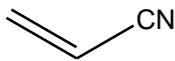


# Devoir Maison de chimie n° 1

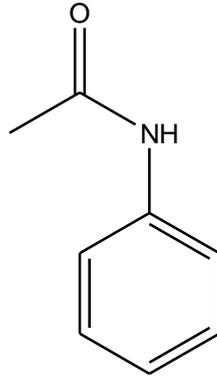
## Partie A : Chimie organique

### Exercice n° 1 : Effets électroniques et conséquences

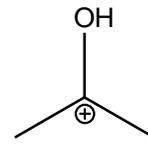
1. Pour chacune des molécules ci-dessous, représenter les différentes formules mésomères et les classer par poids statistique décroissant.



Acrylonitrile

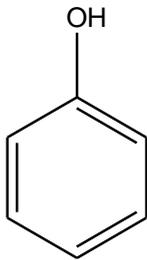


N-Phenyl-acétamide

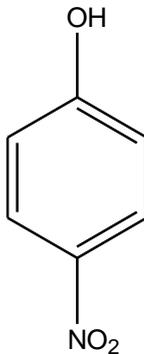


Cabocation

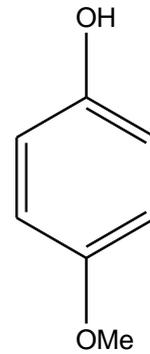
2. Pourquoi le phénol ( $pK_A = 10$ ) est-il plus acide que le cyclohexanol ( $pK_A \sim 17$ ) ? Il est conseillé de raisonner à l'aide des structures des bases conjuguées.
3. Classer les phénols ci-dessous par ordre d'acidité décroissante. Que peut-on dire de la valeur de leur  $pK_A$  ? On détaillera la structure de Lewis du groupement nitro -  $NO_2$ .



Phénol

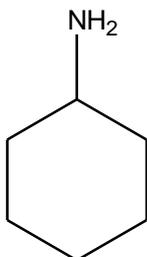


Nitrophénol

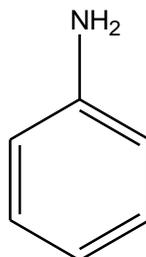


Méthoxyphénol

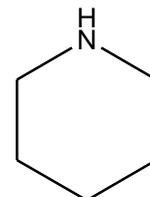
4. Classer les amines par ordre de basicité décroissante.



Cyclohexanamine

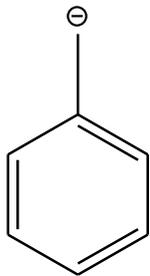


Aniline

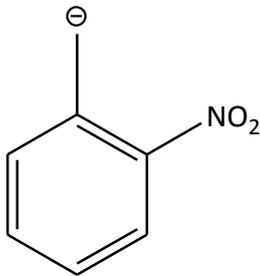


pipéridine

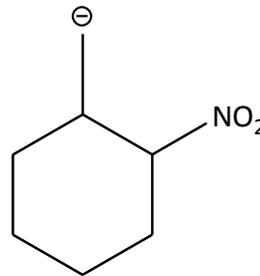
5. Classer les carbanions ci-dessous par ordre décroissant de stabilité.



**A**

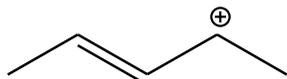


**B**

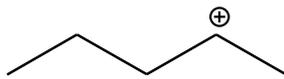


**C**

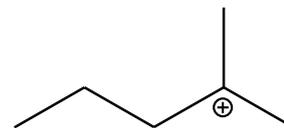
6. Classer les carbocations ci-dessous par ordre de stabilité décroissante.



**A**



**B**



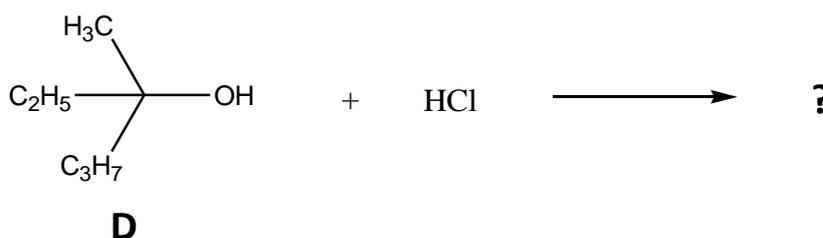
**C**

## Exercice n° 2 : Réactivité

On considère le (2*R*, 3*S*)-2-iodo-3-méthylpentane **A** que l'on traite en présence de chlorure de sodium. Il se forme alors deux composés **B** et **C**. On précise que **B** est un composé organique et **C** un composé inorganique. La vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif.

1. Donner la représentation de Cram du composé **A**.
2. Ecrire l'équation de réaction en attribuant les structures de **B** et **C**.
3. Donner, s'il y a lieu, la configuration absolue des différents carbones sur les composés **B** et **C**.
4. Cette réaction est-elle stéréosélective ? Est-elle stéréospécifique ? Justifier clairement.

Le suivi cinétique de la réaction ci-après montre que la vitesse de réaction ne dépend que de la concentration en alcool **D** et est proportionnelle à celle-ci.



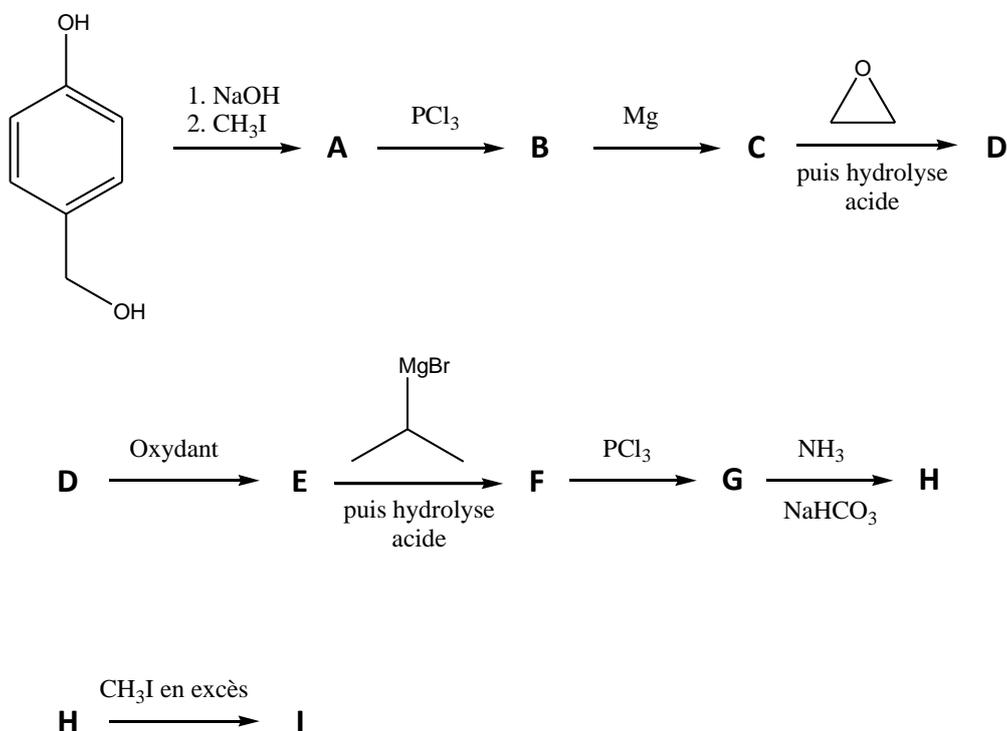
5. Justifier clairement le mécanisme le plus probable suivi par cette réaction. Ecrire ce mécanisme et indiquant la structure du (des) produit(s) obtenu(s). Donner l'allure du profil énergétique associé à ce mécanisme.
6. Le produit ou mélange de produits obtenu est-il optiquement actif ? Comment peut-on s'en assurer expérimentalement ?
7. A chaud, l'alcool **D** se déshydrate. Donner la structure des tous les produits possibles et indiquer quels sont les produits majoritairement obtenus.

### Exercice n° 3 : Synthèse organique

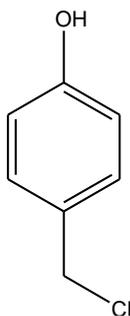
Données : valeurs des  $pK_A$

- couple alcool / alcoolate :  $pK_A \sim 17$
- couple phénol / phénolate :  $pK_A \sim 10$

On étudie la séquence réactionnelle suivante :



1. Indiquer sans justification la structure des composés **A** jusqu'à **I**. On indique que **E** est un aldéhyde et que la formule brute de **H** est  $C_{13}H_{21}NO$ .
2. Expliquer pourquoi on ne forme pas l'organomagnésien directement à partir du composé :



3. Donner le mécanisme de la formation de **A**.
4. Donner le mécanisme de la formation de **D** à partir de **C**.
5. Quels sont les problèmes posés par la réaction **G** → **H** ? Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$  ?

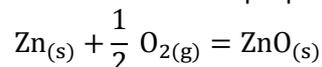
Le traitement du composé **I** par  $AgOH$  conduit à la formation d'un composé **J** et de triméthylamine, par une réaction d'élimination ( $AgOH$  joue le rôle de base), de régiosélectivité anti-Zaitsev.

6. Rappeler quelle est habituellement la régiosélectivité des réactions d'élimination (donner l'explication à partir du composé **G**). Rappeler la règle de Zaitsev et expliquer le terme « régiosélectivité anti-Zaitsev ».
7. Donner la structure de **J** et proposer un mécanisme, en utilisant l'ion hydroxyde comme base.
8. Le traitement de **J** par l'iodure d'hydrogène (HI) permet de déprotéger la fonction phénol. Donner le produit final **K** alors obtenu et proposer un mécanisme pour sa formation.

## Partie B : Thermodynamique

### Exercice n° 1 : Oxydation du zinc

On étudie la réaction du zinc avec le dioxygène de l'air dans les proportions stoechiométriques :



1. De quel type de réaction s'agit-il ? Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
2. La transformation est isobare, et la réaction étant de plus totale et rapide, déterminer la température finale atteinte par le système. Cette température est appelée température de flamme.
3. Quelle quantité de matière de diazote doit-on introduire pour atteindre une température finale de 330 K ? Pour répondre à cette question, on prendra  $n = 1,00$  mol pour la quantité de matière de zinc initialement introduite.

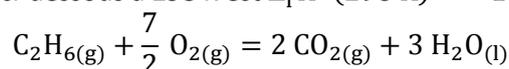
Données :

Composé	Zn <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	ZnO <sub>(s)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	- 348,1	0
$C_{p,m}^0$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	25,4	29,4	40,3	29,3

### Exercice n° 2 : Détermination de la valeur d'une énergie de liaison

Déterminer la valeur de l'énergie d'une liaison carbone – carbone  $E_{C-C}$ .

L'enthalpie standard de la réaction ci-dessous à 298 K est  $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -1552 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



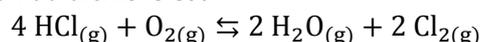
Données à 298 K :

- Enthalpies standard de formation :  $\Delta_f H^0_{\text{CO}_2(g)} = -393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}(l)} = -285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite :  $\Delta_{\text{sub}} H^0_{\text{C}(\text{graphite})} = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energies de liaison :  $E_{C-H} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $E_{H-H} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Exercice n° 3 : Synthèse du dichlore

Le dichlore (gazeux dans les conditions normales de température et des pression) donne lieu à de nombreuses applications (synthèse du dichlorométhane vue dans la partie précédente, synthèse de l'eau de Javel, le dichlore a aussi été utilisé comme gaz de combat durant la première guerre mondiale...). Industriellement on l'obtient facilement par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium. Ici nous allons nous intéresser à un autre procédé permettant d'obtenir du dichlore : le procédé Deacon.

L'équation de la réaction de formation du dichlore est :



On réalise à température fixée et sous pression fixée  $P = 10$  bar le mélange de 4 mol d'air (20 % O<sub>2</sub>; 80 % N<sub>2</sub>) et de 1 mol de chlorure d'hydrogène HCl<sub>(g)</sub>.

A l'équilibre, on mesure  $P_{\text{O}_2} = 2 P_{\text{Cl}_2}$ .

1. Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre  $\xi_{\text{eq}}$ .
2. Déterminer puis calculer la pression partielle en diazote  $P_{\text{N}_2}$  à l'état final.
3. Déterminer la constante d'équilibre  $K^0$ .

## FIN DU SUJET

Le contenu de ce devoir sera pris pour pré requis à compter de la rentrée 2012.

Pour d'éventuelles questions, me contacter : [raphael.blareau@ens-cachan.fr](mailto:raphael.blareau@ens-cachan.fr)