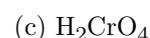
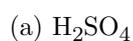


Cyclobutane substitué

Ce sujet utilise le logiciel Hückel

1. Le THF (tétrahydrofurane)  traité par l'un des trois réactifs (a), (b) ou (c) ci-dessous, donne après une journée de réaction un composé (A) de formule $C_4H_{10}O_2$ dont on donne en annexe les spectres IR et RMN.

Donner le nom en nomenclature systématique de (A) et précisez lequel des trois réactifs (a), (b) ou (c) a été utilisé pour cette transformation.

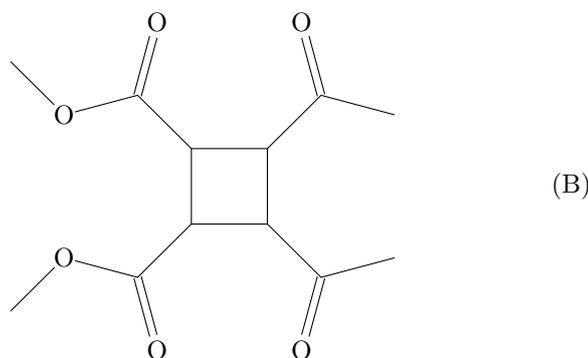


Comment expliquer la différence entre les deux spectres IR pour (A) ?

2. Proposer des conditions pour l'établissement d'un équilibre entre la propanone (acétone) et la 4-méthyl-4-hydroxypentan-2-one. Quel est le nucléophile qui permet la formation du produit ? Donner rapidement le mécanisme.

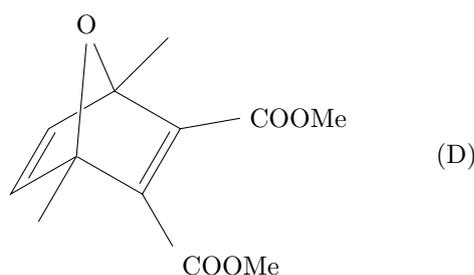
Cet équilibre peut aussi être établi en milieu acide. Proposer la structure du nucléophile dans ces conditions.

3. Quel est le nombre de stéréoisomères de configuration de (B) ci-dessous ?

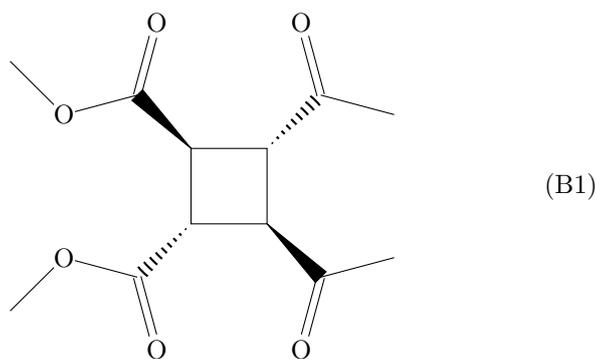
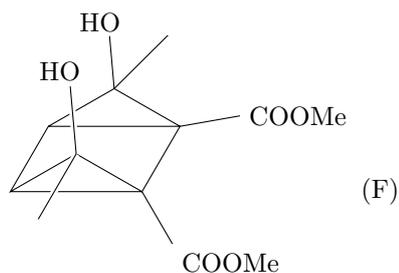
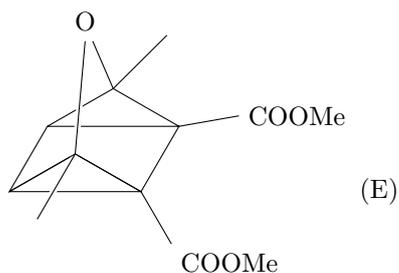


4. Au sujet de la réaction de Diels-Alder :

- a. Présenter de manière précise et concise en moins d'une minute la réaction de Diels-Alder ; est-il facile d'éviter la dimérisation de l'un des deux réactifs ? Vous utiliserez le logiciel Hückel pour illustrer cette question avec les exemples de votre choix.
- b. Quels réactifs utiliser pour obtenir (D) ci-dessous en une étape par réaction de Diels-Alder ?



5. Une transformation sous rayonnement UV permet de transformer (D) en (E) ci-dessous. (E) est traité par l'acide sulfurique en présence d'un peu d'eau dans un solvant à préciser, et donne (F) qui évolue directement dans le milieu en (B1).



- Quel solvant peut-on choisir ici ?
- Proposer un mécanisme pour le passage de (F) à (B1). Quelle est la force motrice de la transformation ?
- (B1) est-elle chirale ? (B1) est-elle obtenue seule ? Préciser.

Brève

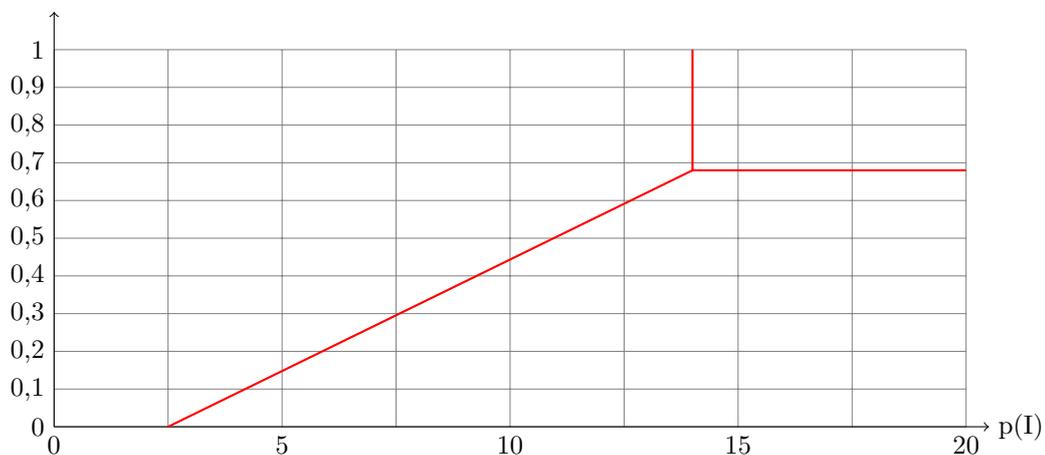
Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 96,485 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

- À quoi correspond l'état standard des deux premières espèces du tableau suivant ?

À 25°C	$\text{Ag}_{(s)}$	Ag_{aq}^+	$\text{AgI}_{(s)}$	I_{aq}^-
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	0	105,6	-61,8	-55,2
$\Delta_f G^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	0	77,1	-66,2	-51,6
S° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	42,6	72,7	115,5	111,3
C_p° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	25,4	21,8	56,8	142,3

Les valeurs relatives aux espèces dissoutes sont données dans l'échelle des concentrations molaires.

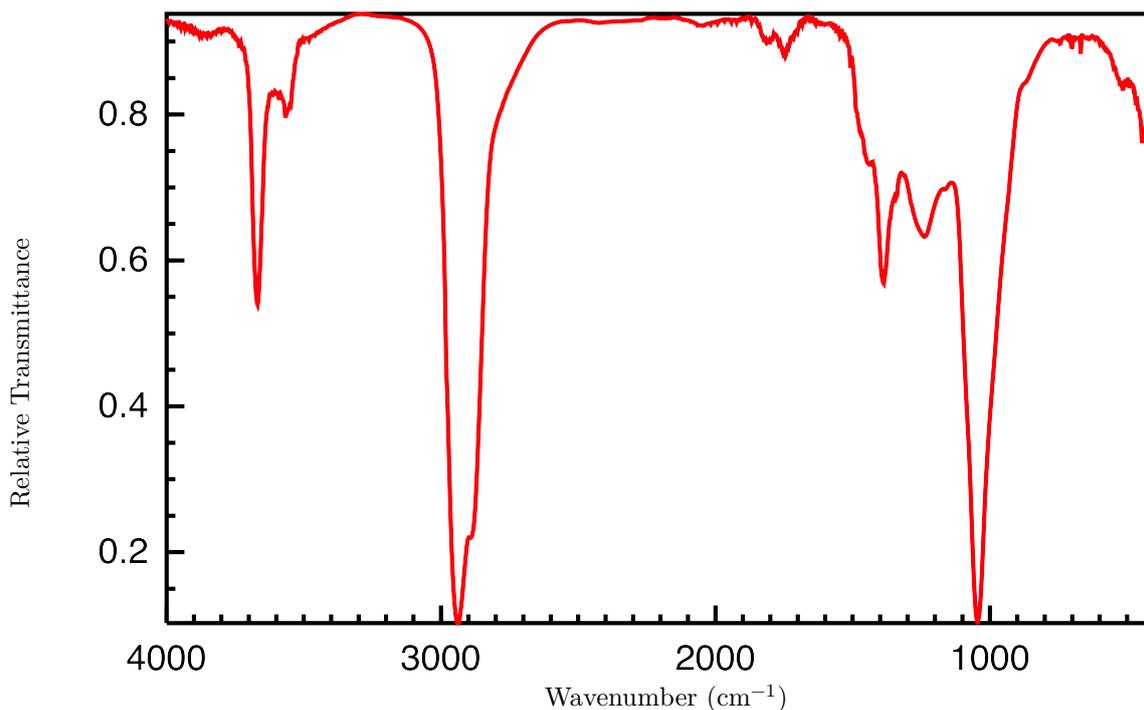
- On donne la **valeur absolue** de l'enthalpie libre standard de dissolution de l'iodure d'argent dans l'eau à 25°C : 91,7 kJ · mol⁻¹.
 - A-t-on une idée de son signe sans calcul ? Proposer deux méthodes de calcul de cette valeur avec les tables ci-dessus.
 - Montrer que cette valeur est en accord avec le diagramme potentiel-pI de l'argent ci-dessous.



Simulation du diagramme potentiel-pI de l'argent à 25°C (espèces Ag_{aq}^+ , $\text{Ag}_{(\text{s})}$, $\text{AgI}_{(\text{s})}$). Concentration de travail : $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

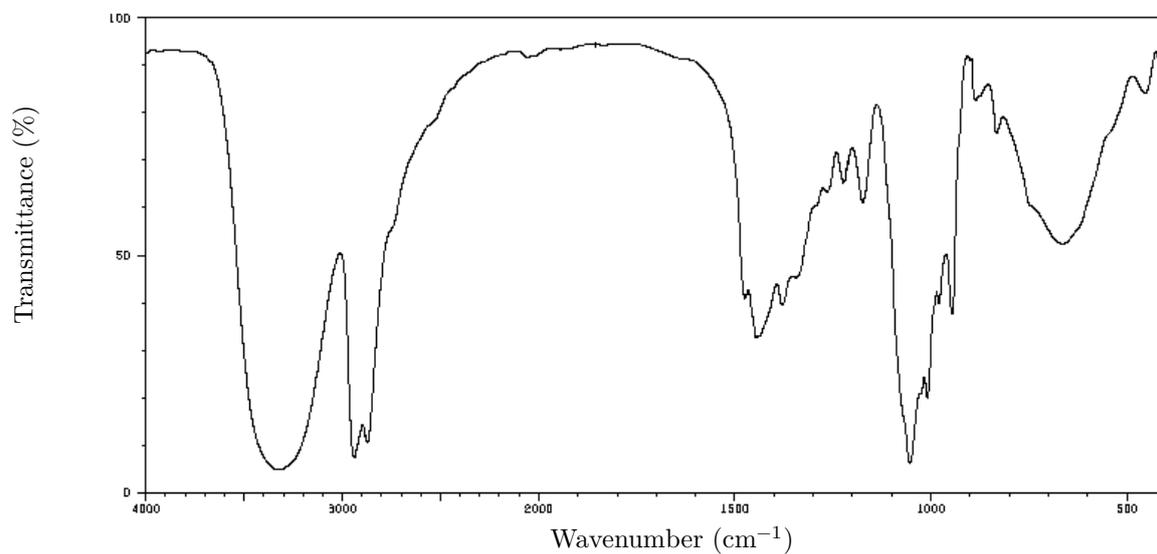
- c. Comment est modifié qualitativement ce diagramme lorsque la température augmente ?

Annexes



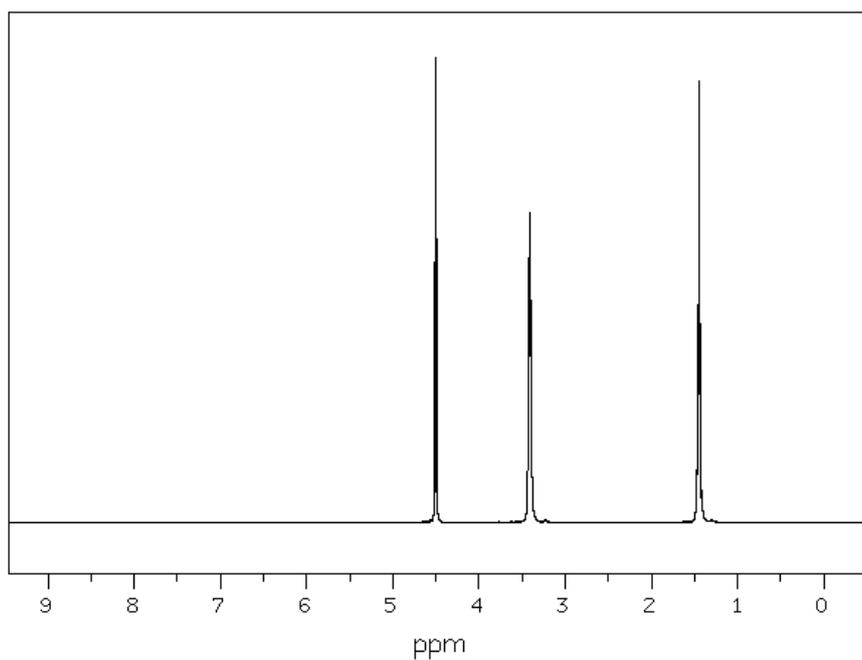
National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook

Spectre IR de (A) en phase gaz



National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

Spectre IR de (A) (liquide pur)



National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.

Spectre RMN ¹H de (A) (les multiplicités ne sont pas visibles à cette échelle)