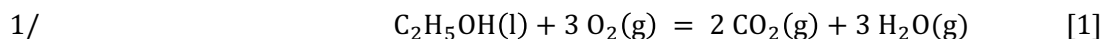


Corrigé du DM n°3 de Chimie : Thermodynamique chimique. Chimie organique (alcènes) et réactivité.

EXERCICE 1 : POUVOIR CALORIFIQUE DE L'ETHANOL ET TEMPERATURE DE ROSEE DES GAZ DE COMBUSTION



2/ A 25 °C, grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_{\text{r}1}H_{25^\circ\text{C}}^\circ = 3 \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 2 \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - 3 \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}))$$

A.N. : $\Delta_{\text{r}1}H_{25^\circ\text{C}}^\circ \approx -1236 \text{ kJ mol}^{-1}$

3/ Transformation monotherme et monobare, exothermique $\Rightarrow \text{PCI} = -Q_P/m_{\text{EtOH}}^0 = -\Delta H/m_{\text{EtOH}}^0 \approx -\Delta_{\text{r}1}H_{25^\circ\text{C}}^\circ \times (\xi^{\text{f}} - \xi^0)/m_{\text{EtOH}}^0$, donc : $\text{PCI} = -\Delta_{\text{r}1}H_{25^\circ\text{C}}^\circ \times \xi^{\text{f}}/m_{\text{EtOH}}^0$ avec $\xi^{\text{f}} = n_{\text{EtOH}}^0 = \frac{m_{\text{EtOH}}^0}{M_{\text{EtOH}}}$:

$$\text{PCI} \approx -\Delta_{\text{r}1}H_{25^\circ\text{C}}^\circ \times \frac{1}{M_{\text{EtOH}}}$$

A.N. : $\text{PCI} \approx 2,683 \times 10^4 \text{ kJ kg}^{-1}$

4.1/ On a $\xi^{\text{f}} = 4,00 \text{ mol}$ (réaction quantitative) :

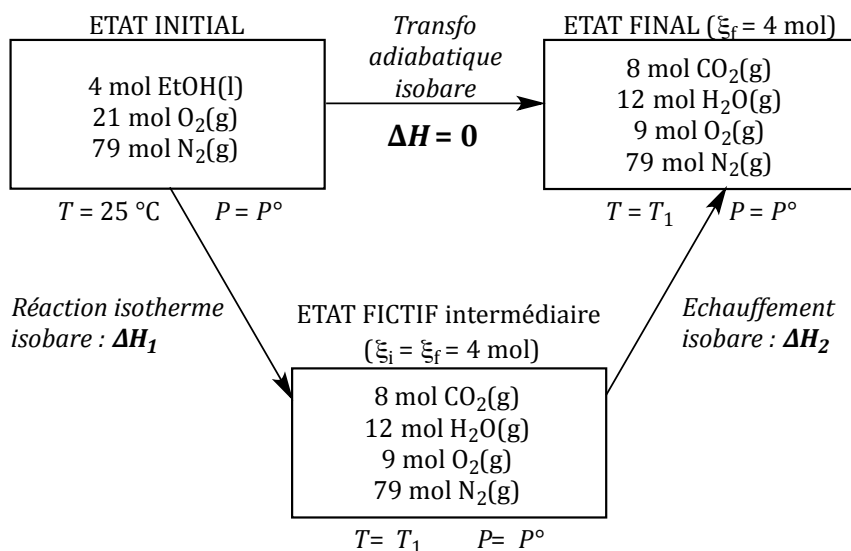
En mol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	+	$3 \text{O}_2(\text{g})$	=	$2 \text{CO}_2(\text{g})$	+	$3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
Etat initial	4,00		21,0		0		0	79,0
Etat final	0		$21,0 - 3 \times 4,00 = 9,0$		$2 \times 4,0 = 8,0$		$3 \times 4,0 = 12,0$	79,0

4.2/ On calcule la fraction molaire d'eau en phase gazeuse : $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}}{n_{\text{tot}}^{\text{g}}} = \frac{12,0}{9,0+8,0+12,0+79,0} = \frac{1}{9,0}$.

Alors : $P_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}} P^\circ$ AN : $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,111 \text{ bar}$

4.3/ On considère la transformation des 4,00 mol d'éthanol liquide et des 100 mol d'air (température T_0) en gaz de combustion (température T_1). L'évolution étant isobare à $P = P^\circ$, $\Delta H = Q_P$. Or il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur, l'intégralité de la chaleur de combustion étant transférée aux produits : $Q_P \equiv \Delta H = 0$.

Pour calculer T_1 , on forme un cycle thermodynamique fictif :



Or, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ avec :

$$\rightarrow \Delta H_1 = \Delta_{r1} H^\circ \times (\xi_f - \xi_0) = \Delta_{r1} H^\circ \times \xi_f$$

$$\rightarrow \Delta H_2 = C_p \times (T_1 - T_0) \quad \text{avec :} \quad C_p = n(\text{CO}_2(\text{g})) C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + n(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + n(\text{O}_2(\text{g})) C_{p,m}^\circ(\text{O}_2(\text{g})) + n(\text{N}_2(\text{g})) C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(\text{g})) \approx 3326 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

On a donc : $\Delta_{r1} H^\circ \times \xi_f + C_p \times (T_1 - T_0) = 0 \Leftrightarrow T_1 = T_0 - \frac{\Delta_{r1} H^\circ \times \xi_f}{C_p}$ AN : $T_1 = 1781 \text{ K} = 1508 \text{ }^\circ\text{C}$

4.4/ Si l'on considère le système {gaz de combustion + eau liquide}, son évolution est encore adiabatique isobare : $\Delta H = Q_p = 0$. Or, avec $T_2 = 110 \text{ }^\circ\text{C} = 383 \text{ K}$, $T_3 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_4 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta H = C_{p,\text{gaz de combustion}} (T_2 - T_1) + C_{p,\text{eau liquide}} (T_4 - T_3) = 0$$

avec : $C_{p,\text{gaz de combustion}} = 3326 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $C_{p,\text{eau liquide}} = c_{p,\text{eau}} \times m_{\text{eau}}$. Finalement :

$$m_{\text{eau}} = \frac{C_{p,\text{gaz de combustion}} (T_1 - T_2)}{c_{p,\text{eau}} (T_4 - T_3)}$$

AN : $m_{\text{eau}} \approx 44, (5) \text{ kg}$

4.5/ A cette température, la pression partielle de l'eau dans le mélange atteint la pression de vapeur saturante de l'eau. Or, dans le mélange des gaz de combustion, $x_{\text{eau}} = \frac{12}{12+8+9+79} = \frac{3}{27}$, d'où $P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} \times P^\circ = \frac{3}{27} \text{ bar}$. La température de rosée est donc $T_{\text{rosée}}$ telle que :

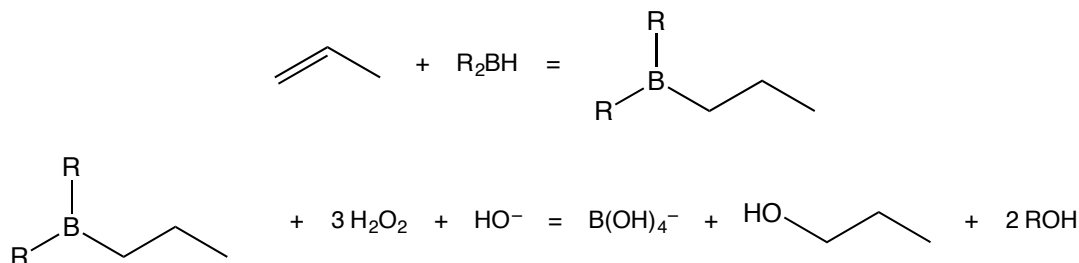
$$P_{\text{eau}}^{\text{sat}}(T_{\text{rosée}}) = \exp\left(23,20 - \frac{3816}{T_{\text{rosée}} - 46,13}\right) = \frac{3}{27} \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_{\text{rosée}/\text{K}} = 46,13 + \frac{3826}{23,20 - \ln\left(\frac{3}{27} \times 10^5\right)}$$

AN : $T_{\text{rosée}} \approx 321,1 \text{ K}$ soit $47,9 \text{ }^\circ\text{C}$

EXERCICE 2 : AUTOUR DE L'HYDROBORATION DES ALCÈNES

A1/



A2/ La réaction est régiosélective, conduisant au propan-1-ol préférablement au propan-2-ol, alcool le moins substitué dit « anti-Markovnikov ».

L'alcène étant un partenaire nucléophile car riche en électrons et le borane étant électrophile (acide de Lewis), la régiosélectivité sous contrôle frontalier est guidée par l'interaction HO(alcène)/BV(borane) la plus favorable, qui maximise le recouvrement frontalier. Cela a lieu si l'approche du bore, centre électrophile du borane, se fait sur l'atome de carbone n°1 du propène où est concentrée sa HO, conduisant lors de la première étape au trialkylborane dessiné à la question A1. Le résultat est donc compatible avec un hypothétique contrôle frontalier.

A3/ Le groupement phényle est localement plan et génère moins de gêne stérique à l'approche suprafaciale des deux réactants qu'un groupement méthyle, qui sort hors du plan moléculaire local et entre en interaction stérique avec le borane à l'approche.

A4/ Un raisonnement similaire au A2 sur le 1-phénylpropène, dont la HO est davantage concentrée sur l'atome de carbone n°2 (celui de la liaison double portant le substituant méthyle), conduirait à prédire la

formation du produit majoritaire 1-phénylpropan-2-ol sous contrôle frontalier, ce qui va à l'encontre du résultat expérimental. On rejette donc cette hypothèse.

En revanche, la fixation du groupement -OH, et donc du bore à la première étape d'hydroboration, sur l'atome de carbone n°1 portant le groupement phényle, moins encombré que l'atome de carbone n°2 (cf question A3) va dans le sens d'un contrôle cinétique stérique.

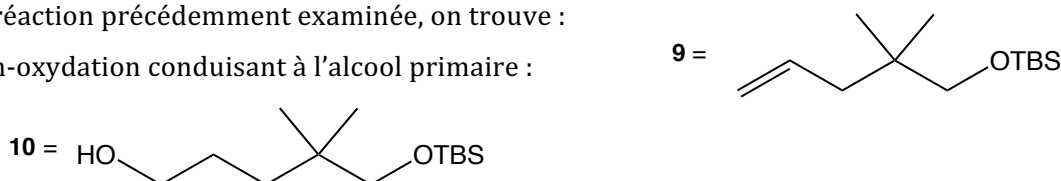
A5/ Un contrôle de charge prévoit que le site le plus nucléophile est l'atome de carbone n°1, le plus négativement chargé, ce qui ne contredit pas l'issue de l'expérience. On ne peut exclure un contrôle cinétique de charge.

B1/ Seule la fonction alcool primaire est protégée et non la fonction alcool secondaire. Ceci est dû au fait que l'alcool, qui joue ici le rôle de nucléophile oxygéné vis-à-vis du chlorosilane, électrophile sur l'atome de silicium, ne peut accéder à ce site électrophile, très encombré dans TBSCl, que s'il est lui-même suffisamment dégagé stériquement. La réaction est donc régiosélective sous contrôle stérique.

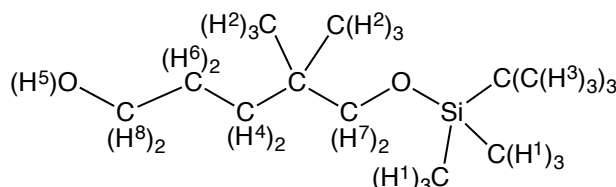
On s'attend à ce qu'avec TMSCl, électrophile moins encombré au niveau de l'atome de silicium, l'alcool secondaire finisse cette fois-ci également protégé : on perdrait donc en régiosélectivité.

B2/ En calquant sur la réaction précédemment examinée, on trouve :

B3/ On a hydroboration-oxydation conduisant à l'alcool primaire :



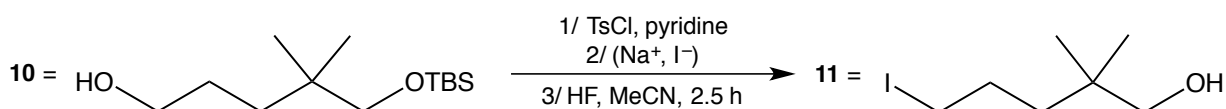
B4/ - Les singulets correspondent à des protons qui ne couplent avec aucun voisin car ils n'en ont pas (!), sauf dans le cas particulier de H⁵ : on devrait avoir un triplet, qui se dissout en un singulet élargi du fait du phénomène d'échange dans le solvant CDCl₃, légèrement protique ;



- H⁸ et H⁴ sortent en triplet car ils couplent avec 2 protons H⁶ équivalents ;

- H⁶ sort en triplet détriplé (multiplet mal résolu) car il couple avec 2 H⁸ équivalents d'une part, et 2 H⁴ équivalents d'autre part.

B5/ Il s'agit d'une part d'effectuer une substitution de -OH par -I sur la fonction alcool : nécessité d'une activation électrophile en tosylate par exemple avant une substitution nucléophile par les ions iodures ; d'autre part de déprotéger la seconde fonction alcool, en second lieu pour éviter qu'elle ne soit également substituée par les ions iodure :



EXERCICE 3 : JEU DE PISTE

1/ On peut utiliser du palladium fixé sur charbon, du nickel de Raney ou encore le catalyseur d'Adams : PtO₂ réduit *in situ* en Pt.

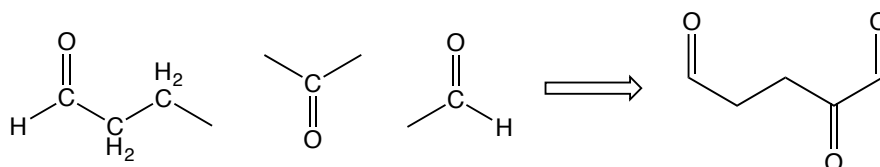
2/ L'oxydation de Lemieux Johnson met en œuvre le périodate de sodium NaIO₄ (oxydant stœchiométrique) en présence de tétraoxyde d'osmium OsO₄ (catalyseur).

3/ Nombre d'insaturations : le myrcène (c'est son nom) possède $i = \frac{10 \times 2 + 2 - 16}{2} = 3$ insaturations

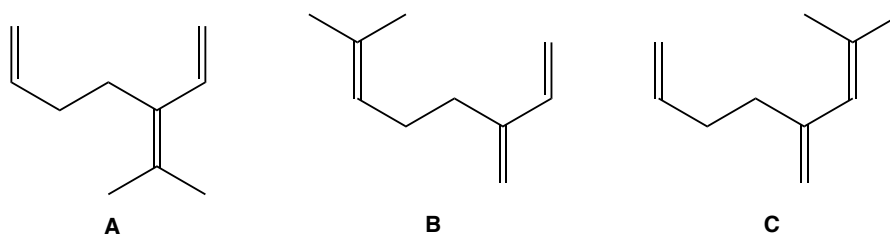
Expériences (a) et (b) : parmi ces 3 insaturations, il n'y a pas de cycle car ce sont des liaisons multiples carbone-carbone qui peuvent être réduites en liaisons simples par hydrogénation ; ce sont **3 liaisons doubles C=C** car l'hydrogénation en présence de palladium de Lindlar n'a pas lieu (elle ne concernerait que les triples liaisons).

Expérience (c) : on doit obtenir 6 fonctions aldéhyde ou cétone : **1 mole de propanone** (1 fonction cétone) ; **une mole de molécule avec 3 insaturations** ($\frac{5 \times 2 + 2 - 6}{2} = 3$) et 3 O qui possède donc **3 fonctions carbonyle** ; un gaz, qui est donc soit de l'éthanal, soit du méthanal. Ce gaz contient forcément **2 mole de méthanal** car il nous manque deux fonctions carbonyle et 2 atomes de carbone pour retrouver le squelette carboné du myrcène.

Elucidons la structure du **composé tricarbonylé** par RMN ^1H : ce composé présente **deux fonctions aldéhyde** car on peut identifier deux H aldéhydiques (déplacements chimiques voisins de 10 ppm) dont 1 n'est pas couplé, isolé dans la molécule, et l'autre est couplé à un groupement CH_2 . Il y a donc aussi **une fonction cétone**. Les 2H triplets dédoublés correspondent au groupement CH_2 couplé au H aldéhydique à 9,94 ppm, qui est donc couplé à 2H d'un groupement CH_2 voisin qui sort en triplet, donc non couplé à aucun autre H. On a donc les motifs suivants, qu'il suffit ensuite de combiner (une seule solution) :

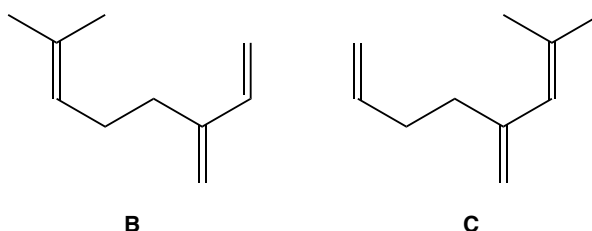


En « recollant les morceaux » pour trouver la structure du myrcène avant oxydation de Lemieux-Johnson, on a donc encore trois possibilités :



Expérience (d) : La structure **A** est exclue car elle possède deux liaisons $\text{C}=\text{C}$ monosubstituées et s'accompagnerait de la consommation de 2 moles de dihydrogène par hydrogénation d'une mole de myrcène sur nickel de Sabatier.

Les deux structures possibles du myrcène sont donc :



NB : Un spectre RMN ^1H permettrait d'identifier la bonne structure, la structure **B**.