

Correction du devoir surveillé de chimie n°6

Problème 1 : autour du phénol

I. Thermodynamique de la synthèse du phénol

- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les grandeurs standard $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposées indépendantes de la température en l'absence de changement d'état.
- Loi de Hess $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$ soit $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Cumène}) - \Delta_f H^\circ(\text{Propène}) - \Delta_f H^\circ(\text{Benzène})$
 $\Delta_f H^\circ(\text{Cumène}) = \Delta_r H^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{Propène}) + \Delta_f H^\circ(\text{Benzène})$
AN $\Delta_f H^\circ(\text{Cumène}) = -113 + 20 + 49,1 = -43,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Loi de Hess $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{m,i}$ soit $\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\text{Cumène}) - S^\circ_m(\text{Propène}) - S^\circ_m(\text{Benzène})$
AN $\Delta_r S^\circ = 287,7 - 270,3 - 173,3 = -155,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $\Delta_r S^\circ < 0$ cohérent puisque le désordre diminue car $\sum_i \nu_{i,gaz} = -1$ (diminution de la quantité totale de gaz).
- $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ AN $\Delta_r G^\circ = -113 \cdot 10^3 - 298 \times (-155,9) = -66,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ AN $K^\circ = \exp\left(\frac{66,5 \times 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 4,54 \times 10^{11} \gg 1$
La transformation est sans doute quantitative.
- Le quotient réactionnel s'écrit $Q_r = \frac{P^\circ}{P_{O_2}}$
Initialement le système est à l'équilibre $Q_{r,eq} = K^\circ(T_{travail})$
Augmentation de la pression en dioxygène Q_r diminue (et n'est donc plus égal à $K^\circ(T_{travail})$)
Ainsi : $Q_r < K^\circ(T_{travail})$
Conclusion : le système évolue dans le sens direct de l'écriture de l'équation.

II. Dosage du phénol dans une eau fluviale par oxydo-réduction

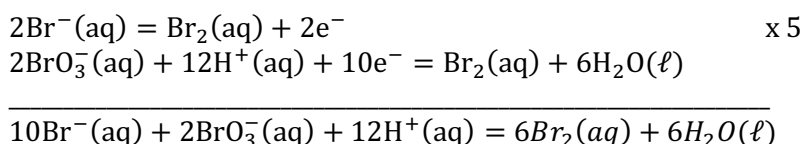
- Nombre d'oxydation des éléments considérés :

Espèce	no(I)	Domaine
I^-	-I	B3
I_2	0	B1
IO_3^-	+V	B2

Espèce	no(Br)	Domaine
Br^-	-I	A3
Br_2	0	A1
BrO_3^-	+V	A2

no(Elément) augmente si le potentiel augmente, d'où les attributions proposées.

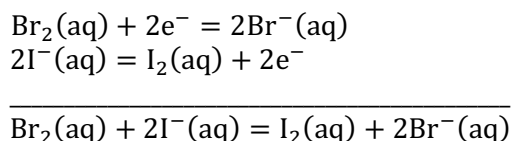
- Couple I_2/I^- $I_2(aq) + 2e^- = 2I^-(aq)$
Relation de Nernst $E = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03 \log\left(\frac{[I_2] \cdot c^\circ}{[I^-]^2}\right)$
À la frontière $[I_2] + [I^-] = C_{tot}$ et $[I_2] = [I^-]$ d'où $[I_2] = [I^-] = \frac{C_{tot}}{2}$
Ainsi $E = E^\circ(I_2/I^-) + 0,03 \log\left(\frac{2 \cdot c^\circ}{C_{tot}}\right)$
AN $E = 0,54 + 0,03 \log\left(\frac{2}{0,100}\right) = 0,58 \text{ V}$
- Couple IO_3^-/I_2 $2IO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- = I_2(aq) + 6H_2O(\ell)$
Relation de Nernst $E = E^\circ(IO_3^-/I_2) + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[I_2] \cdot (c^\circ)^{13}}\right)$
 $E = Cste + \frac{0,06}{10} \log\left(\frac{[H^+]^{12}}{c^\circ}\right)$
 $E = Cste - 0,072 \text{ pH}$
Conclusion pente = -0,072 V
- On observe la médiaturation de Br^- et BrO_3^- en Br_2 .



$$K^\circ = 10^{\frac{10}{0,06} \times (1,50 - 1,06)} = 10^{73,3} \quad \text{Transformation quantitative}$$

10. Le phénol réagit avec le dibrome formé en large excès lors de l'étape 2.

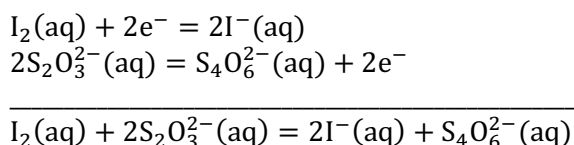
11. Les ions iodure I^- et le dibrome Br_2 ont des domaines disjoints, ils réagissent donc spontanément.



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (1,08 - 0,54)} = 10^{18} \quad \text{Transformation quantitative}$$

12. Il est nécessaire de rester en milieu acide ($pH < 8,5$) pour éviter la dismutation du diiode I_2 formé.

13. Titration du diiode formé I_2 par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.



$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} \times (0,54 - 0,09)} = 10^{15} \quad \text{Transformation quantitative}$$

$$\begin{array}{ll} 14. \quad n_0(Br^-) = C_1 V_1 & \text{AN} \quad n_0(Br^-) = 20,00 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-2} = 10^{-3} \text{ mol} \\ n_0(BrO_3^-) = C_2 V_2 & \text{AN} \quad n_0(BrO_3^-) = 20,00 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-4} = 10^{-5} \text{ mol} \end{array}$$

$\frac{n_0(Br^-)}{10} > \frac{n_0(BrO_3^-)}{2} \Rightarrow$ les ions bromure sont introduits en excès et les ions bromate constituent le réactif limitant.

$$15. \quad \frac{n(Br_2)_{\text{formé}}}{6} = \frac{n(BrO_3^-)_0}{2} \Rightarrow n(Br_2)_{\text{formé}} = 3n(BrO_3^-)_0 \quad \text{AN} \quad n(Br_2)_{\text{formé}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$16. \quad n(I_2)_{\text{formé}} = n(I_2)_{\text{titré}} = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{eq}}}{2} = \frac{CV_{\text{eq}}}{2} \quad \text{AN} \quad n(I_2)_{\text{formé}} = 2,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(Br_2)_{\text{n'ayant pas réagi}} = n(I_2)_{\text{formé}} = 2,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$17. \quad \text{Il a donc réagi avec le phénol} \quad n(Br_2)_{\text{ayant réagi}} = n(Br_2)_{\text{formé}} - n(Br_2)_{\text{n'ayant pas réagi}}$$

$$\text{AN} \quad n(Br_2)_{\text{ayant réagi}} = 3 \cdot 10^{-5} - 2,97 \cdot 10^{-5} = 3,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\text{Enfin} \quad n_0(\text{phénol}) = \frac{n(Br_2)_{\text{ayant réagi}}}{3} \quad \text{AN} \quad n_0(\text{phénol}) = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

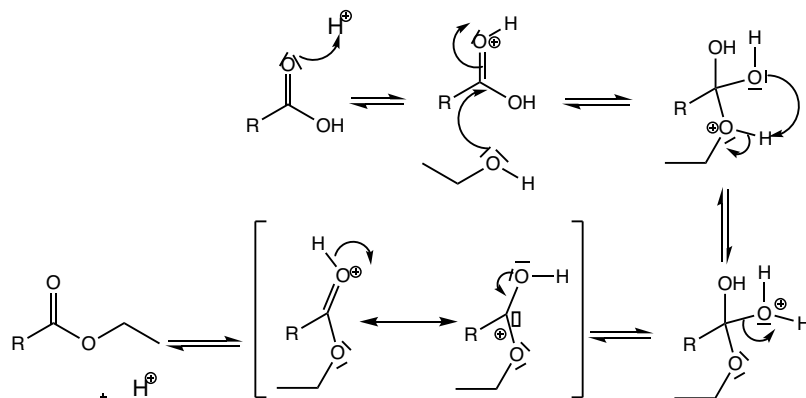
$$\text{Concentration en masse} \quad C_m = \frac{n_0(\text{phénol})M(\text{phénol})}{V_0} \quad \text{AN} \quad C_m = \frac{1,00 \cdot 10^{-7} \times 94,1}{10 \times 10^{-3}} = 0,941 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_m < 1,0 \text{ mg L}^{-1} \Rightarrow \text{a priori l'échantillon n'est pas pollué.}$$

Problème 2 : synthèse stéréosélective de la (+)-tubélactomicine A

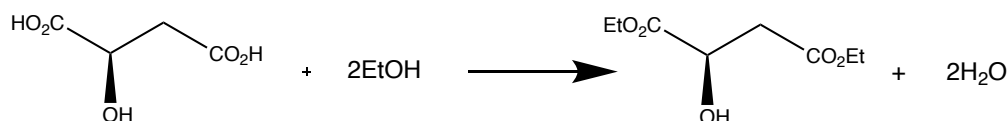
18. D'après les règles CIP $C_{17} > C_{15} > C_3 > -CH_3 > -H$ donc descripteur S.

19. Mécanisme réactionnel (cf ci-dessous). L'estérification de Fischer est lente (cinétique), limitée et athermique (thermodynamique).



20. Le diacide **6** est d'abord transformé en chlorure d'acyle (ou d'acide) à l'aide de chlorure de thionyle SOCl_2 en présence de pyridine. Le chlorure d'acyle est ensuite mis à régir avec l'éthanol, également en présence de pyridine.

21. Équation modélisant la double estérification :



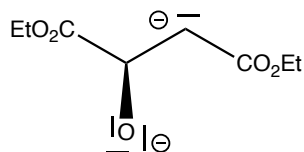
L'éthanol est introduit en excès, donc

AN

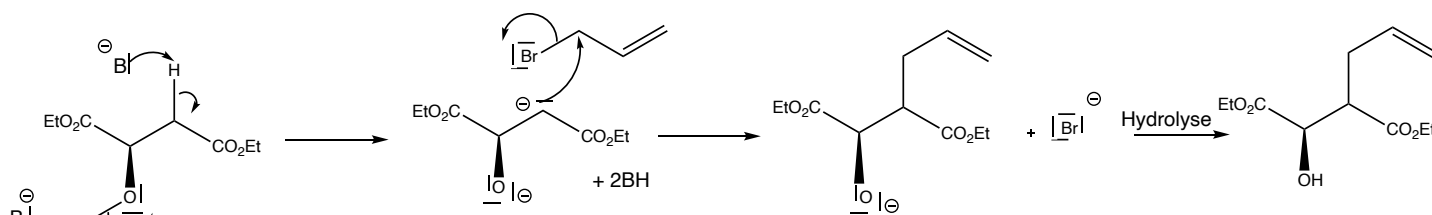
$$\eta = \frac{n(7)_{\text{formé}}}{n(7)_{\text{si transformation totale}}} = \frac{n(7)_{\text{formé}}}{n(6)_0}$$

$$\eta = \frac{m(7)_{\text{formé}}/M(7)}{m(6)_0/M(6)} = 90,5\%$$

22. Obtention d'un dianion car deux atomes d'hydrogène acides potentiellement arrachés. En effet, la base LDA appartient à un couple dont le pK_a est supérieur d'au moins trois unités à ceux auxquels appartiennent les acides.

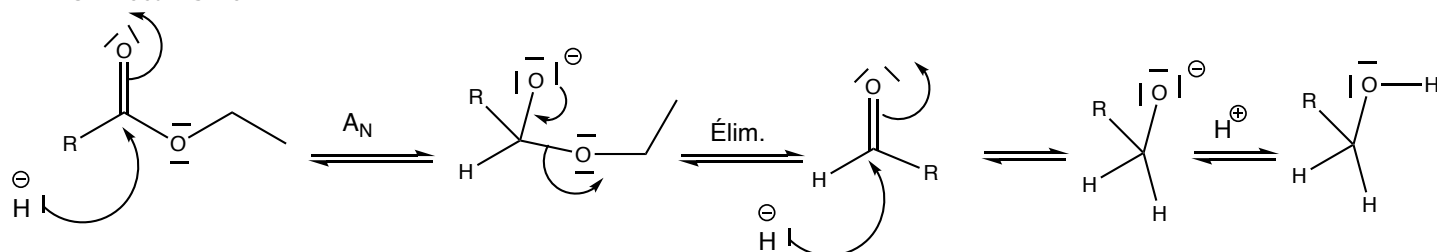


23. Mécanisme réactionnel.



24. Il s'agit d'une réduction mise en œuvre en utilisant le tétrahydraluminate de lithium LiAlH_4 .

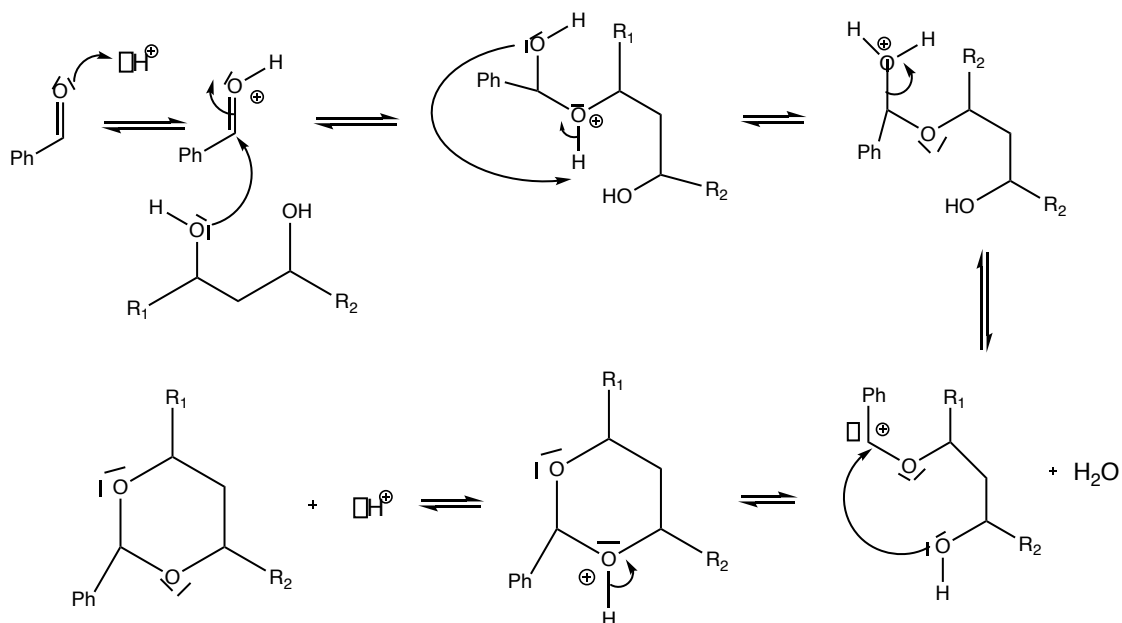
25. Mécanisme



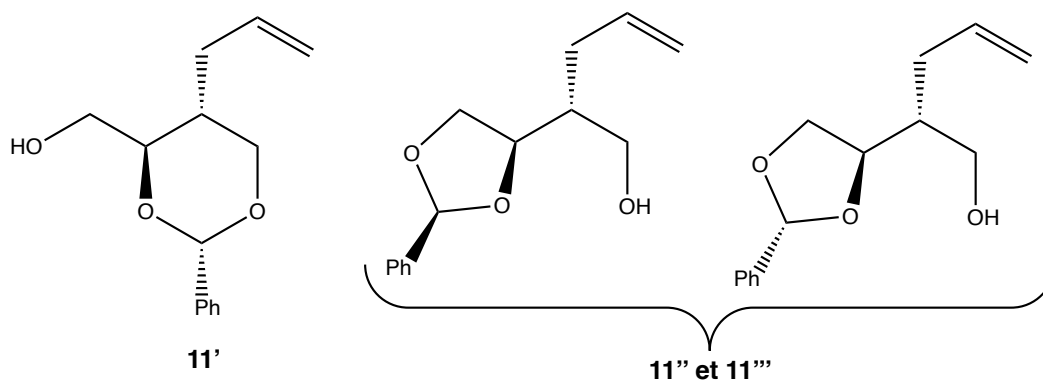
26. Signal à 5,48 ppm (1H, s) : H_e ; Singulet car aucun autre H couplé.

Signal à 3,91 ppm (2H, d) : H_a ou H_d ; doublet car un seul H couplé (H_b ou H_c).

27. Mécanisme



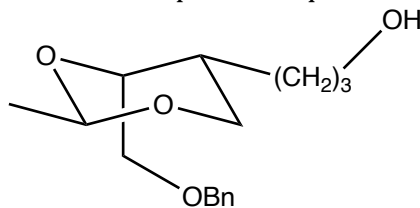
28. Autres produits obtenus



La transformation est régiosélective et stéréosélective si **11** est obtenu majoritairement.

29. D'après le document 1, on utilise NaH et PhCH₂Br (BnBr) ; réaction de Williamson.

30. La conformation la plus stable est celle pour laquelle la gêne stérique est minimisée. Il s'agit de celle où il y a le maximum de groupements volumineux en position équatoriale.



31. Conditions **15** : TBSCl, Et₃N

Conditions **17** : Bu₄NF

32. Il s'agit d'une oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde. La transformation inverse est réalisée à l'aide de tétrahydridoruborate de sodium NaBH₄ (mais LiAlH₄ conviendrait également).