

## Corrigé DS2

<u>q°</u>	<u>cptc es</u>	<u>Correction</u>
1.1	APP	$\mu_G(T, p_{CO_2}) = \mu_G^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\circ}\right)$
1.2	APP	$\mu_L(T, [CO_2]) = \mu_L^{0,\infty}(T) + RT \ln\left(\frac{[CO_2]}{c^\circ}\right)$
2.1	ANA RAI REA	<p><math>dG = d(U+PV-TS)</math></p> $dG = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + PdV + VdP - TdS - SdT$ $dG = \sum_i \mu_i dn_i + VdP - SdT$ <p>On considère T et P constants.</p> <p>On est à l'équilibre donc <math>dG = 0</math> (car G est un potentiel thermodynamique)</p> $dG = \sum_i \mu_i dn_i = \mu_L dn_L + \mu_G dn_G = 0 \quad (1)$ <p>Or <math>n_{total} = n_G + n_L</math> et <math>dn_{tot} = dn_G + dn_L = 0</math> donc <math>dn_G = - dn_L</math></p> <p>La relation (1) devient : <math>(\mu_L - \mu_G) dn_L = 0</math>, on obtient donc</p> <p><math>\mu_L = \mu_G</math> à l'équilibre</p>
2.2	REA	$\mu_G(T, p_{CO_2}) = \mu_L(T, [CO_2])$ $\mu_G^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\circ}\right) = \mu_L^{0,\infty}(T) + RT \ln\left(\frac{[CO_2]}{c^\circ}\right)$ $\mu_G^\circ(T) - \mu_L^{0,\infty}(T) = - RT \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\circ}\right) + RT \ln\left(\frac{[CO_2]}{c^\circ}\right)$ $\frac{\mu_G^\circ(T) - \mu_L^{0,\infty}(T)}{RT} = \ln\left(\frac{[CO_2]}{c^\circ} \frac{p^\circ}{p_{CO_2}}\right)$ $[CO_2] = \frac{p_{CO_2} c^\circ}{p^\circ} \exp\left(\frac{\mu_G^\circ(T) - \mu_L^{0,\infty}(T)}{RT}\right)$
2.3	REA	$[CO_2] = \frac{360 * 10^{-6} * 10^5 * 1}{10^5} \exp\left(\frac{3.15 * 10^3 - 12.0 * 10^3}{8.314 * 298}\right)$ $[CO_2] = 1.01 * 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$
3.1	REA	cf cours
3.2	ANA -RAI REA	$\int_{278K}^{298K} d\mu_i^\circ(T) = - S_{m,i} \int_{278}^{298} dT$ $\mu_i^\circ(298K) - \mu_i^\circ(278K) = - S_{m,i} (298 - 278)$ <p><u>Pour CO<sub>2</sub> dissous :</u></p>

		$\mu_{L,CO_2(aq)}^{0,\infty}(298 K) - \mu_{L,CO_2(aq)}^{0,\infty}(278 K) = - S_{m,CO_2, aq}(298 - 278)$ <p>d'où :</p> $\mu_{L,CO_2(aq)}^{0,\infty}(278 K) = \mu_{L,CO_2(aq)}^{0,\infty}(298 K) + S_{m,CO_2, aq}(298 - 278)$ $\mu_{L,CO_2(aq)}^{0,\infty}(298 K) = 12.0 * 10^3 + 115 * (298 - 278)$ $\mu_{L,CO_2(aq)}^{0,\infty}(298 K) = 14,3 * 10^3 J.mol^{-1}$ <p><u>Pour CO<sub>2</sub> gazeux :</u></p> $\mu_{G,CO_2(g)}^0(298 K) - \mu_{G,CO_2(aq)}^0(278 K) = - S_{m,CO_2, g}(298 - 278)$ $\mu_{G,CO_2(g)}^0(278 K) = \mu_{G,CO_2(aq)}^0(298 K) + S_{m,CO_2, g}(298 - 278)$ $\mu_{G,CO_2(g)}^0(278 K) = 3,15 * 10^3 + 213 * (298 - 278)$ $\mu_{G,CO_2(g)}^0(278 K) = 7,41 * 10^3 J.mol^{-1}$
3.3	ANA RAI	<p>On reprend donc la formule précédente :</p> $[CO_2] = \frac{p_{CO_2}^{\circ}}{p^{\circ}} \exp\left(\frac{\mu_G^{\circ}(T) - \mu_L^{0,\infty}(T)}{RT}\right)$ <p>Application numérique pour T = 278 K</p> $[CO_2] = \frac{360 * 10^{-6} * 10^5 * 1}{10^5} \exp\left(\frac{7,41 * 10^3 - 14,3 * 10^3}{8,314 * 298}\right)$ $[CO_2] = 1,82 * 10^{-5} mol.L^{-1}$
4	VAL	La concentration en CO <sub>2</sub> dissoute est donc plus importante à 278 K qu'à 298 K. C'est donc au niveau des pôles que le CO <sub>2</sub> sera plus dissous.
5.	ANA RAI	$\mu_G(T, p_{CO_2}) = \mu_G^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^{\circ}}\right)$ <p>Si <math>p_{CO_2} \nearrow</math> alors <math>\mu_G(T, p_{CO_2}) \nearrow</math></p> <p>L'équilibre <math>\mu_L(T, [CO_2]) = \mu_G(T, p_{CO_2})</math> impose que <math>[CO_2] \nearrow</math> dans l'eau</p>

### Problème 2 : Propulsion de fusées

<p>1.1</p> <p>ANA -RAI REA</p>	$  \begin{array}{ccc}  1 N_2(g) + 2 H_2(g) & \xrightarrow{\Delta_f H_{N_2H_4(g)}^{\circ}} & N_2 H_4(g) \\  \Delta_{diss} H_{N \equiv N} + 2 \Delta_{diss} H_{H-H} & \searrow & \nearrow - 4 \Delta_{diss} H_{N-H} - \Delta_{diss} H_{N-N} \\  & & 2 N(g) + 4 H(g)  \end{array}  $ $  \Delta_f H_{N_2H_4(g)}^{\circ} = \Delta_{diss} H_{N \equiv N(g)} + 2 \Delta_{diss} H_{H_2(g)} - 4 \Delta_{diss} H_{N-H(g)} - \Delta_{diss} H_{N-N(g)}  $ $  \Delta_f H_{N_2H_4(g)}^{\circ} = 942 + 2 \cdot 432 - 4 \cdot 386 - 247  $ $  \Delta_f H_{N_2H_4(g)}^{\circ} = 15 \text{ kJ. mol}^{-1}  $ <p><b>NB :</b> Le résultat ne présente que 2 chiffres significatifs alors que les données en présentaient 3. On est dans le cas d'une addition ici (et pas d'une multiplication), on s'intéresse donc uniquement aux chiffres après la virgule.</p>
<p>1.2.</p> <p>ANA RAI</p>	$  \begin{array}{ccc}  1 N_2(g) + 2 H_2(g) & \xrightarrow{\Delta_f H_{N_2H_4(l)}^{\circ}} & N_2 H_4(l) \\  \Delta_f H_{N_2H_4(g)}^{\circ} & \searrow & \nearrow - \Delta_{vap} H_{N_2H_4(l)}^{\circ} \\  & & N_2 H_4(l)  \end{array}  $ $  \Delta_f H_{N_2H_4(l)}^{\circ} = \Delta_f H_{N_2H_4(g)}^{\circ} - \Delta_{vap} H_{N_2H_4}  $ $  \Delta_f H_{N_2H_4(l)}^{\circ} = 15 - 51  $ $  \Delta_f H_{N_2H_4(l)}^{\circ} = - 36 \text{ kJ. mol}^{-1}  $
<p>2.1</p> <p>ANA RAI</p>	<p>L'équation de combustion de <math>N_2H_4(l)</math> est :</p> $  N_2H_4(l) + O_2(g) = 2 H_2O(g) + N_2(g)  $ <p><math>O_2(g)</math> et <math>N_2(g)</math> sont respectivement dans les états standard de référence de l'oxygène et de l'azote, c'est pourquoi <math>\Delta_f H_{O_2(g)}^{\circ} = 0</math> et <math>\Delta_f H_{N_2(g)}^{\circ} = 0</math>.</p>
<p>2.2</p> <p>ANA RAI</p>	<p>Nous appliquons la loi de Hess :</p> $  \Delta_{comb} H_{N_2H_4(l)}^{\circ} = - \Delta_f H_{N_2H_4(l)}^{\circ} - \Delta_f H_{O_2(g)}^{\circ} + 2 \Delta_f H_{H_2O(g)}^{\circ} + \Delta_f H_{N_2(g)}^{\circ}  $ $  \Delta_{comb} H_{N_2H_4(l)}^{\circ} = 36 - 0 - 2 \cdot 348 + 0  $

		$\Delta_{\text{comb}}^{\circ} H_{N_2H_4(l)} = - 660 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <p><u>NB</u> : Comme précédemment, nous donnons le résultat avec 3 chiffres significatifs car nous avons ici une précision à l'unité.</p>
3.	REA	<p>On a une transformation monobare sans travail utile : <math>\Delta H = Q</math></p> <p>La seule création de chaleur est celle produite par la réaction chimique donc</p> $Q = \Delta H_{\text{chim}} = \xi \Delta_{\text{comb}}^{\circ} H_{N_2H_4(l)}$ <p>La combustion est considérée totale. Donc <math>\xi = \xi_{\text{max}} = n_{\text{hydrazine}}</math></p> <p>Or, <math>\rho_{\text{Hydrazine}} = \frac{m_{\text{hydrazine}}}{V_{\text{hydrazine}}} = \frac{n_{\text{hydrazine}} * M_{\text{hydrazine}}}{V_{\text{hydrazine}}}</math> donc</p> $n_{\text{hydrazine}} = \frac{\rho_{\text{Hydrazine}} V_{\text{Hydrazine}}}{M_{\text{Hydrazine}}} = \frac{1.0 * 10^3 * 1}{2 * 14 + 4,0}$ $Q = n_{\text{hydrazine}} \Delta_{\text{comb}}^{\circ} H_{N_2H_4(l)}$ $Q = \frac{1.0 * 10^3 * 1,0}{2 * 14 + 4,0} * (- 660 * 10^3)$ $Q = - 21 * 10^6 \text{ J}$
4.	ANA -RAI	<p>La réaction de combustion du dihydrogène gazeux s'écrit :</p> $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ <p><u>De la même manière que précédemment</u>, on a : <math>Q = n_{H_2(g)} \Delta_{\text{comb}}^{\circ} H_{H_2(g)}</math></p> <p>D'après la loi de Hess, <math>\Delta_{\text{comb}}^{\circ} H_{H_2(g)} = - 2 \Delta_f^{\circ} H_{H_2O(g)} = - 696 \text{ kJ.mol}^{-1}</math></p> $Q = \frac{\rho_{H_2} V_{H_2}}{M_{H_2}} \Delta_{\text{comb}}^{\circ} H_{H_2(g)} = \frac{9,0 * 10^{-2} * 1,0}{2} * (- 696 * 10^3) = - 31 * 10^3 \text{ J}$ <p>Pour le même volume <math>Q_{H_2(g)} &lt;&lt; Q_{\text{hydrazine}(g)}</math> donc le carburant permet d'obtenir plus d'énergie. Il est donc intéressant pour l'application d'une fusée.</p>
5.	REA	$\frac{5}{4} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{CH}_6\text{N}_2(\text{l}) = \frac{9}{4} \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
6.	REA	<p><math>m_0 = 1 \text{ g}</math> de mélange stoechiométrique MMH, <math>\text{N}_2\text{O}_4</math></p> <p>Le mélange étant stoechiométrique, <math>\frac{9}{4}</math> de moles de mélange contient</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\frac{5}{4}</math> mol de <math>\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})</math></li> <li>- 1 mol de <math>\text{CH}_6\text{N}_2(\text{l})</math></li> </ul> <p>En faisant un produit en croix, on en déduit que 1 mole de mélange contient :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\frac{5}{9}</math> mol de <math>\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})</math></li> <li>- <math>\frac{4}{9}</math> mol de <math>\text{CH}_6\text{N}_2(\text{l})</math></li> </ul>

		$M_{mélange} = \frac{5}{9} M_{MMH} + \frac{4}{9} M_{N_2O_4}$ $M_{mélange} = \frac{5}{9} M_{CH_6N_2} + \frac{4}{9} M_{N_2O_4}$ $M_{mélange} = \frac{5}{9} (M_C + 6M_H + 2M_N) + \frac{4}{9} * (2M_N + 4M_O)$ $M_{mélange} = \frac{5}{9} (12 + 6 + 2 * 14) + \frac{4}{9} (2 * 14 + 4 * 16)$ $M_{mélange} = 66 \text{ g.mol}^{-1}$ $\text{Donc } n_{mélange} = \frac{m_{mélange}}{M_{mélange}} = \frac{1}{66} = 1,5 * 10^{-2} \text{ mol}$ $n_{MMH} = \frac{4}{9} n_{mélange} = 6,2 * 10^{-3} \text{ mol}$
7.	REA	$n_{gaz} = \sum_i v_{i,gaz} n_{MMH} = (\frac{9}{4} + 1 + 3 - \frac{5}{4}) * 6,2 * 10^{-3}$ $n_{gaz} = 3,11 * 10^{-2} \text{ mol}$ <p>Les gaz permettent la propulsion de la fusée.</p>
8.	ANA -RAI	<p>L'enthalpie standard de la réaction est négative. L'intérêt pour la propulsion de la fusée est d'avoir une libération d'énergie pour les moteurs.</p>
9.	ANA -RAI REA	<p><b>Bien réaliser un cycle thermodynamique</b></p> <p><b>Refaire le schéma avec n moles de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et remplacer Ti par 298K</b></p> <p>On réalise un cycle thermodynamique de type "température de flamme".</p> <p>Transformation monobare considérée adiabatique (car très rapide) sans travail utile <math>\Delta H = 0</math></p> <p>Bien faire un tableau d'avancement pour déterminer l'avancement maximale à partir de n mole de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. La réaction est considérée comme totale donc</p> $\xi = \xi_{max} = \frac{n}{4}$ $\Delta H = \frac{n}{4} \Delta_r H^\circ + n C_{p,N_2}(T_f - T_i) + 2n C_{p,H_2}(T_f - T_i) = 0$ $0 = \frac{1}{4} \Delta_r H^\circ + C_{p,N_2}(T_f - T_i) + 2 C_{p,H_2}(T_f - T_i)$

		$T_f - T_i = \frac{-\Delta_r H^\circ}{4(C_{p, N_2} + 2 C_{p, H_2})}$ $T_f = 2012 \text{ K}$
10.	REA	$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ = \frac{n_{hydrazine}}{4} \Delta_r H^\circ = \frac{m_{hydrazine}}{4 M_{hydrazine}} \Delta_r H = \frac{\rho_{hydrazine} V}{4 M_{hydrazine}} \Delta_r H$ $V = \frac{4 \Delta H M_{hydrazine}}{\rho_{hydrazine} \Delta_r H}$ <p><b>Application numérique :</b></p> $V = \frac{4 * (-24 * 10^6) * 32}{10^3 * (-144 * 10^3)} = 21 \text{ L}$
<b>Problème 3</b>		
1.1	APP	Approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ . $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température (s'il n'y a pas de changement d'état).
1.2	ANA -RAI	Les ruptures de pente sont dus à des changements d'état
2.1	APP	$Ca(s) + C(gr) + \frac{3}{2} O_2(g) = CaCO_3(s) \quad (\text{i})$ $Ca(s) + \frac{1}{2} O_2(g) = CaO(s) \quad (\text{ii})$ $C(gr) + O_2(g) = CO_2(g) \quad (\text{iii})$
2.2	APP	<p>Pour prévoir le signe de <math>\Delta_f S^\circ</math>, on regarde le signe de <math>\sum_i v_{i,gaz}</math></p> <p>Donc</p> <p>Pour la réaction (i), <math>\Delta_f S^\circ &lt; 0</math></p> <p>Pour la réaction (ii), <math>\Delta_f S^\circ &lt; 0</math></p> <p>Pour la réaction (iii), <math>\Delta_f S^\circ = 0</math></p>
2.3	ANA -RAI	La courbe (1) a une pente nulle, elle correspond donc à la réaction (iii) de formation du $CO_2(g)$ .
3.1	REA	<p>Pour une température inférieure à 1115 K, le calcium est solide.</p> $\Delta_f S^\circ = \sum_i v_i S_{m,i}^0$ $\Delta_f S^\circ = S_{m,CaO(s)}^0 - S_{m,Ca(s)}^0 - \frac{1}{2} S_{m,O_2(g)}^0$ <p><b>Application numérique :</b></p> $\Delta_f S^\circ_\alpha = 40.3 - 41.7 - \frac{1}{2} * 204.8$ $\Delta_f S^\circ_\alpha = -103.8 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ_\alpha = \sum_i v_i \Delta_f H_i^0$

		$\Delta_f H^\circ_\alpha = \Delta_f H^\circ_{CaO(s)} - \Delta_f H^\circ_{Ca(s)} - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ_{O_2(g)}$ <p><u>Application numérique :</u></p> $\Delta_f H^\circ_\alpha = - 633 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <p>Donc <math>\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ</math></p> $\Delta_f G^\circ_\alpha = - 633 * 10^3 + 103.8 T$
3.2	ANA -RAI	<p>On doit prendre en compte le changement d'état de Ca(s) en Ca(l).</p> <p>L'équation de la réaction dont on veut connaître l'enthalpie libre standard de réaction est :</p> $Ca(l) + \frac{1}{2} O_2(g) = CaO(s)$ <p><b>Cycle thermodynamique pour l'enthalpie de réaction</b></p> $\Delta_f H^\circ_\beta = - \Delta_{fus} H^\circ_{Ca} + \Delta_f H^\circ_\alpha$ $\Delta_f H^\circ_\beta = - 633 - 9,4 = - 642 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <p>Il est nécessaire de connaître <math>\Delta_{fus} S^\circ_{Ca}</math>. On utilise pour cela le fait que les phases solides et liquides sont en équilibre lors de la fusion. On a ainsi <math>\Delta_{fus} G^\circ = 0</math> (en raison de l'égalité des potentiels chimiques de la phase liquide et de la phase solide).</p> <p>Or <math>\Delta_{fus} G^\circ = \Delta_{fus} H^\circ - T_{fus} \Delta_{fus} S^\circ</math> donc : <math>\Delta_{fus} S^\circ = \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}}</math></p> <p><u>Application numérique :</u></p> $\Delta_{fus} S^\circ_{CaO(l)} = \frac{9,4 * 10^3}{1115} = 8,4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ <p>On peut donc réaliser le calcul de <math>\Delta_f S^\circ_\beta</math>. On utilise le même raisonnement que pour l'enthalpie de réaction</p> $\Delta_f S^\circ_\beta = - \Delta_{fus} S^\circ_{Ca} + \Delta_f S^\circ_\alpha$ <p><u>Application numérique :</u></p> $\Delta_f S^\circ_\beta = - 8,4 - 103,8$

		$\Delta_f S^\circ_\beta = -112,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ <p>Finalement on peut retrouver l'expression de <math>\Delta_f G^\circ_\beta</math></p> $\Delta_f G^\circ_\beta = \Delta_f H^\circ_\beta - T \Delta_f S^\circ_\beta$ $\Delta_f G^\circ_\beta = -642 * 10^3 + 112,2 T$
3.3	VAL	<p>La courbe correspondant à l'enthalpie libre de formation de CaO doit présenter un changement de pente à 1115 K en raison de la fusion qui a lieu à cette température. Seule la courbe (2) présente une rupture de pente à 1115 K. C'est pourquoi on peut l'associer à l'enthalpie libre de formation de CaO.</p> <p>Pour rappel la courbe (1) correspond à l'enthalpie de formation du CO<sub>2</sub>. Donc la courbe (3) correspond à la l'enthalpie libre de formation de CaCO<sub>3</sub>(s).</p>
<b>Exercice</b>		
1.	APP	<p><b>Représentation d'un RCPA :</b></p> <p><b>Les hypothèses sont :</b></p> $[R]_i = [R]_{i,S}$ $[P]_i = [P]_{i,S}$ $T = T_S$
2.	REA	<p><b>Bilan de matière dans le RCPA :</b></p> <p>Système d'étude : {réacteur RCPA}</p> <p>Raisonnons sur la quantité de monomère :</p> $n_M(t + dt) = n_M(t) + dn_M^e - dn_M^s + dn_M^r$ <p>En <b>régime stationnaire</b>, on a toujours : <math>n_M(t + dt) = n_M(t)</math>. Ainsi :</p> $dn_M^e - dn_M^s + dn_M^r = 0$ $D_M^e dt - D_M^s dt + dn_M^r = 0$ <p>En introduisant le débit volumique :</p> $[M]^e D_v dt - [M]^s D_v dt - \nu V dt = 0$

$$([M]^e - [M]^s)D_v = V k_p [M]^s \sqrt{\frac{k_0 [I]_0}{k_t}}$$

Le taux de conversion  $\alpha$  vérifie  $[M]^s = [M]^e(1 - \alpha)$  donc :

$$\alpha [M]^e D_v = V k_p \sqrt{\frac{k_0 [I]_0}{k_t}} [M]^e (1 - \alpha)$$

$$V = \frac{\alpha D_v}{k_p \sqrt{\frac{k_0 [I]_0}{k_t}} (1 - \alpha)} = 80,5 \text{ L}$$

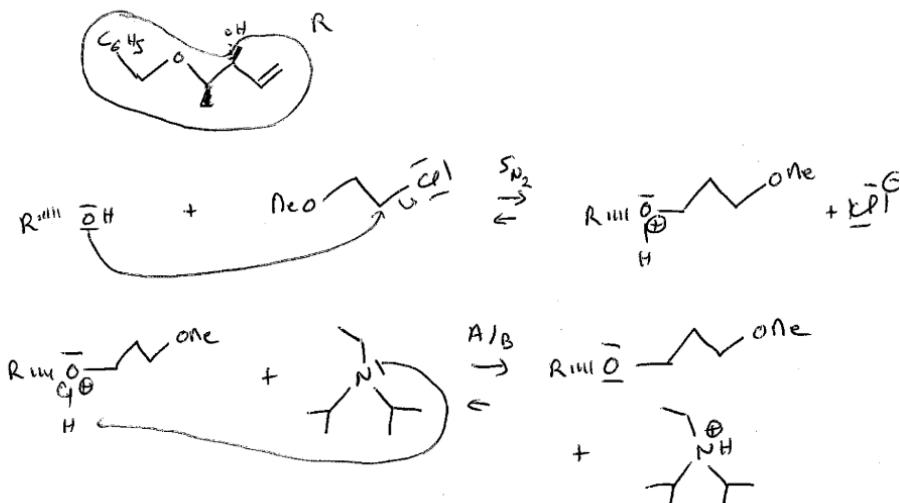
#### Problème 4

1. REA Les configurations ont été déterminées grâce aux règles de Cahn, Ingold et Prelog.



2. APP Ce sont des diastéréoisomères.

3. REA La diisopropyléthylamine  $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NEt}$  joue le rôle de base afin d'éviter la formation de  $\text{HCl}(\text{g})$  toxique. C'est un mauvais nucléophile en raison de son encombrement.

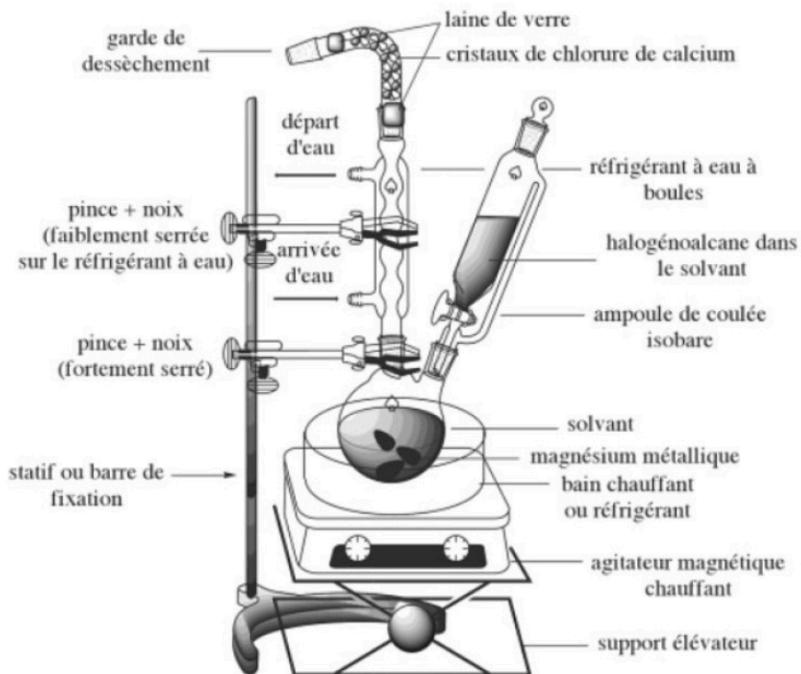


4.

APP

Le réactif en question est le Magnésium solide.

Non demandé dans la question mais savoir le refaire :



Les points importants :

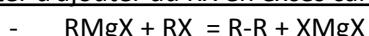
- Travailler en absence d'eau (verrerie anhydre, garde à chlorure de calcium) (éviter la formation d'alcane et  $Mg(OH)_2$ )
- Mettre le magnésium solide en excès
- Ajouter le RX goutte à goutte et garder un bain eau+glace à proximité

Equation des réactions secondaires à éviter :

Eviter l'eau car réaction acide base avec l'organomagnésien



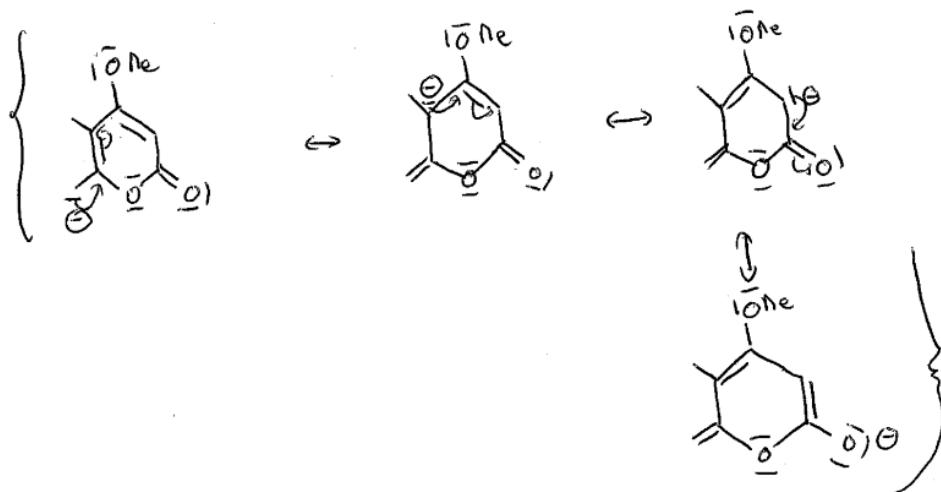
Éviter d'ajouter du RX en excès car couplage de Würtz



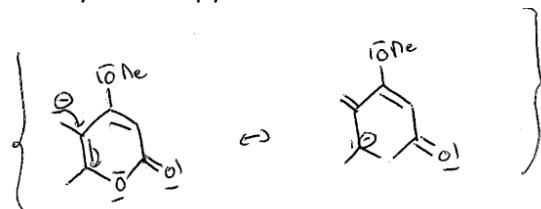
5.	REA	<p><u>On obtient le produit :</u></p> <p>La chromatographie séparative sur silice permet de séparer les diastéréoisomères (R,R,R) et (R,R,S) pour ne conserver que le (R,R,R) (produit 7).</p>
6.	REA	

		<p>On obtient donc bien le produit 11 :</p>
7.	ANA -RAI	C'est un mécanisme d'élimination. Ce n'est pas une E1 car, en milieu acide, on pourrait avoir une hydrolyse du produit 11 (et le carbocation secondaire est peu stable). C'est donc une élimination E2 en milieu basique. On privilégiera une base forte et peu nucléophile (pour éviter des réactions parasites) comme tBuOK.
8.	APP	Pour réduire un ester en alcool, on peut utiliser $\text{LiAlH}_4$ .
9.	APP	On cherche à avoir une oxydation ménagée d'un alcool primaire. On peut utiliser le réactif de Sarett $\text{CrO}_3$ , pyridine Le produit secondaire obtenu est celui de l'oxydation de l'alcool secondaire en cétone.
10.	ANA -RAI	La double liaison est conjuguée avec la double liaison $\text{C}=\text{O}$ . Il existe donc une forme mésomère dans laquelle un des carbones de la double liaison est chargé positivement tandis que l'oxygène est chargé négativement.
11.1	ANA -RAI	<p><u>Principe de la CCM</u> : technique d'analyse qui s'appuie sur les différences d'affinités de substances chimiques entre une phase fixe, la plaque, et une phase mobile, l'éluant. Plus le composé a d'affinité avec le solvant, plus il a rapport frontal élevé et plus le composé a d'affinité avec la plaque CCM, plus il a un rapport frontal faible.</p> $R_f = \frac{d}{D}$ <p><math>D = 2.8 \text{ cm}</math>      Pour le composé 15, <math>d = 0.4 \text{ cm}</math>      Pour l'intermédiaire 16, <math>d = 1.4 \text{ cm}</math></p>

		<p>Pour le composé 15, on a donc <math>R_f = \frac{0.4}{2.8} = 1.4 * 10^{-1}</math></p> <p>Pour l'intermédiaire 16, on a donc <math>R_f = \frac{1.4}{2.8} = 5.0 * 10^{-1}</math></p> <p>Le composé 15 est capable d'effectuer plus de liaisons hydrogènes avec la silice que le composé 16 car il présente plus de fonctions alcools. Il est donc plus retenu par la silice lors de la montée du solvant sur la plaque, c'est pourquoi il présente un rapport frontal plus petit que le composé 16.</p>
11.2	ANA -RAI	<p>Le proton de la fonction aldéhyde de l'intermédiaire 16 a un déplacement chimique de 9,15 ppm</p> <p>Le H de la fonction alcool présent à la fois dans le composé 15 et dans l'intermédiaire 16 correspond au singulet à 5,74 ppm pour le composé 15 et au singulet à 6,69 ppm pour l'intermédiaire 16.</p> <p><u>Non demandé ici :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Le déplacement chimique de cet hydrogène est plus élevé dans le composé 16 car il a la possibilité de faire une liaison hydrogène intramoléculaire. Il présentera une densité électronique encore moins élevé et donc un déblindage plus important.</li> <li>- La multiplicité est un singulet pour cette hydrogène car le couplage car c'est un hydrogène 'labile' qui peut être échangé par des réactions acides bases.</li> </ul>
11.3	ANA -RAI	<p>La bande intense et large à <math>3435 \text{ cm}^{-1}</math> de l'intermédiaire 16 et la bande intense et large à <math>3450 \text{ cm}^{-1}</math> du composé 15 correspondent à la vibration de la liaison C-OH. La bande à <math>1680 \text{ cm}^{-1}</math> correspond à la vibration de la liaison C=O.</p>
12.1	REA	<p>Equation de la réaction :</p>
12.2	REA	<p>Forme mésomère du composé [22] :</p>



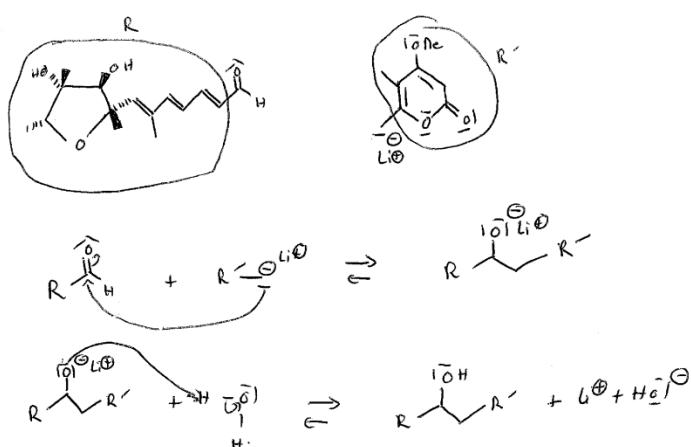
Forme mésomère suite à la déprotonation de l'autre groupement méthyle porté par le cycle de la pyrannone 21.



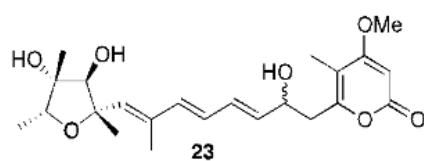
Ce composé présente une stabilité moindre en raison du nombre moins important de formes mésomères qu'il peut réaliser. Il n'est donc pas observé.

13. REA

Mécanisme :



On obtient le composé 23 :



14.1	ANA -RAI	<p>Le groupe tosylate est un excellent groupe partant car il présente de nombreuses formes mésomères et est donc stable lorsqu'il est dissocié de la molécule.</p> <p><u>Formes mésomères :</u></p>
14.2	ANA -RAI	<p>La citréoviridine possède un système conjugué important. Le départ du groupe tosyle permet par un mécanisme d'élimination de réaliser ce système conjugué. L'évolution du système vers ce produit là se fait donc en raison de sa stabilité beaucoup plus importante.</p>

**Pour les exercices de la partie 2, les corrections ont déjà été données en cours ou en soutien.**

**Barème utilisé et statistique**

Exercice	Questions	Points de la question	% réussite question classe
Problème 1	1.1	1	92
	1.2	1	92
	2.1	4	25
	2.2	4	69
	2.3	2	44
	3.1	3	70
	3.2	4	32
	3.3	2	47
	4.	1	43
	5.	2	75
Problème 2	1.1	4	13
	1.2	4	13
	2.1	1	87

	2.2	3	59
	3.	3	30
	4.	2	20
	5.	2	57
	6.	2	25
	7.	2	20
	8.	1	47
	9.	4	60
	10.	3	17
Problème 3	1.1	1	16
	1.2	1	51
	2.1	2	73
	2.2	2	45
	2.3	1	56
	3.1	4	17
	3.2	6	40
	3.3	2	30
Exercice	1.	2	55
	2.	5	70
Problème 4	1.	2	25
	2.	1	61
	3.	3	30
	4.	3	46
	5.	4	64
	6.	4	54
	7.	2	35
	8.	2	57
	9.	1	76
	10.	1	36
	11.	1	14

	12.	0	45
	13.1	3	35
	13.2	2	100
	13.3	2	100
	14.	0	
	15.1	2	100
	15.2	2	50
	16.	3	67
	17.1	2	8
	17.2	2	0
Exercice 2.1		3	50
Exercice 2.2	1.	2	70
	2.	2	30
Exercice 2.3	1.	1	39
	2.	0,5	23
	3.	1	90
Exercice 2.4	1.	0,5	49
	2.	0,5	74
	3.	0,5	92
Exercice 2.5	1.	0,5	83
	2.	0,5	73
	3.	1,5	82