

# Devoir maison : Chimie

Vacances de la Toussaint

---

## CONSEILS

- Vous êtes invités à porter une attention toute particulière à la rédaction : toute réponse doit être justifiée.
  - Soignez votre copie : soyez lisible et encadrez vos résultats. Soyez précis et concis.
  - N'oubliez pas les unités des grandeurs dimensionnées. Un résultat sans unité adaptée est faux.
  - Lorsque l'on demande la formule d'une molécule, il faut donner la formule entière. Sauf mention contraire, les écritures topologiques sont recommandées. Il est possible d'utiliser des versions simplifiées des molécules, mais dans les mécanismes uniquement.
  - Les deux problèmes sont indépendants.
- 

## Problème 1 : Étude de combustibles

### Partie 1 : Comparaison de trois alcanes combustibles

On s'intéresse à la combustion des gaz utilisés couramment comme combustibles domestiques ; ce sont les premiers alcanes : méthane  $\text{CH}_4$ , propane  $\text{C}_3\text{H}_8$ , butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . La combustion d'un alcane gazeux  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de  $\text{CO}_2(\text{g})$  et de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  à  $25^\circ\text{C}$ . On travaille dans la suite à  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

1. Écrire la réaction de formation du butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$  à  $298 \text{ K}$ .
2. Rappeler la définition de l'énergie de liaison (ou enthalpie standard de dissociation de liaison) sur l'exemple de la liaison C-C.
3. On appelle « réaction d'atomisation » la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour le butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , écrire l'équation-bilan de sa réaction d'atomisation.
4. Calculer l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée  $\Delta_{\text{at}}\text{H}^\circ_{\text{butane}}$ , en fonction des données.
5. Écrire l'équation-bilan de la combustion d'une mole de butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  gazeux. À l'aide d'un cycle thermodynamique utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement son enthalpie standard de réaction  $\Delta_{\text{comb}}\text{H}^\circ_{\text{butane}}(298 \text{ K})$ , en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On représentera clairement les étapes envisagées.
6. Commenter le signe trouvé pour l'enthalpie standard de réaction, pour la réaction de combustion du butane.

Par une étude analogue, il est possible de montrer que :

$$\Delta_{\text{comb}}\text{H}^\circ_{\text{méthane}}(298 \text{ K}) = -879 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_{\text{comb}}\text{H}^\circ_{\text{propane}}(298 \text{ K}) = -2,04 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7. Exprimer l'énergie libérée lors de la combustion d'une masse  $m = 1 \text{ kg}$  d'alcane  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  dans le cadre d'une transformation monobare, monotherme. Faire l'application numérique pour le méthane, le propane et le butane.
8. Calculer pour chacun des trois alcanes la quantité (en moles) de dioxyde de carbone formé lorsqu'on produit  $1 \text{ MJ}$  d'énergie thermique par la combustion de l'alcane.
9. Conclure quant aux qualités comparées des trois alcanes étudiés : quel est le combustible le plus écologique ?

### Partie 2 : Détermination de la température de flamme d'un biogaz

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane  $\text{CH}_4$  et de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , avec des quantités variables d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et de sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . Un premier traitement permet d'éliminer l'eau et le sulfure de dihydrogène. L'élimination du dioxyde de carbone se fait par pression alternante sur tamis moléculaire par exemple, l'absorption du dioxyde de carbone étant meilleure que celle du méthane. Cette méthode permet également d'éliminer les traces restantes de sulfure de dihydrogène et des traces éventuelles d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . On obtient un gaz composé de 95 % de méthane et de 5,0 % de  $\text{CO}_2$  (composition molaire) qui peut être injecté dans le réseau de gaz naturel.

On cherche maintenant à déterminer la température de flamme obtenue à partir d'un tel gaz lors de sa combustion dans l'air. On suppose que la combustion dans l'air est totale et suffisamment rapide pour être adiabatique, que la transformation est monobare, que le méthane et le dioxygène sont en proportions stœchiométriques et que les gaz entrent à la température de  $T_0 = 298 \text{ K}$ .

**10.** Écrire l'équation de la réaction de combustion du méthane en considérant que l'eau formée est sous forme gaz et en donnant un coefficient stœchiométrique algébrique de  $-1$  à  $\text{CH}_4$ . (*attention, dans la partie 1 on considérait l'eau formée sous forme de liquide, mais pas ici*).

**11.** Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à  $298 \text{ K}$ .

**12.** Pour une quantité  $n_0$  de biogaz, dresser un bilan des quantités de matière avant la combustion et après.

**13.** En déduire l'expression littérale de la température finale atteinte  $T_f$ . Faire l'application numérique.

Données :

Enthalpies standard de formation, notées  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $\text{CO}_{2(\text{gaz})} : -390$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} : -286$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{\text{g}} : -240$  ;  $\text{CH}_{4(\text{gaz})} : -75$

Enthalpie de sublimation du carbone graphite :  $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 719 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de dissociation de liaison, notées  $\Delta_{\text{liais}} H^\circ$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $\text{H-H} : 435$  ;  $\text{C-C} : 360$  ;  $\text{C-H} : 418$

Capacités thermiques molaires à pression constante  $C_m^\circ$  ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (indépendantes de la température)

$\text{CH}_{4(\text{g})} : 30$  ;  $\text{N}_{2(\text{g})} : 30$  ;  $\text{O}_{2(\text{g})} : 30$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} : 30$  ;  $\text{CO}_{2(\text{g})} : 45$

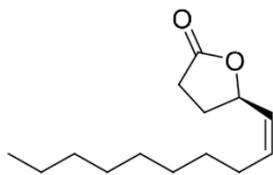
Masses molaires :  $\text{C} : 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\text{H} : 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

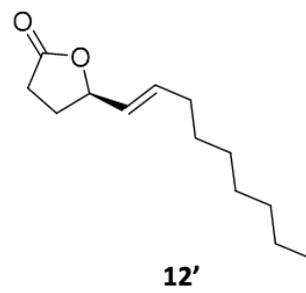
**Problème 2 : Synthèse de la Japonilure (d'après e3a PC 2020)**

Ce problème s'intéresse à la synthèse totale de la Japonilure **12**. Il s'agit d'une phéromone produite par le scarabée japonais femelle (*Popillia japonica*), qui présente un intérêt pour les industriels qui souhaitent s'en servir comme piège pour attirer les scarabées responsables de nombreux dégâts sur les arbres et les cultures.

L'effet de cette phéromone étant inhibé en présence de l'un de ses stéréoisomères **12'**, la dernière étape d'hydrogénation doit être hautement sélective.



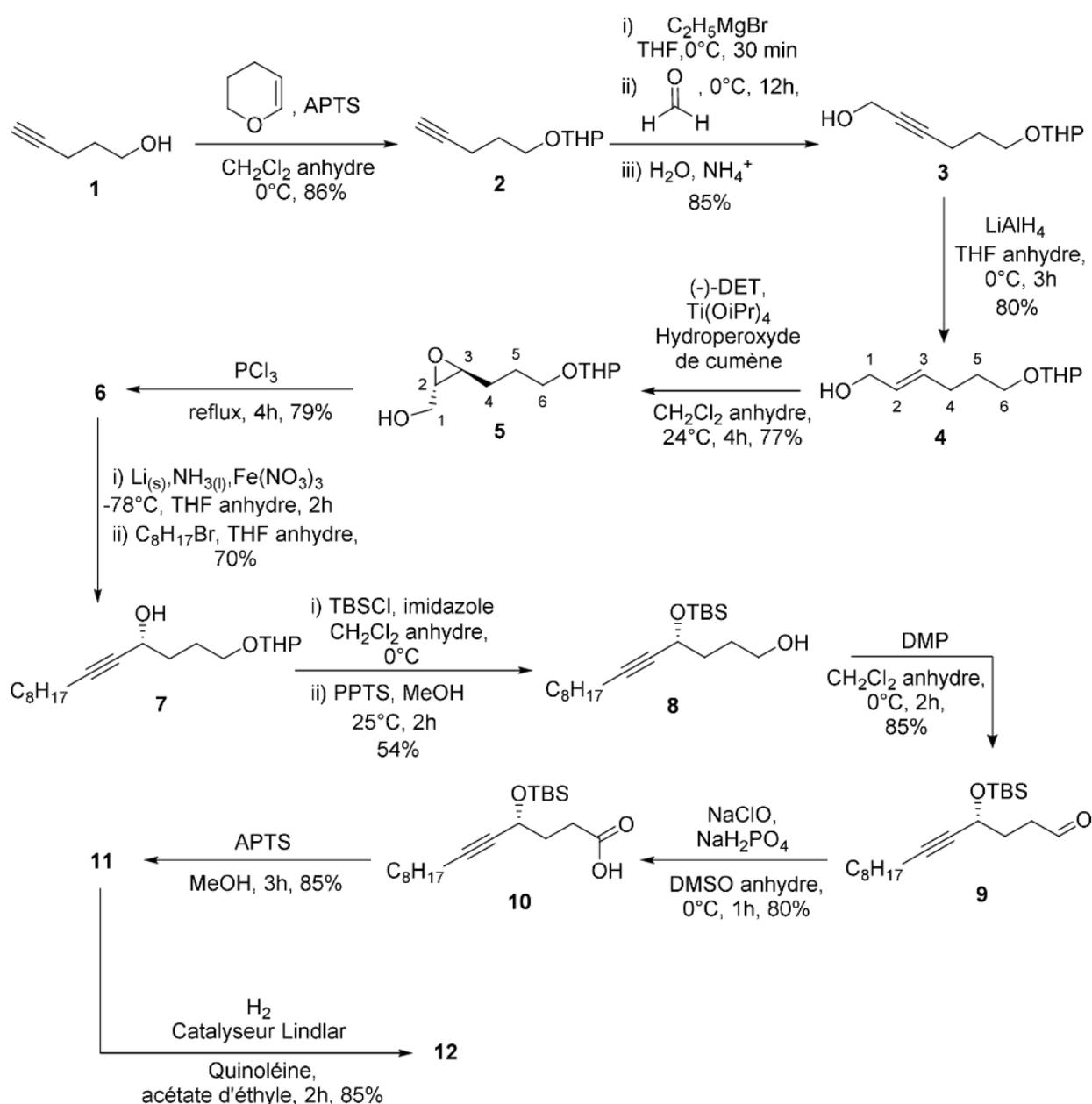
**12**



**12'**

- Combien la Japonilure **12** possède-t-elle de stéréoisomères ? Les représenter, ainsi que le composé **12'**, et indiquer les relations stéréochimiques qui les lient deux à deux.
- Déterminer la configuration de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  de la Japonilure **12**.

La Japonilure **12** a été synthétisée en utilisant le schéma de synthèse suivant :



- Quelle fonction est formée lors de la transformation de **1** en **2**? Indiquer le rôle de l'APTS. Pourquoi l'acide sulfurique n'aurait-il pas pu être utilisé.
- Proposer un mécanisme pour la transformation **1**  $\rightarrow$  **2**.

La synthèse du composé **3** nécessite d'utiliser un organomagnésien  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ .

- Écrire l'équation bilan associée à la synthèse magnésienne de cet organomagnésien à partir du bromoéthane.
- Plusieurs réactions non souhaitées peuvent intervenir au cours de cette synthèse et avoir des conséquences sur le rendement final en organomagnésien. Écrire l'équation bilan associée à la réaction du couplage de Wurtz. Quelle précaution opératoire pourrait permettre de limiter cette réaction?
- Justifier le choix du solvant pour cette synthèse.
- Lors de la réaction entre le composé **2** et l'organomagnésien  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , on forme le composé **3**. Proposer un mécanisme pour l'addition de ce composé intermédiaire sur le méthanal.
- Quel produit **3'** aurait-on obtenu si on avait mis le précurseur **1** dans les conditions de réaction  $\{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr, THF, } 0^\circ\text{C}\}$ ? Justifier en invoquant des considérations thermodynamiques. Conclure sur l'intérêt d'avoir protégé l'alcool **1**.



Le composé **4** de stéréoisométrie (E) est obtenu par action de  $\text{LiAlH}_4$  sur le composé **3**.

**10.** Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple **3/4**. En déduire la nature de la transformation subie par le composé **3**.

On s'intéresse dans la suite à la transformation de **4** en **5**. Cette réaction est une époxydation de Sharpless, elle est sélective des alcools allyliques et est catalysée par un complexe de titane. L'énantiosélectivité de cette réaction d'époxydation est rendue possible par la présence d'un composé chiral, le (-)-tartrate de diéthyle.

**11.** Quelle signification a le signe (-) ? Donner les stéréodescripteurs du (-)-DET.

**12.** Proposer un autre réactif qui aurait permis de former un époxyde. Quel(s) stéréoisomère(s) du composé **5** aurait-on alors obtenu ?

**13.** Calculer le degré d'oxydation des carbones  $\text{C}^2$  et  $\text{C}^3$  avant et après transformation de **4** en **5**. En déduire la nature de cette réaction.

On admet la formation du composé **7**. La transformation de **7** en **8** fait intervenir une réaction de protection (i) d'un alcool sous forme d'éther silylé suivie d'une étape de déprotection (ii) par transacétalisation.

**14.** Discuter de l'intérêt de la transformation de **7** en **8** dans le cadre de la stratégie de synthèse de la Japonilure.

Le composé **10** est formé à partir du composé **8** suivant une chaîne de réactions d'oxydation.

**15.** Proposer un réactif permettant de former un acide carboxylique à partir d'un alcool primaire en une étape.

**16.** En plus de la déprotection de l'alcool, la transformation de **10** en **11** implique une autre réaction. Identifier cette réaction et proposer une structure pour le composé **11**.

**17.** Proposer un mécanisme à partir de l'alcool déprotégé permettant d'obtenir la molécule **11**.

**18.** Discuter de la stéréosélectivité de la dernière étape de cette synthèse.

**19.** Déterminer le rendement total de la synthèse de la Japonilure. Commenter ce résultat en portant un regard critique sur les étapes de protection/déprotection.

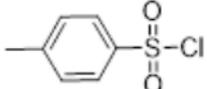
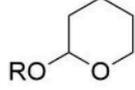
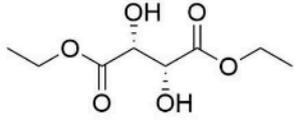
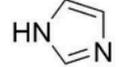
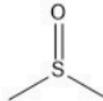
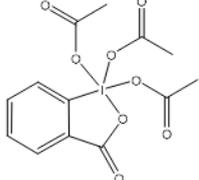
APTS	Acide paratoluènesulfonique	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$
PPTS	Paratoluènesulfonate de pyridinium	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$
TsCl	Chlorure de 4-toluènesulfonyle	
THF	Tétrahydrofurane	
DHP	Dihydropyrane	
ROTHP	Éther de tétrahydropyranyle	
(-)-DET	(-)-Tartrate de diéthyle	
TBSCl	Chlorotertiobutyldiméthylsilane	$(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
-	Imidazole	
DMSO	Diméthylsulfoxyde	
DMP	Periodinane de Dess-Martin	

Tableau 1 – Abréviations utilisées

Données :