

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

Pour le vendredi 27/10/17

Dans ce devoir, les questions en gras correspondent à des capacités exigibles du programme que vous devez maîtriser en priorité.

EXERCICE 1 : POUVOIR CALORIFIQUE DE L'ETHANOL ET TEMPERATURE DE ROSEE DES GAZ DE COMBUSTION [D'APRES CCP MP]

- Composition molaire de l'air : 21,0 % de dioxygène et 79,0 % de diazote
- Capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide : $c_{p,\text{eau}} = 4,180 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau à 40 °C : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 43,34 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Tous les gaz sont supposés parfaits, et les mélanges de gaz sont idéaux
- Masse molaire de l'éthanol : $46,07 \text{ g mol}^{-1}$
- Pression de vapeur saturante, en Pa, de l'eau en fonction de sa température T exprimée en K :

$$P_{\text{eau}}^{\text{sat}}(T) = \exp\left(23,20 - \frac{3816}{T - 46,13}\right)$$

Composé	Enthalpie standard de formation	Capacité calorifique molaire isobare $C_{P,m}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
	$\Delta_f H_{25^\circ\text{C}}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	
Ethanol liquide	-276,5	110,5
Dioxygène gaz	0	29,5
Diazote gaz	0	29,1
Dioxyde de carbone gaz	-393,5	38,7
Eau vapeur	-241,8	37,7

1/ Ecrire l'équation bilan de la réaction [1] de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide (C₂H₅OH) en dioxyde de carbone gazeux et en vapeur d'eau.

2/ Calculer l'enthalpie standard à 25 °C de la réaction [1] : $\Delta_{r1}H_{25^\circ\text{C}}^\circ$.

3/ On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, la chaleur libérée, à 25 °C et 1 bar, lors de la réaction de combustion [1] par unité de masse d'éthanol. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en kJ kg⁻¹.

4/ Un bruleur est alimenté à pression constante ($P^\circ = 1 \text{ bar}$) et à 25 °C par 4,00 moles d'éthanol liquide et par 100 moles d'air. La réaction de combustion, totale, conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.

4.1/ Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange sortant du bruleur.

4.2/ Calculer la pression partielle de l'eau dans ce mélange.

4.3/ En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T_1 des gaz sortant du bruleur.

4.4/ A la sortie du bruleur, les gaz circulent dans un échangeur de chaleur isobare ($P^\circ = 1 \text{ bar}$) d'où ils ressortent à 110 °C et au sein duquel ils cèdent de la chaleur à de l'eau liquide dont la température augmente de 15 °C à 40 °C. Calculer la masse d'eau liquide chauffée par les gaz de combustion.

4.5/ En refroidissant suffisamment les gaz de combustion dans l'échangeur de chaleur on peut liquéfier une partie de l'eau formée lors de la réaction de combustion. Déterminer la température de rosée des gaz de combustion, température pour laquelle la première goutte d'eau liquide apparaît.

EXERCICE 2 : ATOUR DE L'HYDROBORATION DES ALCENES [D'APRES CCP TPC ET E3A PC]

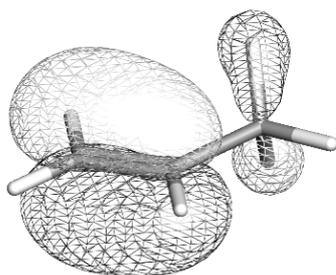
Partie A : Sélectivité de la réaction d'hydroboration

La synthèse de la juvabione par PAWSON *et al.* propose l'utilisation d'un dialkylborane R_2BH qui permet une action analogue à B_2H_6 en améliorant sa sélectivité.

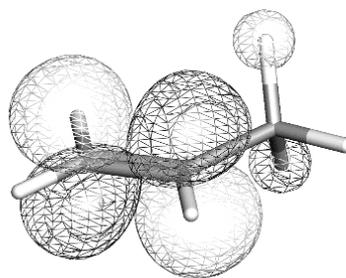
A1/ Indiquer l'équation de la réaction de R_2BH sur le propène et celle de la réaction ultérieure d'hydrolyse oxydante avec H_2O_2 en milieu basique, conduisant au produit principal, à ROH et à $B(OH)_4^-$.

Document : Orbitales frontalières de quelques composés organiques

Propène :

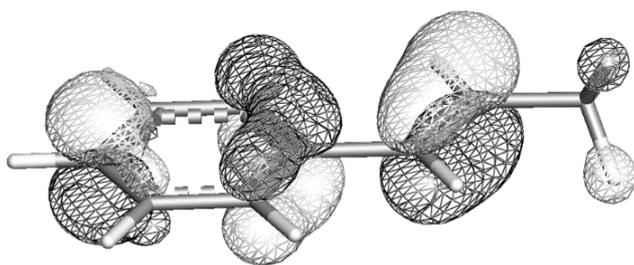


HO

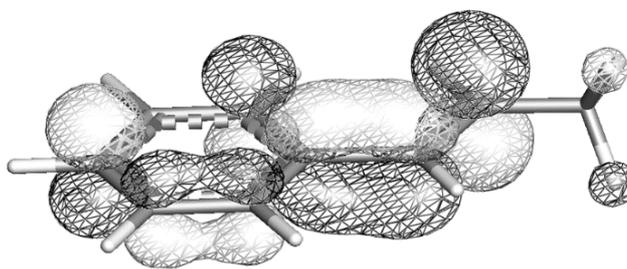


BV

1-phénylpropène :



HO



BV

Calculs par la méthode de Fenske-Hall *via* le logiciel Jimp2

A2/ La réaction de R_2BH sur le propène est-elle compatible avec un contrôle orbitalaire de la régiosélectivité ?

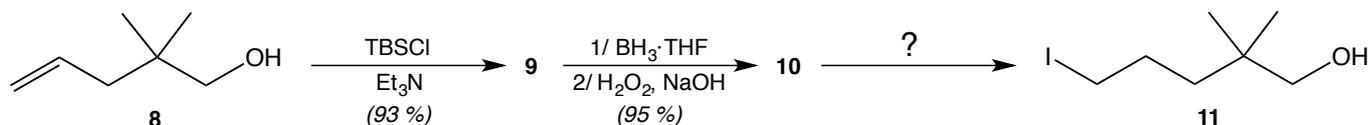
A3/ Estimer l'encombrement d'un groupe phényle par rapport à celui d'un groupe méthyle dans l'approche du réactif boré sur le 1-phénylpropène.

A4/ La réaction de R_2BH sur le 1-phénylpropène (en présence d'un solvant basique, la pyridine) suivie d'une oxydation donne majoritairement le 1-phénylpropan-1-ol. Peut-on dire que la réaction est compatible avec un contrôle orbitalaire ? Quel type de contrôle cinétique peut-il être invoqué ?

A5/ Les charges partielles calculées sur les carbones du 1-phénylpropène sont de $-0,06 e$ sur le carbone n°1 et $+0,047 e$ sur le carbone n°2. La réaction du réactif boré sur l'alcène peut-elle être commandée par l'électrostatique ?

Partie B : Obtention d'un fragment dans la synthèse de la (-)-culmorine

On se propose d'examiner une partie de la synthèse de la (-)-culmorine, métabolite secondaire du champignon *Fusarium culmorum*, qui possède une activité antifongique vis-à-vis d'une grande variété d'autres champignons, en particulier contre des souches présentes dans les cultures de blé et de maïs.



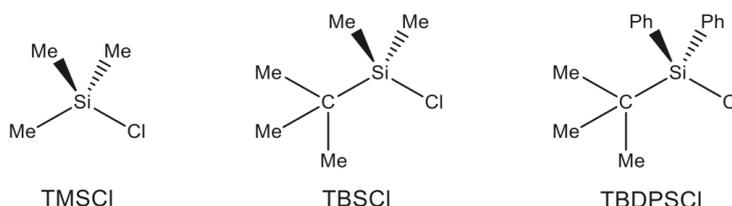
Dans un premier temps, l'alcool est protégé sous forme d'éther silylé par réaction avec le chloro-*tert*-butyldiméthylsilane (TBDMSCl, ou TBSCl en abrégé).

DOCUMENT – PROTECTION DES ALCOOLS ET ETHERS SILYLES

Au cours d'une synthèse organique multi-étapes, l'augmentation de la complexité structurale nécessite le plus souvent l'utilisation de groupements protecteurs afin de masquer temporairement la réactivité d'une fonction chimique susceptible d'interférer lors de la stratégie de synthèse.

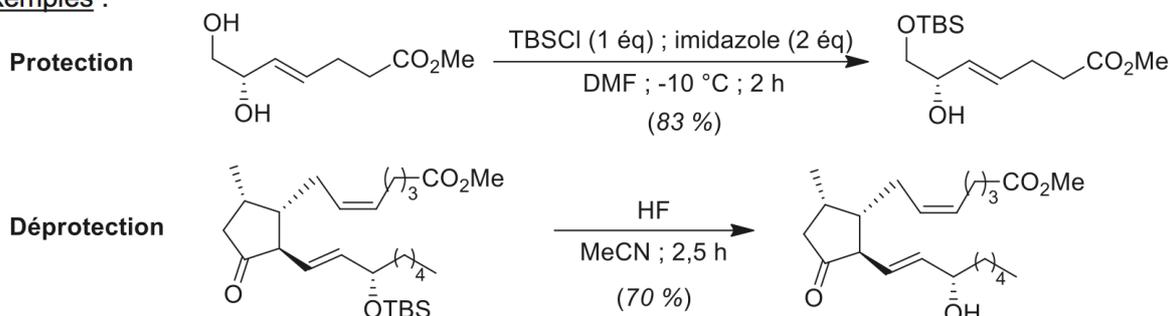
Les alcools font partie des fonctions chimiques les plus courantes en chimie organique, du fait de leur abondance à l'état naturel mais également en raison de leur grande polyvalence en tant qu'intermédiaires de synthèse. Il existe plus de 200 groupements protecteurs différents des alcools ! Parmi ceux-ci les éthers silylés sont sans doute les plus utilisés.

Les éthers silylés peuvent être obtenus facilement et avec de très bons rendements à partir de l'alcool par réaction de l'alcool avec un chlorosilane en présence d'une base faible, le plus souvent une amine (triéthylamine, imidazole, pyridine etc.).



Les éthers silylés présentent l'avantage d'être stables vis-à-vis d'un grand nombre de conditions réactionnelles (conditions basiques, oxydantes, réductrices, électrophiles) et peuvent être déprotégés de manière hautement chimiosélective en présence d'une source de fluorure (solution de HF, TBAF, etc.) du fait de la grande affinité du silicium pour le fluor ($E(\text{Si-F}) = 609,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Exemples :



B1/ Analyser la sélectivité de la réaction de protection décrite sur le document ci-dessus. Attend-on une issue similaire si TBSCl est remplacé par TMSCl ?

B2/ Donner la structure du composé **9** obtenu par protection de l'alcool **8**.

B3/ Proposer une structure pour le composé **10** majoritaire, à partir des résultats de la partie A.

La pureté du composé **10** est déterminée par spectroscopie RMN ^1H dans le chloroforme deutéré CDCl_3 à 300 MHz. Les caractéristiques du spectre obtenu sont présentées dans le tableau ci-dessous :

protons	δ (ppm)	multiplicité	intégration
H ₁	0,01	singulet	6 H
H ₂	0,83	singulet	6 H
H ₃	0,88	singulet	9 H
H ₄	1,21 – 1,29	triplet	2 H
H ₅	1,41	singulet	1 H (large)
H ₆	1,46 – 1,58	multiplet	2 H
H ₇	3,24	singulet	2 H
H ₈	3,61	triplet	2 H

B4/ Proposer une attribution pour chacun des signaux de ce spectre, et commenter les multiplicités observées.

B5/ Proposer une voie de synthèse pour le composé **11** à partir du composé **10**, en expliquant la stratégie de synthèse choisie.

EXERCICE 3 : JEU DE PISTE ! [FACULTATIF]

Dans cet exercice, on cherche à identifier un monoterpène présent dans de nombreuses huiles essentielles, mais qui est surtout connu comme intermédiaire important dans l'industrie des parfums : le m*****.

Les monoterpènes sont une classe de terpènes formellement constitués de deux molécules d'isoprène et ont pour formule de base $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Ils peuvent être linéaires ou contenir des cycles.

Pour identifier la structure du m*****, un chimiste a mené l'enquête.

a) L'hydrogénation complète du m***** nécessite 3 moles de dihydrogène par mole de m*****.

b) En présence de palladium de Lindlar, le m***** n'est pas hydrogéné.

c) Soumis aux conditions d'oxydation de Lemieux-Johnson, une mole de m***** conduit, à 4 °C, à un dégagement gazeux, une mole de propanone, et une mole d'un composé de formule brute $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$, dont on donne le spectre de RMN ^1H :

δ (ppm) : 9,97 (1H, singulet) ; 9,84 (1H, triplet) ; 2,68 (2H, triplet dédoublé) ; 2,53 (2H, triplet).

d) Le nickel de Sabatier est un catalyseur qui ne permet l'hydrogénation que des liaisons doubles C=C monosubstituées. L'hydrogénation d'une mole de m***** catalysée par le nickel de Sabatier se traduit par la consommation d'une seule mole de dihydrogène.

1/ Citer trois catalyseurs possibles pour la réaction de l'expérience a).

2/ Quelles sont les conditions d'oxydation de Lemieux-Johnson ?

3/ Indiquer les deux structures possibles du m*****. On exposera soigneusement le raisonnement.

La détermination de la structure du m***** nécessite des expériences complémentaires...

Données : Températures d'ébullition de divers dérivés carbonylés (sous 1 atm)

Composé	T_{eb} (°C)	Composé	T_{eb} (°C)	Composé	T_{eb} (°C)
Méthanal	-19	Propanone	56	Pentanal	103
Ethanal	20	Butanal	75	Pentan-2-one	101
Propanal	48	Butanone	80	Pentan-3-one	102