

### Exercice 1:

On mélange dans un ballon 1 mmol de 4-méthylbenzaldéhyde, 1,2 mmol de 2-chloroéthanoate de tertiobutyle et 2 mmol de chlorure de benzyl triéthylammonium en milieu KOH + THF.

Formule brute du produit obtenu :  $C_{14}H_{18}O_3$

Caractéristiques RMN:

1,24 ppm (s, 9H)

7,24 ppm (d, 2H,  $J=7,5\text{Hz}$ )

7,16 ppm (d, 2H,  $J=7,5\text{Hz}$ )

2,3 ppm (s, 3H)

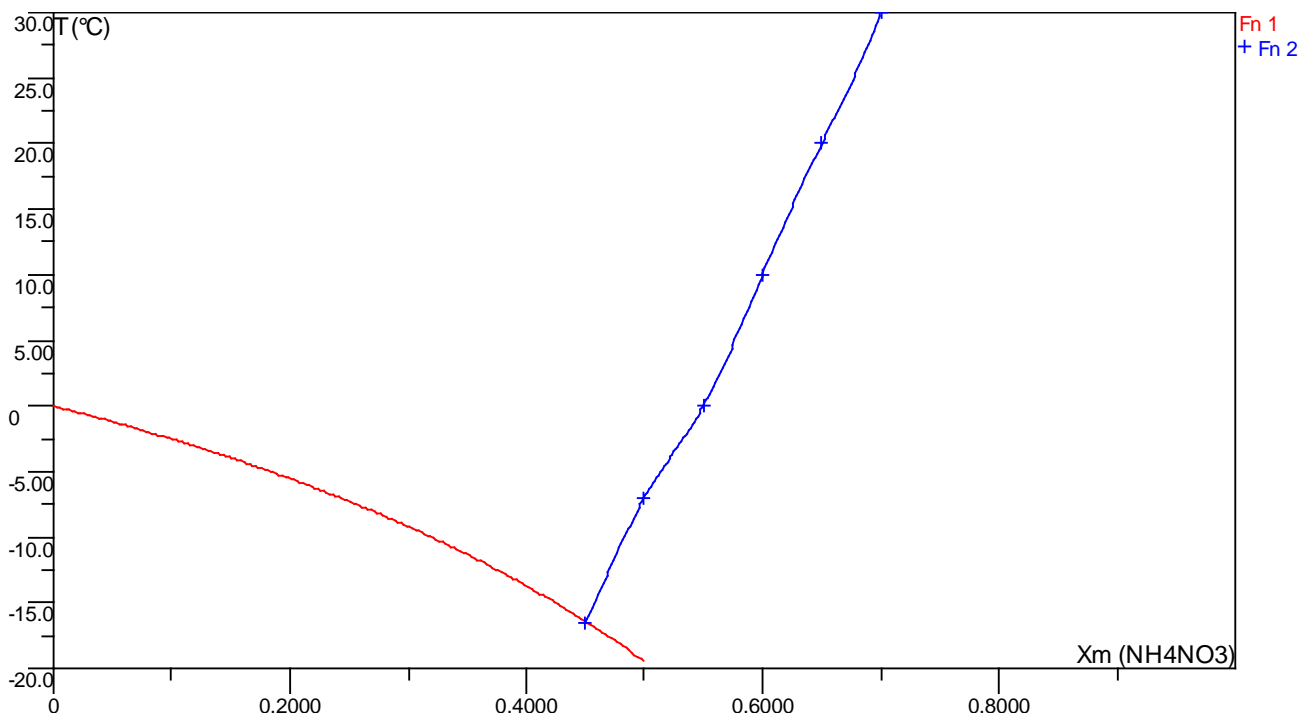
4,2 ppm (d, 1H,  $J'=6,5\text{ Hz}$ )

3,6 ppm (d, 1H,  $J'=6,5\text{ Hz}$ )

- 1- Donner la structure du produit obtenu et interpréter son spectre RMN.
- 2- Proposer un mécanisme pour sa formation.
- 3- Quel pourrait être le rôle du benzyl triéthylammonium ?

### Exercice 2:

La courbe relative au diagramme liquide/solide eau/nitrate d'ammonium est fournie sur graphe-2D, elle est reproduite ci-dessous, sachant que la 1ère partie du solidus, en trait rouge, est une **courbe théorique**, alors que la 2nde partie, en bleu, points +, a été **obtenue expérimentalement**.



1) Quelles espèces sont présentes dans chaque domaine et sous quelles phases?

2) Mélange réfrigérant

On réalise dans un calorimètre de capacité thermique négligeable un mélange équimassique d'eau et de nitrate d'ammonium à la température initiale  $T_0 = 20^\circ\text{C}$

a) Déterminer T en fonction de la masse de nitrate d'ammonium dissoute sachant que l'on obtient à l'équilibre un mélange eau / ammonium **sans solide**.

b) À l'aide de la courbe fournie sur graph-2D, déterminer totalement la composition de ce mélange, selon la masse m dissoute **quelconque**.

c) On a maintenant un mélange eau / nitrate d'ammonium maintenu à  $-20^\circ\text{C}$  grâce à de la glace pilée et du chlorure de sodium.

Quelle est la composition de ce mélange? Commenter.

Commenter la mode d'obtention de la température de  $-20^\circ\text{C}$ .

**Données:**

Masse molaire de l'eau :  $18 \text{ g.mol}^{-1}$  , masse molaire du nitrate d'ammonium :  $80 \text{ g.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de:

solubilisation du nitrate d'ammonium :  $25,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

fusion de l'eau :  $6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

fusion du nitrate d'ammonium :  $5,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$T_{\text{fusion}}$  nitrate d'ammonium =  $179^{\circ}\text{C}$

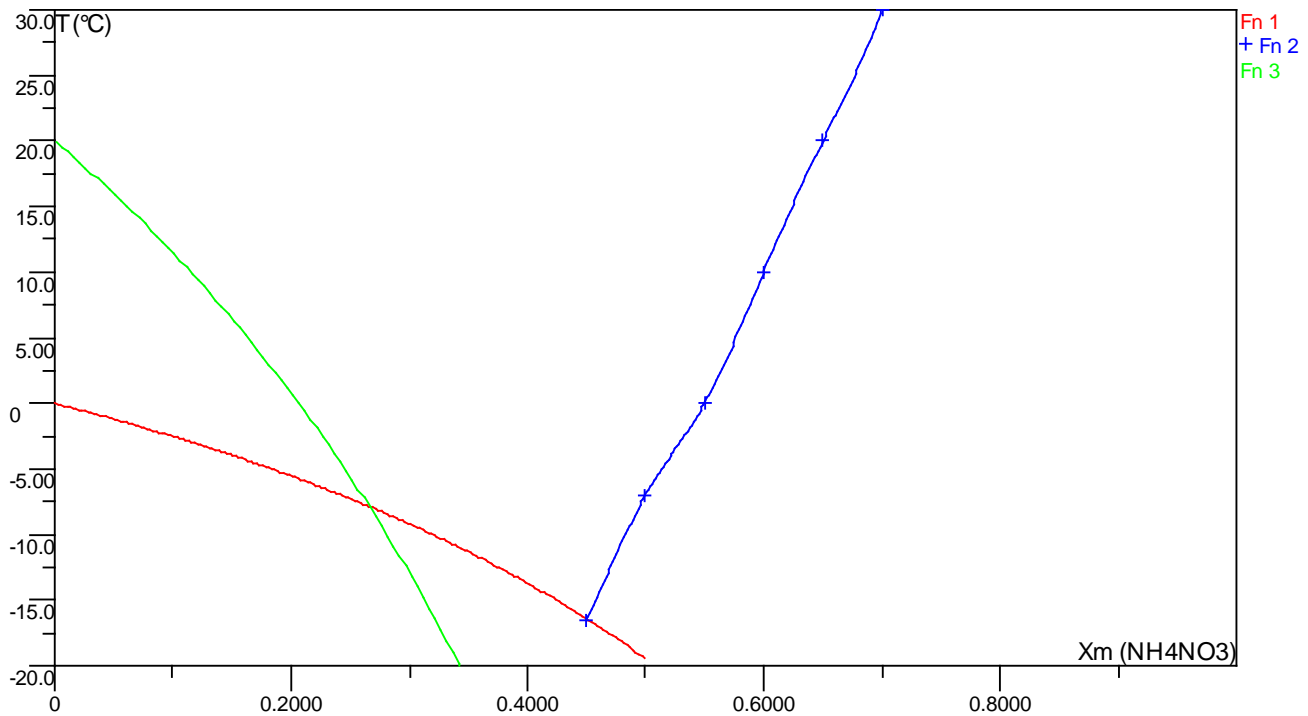
$C_p$  ammonium solide :  $139,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$C_p$  eau liquide :  $75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$0^{\circ}\text{C}=273\text{K}$

**Corrigé** : avec superposition du tracé donnant T fonction de Xmassique obtenue en dissolvant m grammes de nitrate d'ammonium dans 100 mL d'eau. ( courbe verte )  $X_m = m / (100+m) \Rightarrow m = 100X_m / (1-X_m)$

Equation thermodynamique :  $m/80 \cdot \Delta_f H^\circ + 100/18 \cdot C_{p, H_2O} \Delta T = 0$  soit  $T_{final} = 20 - 0,77 (100X_m / (1-X_m))$



- ⇒ on obtient de la glace avant d'atteindre la saturation de la solution en nitrate d'ammonium.
- ⇒ A partir de  $-7,15$  °C ( croisement vert rouge) , on obtient de la glace.  $X_m \approx 0.27$  soit  $m \approx 37g$
- ⇒ La solution suit la courbe rouge en augmentant encore la masse de nitrate d'ammonium. La glace augmente en quantité.
- ⇒ La saturation est obtenue pour une solution eutectique, à  $\approx 45\%$  en masse de nitrate d'ammonium, ie  $\approx 82g$  de nitrate d'ammonium dans 100 mL d'eau. La température sera alors fixe au delà, car le nitrate d'ammonium solide s'accumulera sans qu'il se passe rien :  $T_E \approx -17^\circ C$