

Centrale PC , 2022

I. Comparaison des excitations mono et biphotonique**I.A. Excitation monophotonique**

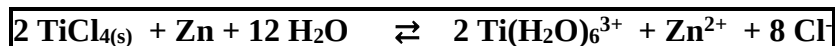
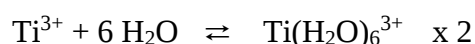
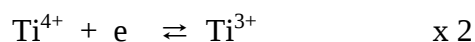
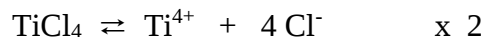
Q1. La relation fondamentale associée aux interactions matière -rayonnement s'écrit :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Q2. Dans TiCl_4 le titane est au degré d'oxydation + IV , dans l'ion complexe formé il est au degré d'oxydation + III : il s'est produit une réduction .

Le zinc est plus précisément l'agent réducteur .

Ainsi , les transformations qui se produisent sont modélisées par les équations bilan suivantes :



.....L'équation bilan doit être écrite avec les espèces effectivement introduites ...

Q3. Il faut éviter l'oxydation de Ti^{3+} par le dioxygène de l'air , thermodynamiquement favorisée : $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ (\text{Ti}^{4+} / \text{Ti}^{3+})$

Q4. Rappel : la configuration électronique d'un cation métallique se déduit de celle de l'atome neutre ..

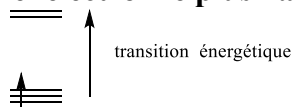
Ti : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$

$\boxed{\text{Ti}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^1}$

Q5. L'eau étant assimilée à un ligand σ -donneur pur , n'apporte que 2 électrons dans la construction du complexe .

On compte alors $1 + 6 \times 2 = 13$ électrons à répartir sur les OM du complexe : les 6 OM les plus basses en énergie sont occupées ainsi que l'orbitale non liante .

Q6. La transition électronique concerne le 'électron le plus haut en énergie' .



On a $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ et sur le spectre on lit au maximum d'absorption $\lambda = 510 \text{ nm}$.

D'où $\Delta E = 3,9 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ou $\boxed{\Delta E = 2,4 \text{ eV}}$

I.B. Excitation biphotonique

Q7. On a pour une excitation biphotonique $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$, soit $\Delta E = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} = 2 \frac{hc}{\lambda_2}$

Pour une excitation monophotonique $\Delta E = \frac{hc}{\lambda_1}$

Ainsi : $\frac{hc}{\lambda_1} = 2 \frac{hc}{\lambda_2}$ soit $\boxed{\lambda_2 = 2 \lambda_1}$

A.N. $\lambda_1 = 510 \text{ nm}$ d'où $\lambda_2 = 1020 \text{ nm}$, longueur d'onde située dans le domaine **l'Infra-Rouge**

Q8. La valeur de la puissance est maximale au point focal (Attendu ?)

Q9. La puissance s'exprime comme le quotient d'une énergie par un temps ou le produit d'une énergie par une fréquence

$$P = \text{énergie d'une impulsion} \times \text{fréquence} : P = 300 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 10^{-15} \cdot 7,6 \cdot 10^6 = 1,14 \text{ W}$$

Par conséquent : $\frac{P_{\text{crête}}}{P_{\text{moyenne}}} \approx 3 \times 10^5$

La puissance reçue au niveau du point focal image est très grande pendant très peu de temps, mais, en moyenne, les tissus reçoivent une puissance très faible ce qui permet d'éviter leur photodégradation (point 2 cité dans l'ouvrage de Chambers et Kramer).

Q10. Pour l'excitation biphotonique, la longueur d'onde de la radiation utilisée est supérieure à celle d'une excitation monophotonique. Aussi on peut prévoir que le coefficient de pénétration sera plus grand. D'autre part, pour atteindre et libérer le principe actif, le rayonnement doit traverser la peau et les tissus cellulaires sans les altérer.

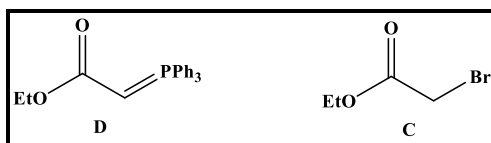
Dans la peau et les tissus, on trouve de l'eau, des protéines et des mélanines : aucune absorption notable à 1020 nm pour l'eau ou les protéines : le rayonnement à 1020 nm traversera la cellule. Par contre on peut observer une absorption pour les mélanines : il y a un risque à la traversée de la peau.

II. Photolibération d'un alcool protégé sous forme d'ester cinnamique

IIA. Synthèse d'un alcool protégé

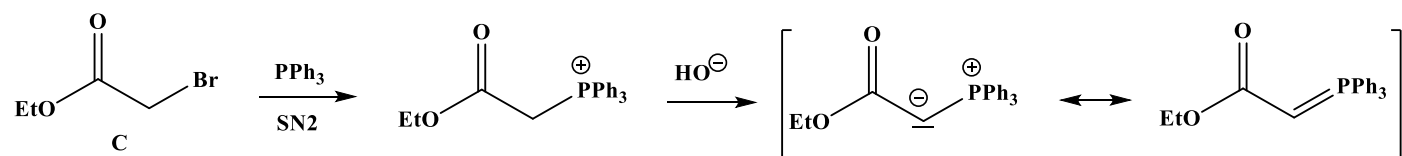
Q11. Compte tenu de la valeur de la pression de vapeur saturante (≈ 10 fois plus importante que celle de l'eau), le dibrome, liquide dans les conditions de la salle de TP, passe facilement en phase vapeur et ces vapeurs sont particulièrement suffocantes et nocives (H330), ce qui explique sa non utilisation. Le tribromure de pyridinium est solide et ne présente pas ce risque.

Q12. Compte tenu du schéma réactionnel proposé, la double liaison $\text{C}=\text{C}$ formée résulte d'une réaction de Wittig. Aussi le composé D est l'ylure de phosphore et ce dernier est obtenu de façon classique à partir du dérivé bromé C.



Q13. La soude intervient en tant que base : la réaction acide base entre HO^- et le phosphonium permet de générer l'ylure.

Ici la soude « suffit » parce que le proton du phosphonium est particulièrement acide, suite à la stabilisation par mésomérie (effet -M de $\text{C}=\text{O}$ du groupe ester) de la base conjuguée ou ylure.

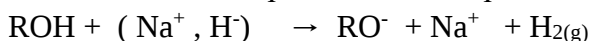


Q14. Le groupe hydroxyle pourrait donner lieu à une réaction de transestérification compétitive.

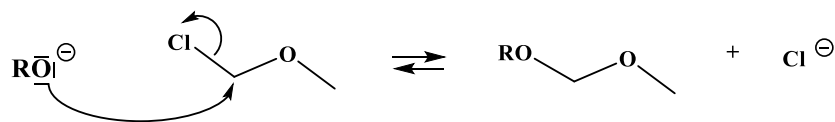
Q15. Les conditions classiques sont : hydrogénolyse avec catalyse hétérogène ; H_2 , Pd

Q16. L'alcool est protégé sous forme d'acétal . Les conditions proposées sont les conditions classiques d'une synthèse de Williamson .

1. Activation nucléophile de l'alcool par réaction acide -base :

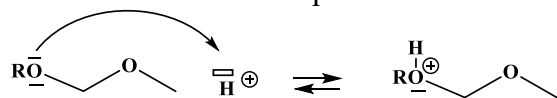


2. Réaction de substitution nucléophile , l'alcoolate étant un bon nucléophile et le dérivé chloré étant primaire , le mécanisme privilégié est $\text{S}_{\text{N}}2$

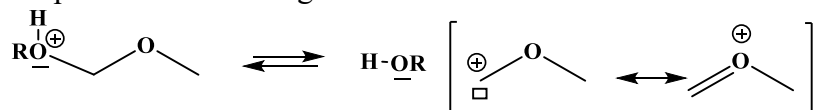


Déprotection :

Un acide est nécessaire pour activer l'électrophilie de l'acétal selon :

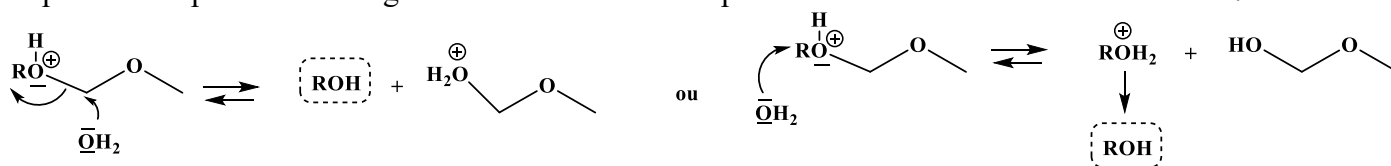


On peut ensuite envisager la formation d'un carbocation



Par addition nucléophile de l'eau , le carbocation va évoluer jusqu'au composé carbonyle : cf mécanisme de déprotection d'un acétal .

Cependant on pourrait envisager aussi l'addition nucléophile avant la formation du carbocation :



La nucléophilie des ions sulfate SO_4^{2-} étant faible , l'eau sera bien le seul nucléophile actif dans la solution d'acide sulfurique .

Par contre si on utilisait une solution aqueuse d'acide chlorhydrique , l'ion chlorure Cl^- pourrait intervenir comme nucléophile et alors on pourrait former RCl au lieu de ROH .

Q17. Le choix du groupement protecteur est déterminé par la méthode de déprotection : elle doit être sélective et ne pas affecter la fonction ester conjugué souhaitée .

■ Les conditions H_2 , Pd pourraient favoriser la réduction de la double liaison $\text{C} = \text{C}$: la protection sous forme d'éther benzylique est à éviter

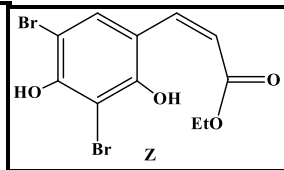
■ La solution aqueuse d'acide sulfurique pourrait hydrolyser la fonction ester : la protection par $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ est à éviter .

■ La longueur d'onde associée à l'excitation décrite sur la figure 9 n'est pas précisée . Si elle est proche de 300 nm , il vaudra mieux éviter la protection par le chlorure d'o-nitrobenzyle .

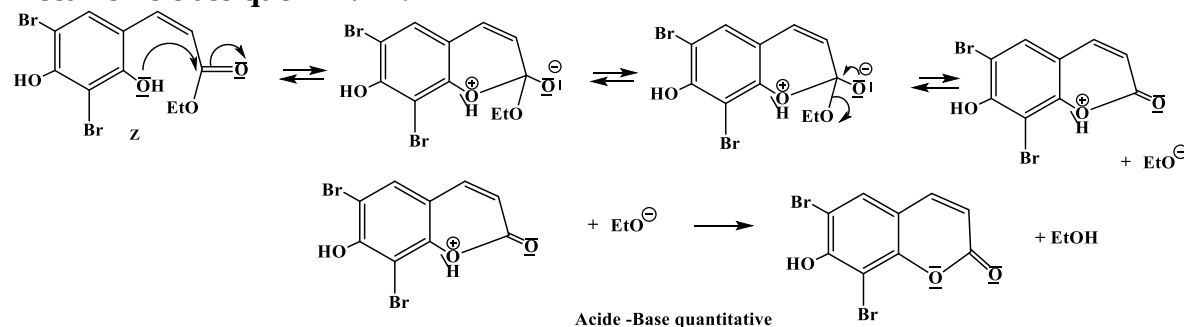
En conclusion , la méthode de protection à privilégier est la protection sous forme d'éthersilylé pour laquelle la déprotection est très sélective .

II.B. Mécanisme de photo-déprotection de l'éthanol

Q18. L'isomère Z est un **diastéréoisomère** de l'isomère E .



Q19. Le composé F est le produit d'une transestérification intramoléculaire . On observe le mécanisme classique AN / E :



Pour l'isomère E , la première étape d'addition nucléophile ne peut pas être envisagée pour des raisons de distance trop grande entre le site nucléophile et le site électrophile .

II.C. Suivi de la photodégradation de l'alcool par spectroscopie de RMN du proton

Q20. Le total des intégrations conduit à 8H alors que l'espèce en contient 10 : le signal de 2 protons ne figure pas dans la partie représentée des spectres .

Il s'agit des 2 protons H_a et H_b , protons d' type phénol très déblindés (leur déplacement chimique est supérieur à 8 .

En utilisant l'intégration , le déplacement chimique et la multiplicité des signaux , on obtient :

Proton(s)	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f	H_g
Signal	$\emptyset$	$\emptyset$	1H non couplé	1H Couplé à 1 H_e	1H Couplé à 1 H_d	2H Couplé à 3 H_g	3H Couplé à 2 H_f
			B	C	A	D	E

Q21 . Les spectres illustrent au cours du temps

- La disparition des protons éthyléniques en configuration E (signaux A et C)
- L'apparition des protons éthyléniques en configuration Z : doublets à 5,5 ppm et 7,4 ppm

On notera que le signal B relatif au proton H_c n'évolue pas , ce qui confirme son attribution ...

Q22. Sur le spectre réalisé à 0 minutes , les deux raies des doublets sont espacées de 5 mm .

Sur le spectre réalisée à 60 minutes , les raies sont espacées de 2,5 mm .

Or 1 ppm est représenté par 75 mm et le spectre étant réalisé à 250 MHz , 1 ppm équivaut à 250 Hz .

On en déduit

A 0 minute , $J_0 = 5 \times 250 / 75 = 16,7 \text{ Hz}$

A 60 minutes $J_{60} = 8,35 \text{ Hz}$

Il apparaît que J_{60} est compatible avec J_Z alors que J_0 est compatible avec J_E .

II.D. Compromis hydrophile – lipophile de l’ester cinnamique E

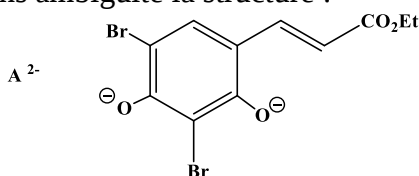
Q23. L’affichage d’une valeur prend en compte l’incertitude .

► La notion d'intervalle de confiance à 95 % n'est plus au programme .

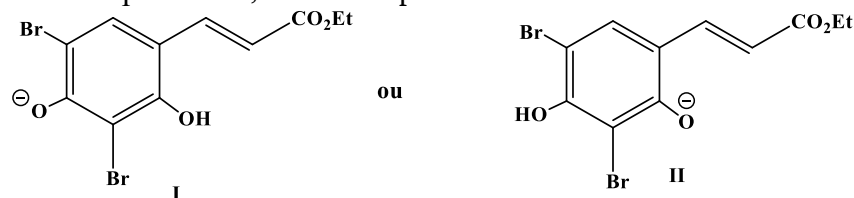
Si on utilise l'incertitude avec le nouveau programme , on se limite à 1 ou 2 chiffres , soit une incertitude de 0,085 ou 0,08 et alors

pKa = 8,431 ± 0,085 ou pKa = 8,43 ± 0,08

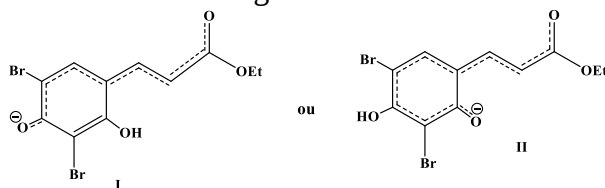
Q24. En solution aqueuse, l'acidité ne peut provenir que des protons de type phénolique : Pour l'espèce la plus basique, on a sans ambiguïté la structure :



Pour l'espèce HA^- , on a deux possibilités :

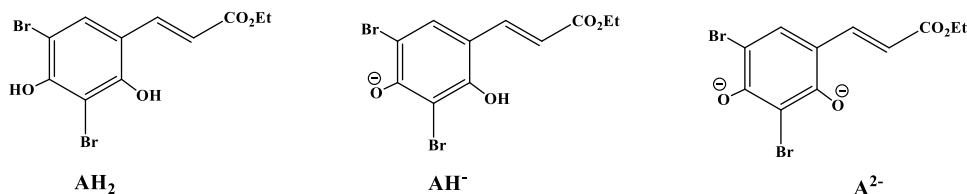


On peut s'intéresser à la délocalisation de la charge :



La délocalisation de la charge est analogue pour les deux formes .

En utilisant l'effet -I du brome, on peut prévoir que l'effet cumulatif des 2 polarisera d'avantage la liaison H-O pour le groupe situé entre les deux. Cet argument permet de privilégier la forme I.



Q25. l'absorption à $\lambda = 365 \text{ nm}$ est observée dans les deux séries d'expérience et elle évolue aussi bien lorsqu'on acidifie que quand on basicifie : elle peut être attribuée à l'espèce amphotère $\text{AH}^{\cdot}$.

Les spectres à droite sont relatifs au couple AH^- / A^{2-} et montrent qu'à $pH = 9$, l'espèce A^{2-} devient prépondérante ; ainsi on peut attribuer le pK_a de 8,43 à ce couple .

Il s'en suit que les spectres de gauche correspondent au couple AH_2/AH^- .

Soit $C_0 = 5,6 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ la concentration totale en ester cinnamique.

Pour un pH quelconque : $C_0 = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]$

Pour $3,0 < \text{pH} < 6,8$, on peut négliger $[\text{A}^{2-}]$ devant $[\text{AH}_2]$ et $[\text{AH}^-]$, alors $C_0 \approx [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-]$

Par ailleurs, en se plaçant à une longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$: $A = \epsilon_{\text{AH}_2} l [\text{AH}_2] + \epsilon_{\text{AH}} l [\text{AH}^-]$

Hypothèse : à pH = 3, AH_2 majoritaire : $C_0 \approx [\text{AH}_2]$ et $A_{\text{pH}=3} = \epsilon_{\text{AH}_2} l C_0$

A pH = 6,8 AH^- majoritaire : $C_0 \approx [\text{AH}^-]$ et $A_{\text{pH}=6,8} = \epsilon_{\text{AH}} l C_0$

On en déduit :

$$A = \epsilon_{\text{AH}_2} l [\text{AH}_2] + \epsilon_{\text{AH}} l (C_0 - [\text{AH}_2])$$

$$[\text{AH}_2] = \frac{A - A_{\text{pH}=6,8}}{(\epsilon_{\text{AH}_2} - \epsilon_{\text{AH}}) l}$$

$$A = \epsilon_{\text{AH}_2} l (C_0 - [\text{AH}^-]) + \epsilon_{\text{AH}} l [\text{AH}^-]$$

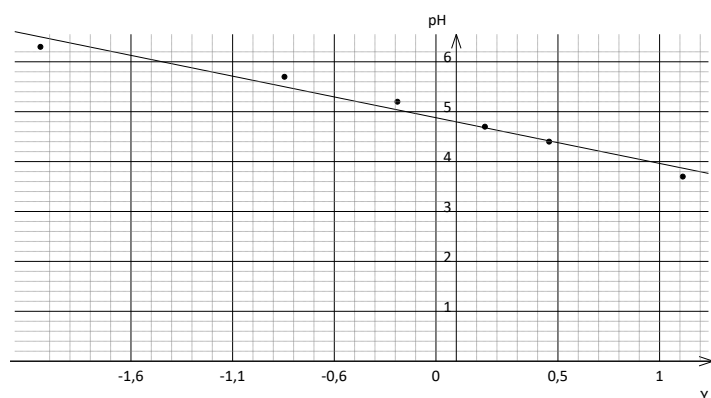
$$[\text{AH}^-] = \frac{A - A_{\text{pH}=3}}{(\epsilon_{\text{AH}} - \epsilon_{\text{AH}_2}) l}$$

Et enfin en introduisant la constante d'acidité K_a du couple $\text{AH}_2 / \text{AH}^-$, $K_a = \frac{h [\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}$, $h = [\text{H}_3\text{O}^+] / C^\circ$

On obtient
$$h \frac{A - A_{\text{pH}=3}}{(\epsilon_{\text{AH}} - \epsilon_{\text{AH}_2}) l} = K_a \frac{A - A_{\text{pH}=6,8}}{(\epsilon_{\text{AH}_2} - \epsilon_{\text{AH}}) l}$$

$$h (A - A_{\text{pH}=3}) = K_a (A_{\text{pH}=6,8} - A)$$

Par conséquent pour déterminer la valeur du pK_a , on trace les variations de pH en fonction de $\log \left(\frac{A_{\text{pH}=6,8} - A}{A - A_{\text{pH}=3}} \right)$



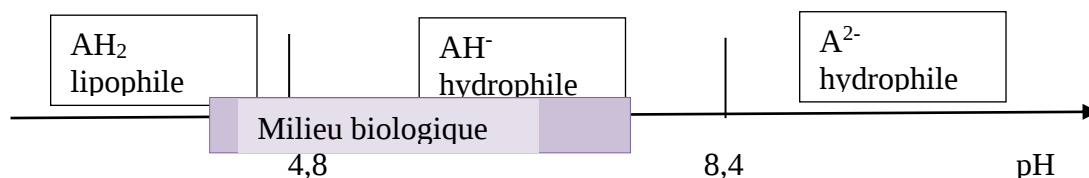
pH	A	$\log(A_{6,8} - A) - \log(A - A_3)$
3,700	0,2100	1,114
4,400	0,4200	0,4567
4,700	0,6000	0,1408
5,200	0,8700	-0,2894
5,700	1,110	-0,8451
6,300	1,240	-2,045

Ecart-type sur $\text{pH}=184 \cdot 10^{-3}$
 Intervalle de confiance à 95%
 $a = (-833 \pm 207) \cdot 10^{-3}$
 $b = (4,80 \pm 0,21)$

On observe bien une droite, ce qui confirme la modélisation envisagée ; pK_a s'identifie à l'ordonnée à l'origine.

$$\text{pK}_a = 4,8$$

Q26. On peut dresser le diagramme de prédominance des espèces :



Ainsi on peut bien observer le passage d'une forme lipophile à une forme hydrophile

II.E. Application de la fluorescence moléculaire au suivi de photo-déprotection

Q27. $A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)$

Q28. Φ_F est défini par $\Phi_F = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$

L'intensité étant supposée proportionnelle au nombre de photons ,

Nombre de photons absorbés = nombre de photons envoyés – nombre de photons transmis , d'où

$$\Phi_F = \frac{I_F}{I_0 - I_t}$$

Et

$$I_F = \Phi_F I_0 (1 - 10^{-A})$$

Q29. En utilisant le développement limité indiqué :

$$I_F = \Phi_F I_0 (1 - (1 - 2,3 A))$$

$$I_F = 2,3 \Phi_F I_0 A$$

Pour des solutions très diluées , la loi de Beer Lambert est vérifiée : $A = \epsilon l C$

Soit $I_F = 2,3 \Phi_F I_0 \epsilon l C$, on retrouve l'expression de l'énoncé à condition de poser $K = 2,3 \epsilon l \Phi_F$

Q30. Chaque étape d'un mécanisme réactionnel est élémentaire par définition , on peut lui appliquer la relation de Van't Hoff . On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{d[E]}{dt} &= -k_1[E] + k_{-1}[Z] \\ \frac{d[Z]}{dt} &= k_1[E] - k_{-1}[Z] - k_2[Z] \end{aligned}$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_2[Z]$$

Q31. L'hypothèse d'équilibre rapide conduit à $\frac{[Z]}{[E]} = K^\circ$ et $K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}}$

D'autre part , la conservation de la matière s'écrit $C_0 = [Z] + [E] + [F] = [Z] (1 + 1/K^\circ) + [F]$

On reporte l'expression de $[Z]$ dans la troisième équation différentielle :

$$\frac{d[F]}{dt} = k_2[Z] = k_2 \frac{C_0 - [F]}{1 + \frac{1}{K^\circ}}$$

$$\frac{d[F]}{dt} + \frac{k_2}{1 + \frac{1}{K^\circ}} [F] = \frac{k_2 C_0}{1 + \frac{1}{K^\circ}}$$

On pose

$$\alpha = \frac{k_2 K^\circ}{1 + K^\circ}$$

Q32. La résolution de l'équation différentielle vérifiée par $[F]$ conduit à

$$[F] = A \exp(-\alpha t) + C_0 \quad \text{et} \quad [F]_0 = 0 \quad [F] = C_0 (1 - \exp(-\alpha t))$$

Q33. La coumarine est l'espèce fluorescente : $I_F = K I_0 [F]$: $I_F = K I_0 C_0 (1 - \exp(-\alpha t))$

A partir de l'expression , on prévoit

- Pour $t = 0$ $I_F = 0$, ce qui n'est pas tout à fait vérifié
- Pour $t \rightarrow \infty$, $I_F \rightarrow K I_0 C_0$, ce qui est compatible avec l'asymptote horizontale

Q34.

Q35. Pour le nouveau graphe , on peut reprendre les arguments de la question Q33 ...

La différence entre les deux se situe au niveau de la croissance des valeurs de I_F : la croissance est moins marquée pour ce deuxième graphemais difficile de l'exploiter dans la mesure ou aucune valeur de I_F n'est fournie ...

On peut éventuellement déterminer le temps pour lequel l'intensité est divisée par 2 par rapport à la valeur limite .

Pour la figure 15 , on lit $t \approx 1000s$

A partir des valeurs fournies pour les constantes de vitesse , on peut évaluer α

$I_F = KI_0 C_0 / 2$ pour t vérifiant $KI_0 C_0 (1 - \exp(-\alpha t)) = KI_0 C_0 / 2$ soit $\exp(-\alpha t) = 0,5$ ou $t = \ln 2 / \alpha$

A.N. $t = 875 s$ pour le premier modèle : ce n'est pas la valeur lue sur le graphe .

Pour le deuxième modèle (figure 16) , on retrouve bien la valeur de 1000s sur la courbe .

III. Photo libération d'un alcool protégé à partir d'une oxazolone

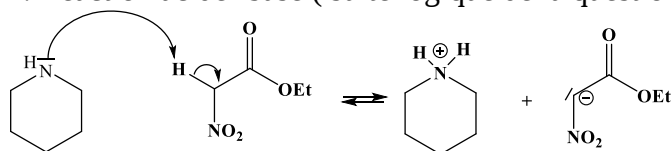
IIIA. Synthèse de la coumarine F'

Q36. Le proton à caractère acide est porté par le carbone en alpha du groupe nitro , groupe à effet -M qui stabilise la base conjuguée.

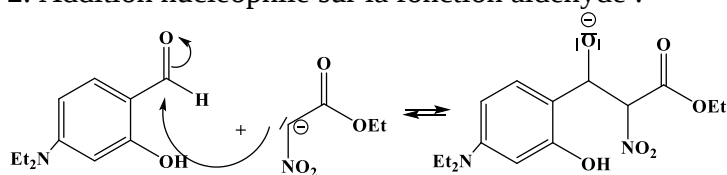
Q37. La soude aurait conduit à une réaction de **saponification compétitive** de l'ester éthylique .

Q38. Mécanisme de formation de la coumarine

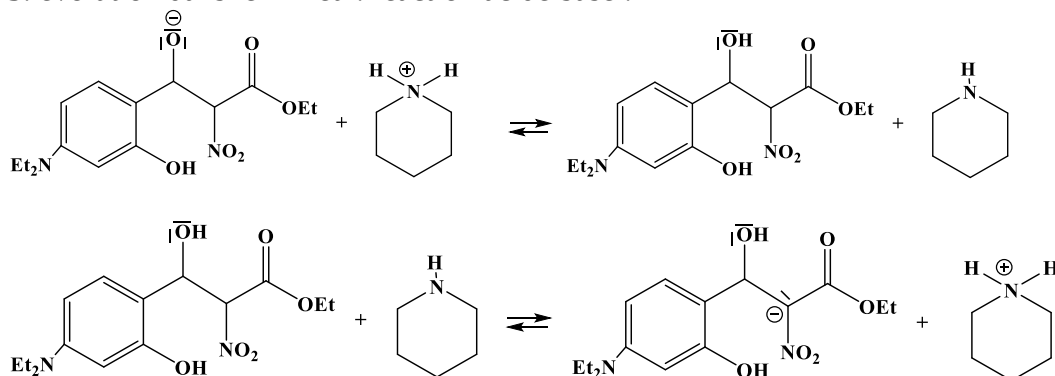
1. Réaction acide -base (suite logique de la question Q 36)



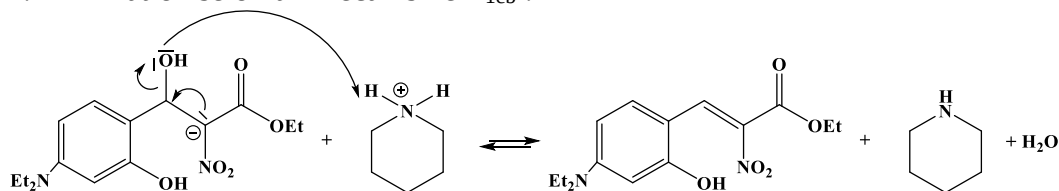
2. Addition nucléophile sur la fonction aldéhyde :



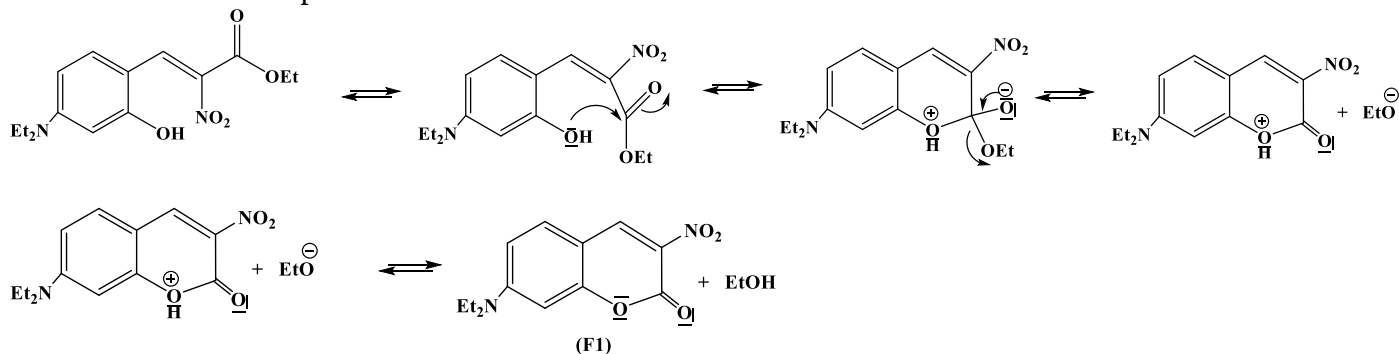
3. evolution dans le milieu : réaction acide base :



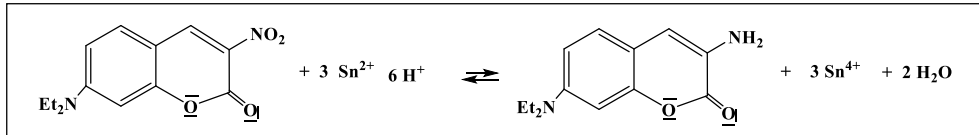
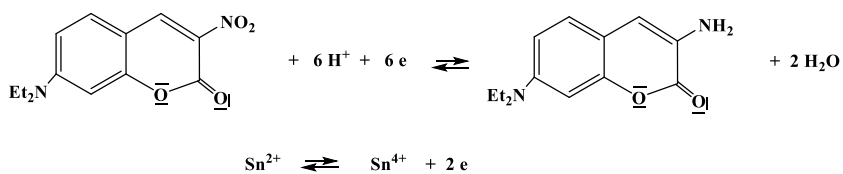
4. Elimination selon un mécanisme E_{1cb} :



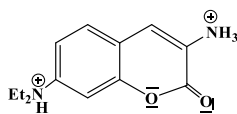
5. Transestérification après isomérisation :



Q39. La transformation du groupe nitro en groupe amino est une réduction, elle est réalisée par voie chimique ; l'agent réducteur étant Sn²⁺



Remarque : en milieu acide, il est plus probable que le produit obtenu soit la forme protonée du composé F2.

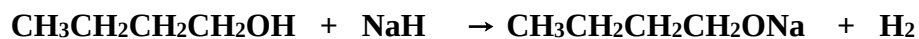


Q40. La N-acylation peut être obtenue en traitant le composé (F2) par le chlorure d'éthanoyle (CH₃COCl) en présence d'une amine.

III.B. Introduction du substrat alcool

III.B.1) Etude du protocole expérimental de la dernière étape.

Q41. L'hydru de sodium intervient en tant que base ; par réaction acide-base avec le butan-1-ol il conduit au butanolate de sodium



Q42. Evaluation des quantités de matière :

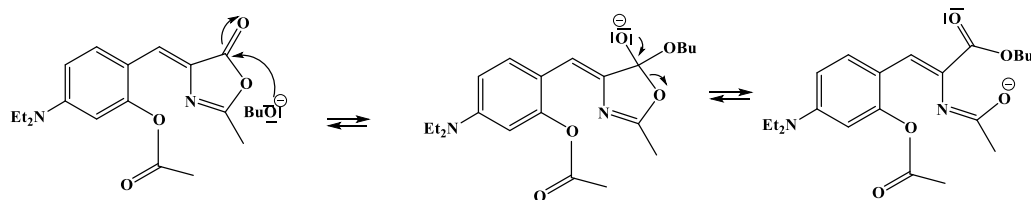
NaH $M = 24 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 200 \cdot 10^{-3} / 24 = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Butanol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ $M = 74 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 500 \cdot 10^{-3} \cdot 0,83 / 74 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\mu = 0,83 \text{ g mol}^{-1}$

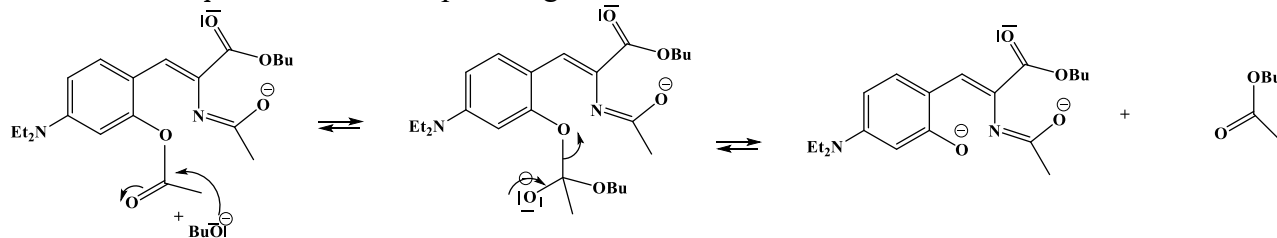
Oxa $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ $M = 316 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 853 \cdot 10^{-3} / 316 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

NaH est introduit en excès par rapport au butanol : on s'assure ainsi de la transformation quantitative du butanol .

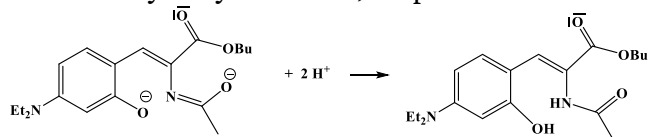
Le butanol et donc le butanolate est introduit en quantité deux fois supérieure à celle de Oxa , 2 équivalents sont nécessaires pour réaliser la transformation voulue : BuO^- peut réagir sur les deux fonctions ester :



Le deuxième équivalent de BuO^- peut réagir de même sur l'autre fonction ester :



Lors de l'hydrolyse acide , on protone tous les sites basiques



Remarque : l'hydrolyse acide doit être contrôlée pour éviter la protonation du groupe Et_2N -

Q43. Phase aqueuse : espèces ioniques H^+ , Na^+ , Cl^- , CH_3COOH et BuOH

Phase organique : Oxa n'ayant pas réagi , E' , THF , BuOH

Q44. L'extraction a pour objectif d'isoler en phase organique le produit d'intérêt , c'est-à-dire E'

La solubilité de BuOH est plutôt faible dans le dichlorométhane : on évite ainsi d'entraîner le butanol en phase organique .

Il est non miscible à l'eau et sa densité très différente de celle de l'eau permettra une meilleure séparation phase aqueuse -phase organique

La température d'ébullition pas très élevée permettra de faciliter son élimination .

A côté de ces avantages , on peut noter sa toxicité .

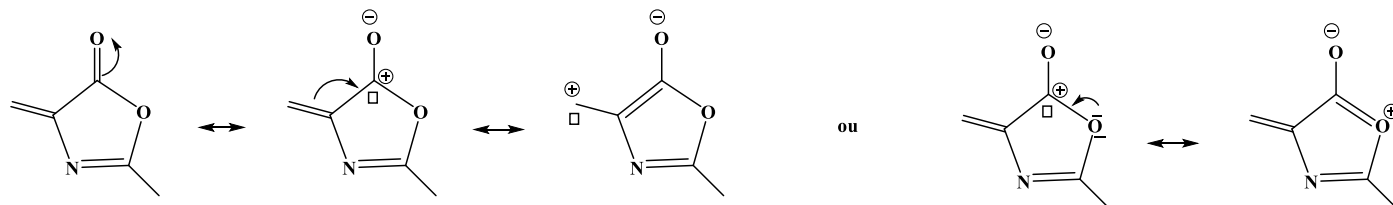
Q45. Oxa est le réactif limitant , le rendement s'exprime alors selon

$$rdt = \frac{n(E')}{n_0(Oxa)} = \frac{695 \cdot 10^{-3}}{348} \cdot \frac{1}{n_0(Oxa)} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2,7 \cdot 10^{-3}}$$

$$\boxed{rdt = 74 \%}$$

III.B.2) Mécanisme d'ouverture du cycle à 5 chaînons

Q46. La localisation des sites électrophile et nucléophile est une conséquence des effets électroniques et essentiellement des effets mésomères :



On en déduit que :

- les sites électrophiles sont les atomes de carbone C₆ et C₁
- les sites nucléophiles sont l'azote et l'oxygène O₇

Q47. Si la réaction se produit sous contrôle orbitalaire , il faut d'abord identifier l'interaction HO – BV privilégiée . Ici , le nucléophile est clairement identifié : BuO⁻ , aussi l'interaction à considérer est HO (butanolate) – BV (oxa)

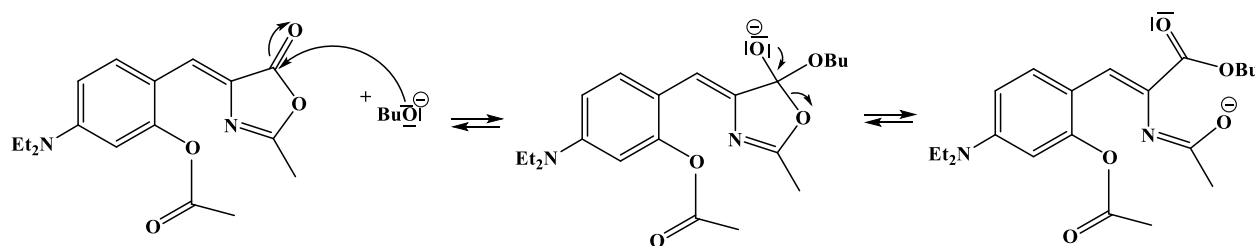
Ensuite la recherche du recouvrement maximal conduit à fixer l'ion butanolate sur le site de la BV de Oxa' ayant le plus gros coefficient , il s'agit du carbone C₁ .

Le modèle de contrôle orbitalaire ne permet donc pas d'interpréter les résultats .

Si la réaction se produit sous contrôle de charge , l'ion butanolate se fixe préférentiellement sur le site ayant la charge positive la plus importante , il s'agit du carbone C₆ , ce qui est compatible avec les résultats .

En conclusion , la régiosélectivité observée montre que la réaction se produit sous contrôle de charge .

Q48. On retrouve le mécanisme classique AN/E , cf ci-dessus :



Q49. En phase gazeuse , l'enthalpie standard de réaction peut s'exprimer en fonction des enthalpies standard de formation des liaisons formées et rompues. Il suffit de faire le bilan des liaisons formées et rompues :

$$\Delta_r H^\circ = D_{N-H} + D_{C=O} - D_{N=C} - D_{C-O} - D_{O-H} + D_{C-N}$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = + 86 \text{ kJmol}^{-1}} : \Delta_r H^\circ > 0 : \text{réaction endothermique}$$

Q50. Compte tenu de l'approximation sur l'entropie standard :

$$\Delta_r G^\circ \approx \Delta_r H^\circ$$

$$D'autre part \Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ$$

$$\text{On en déduit } K^\circ (10^\circ \text{C}) = \exp(-36,5) = 1,34 \cdot 10^{-16} \ll 1$$

Ainsi , à 10°C , la réaction ne se fait pratiquement pas et donc E' est stable .

Q51. La transformation $E' = E''$ étant endothermique , d'après la relation de Van't Hoff, elle est favorisée par une augmentation de température .

Pour augmenter la proportion de E' , il faut donc diminuer la température , ce qui est conforme aux conditions retenues .

IV. Conclusion

Q52. Proposer une synthèse des aspects étudiés .