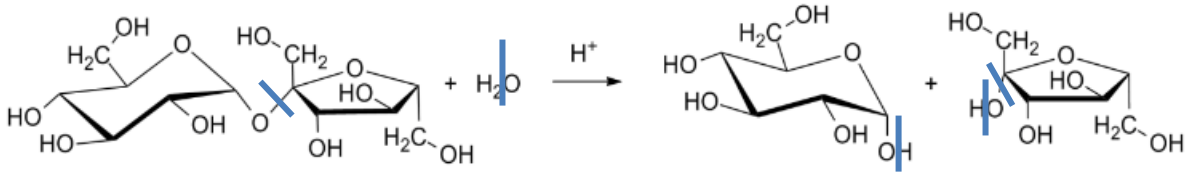
PARTIE 1 : LE SACCHAROSE

A-B-D : G2E 2023

1. Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Sigma(\nu_i.\Delta_f H_i^\circ) = \Delta_f H^\circ_{(glucose)} + \Delta_f H^\circ_{(fructose)} - \Delta_f H^\circ_{(eau)} + \Delta_f H^\circ_{(saccharose)}$

$$\mathbf{\Delta_r H^\circ} = -1268 - 1265 - (-286) - (-2221) = \underline{\mathbf{-26\ kJ.mol^{-1}}}\ (\approx 0)$$

La réaction est **quasi athermique** (très légèrement exothermique puisque ΔrH° <0).
On pouvait s'y attendre car il faut casser 1 liaison CO et les 2 O-H de H_2O, pour former 1 C-O et 2 O-H ⇒ **On a formé et cassé les mêmes liaisons** ⇒ ΔrH° ≈ 0 kJ.mol^{-1}.

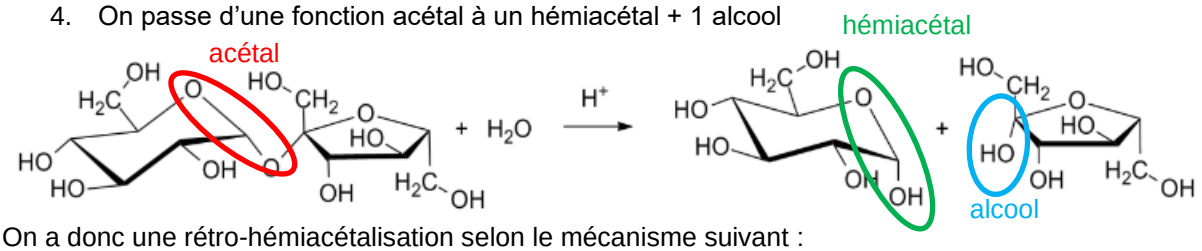


2. On a $\sum \nu_{i,gaz} = 0$ ⇒ **pas de création de désordre,** on pouvait s'attendre à ΔrS° ≈ 0 J.K^{-1}.mol^{-1}

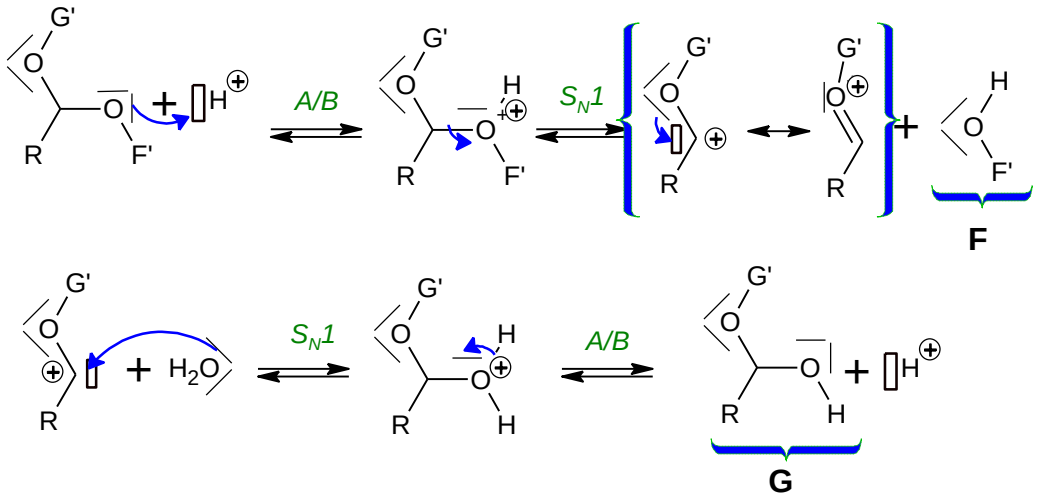
3. $\boldsymbol{K^\circ_{(T)}} = e^{-\left(\frac{\Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S^\circ}{RT}\right)} = e^{-\left(\frac{-26.10^3 - 293\times 4{,}66}{8{,}314\times 293}\right)} = \underline{\mathbf{7.6.10^4 > 10^4}}$

On peut supposer la **réaction quantitative**.

4. On passe d'une fonction acétal à un hémiacétal + 1 alcool



On a donc une rétro-hémiacétalisation selon le mécanisme suivant :



5. Loi de Biot : $\underline{\alpha = \Sigma\,[\alpha_i]_D^{20}.\ell.c_i}$

avec α le pouvoir rotatoire en ° ; $[\alpha_i]_D^{20}$ le pouvoir rotatoire spécifique d'une espèce *i* en °.L.dm^{-1}.g^{-1}
ℓ la largeur de la cuve en dm ; c_i la concentration de l'espèce *i* en g.L^{-1}

6. $\underline{\mathbf{v_{disparition\ S}} = -\frac{d[S]}{dt}}$

7. La réaction se fait à <u>pH constant</u> donc la concentration $\underline{[H_3O^+] = [H_3O^+]_0^c}$ <u>reste constante</u>.
Le <u>solvant</u> de la réaction est l'eau, sa concentration $\underline{[H_2O] \approx [H_2O]_0^b}$ <u>reste donc quasi-constante</u>.

⇒ $\mathbf{v = k[S]^a.[H_2O]^b.[H_3O^+]^c \approx k'.[S]^a}$ ***avec*** $\boldsymbol{k' = k.[H_2O]_0^b[H_3O^+]_0^c}$

8. $v = v_{disparition\ S} = -\frac{1}{1}.\frac{d[S]}{dt} = k'.[S]^1$ *avec* $a = 1$

En intégrant : $\int_{[S]_0}^{[S](t)} \frac{d[S]}{[S]} = \int_0^t -k'.dt = -k'.\int_0^t dt$

$$[\ln[S]]_{[S]_0}^{[S](t)} = \ln[S]_{(t)} - \ln[S]_0 = \ln\frac{[S]_{(t)}}{[S]_0} = -k'.(t-0) = -k't \qquad (1)$$

Soit : $\underline{\boldsymbol{[S]_{(t)} = [S]_0 \times e^{-k'.t}}}$

9. $$\begin{array}{ccccccc} S & + & H_2O & \xrightarrow{catalyseur\ H^+} & G & + & F \\ [S]_0 & & & & / & & / \\ [S]_0 - \xi_V & & & & \xi_V & & \xi_V \\ \varepsilon & & & & [S]_0 & & [S]_0 \end{array}$$ *avec $\xi_V(EF) = [S]_0$ car la réaction est totale.*

- A l'instant $t = 0$ s : $\alpha_0 = [\alpha]_S.\ell.[S]_0$
- A l'instant t : $\alpha = [\alpha]_S.\ell.[S]_{(t)} + [\alpha]_G.\ell.[G]_{(t)} + [\alpha]_F.\ell.[F]_{(t)} = [\alpha]_S.\ell.([S]_0 - \xi_V) + [\alpha]_G.\ell.\xi_V + [\alpha]_F.\ell.\xi_V = [\alpha]_S.\ell.[S]_0 + \xi_V.\ell \times ([\alpha]_G + [\alpha]_F - [\alpha]_S)$
- A l'instant $t = \infty$: $\alpha_\infty = [\alpha]_G.\ell.[G]_\infty + [\alpha]_F.\ell.[F]_\infty = [S]_0.\ell \times ([\alpha]_G + [\alpha]_F)$

Alors $\ell \times ([\alpha]_G + [\alpha]_F - [\alpha]_S) = \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{[S]_0}$ et $\alpha = \alpha_0 + \xi_V.\frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{[S]_0} \Rightarrow \boldsymbol{\xi_V = [S]_0 \times \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_0}}$

Et $[S]_{(t)} = [S]_0 - \xi_V = [S]_0 - [S]_0 \times \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_0} = \boldsymbol{[S]_0 \times \frac{\alpha_\infty - \alpha}{\alpha_\infty - \alpha_0}} = \boldsymbol{[S]_{(t)}}$

Alors (1) devient $\boldsymbol{\ln \frac{[S]_{(t)}}{[S]_0} = \ln \frac{\alpha_\infty - \alpha}{\alpha_\infty - \alpha_0} = \ln\left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -k't}$

10. Une régression linéaire $\ln\left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = f(t)$ donne un coefficient de corrélation au carré supérieur à 0,99 (*r^2 = 0,99996*) ce qui **valide l'ordre 1 par rapport au saccharose** avec $\boldsymbol{k' = 0,011\ \text{min}^{-1}}$.

11. $[S]_{(t)} = [S]_0.e^{-k'.t}$ => $t = \frac{\ln\left(\frac{[S]_0}{[S]_{(t)}}\right)}{k'}$ D'où : $t_{99\%} = t\left([S]_{(t)} = \frac{[S]_0}{100}\right) = \frac{\ln(100)}{k'}$

Or, à 25 °C (= 298 K) : $k' = A.e^{-\frac{Ea}{RT_{298K}}}$

à 20 °C (= 293 K) : $k'' = A.e^{-\frac{Ea}{RT_{293K}}}$

=> $\frac{k''}{k'} = \frac{A.e^{-\frac{Ea}{RT_{293K}}}}{A.e^{-\frac{Ea}{RT_{298K}}}} = \frac{e^{-\frac{Ea}{RT_{293K}}}}{e^{-\frac{Ea}{RT_{298K}}}}$

=> $\frac{k''}{k'} = e^{-\frac{Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T_{293K}} - \frac{1}{T_{298K}}\right)}$

D'où, 20 °C : $\boldsymbol{t_{99\%}} = \frac{\ln(100)}{k''} = \frac{\ln(100)}{k' \times e^{-\frac{Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T_{293K}} - \frac{1}{T_{298K}}\right)}} = \frac{\ln(100)}{0,011 \times e^{-\frac{120.10^3}{8,314} \times \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{298}\right)}} = \boldsymbol{9,6.10^2\ \text{min} \approx 16\ \text{h}}$

12. Le saccharose **se dégrade en 16 heure en présence d'eau à 25 °C**. Donc, pour conserver ces qualités organoleptiques, il convient **d'éviter la présence d'eau** d'où une conservation dans un **milieu sec**.

Par ailleurs, le **rayonnement UV apportant l'énergie nécessaire pour franchir la barrière énergétique** mettre à **l'abri de la lumière** empêche la réaction de se produire.

13. **no = ms/Ms** et **$\Delta_r H°$ = -26*10*3 J/mol** (Cf réponse 1.)

```
no= ms/Ms# quantité initiale de saccharose en mol

#2- gandeurs thermodynamique et cinétique
DrHo= -26*10**3 #enthalpie standard de la réaction en J/mol
```

14. Cinétique d'ordre un et dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau supposé en excès. La loi de vitesse s'écrit : $v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{k(T)}{V}.(n_o - \xi)$ soit **dξ = k(T).(no-ξ)dt.**

```
def d_ksi(T,ksi,dt):
    return k(T)*(no-ksi)*dt
```

On peut appliquer le premier principe de la thermodynamique.
- Système : réacteur fermé et son contenu
- Transformation monobare : $Q_P = \Delta H$ (premier principe)
- Transformation adiabatique : $\Delta H = 0$.

On effectue la transformation en **deux étapes** :

- on considère un avancement dξ et un transfert thermique dû à la réaction $dH_X = \Delta_r H°(T_0).d\xi$;
- puis dans un second temps, on considère l'échauffement de ce qu'il reste de dT. Ici le milieu réactionnel restant est assimilé à de l'eau. Il ne faut pas oublier la capacité thermique du calorimètre.

soit $dH_\varphi = (\mu + m(eau)).c(eau).dT$.
Le bilan thermique donne la relation demandée : $dH_X + dH_\varphi = 0$.
$\Delta_r H°(T_0).d\xi + (\mu + m(eau)).c(eau).)dT = 0$ d'où l'expression de dT = $- \Delta_r H°.d\xi/((\mu + meau).c(eau))$

```
def d_T(d_ksi,ksi):
    return -DrHo*d_ksi/((mu+me)*cpeau)
```

15. On utilise les fonction précédemment construites d_ksi et d_T pour calculer dksi et dT

```
    dksi=d_ksi(Temperature[i],Ksi[i],delta_t)
    dT=d_T(dksi,Ksi[i])
```

16. Lignes de code :

```
plt.plot(Temps,Temperature,'-g',label='T=f(t)')
plt.grid() #parce que ça fait joli
plt.title("évolution temporelle de la température")
plt.xlabel('temps en h')
plt.ylabel('Température en K')
```

17. Cette réaction ne sera pas exploitable dans un cadre pédagogique :
- Elle est beaucoup **trop longue** (réaction terminée au bout de 2 000 heures !) ;
- **L'élévation de température est trop faible** pour être mesurée avec précision.

18. $\mu_{H_2O(A)}(T,P_A) = \mu^{réf}_{H_2O}(T,P) + RT.\ln(a_{H_2O(A)}) = \underline{\mu^{\circ}_{H_2O}(T) + V_m.(P_A - P^{\circ})} + 0$

$\mu_{H_2O(B)}(T,P_B) = \mu^{réf}_{H_2O}(T,P) + RT.\ln(a_{H_2O(B)}) = \underline{\mu^{\circ}_{H_2O}(T) + V_m.(P_B - P^{\circ}) + RT.\ln(x_{H_2O(B)})}$

19. Avec $P_A = P_B$: $\mu_{H_2O(B)}(T,P) = \mu_{H_2O(A)}(T,P) + RT.\ln(x_{H_2O(B)})$

Or : $x_{H_2O(B)} < 1$ donc : $\mu_{H_2O(B)}(T,P) < \mu_{H_2O(A)}(T,P)$

Le potentiel chimique de l'eau du compartiment (B) étant plus faible, **l'eau va migrer de (A) vers (B)**

20. A l'équilibre : $\mu_{H_2O(B)}(T,P_A)_{éq} = \mu_{H_2O(A)}(T,P_B)_{éq}$ donc $P_B > P_A$

D'où : $\Pi = P_B - P_A > 0$

La différence de pression est liée à la colonne d'eau qui est montée. A l'équilibre, on peut appliquer la statique des fluides : $\underline{\mathbf{\Pi = P_B - P_A = \rho_{eau} \times g \times h}}$

21. La solution est considérée comme idéale si on observe une relation linéaire entre Π et C. D'après la figure 2, on peut estimer que **les points sont alignés** jusqu'à une concentration en masse de 2 g.L^{-1}. **La solution est idéale si $C \in [0\,;2]$ (en g/L).**

22. Pour une pression osmotique de 512 hPa, la concentration en masse de la solution dépasse 3 g.L^{-1} donc on se trouve dans le cas d'une solution non idéale. Il faut donc prendre le **modèle 2**.

23. D'après la figure 2, pour une pression de 512 hPa, on trouve $\underline{C = 3{,}4\ g.L^{-1}}$.

Il y a donc 3,4 g dans une litre de solution préparée à partir de 70 g de miel.

Pour estimer la masse contenue dans 100 g de miel : $m = \frac{3{,}4 \times 100}{70} = \underline{4{,}9\ g}$

Il y a donc 4,9 g de saccharose dans 100 g de miel

Rq : En utilisant le modèle 2 : $\Pi = RTC + 0{,}1036 \times RTC^2$ soit $0{,}1036 \times RTC^2 + RTC - \Pi = 0$

En remplaçant les grandeurs (R,T et Π) par leur valeur, on résout le polynôme du second degré avec la calculatrice qui donne une racine positive : $C = 10\ mol.m^{-3} = 10.10^{-3} mol.L^{-1} = \underline{3{,}42\ g.L^{-1}}$

D- Agro-Véto 2006

24. $\mu^*(H_2O(s)) = \mu^\circ(H_2O(s),T)$

$\mu(H_2O(liq)) = \mu^\circ(H_2O\ (liq),T) + RTlnx_{eau}$

Rmq : les termes intégrales sont nuls puisque P=P°

A l'équilibre on a égalité des potentiels chimiques donc **$\mu^*(H_2O(s)) = \mu(H_2O(liq))$**

25. A l'équilibre K = Q = 1 et $\Delta_{fus}G^\circ(T_{fus}) = 0 = \Delta_{fus}H^\circ(T_{fus}) - T_{fus}\Delta_{fus}S^\circ(T_{fus})$

Donc **$\Delta_{fus}S^\circ(T_{fus}) = \Delta_{fus}H^\circ(T_{fus})/T_{fus}$**

26. $x_{eau} = \frac{n_e}{n_e+n} = \frac{\frac{m_e}{M_e}}{\frac{m_e}{M_e}+\frac{m}{M}} = \frac{m_e}{m_e+m\times\frac{M_e}{M}} = \boldsymbol{x_{eau}}$

27. **$\Delta_{fus}G^\circ(T) = \mu^\circ(H_2O(liq)) - \mu^\circ(H_2O(s))$** ($\Delta rG^\circ = \sum_i \nu_i \mu^\circ{}_i$)

28. A l'équilibre $\mu^*(H_2O(s)) = \mu(H_2O(liq))$

Soit $\mu^\circ(H_2O(s),T) = \mu^\circ(H_2O\ (liq),T) + RTlnx_{eau}$ ou encore $0 = \Delta_{fus}G^\circ(T) + RTlnx_{eau}$

Et $\Delta_{fus}G^\circ(T) = \Delta_{fus}H^\circ(T) - T\times\Delta_{fus}S^\circ(T)$

Dans l'approximation d'Ellingham $\Delta_{fus}G^\circ(T) = \Delta_{fus}H^\circ(T_{fus}) - T\times\Delta_{fus}S^\circ(T_{fus}) = \left(1 - \frac{T}{T_{fus}}\right)L_{fus}$

$$\Rightarrow \left(1 - \frac{T}{T_{fus}}\right)L_{fus} = -RT \times lnx_{eau} = -RT \times ln\left(\frac{m_e}{m_e+m\times\frac{M_e}{M}}\right) = -RT \times ln\left(\frac{1}{1+\frac{m}{m_e}\times\frac{M_e}{M}}\right)$$

Enfin $\boldsymbol{\left(1 - \frac{T}{T_{fus}}\right)L_{fus} = RT \times ln\left(1 + \frac{m}{m_e} \times \frac{M_e}{M}\right)}$

29. $w = \frac{m}{m_e+m} \Rightarrow \frac{m}{m_e} = \frac{w}{1-w} = \frac{0.15}{1-0.15} = 0.18$

Et $M = \boldsymbol{M_e}\frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{m_e}} \times \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{exp}\left(\left(\frac{T_{fus}-T}{T_{fus}}\right)\frac{L_{fus}}{RT}\right)-\mathbf{1}} = \boldsymbol{M_e}\frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{m_e}} \times \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{exp}\left(\left(\frac{\Delta T}{T_{fus}}\right)\frac{L_{fus}}{RT}\right)-\mathbf{1}} = \mathbf{212}$ **g/mol**

Rmq T=Tfus – ΔT puisque la température s'abaisse !!!

Rmq : on ne peut pas considérer que m << me, donc on ne fait pas de développement limité ici.

30. $M = x_S M_s + x_{C_6} M_{C_6} = x_S M_s + (1 - x_S) M_{C_6} = x_S(M_s - M_{C_6}) + M_{C_6}$

D'où $\boldsymbol{x_S} = \frac{\boldsymbol{M - M_{C_6}}}{\boldsymbol{M_s - M_{C_6}}}$ **=0.198**

Et $\boldsymbol{w_S} = \frac{\boldsymbol{x_S}}{\boldsymbol{x_S + (1 - x_S)\frac{M_{C_6}}{M_S}}}$ **=0.319**

E- Agro-Veto ATS Bio 2018

31. Si le joueur fait deux heures d'activité, il dépense $\mathbf{E_{dépensée}}$**=2×2100 = 4200 kJ** (doc 3)

Déterminons la valeur énergétique du saccharose grâce à la calorimétrie (doc 1 et 2)
La réaction a lieu dans une enceinte adiabatique à pression constante, ainsi $\Delta H = Q_p = 0$
Ainsi, on décompose la transformation en :

- La réaction à T et P constant : $\Delta H_\chi = m_{sacc}.\Delta_{comb}H°$, avec .$\Delta_{comb}H°$ l'enthalpie standard de réaction <u>massique</u>.
- Echauffement de tout ce qui reste à P constant : on considère qu'il reste surtout le solvant (l'eau) et le réacteur en cuivre : $\Delta H_\varphi = m_{Cu}.C_{Cu}.\Delta T + m_{eau}.C_{eau}.\Delta T$

Alors $m_{Cu}.C_{Cu}.\Delta T + m_{eau}.C_{eau}.\Delta T + m_{sacc}.\Delta_{comb}H° = 0$
Soit $\Delta_{comb}H° = -(m_{Cu}.C_{Cu} + m_{eau}.C_{eau}).\Delta T / m_{sacc}$
$= -(1150\times0{,}389 + 2200\times4{,}18)\times3{,}42/2{,}00 =$ **- 16.5 kJ.g^{-1} =Δ_{comb}H°**
La masse de saccharose à consommer sera donc de 4200/16.5 = **255 g**

Critiques du modèle :
- Fuites thermiques avec le calorimètre
- Réaction supposée totale dans le calorimètre
- Il faudrait étudier la combustion du glucose et la conversion du saccharose
- il est rare de n'assimiler que du saccharose

PARTIE 2 : COMBUSTION DES ALCANES (PETITES MINES 2001)

32. ΔrH° correspond à la chaleur reçue à P constant par unité d'avancement
Standard signifie que les corps sont dans leur état standard
L'enthalpie standard de formation est le ΔrH° de la réaction de formation, cad la formation d'1 mole de ce composé à partir de ses éléments pris dans leurs états standard de référence.

33. C_nH_{2n+2} → n C_{gaz} + (2n+2) H_{gaz} :

$\Delta_{at}H°$ = (n – 1) $\Delta_{liais}H°$(C—C) + (2n+2) $\Delta_{liais}H°$(C—H) .

Le piège est que dans un alcane linéaire de n carbone, il y a (n-1) liaisons C-C

34. $C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O_{liq}$

$\downarrow$ $\uparrow$

$n\,C_{gaz} + (2n+2)\,H_{gaz} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow n\,C_{graphite} + (n+1)\,H_2 + \frac{3n+1}{2} O_2$

$\Delta_rH° = \Delta_{at}H° - n\,\Delta_fH°(C_{gaz}) - (n+1)\,\Delta_{liais}H°(H—H) + n\,\Delta_fH°(CO_2) + (n+1)\,\Delta_fH°(H_2O_{liq})$.
$\Delta_rH° = (n-1)\,\Delta_{liais}H°(C—C) + (2n+2)\,\Delta_{liais}H°(C—H) - n\,\Delta_fH°(C_{gaz}) - (n+1)\,\Delta_{liais}H°(H—H) + n\,\Delta_fH°(CO_2) + (n+1)\,\Delta_fH°(H_2O_{liq})$
ΔrH°(n) = $-(\mathbf{574}\boldsymbol{n} + \mathbf{245})$ **kJ.mol^{-1} à 298K**
Rmq : $\Delta fH°(C_{gaz}) = \Delta_{sublimation}H°(C(gr))$

35. $E_{lib} = -\Delta_rH° n_0 > 0$; **q(n) =** $\frac{E_{lib}}{n_0 M} = \frac{574n+245}{14n+2}$ **MJ.kg^{-1}** .

36. **q(n) décroît**

	CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}
n	1	3	4
q(n) MJ.kg^{-1}	51.2	44.7	43.8

37. $E_{échauffement} = c_{eau}\times m_{eau}\times\Delta T = 4{,}18\times1\times(100 - 20) = 334$ kJ

Si on considère que c'est l'énergie libérée par la réaction qui doit servir à échauffer l'eau $E = -\Delta H_\chi$, alors

E= $-\Delta H_X$ = - $\Delta_r H° \times \xi$ = $E_{échauffement}$ et d'après l'équation de combustion $n(CO_2)_{formé} = n \times \xi$

Alors $n(CO_2)_{formé} = \frac{n \times E_{échauffement}}{-\Delta_r H°} = \frac{n \times E_{échauffement}}{574n+245} = \frac{334n}{574n+245}$

	CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}
n	1	3	4
$n(CO_2)_{formé}$ (mol)	0.408	0.510	0.526

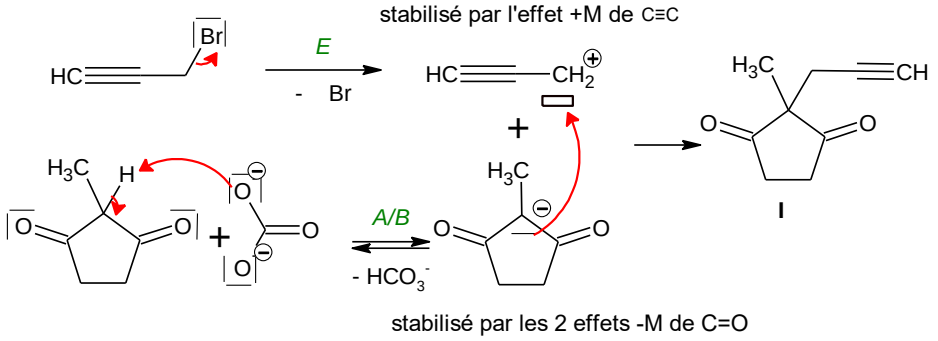
$n(CO_2)_{formé}$ croit

38. **Le méthane est le combustible au plus fort pouvoir calorifique et d'émission de CO_2 le plus faible.**

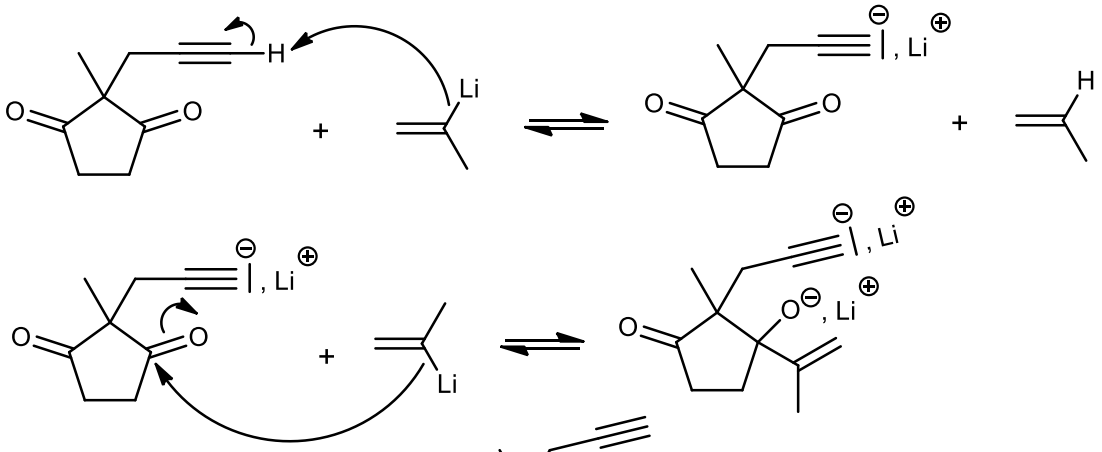
PARTIE 3 – AGRO-VETO 2022

39. Mécanisme : C-alkylation sur le C en α des deux liaisons $C = O$

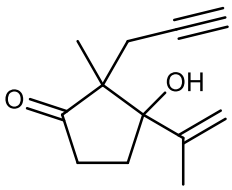
On propose une **S_N1** car le dérivé bromé conduit à un C+ stabilisé.



40. Mécanisme :

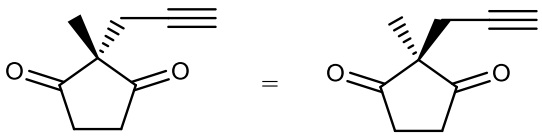


Après hydrolyse acide, on forme :

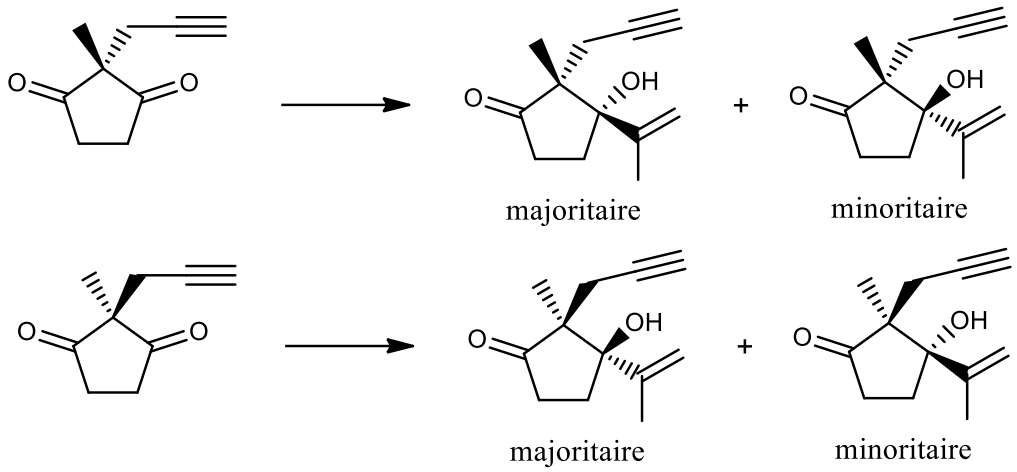


K

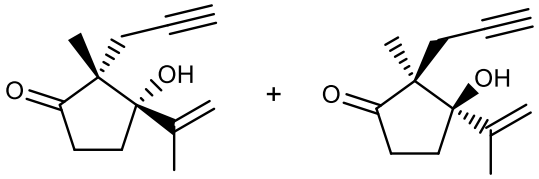
41. À l'issue de la première étape, on forme un unique composé (PAS de C*) :



L'étape suivante fournit deux mélanges, avec approche préférentielle sur la face la **moins encombrée** du carbonyle :

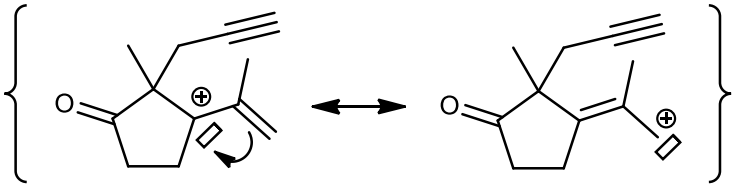


On isole donc deux mélanges racémiques en proportions différentes. Le mélange majoritairement formé est :

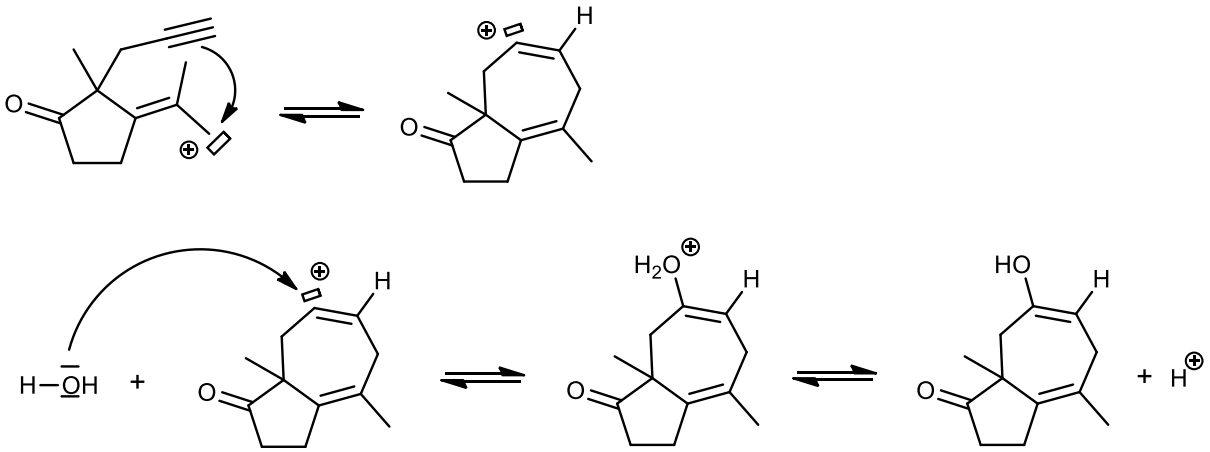


On assiste à une **diastéréosélecivité faciale** : addition de l'organolithien sur la face **la moins encombrée** du carbonyle.

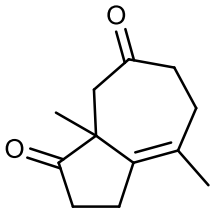
42. Après protonation de la fonction alcool, on forme le carbocation **stabilisé par effet +M de C=C** :



43. <u>Mécanisme</u> :



Puis équilibre de **tautomérie céto-énolique** :

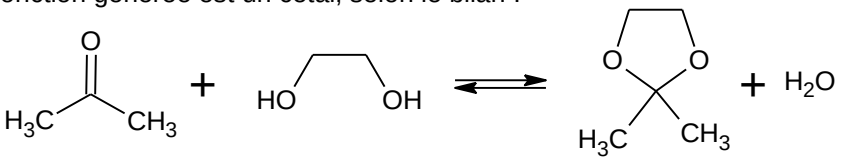


L

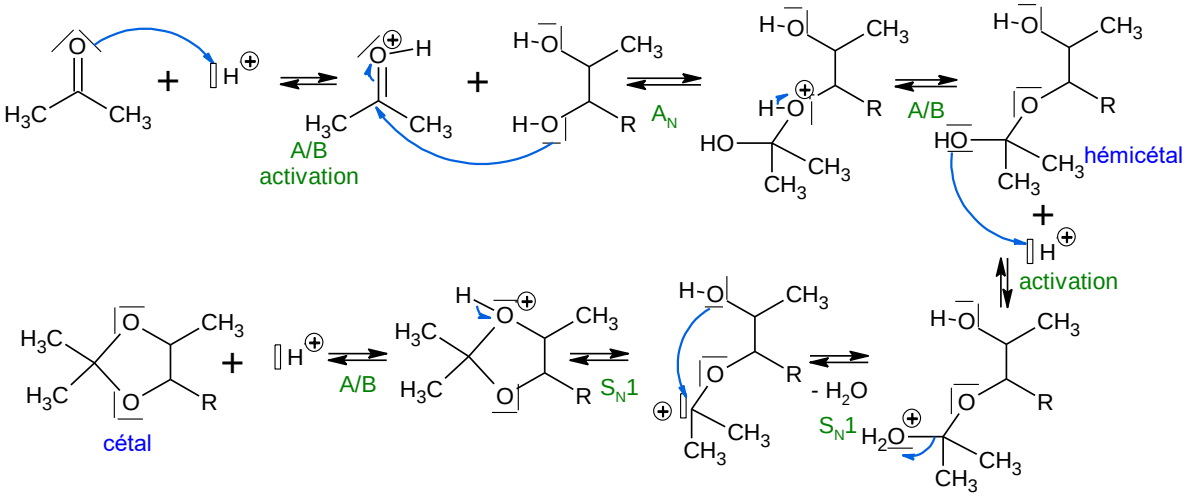
44. Acétalisation : utilisation de éthane-1,2-diol

COP : chauffage, catalyse acide ($APTS$), diol en excès et montage de Dean-Stark pour extraire l'eau formée au fur et à mesure.

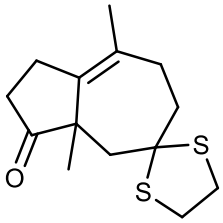
La fonction générée est un cétal, selon le bilan :



Mécanisme :



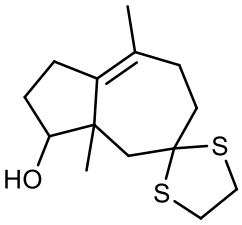
45. Formation de **N** :



Protection **régiosélective** de la $C = O$ la moins encombrée.

Rmq : jeter un coup d'œil sur la structure de **P** permet de confirmer la régiosélectivité !!!

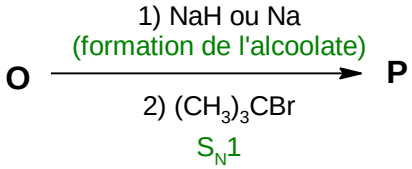
46. Réduction de la fonction cétone non protégée :



O

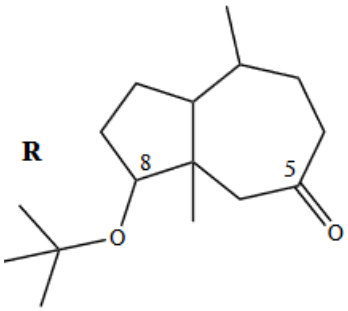
Si on n'avait pas protégé la cétone en C_5, elle aurait été aussi réduite par $NaBH_4$.

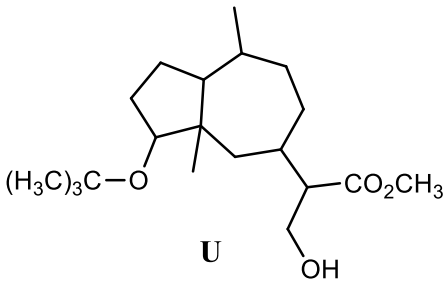
47. La réduction doit être prudente pour ne pas risquer la déshydratation de l'alcool. Pour ce faire, on utilise un acide pas trop fort comme NH_4^+ (et surtout pas H_2SO_4)
48. Synthèse d'un étheroxyde, on pense à la synthèse de Williamson :

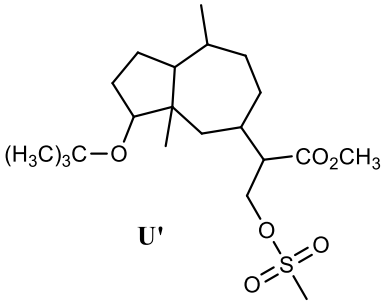


Rmq : Le problème est le risque de réaction E2 sur $(CH_3)_3Br$.

49. On régénère la fonction carbonyle :





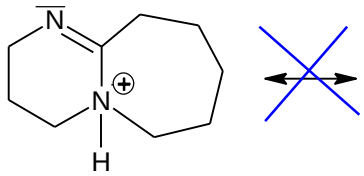
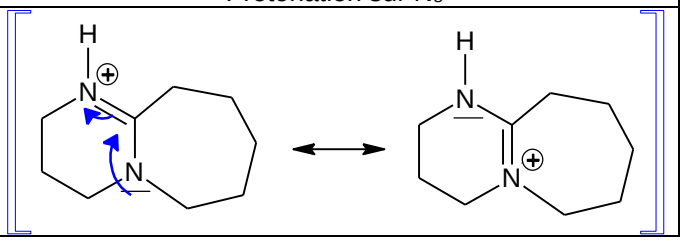


50. Réaction de **cétolisation croisée** :
- le LDA joue le rôle de base,
- le méthanal d'électrophile sur lequel s'additionne l'énolate de **T**.

51. Formation d'un ester mésylique : la pyridine jour le rôle de **base** pour éviter la formation de HCl(g), **de solvant.** Cette étape permet **d'activer le caractère nucléofuge du groupe hydroxyle :** MsO^- étant bon groupe partant**.**

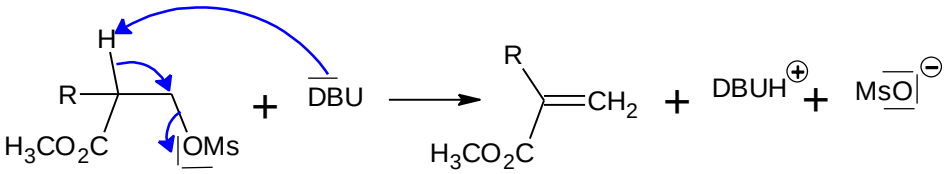
52. L'atome d'azote le plus basique du DBU est, **l'atome no 8**, l'acide conjugué correspondant est le plus stable, la charge positive y étant délocalisée sur les deux atomes d'azote.

Acides conjugués :

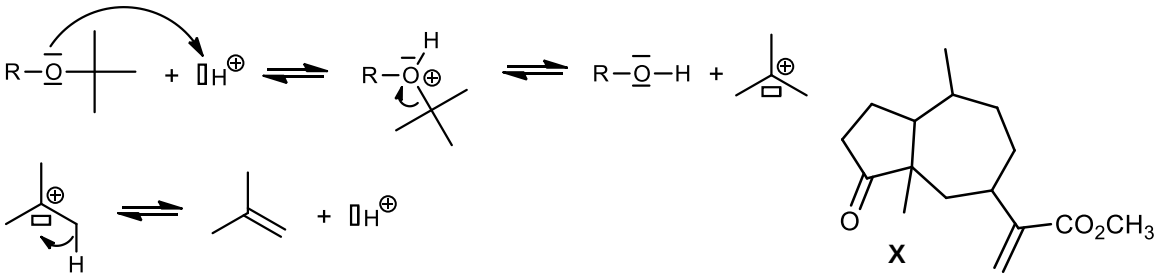
Protonation sur N_1	Protonation sur N_8
	

On privilégie DBU car c'est une **base plus forte que NH_3 très encombrée** donc **mauvaise nucléophile** (contrairement à NH_3).

53. La base est bonne (pKa≈13) et s'il on passait par une E1, le C+ serait primaire déstabilisé par un effet -I ⇒ on envisage **une E2**



54. <u>Mécanisme</u> :



Cette formation est **chimiosélective** car elle n'impacte ni la fonction ester, ni la fonction alcène.

55. <u>Molécule **X**</u> : cf. ci-dessus

On effectue enfin une hydrolyse de la fonction ester : **saponification** (soude concentrée à chaud) puis retour en milieu acide.

56. La CCM est basée sur la différence d'affinité de la molécule à étudier avec 2 phases :
- La phase stationnaire composée la plus souvent de silicce (polaire/protique)
- La phase mobile ou éluant composée d'un mélange de solvant (moins polaire et moins protique que la silice).

Comme **W** est protique alors que **X** ne l'est pas. **W** sera mieux retenu sur la silice et aura donc un Rf plus faible que **X** ⇒ **on peut suivre cette réaction par CCM**.

De la même manière, **cette réaction peut être suivie par IR**, car la bande d'élongation O-H (à 3300 cm^{-1}) va disparaitre au profit de la bande d'élongation C=O autour de 1700cm^{-1}.