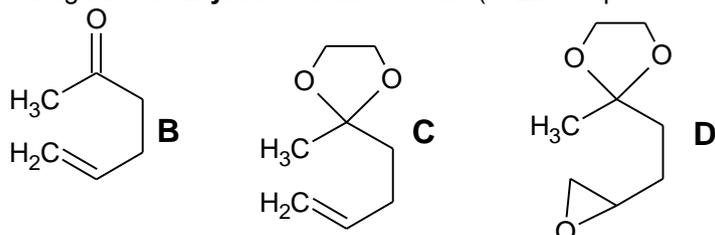
L'halogénoalcane étant 2ndaire, le carbocation n'est ni stabilisé, ni déstabilisé. Pour orienter sur une S_N2, on a un bon nucléophile (mais encombré) et on choisit un solvant polaire aprotique (DMSO ou ether...)



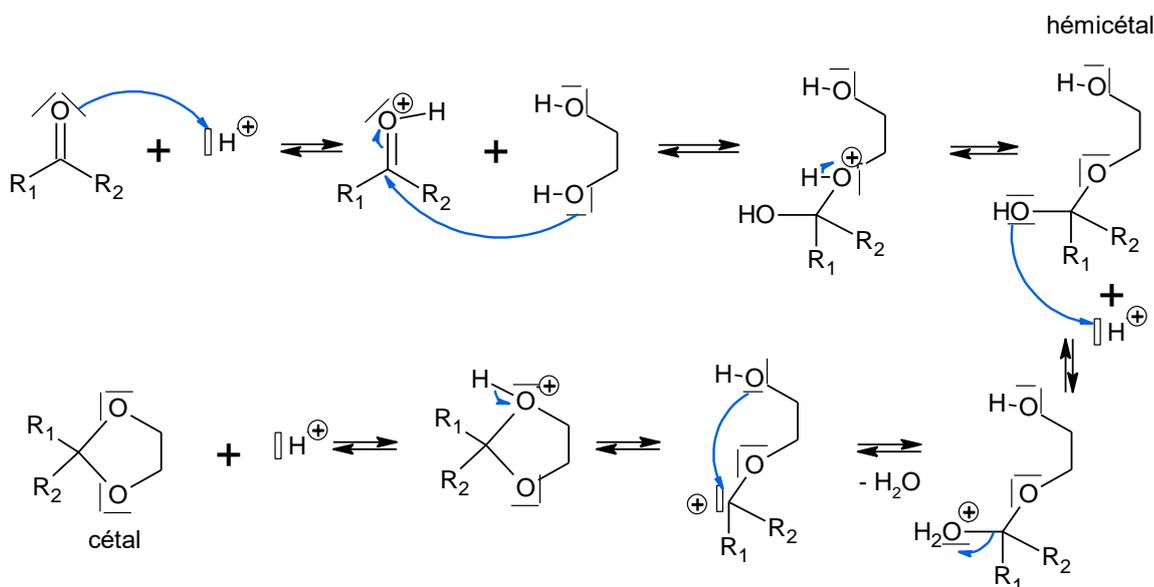
3) produit	réaction	Intermédiaire	Réactif
	Double Condensation aldolique	CétoI : 	 3 Avec la LDA comme base pour que le 2ieme énolate soit le cinétique
	Condensation aldolique	CétoI 	 LDA comme base pour que l'énolate soit le cinétique
	Aldolisation croisée		 NaH comme base pour que l'énolate soit le thermodynamique

Exercice 2 :

1. Il s'agit d'une **alkylation d'une cétone** (la LDA déprotone la propanone pour former le Nu, puis S_N)



2. **C** porte une fonction **acétale cyclique** (fonction de protection du carbonyle)



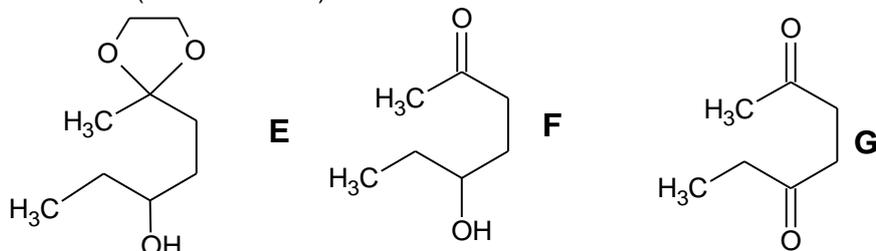
3. Cf. ci-dessus

4. $\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3\text{MgI}$ réaction dans l'éther anhydre

Précautions opératoires :

Problèmes et réactions parasites	Précautions associées
Éviter l'hydrolyse de RMgX : $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{MgX}_2(\text{s})$	Verrerie sèche Solvant anhydre Garde à CaCl_2
Éviter la réaction avec CO_2 et O_2 : $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R-COOMgX}$ $\text{RMgX} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RO-MgX}$	Travailler sous atmosphère inerte Au pire, sous atmosphère réelle avec une couche d'éther vaporisé
Éviter la duplication de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$	Mg en excès RX ajouté au goutte à goutte
Emballement de la réaction	RX ajouté au goutte à goutte Bain d'eau glacée à proximité

L'AN sur un époxyde est régie par un **contrôle stérique** : le R s'additionne sur le C de l'époxyde le moins encombré (cad le terminal).



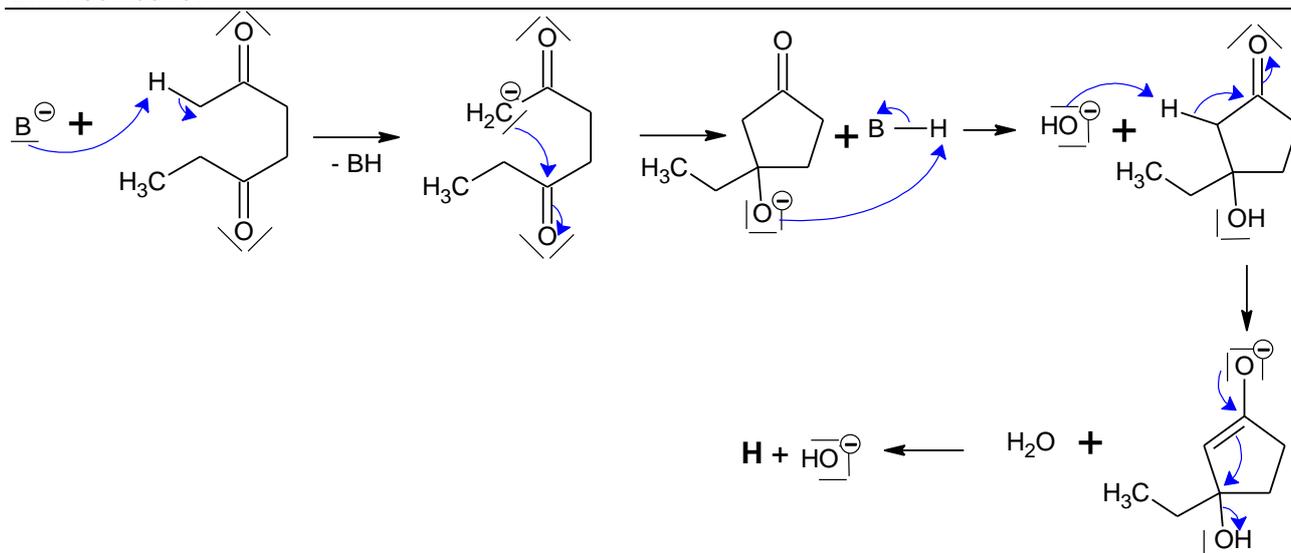
5. **F** correspond au composé **E** dont la fonction carbonyle a été déprotégée par une **rétroacétalisation**. Il était nécessaire de protéger la fonction cétone pour la rendre inactive vis-à-vis de l'AN de CH_3MgI .

6. Cf. ci-dessus

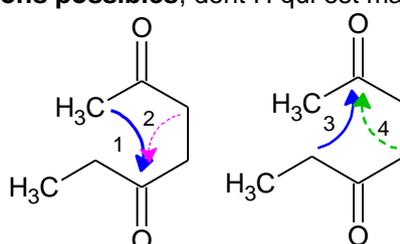
7. **Condensation aldolique** intramoléculaire :

On veut arracher le H le moins encombré, on peut se placer sous contrôle cinétique avec de la LDA, pour faire l'aldolisation, puis une déshydratation en milieu basique (ou acide) pour la crotonisation :

DM 4 correction

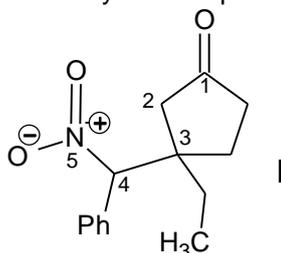


8. Il y a 4 Ca, donc 4 cyclisations possibles, dont H qui est majoritaire.



Les 40% restants correspondent donc aux autres sous-produits dont principalement celui de la voie 3 qui conduit aussi à un cycle à 5 carbones (les voies 2 et 4 conduisent à des cycles à 3 C très tendus).

9. La formation de I est **une réaction de Michael** : AN 1,4 de l'énolate Ph_2CHNO_2 (stabilisé par 2 effets -M) sur l' α -énone associée, conduisant à 1 système équivalent au 1,5-dicarbonylé :



Exercice 3 : e3a PSI 2011

1. combustion = réaction d'oxydoréduction : le dioxygène est l'oxydant (comburant) et le méthane est le réducteur (combustible).

2. O_2 est déjà dans son **ESR**, donc sa réaction de formation correspond à $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$: qui est donc nécessairement athermique $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$

3. 1^{ère} méthode : on applique la loi de Hess : $\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^0 + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^0 - \Delta_f H_{\text{CH}_4(\text{g})}^0 - 2\Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}^0$

$$\Rightarrow \Delta_r H_1^0 = -890,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2^{ème} méthode : on utilise les énergies de liaison

$$\Delta_r H_1^0 = 4 \times \text{El}(\text{C-H}) + 2 \text{El}(\text{O=O}) - 2 \text{El}(\text{C=O}) - 4 \text{El}(\text{O-H}) - 2 \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -887,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Les 2 méthodes donnent des valeurs compatibles

On prend $\Delta_r H_1^0 = (-890,7 - 887,4)/2 = -889,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. On applique la loi de GP, en faisant bien attention aux unités :

$$n = \frac{P(\text{Pa}) \times V(\text{m}^3)}{R \times T(\text{K})} = \frac{1,00 \times 10^5 \times 1,00}{8,314 \times 298} = 40,4 \text{ mol}$$

DM 4 correction

5. $E_{libérée} = -E_{fournie} = -\Delta rH^{\circ}_1 \times n = -35.9 \text{ kJ}$

6. L'air est constitué de 20% de O_2 et 80% (4x plus que de O_2) de N_2

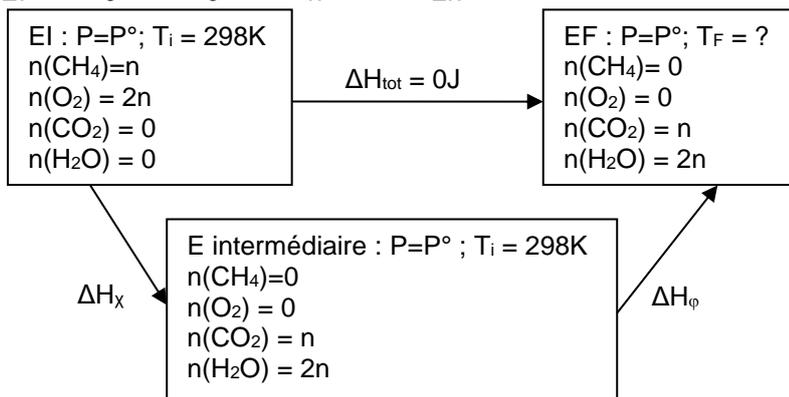
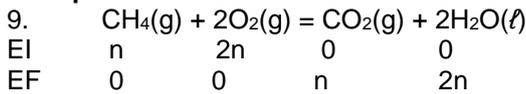
Or d'après la stœchiométrie, il faut au minimum $2n$ mole de O_2 , donc $8n$ mol de N_2 et $10n$ mol de gaz en tout.

Dans les mêmes COP que précédemment, il faut $V_{air} = \frac{10n \times R \times T}{P^{\circ}} = 10 \text{ m}^3$

7. $Q_{libéré} = 1 \text{ TEP} = -\Delta rH^{\circ}_1 \times n' = -\Delta rH^{\circ}_1 \times m(\text{CH}_4)/M(\text{CH}_4) \Rightarrow m(\text{CH}_4) = -M(\text{CH}_4) \times 1 \text{ TEP} / \Delta rH^{\circ}_1$

AN : $m(\text{CH}_4) = 756 \text{ kg} < 1 \text{ tonne}$

8. Donc le méthane est plus efficace car il libérera plus d'énergie que le pétrole, mais le méthane est un gaz dans les conditions ambiantes, il occupe dans un grand volume, il est donc difficile à stocker et à transporter.



La transformation globale est adiabatique, isobare donc $\Delta H_{tot}=0\text{J}$

On décompose cette transformation en 2 étapes dont on sait déterminer les ΔH_i .

1- Réaction à T et P constant

$\Delta H_x = \Delta rH^{\circ} \times \xi = \Delta rH^{\circ} \times n$

2- Echauffement de ce qui reste

$\Delta H_{\phi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,mi} dT = [nC_p(\text{CO}_2) + 2nC_p(\text{H}_2\text{O})] \times (T_f - T_i)$

D'où $T_f = T_i - \Delta rH^{\circ} / (C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2))$

Soit $T_f = 7.39 \cdot 10^3 \text{ K}$

10. Le calcul est identique mais on considère maintenant qu'il reste $8n$ mol de N_2 qui vont s'échauffer dans l'étape 2 :

Alors :

1- Réaction à T et P constant

$\Delta H_x = \Delta rH^{\circ} \times \xi = \Delta rH^{\circ} \times n$

2- Echauffement de ce qui reste

$\Delta H_{\phi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum_{i \text{ restant}} n_i C_{p,mi} dT = [nC_p(\text{CO}_2) + 2nC_p(\text{H}_2\text{O}) + 8nC_p(\text{N}_2)] \times (T_f - T_i)$

D'où $T'_f = T_i - \Delta rH^{\circ} / (C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2) + 8C_p(\text{N}_2))$

Soit $T'_f = 2.62 \cdot 10^3 \text{ K}$

Rmq : on trouve $T'_f < T_f$, en effet une partie de l'énergie libérée sert à échauffer le gaz inerte

Exercice 4 : Mines Pont 2019

1. Le potentiel chimique μ_g d'un gaz parfait pur s'exprime :

$\mu_g(T, P) = \mu^{\circ}g(T) + RT \ln P/P^{\circ}$

où $\mu^{\circ}g(T)$ est le potentiel chimique standard du gaz parfait, cad le potentiel du gaz parfait pur à T et sous P° .

En négligeant les effets de la pression, le terme intégral peut être négligé et comme $x_s=1$, le potentiel chimique μ_s d'une phase condensée solide pure s'exprime : $\mu_s(T, P) = \mu^{\circ}s(T)$

où $\mu^{\circ}s(T)$ est le potentiel chimique standard du composé en phase solide, cad le potentiel du solide pur à T et sous P° .

2. L'enthalpie libre G est définie par : $G = H - TS = U + PV - TS$

on a donc $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

or, d'après le premier principe, on a : $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$

et d'après le deuxième principe : $dS = \delta_{ech}S + \delta_iS = \delta Q/T + \delta_iS$ soit $\delta Q = TdS - T\delta_iS$

on obtient donc : $dG = VdP - SdT - T\delta_iS$

DM 4 correction

de plus, la différentielle totale de l'enthalpie libre G s'écrit : $dG = V dP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$
 Par identification $\sum_i \mu_i dn_i = -T\delta S$

La température T étant positive de même que la création d'entropie interne du système, la condition d'évolution spontanée du système est : $\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$

Appliquons la condition d'évolution spontanée pour un système constitué d'un corps pur sous forme solide et de ce même corps pur sous forme gazeuse : $\mu_g dn_g + \mu_s dn_s \leq 0$

soit $(\mu^o_g + RT \ln P/P^o) dn_g + \mu^o_s dn_s \leq 0$

Cependant le système étant fermé $n = n_g + n_s = \text{constante} \Rightarrow dn_g = -dn_s$

$\Rightarrow (\mu^o_g + RT \ln P/P^o - \mu^o_s) dn_s \leq 0$ soit $\left(\frac{\mu^o_g - \mu^o_s}{RT} + \ln \frac{P}{P^o}\right) dn_s \leq 0$ (1)

Utilisons maintenant la pression de vapeur saturante qui est la pression d'équilibre entre le solide pur et sa phase gazeuse : A P_{sat} , $\left(\frac{\mu^o_g - \mu^o_s}{RT} + \ln \frac{P_{\text{sat}}}{P^o}\right) dn_s = 0 \Rightarrow \frac{\mu^o_g - \mu^o_s}{RT} = -\ln \frac{P_{\text{sat}}}{P^o}$ (2)

Alors (1) devient $RT \ln \frac{P}{P_{\text{sat}}} dn_s \leq 0$ (3)

Si $P > P_{\text{sat}}$ alors $RT \ln P/P_{\text{sat}} < 0 \Rightarrow$ D'après (3) $dn_s \geq 0 \Rightarrow$ la phase solide est plus stable que la phase liquide.

3. En différentiant les 2 égalités de l'énoncé, on a :

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

Or le potentiel chimique μ_i d'un corps pur étant a priori fonction de la température et de la pression, on a :

$d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_i}{\partial P} dP = -s_i dT + v_i dP$

Soit $-s_g dT + v_g dP = -s_s dT + v_s dP \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_s}{v_g - v_s} = \frac{\Delta_{\text{sub}} S}{v_g - v_s}$ en considérant la sublimation $A_s \rightarrow A_v$

Or le volume d'un gaz est très grand devant celui d'un solide $v_g \gg v_s \Rightarrow v_g - v_s \approx v_g$ (Approximation)

de plus si on considère l'équilibre de sublimation $\Delta_{\text{sub}} G = 0 = \Delta_{\text{sub}} H - T \Delta_{\text{sub}} S$

$\Rightarrow \Delta_{\text{sub}} S = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T_{\text{sub}}} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T}$, avec T la température d'équilibre.

On trouve alors la relation de Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T v_g}$

4. D'après l'équation du gaz parfait, le volume molaire du gaz parfait est donné par $v_g = RT/P$

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H P}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \frac{dT}{T^2}$, soit en intégrant $\int_{P^o}^P \frac{dP}{P} = \int_{T^o}^T \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \frac{dT}{T^2}$

$\Rightarrow \ln P = \ln P^o - \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o}\right)$, si $\Delta_{\text{sub}} H$ indépendant de T

Ou encore : $\ln P = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \frac{1}{T} + B \Rightarrow \ln P = -\frac{A}{T} + B$, avec $A = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R}$

5. On notant $P_{\text{sat},I}$ et $P_{\text{sat},II}$ les pressions de sublimation des deux formes solides de la caféine, si

$P_{\text{sat},I} < P_{\text{sat},II}$ alors $\ln \frac{P_{\text{sat},I}}{P^o} < \ln \frac{P_{\text{sat},II}}{P^o}$, or d'après (2) établie question 9. $-\frac{\mu^o_g - \mu^o_s}{RT} = \ln \frac{P_{\text{sat}}}{P^o}$

Donc $-\frac{\mu^o_g - \mu^o_{s,I}}{RT} < -\frac{\mu^o_g - \mu^o_{s,II}}{RT} \Rightarrow \mu^o_{s,I} < \mu^o_{s,II}$

Or la forme la plus stable est celle de plus petit potentiel donc le solide I de plus petite pression de vapeur saturante est plus stable que le solide II.

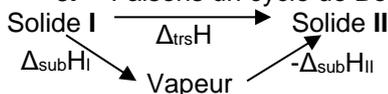
6. Considérons, l'équilibre entre S_I et S_{II} , à la température de transition T_{trs} et à la pression p_{sub}

commune aux deux formes $\Rightarrow \ln P_I = -\frac{A_I}{T_{\text{trs}}} + B_I = -\frac{A_{II}}{T_{\text{trs}}} + B_{II} = \ln P_{II} \Rightarrow T_{\text{trs}} = \frac{A_{II} - A_I}{B_{II} - B_I}$

7. $\Delta_{\text{sub}} H^o = R \times A \Rightarrow \Delta_{\text{sub}} H^o_I = 1.1 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\Delta_{\text{sub}} H^o_{II} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$

T_{trs} est à l'intersection des 2 droites cad $-1.3 \cdot 10^4 \times \frac{1}{T_{\text{trs}}} + 33.1 = -1.4 \cdot 10^4 \times \frac{1}{T_{\text{trs}}} + 35.1 \Rightarrow T_{\text{trs}} = 370 \text{ K}$

8. Faisons un cycle de Born Haber :



$\Rightarrow \Delta_{\text{trs}} H^o = \Delta_{\text{sub}} H_I - \Delta_{\text{sub}} H_{II} = 8.3 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} = 8.3 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta_{\text{trs}} H^o$