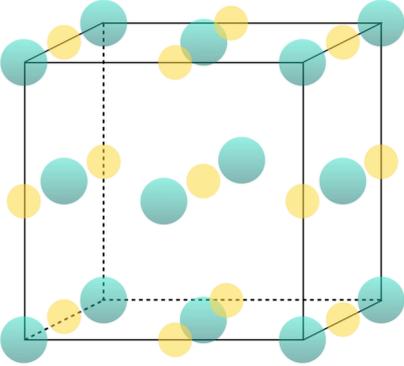


# ÉLÉMENTS DE CORRECTION E3A 2024

n°	Élément de correction
21	$Z(\text{Na}) = 11 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ $Z(\text{Cl}) = 17 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  perte d'un électron pour atteindre la configuration du Ne. $\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$ gain d'un électron pour atteindre la configuration électronique de l'argon. $\text{Cl}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Dire que les éléments atteignent la configuration électronique à couche fermée du gaz rare le plus proche en gagnant ou perdant un électron suffit.
22	bleu : $\text{Cl}^-$ jaune : $\text{Na}^+$  
23	Contact des atomes selon une arête du cube : $a = 2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = 566 \text{ pm} = 5,66 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
24	Population : $z = 4$ ions par maille donc 4 motifs par maille Masse molaire de NaCl = $M = 58,5 \text{ g/mol}$  Masse volumique : $\rho = \frac{z \cdot M}{N_A \cdot a^3} = 2144 \text{ kg/m}^3$  Volume du gisement : $V = \frac{m}{\rho} = 233 \text{ m}^3$
25	$\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
26	Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ = + 3,87 \text{ kJ/mol}$  Commentaire : $> 0$ donc réaction endothermique
27	$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = - 9,05 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  Commentaire : $< 0$ donc favorable thermodynamiquement

Méthode 1 : Van't Hoff

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Approx d'Ellingham :  $\Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_r H^\circ(T) = \text{cste}$

$\Delta_r H^\circ > 0$  donc la dérivée de  $\ln(K^\circ)$  par rapport à la température est positive, ce qui signifie la fonction  $\ln(K^\circ)$  est croissante et que  $K^\circ$  augmente avec la température.

Vérification du critère d'évolution :

28  $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$ . Or  $K^\circ$  augmente donc  $\Delta_r G$  diminue.

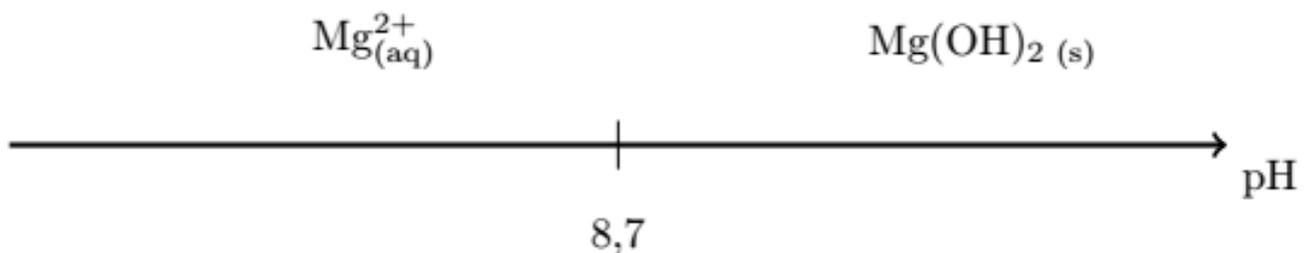
Ainsi, la dissolution est plus favorable à 60°C qu'à 25°C.

Méthode 2 : Calcul de l'enthalpie libre de la réaction à 60°C.

Approx d'Ellingham :  $\Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_r H^\circ(T) = \text{cste}$  et  $\Delta_r S^\circ(298K) = \Delta_r S^\circ(T) = \text{cste}$

$$\text{Donc } \Delta_r G^\circ(333K) = \Delta_r H^\circ(298K) - T\Delta_r S^\circ(298K) = -10,6 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ(333K) < \Delta_r G^\circ(298K)$  donc  $K^\circ(333K) > K^\circ(298K)$  donc la dissolution est plus favorable à 333 K, c'est-à-dire à 60°C.



Calcul du pH à la frontière : existence du solide lorsque l'équilibre est établi et :

29  $K_s = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C^3}$  ;  $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{C^2}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{C_m}{M} = 0,33 \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{pH} > -\frac{1}{2} \log \left( [\text{Mg}^{2+}] \cdot \frac{K_e^2}{K_s} \right) = 8,6$$

Lorsque 99% des ions magnésium ont précipité, il en reste 1% en solution :

$$n_f(\text{Mg}^{2+}) = \frac{n_i(\text{Mg}^{2+})}{100} \text{ et à volume constant : } [\text{Mg}^{2+}]_f = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_i}{100} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut reprendre l'expression de la question précédente puisque l'équilibre est toujours établi :

30

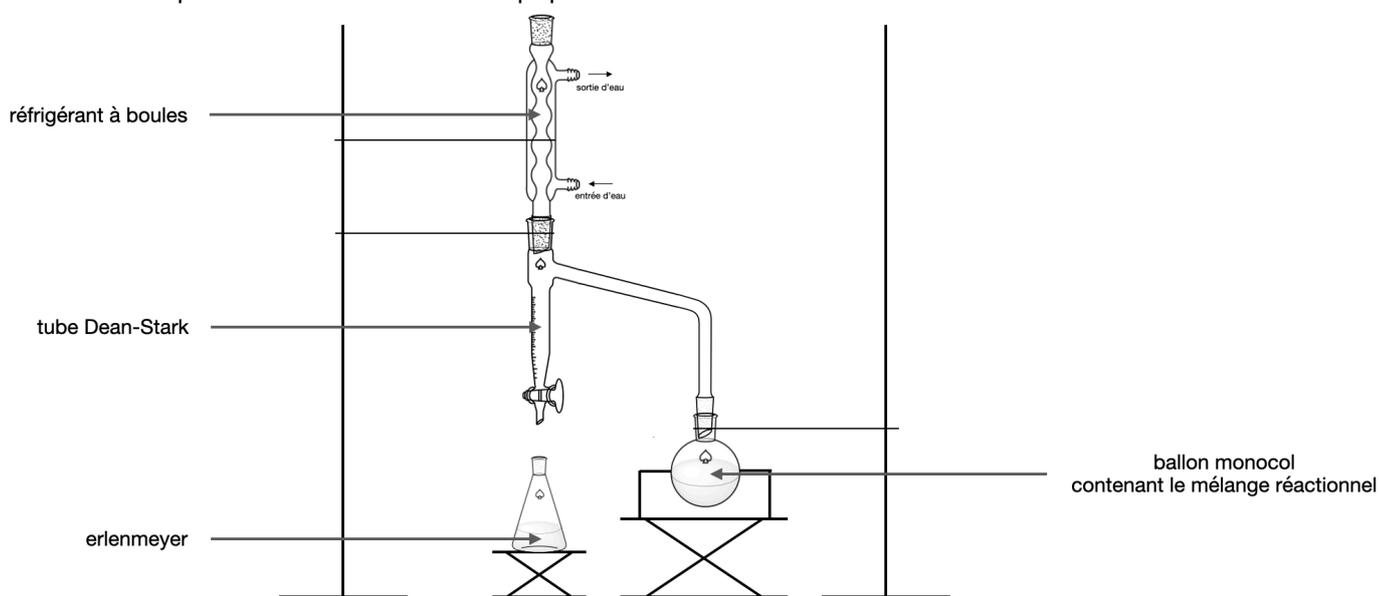
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \cdot \log \left( [\text{Mg}^{2+}]_f \cdot \frac{K_e^2}{K_s} \right) = 9,6$$

31

Il faut porter la solution à  $\text{pH} > 12,8$  pour avoir fait précipiter plus de 99 % de tous les ions.

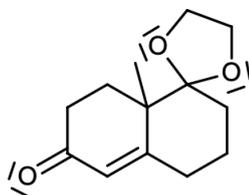
32

Le Dean-Stark permet de déplacer l'équilibre vers la formation de l'acétal en retirant l'eau formée au cours de la transformation par distillation hétéroazéotropique.

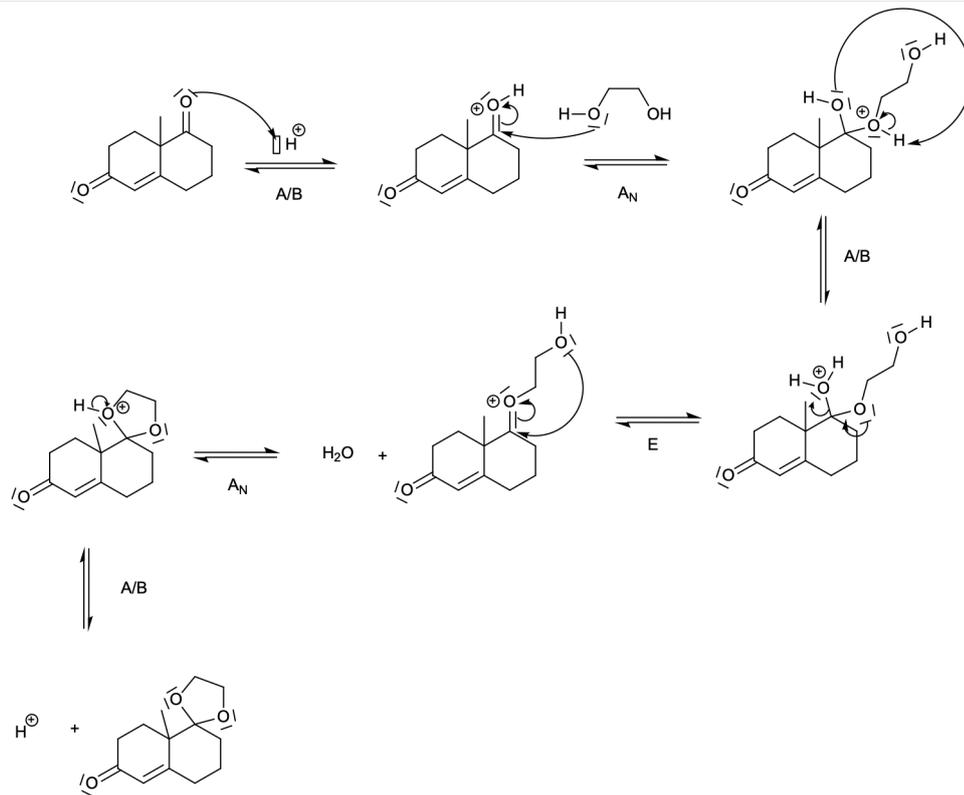


33

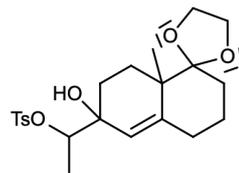
Structure de **A** :



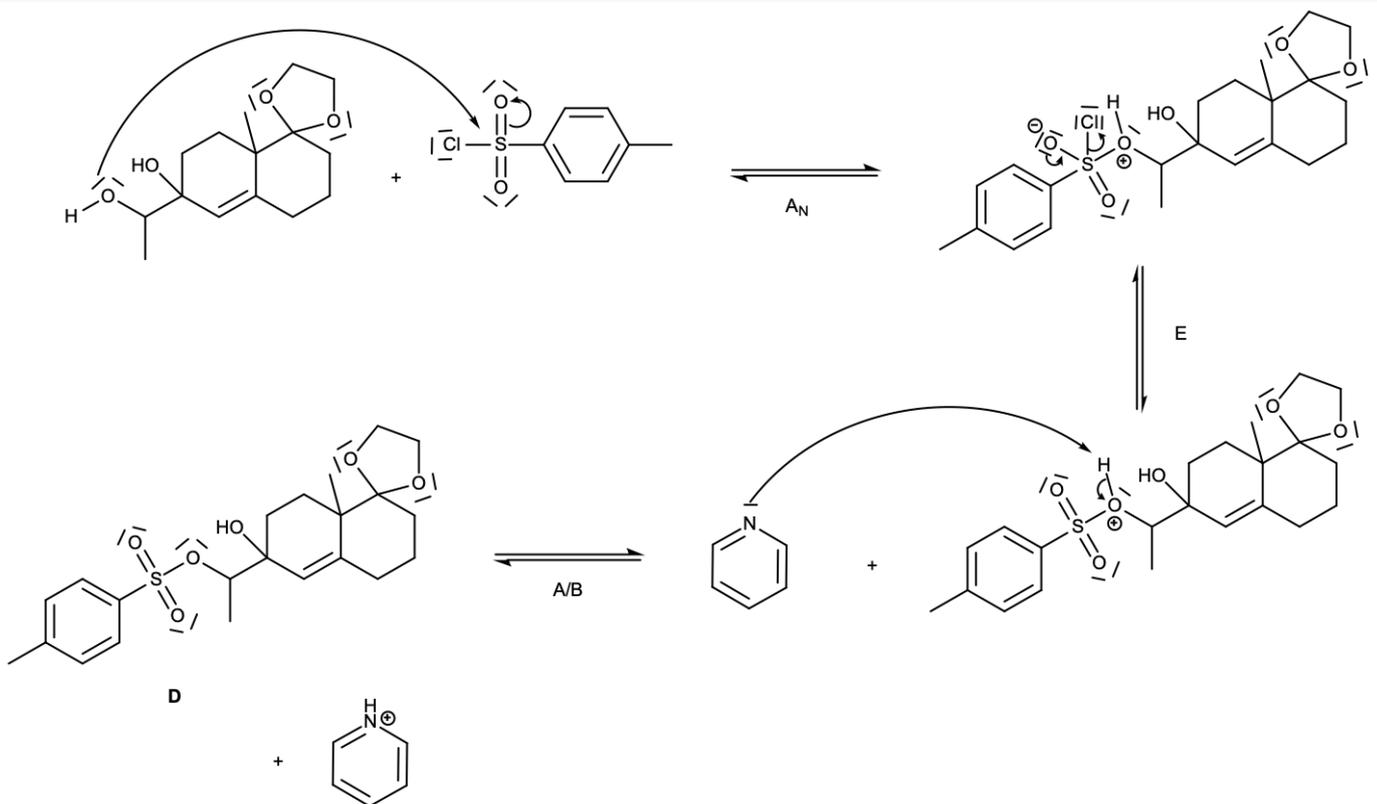
Mécanisme :



Structure de D :



34



35 Protection sélective de la fonction cétone pour pouvoir travailler sur l' $\alpha$ -énone lors de l'étape B  $\rightarrow$  C.

36 L'écriture des formes mésomères permet de voir que les carbones 2 et 4 sont électrophiles :

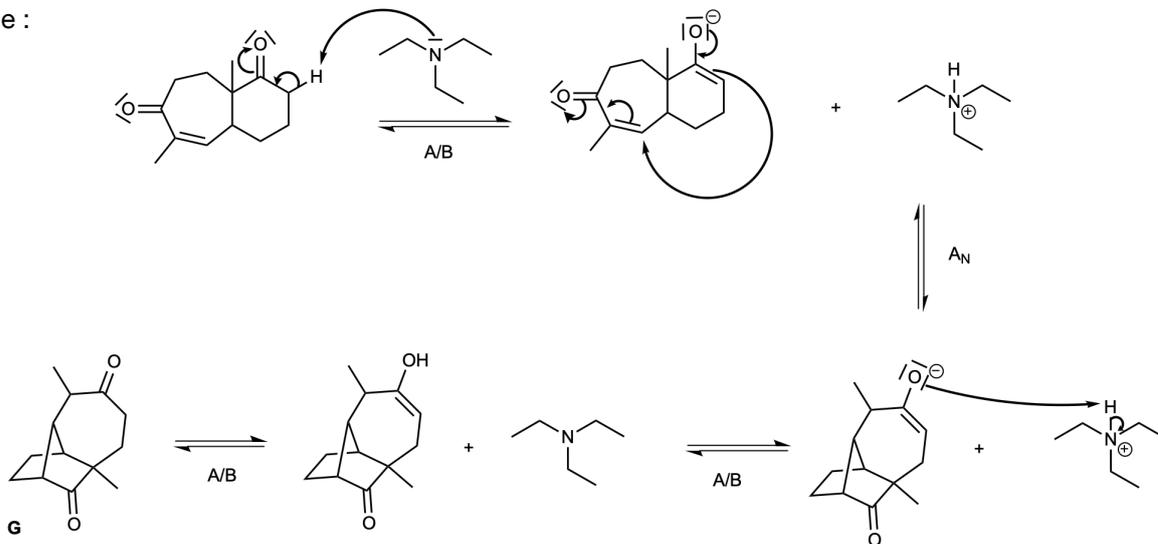


Selon OF : l'électrophile interagit avec sa BV et le site électrophile de la molécule est celui pour lequel la BV est la plus développée, c'est-à-dire, celui pour lequel le coefficient est le plus élevé.

Ici, il s'agit du C4 avec 0,61 donc il s'agit bien d'une addition de Michael 1,4.

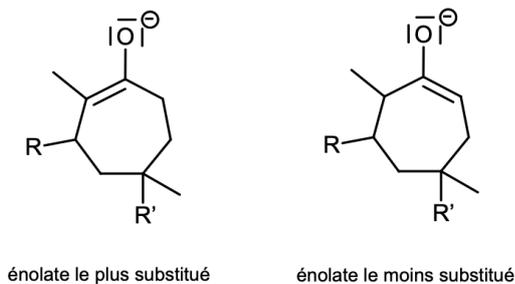
37

38 Mécanisme :



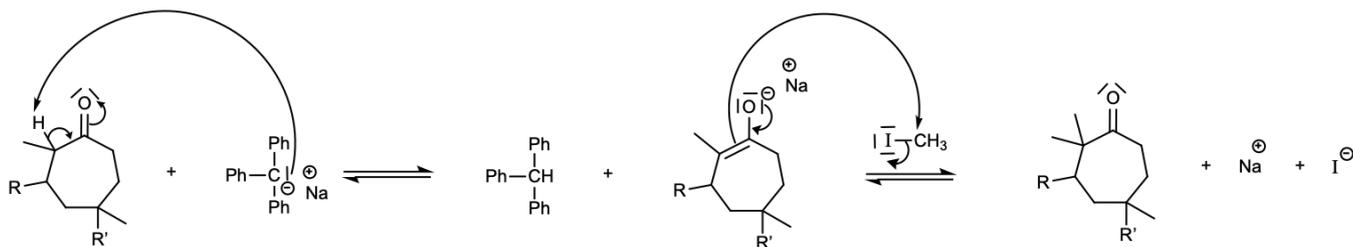
Structure des énolates :

39



C'est l'énolate le plus substitué qui conduit à H. La réaction est sous contrôle thermodynamique d'après les conditions expérimentales : 30 °C (relativement élevée vs -78 °C), 36 h (temps long).

40 Mécanisme :



Méthode 1 : écriture d'une demi-équation rédox qui lie **T** ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) et **V** ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )



On identifie bien que U est l'oxydant et V le réducteur, donc la transformation de U en V est bien une réduction.

41

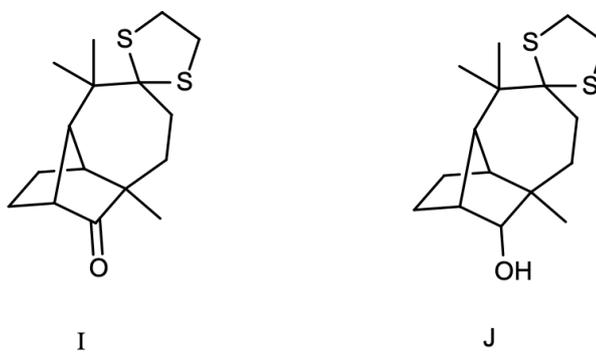
Méthode 2 : Détermination du nombre d'oxydation du carbone fonctionnel :

**T** :  $no(\text{C}) = + \text{II}$

**V** :  $no(\text{C}) = - \text{II}$

no diminue (de 4 unités) donc il s'agit bien d'une réduction.

42



43

La séquence réactionnelle se fait en deux temps :

1. La cétone est **protégée** sélectivement en thioacétal afin de pouvoir **réduire** la cétone du bicycle avec  $\text{LiAlH}_4$ .
2. Le **thioacétal est réduit** en alcane afin de supprimer la fonction oxygénée.