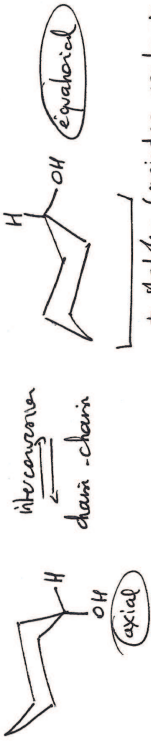


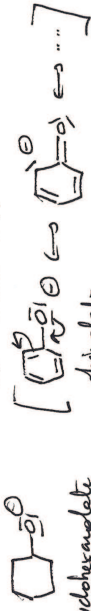
Chimie organique, Solvans, Cinétique, Thermodynamique

4 - SYNTHÈSE ORGANIQUE

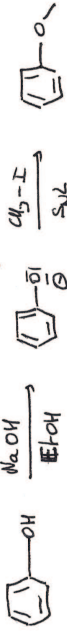
A1) Cyclohexanol :



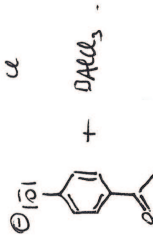
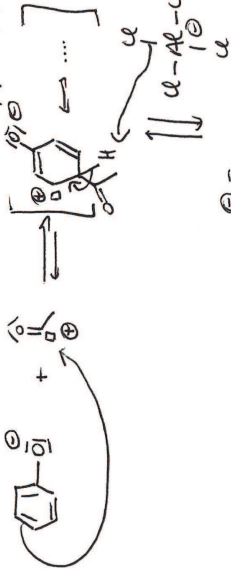
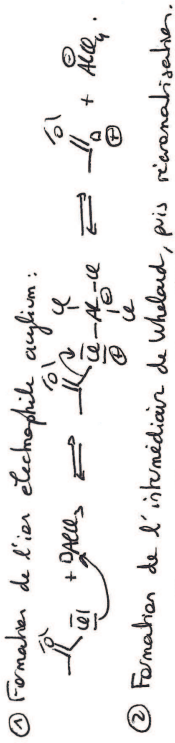
A2) Baux conjugués :



A3) Phénol plus acide car-baux conjugué stabilisé par délocalisation.



A4) S_EAr



En réalité, il y a dans le milieu phénol bonsoir de Lewis viscopositifs de se lier à l'acide de Lewis AlCl₃.

La forme obtenue est donc plus vraisemblablement : ①

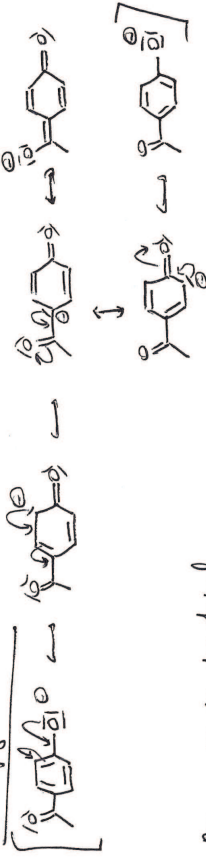
Une hydrolyse-acide finale permet de retirer les parties métalliques.

B) O- et mésonère-donneur → orientation privilégiée en ortho/para.

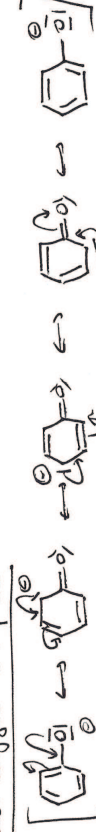
② Para majoritaire car moins de contraintes stérique de l'intermédiaire de Wheland.

E) 2 équivalents de AlCl₃ sont complexés ds le milieu (par la partie -O⁻ et la cétone) → besoin de mettre plus de 2 équivalents (2,1 eq par exemple) pour assurer 1 réarrangement de catalyseur.

A) Base conjuguée de C :



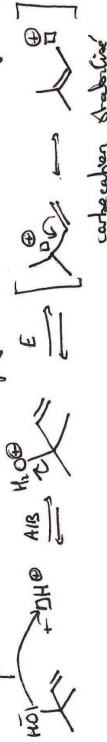
Baux conjugués du phénol



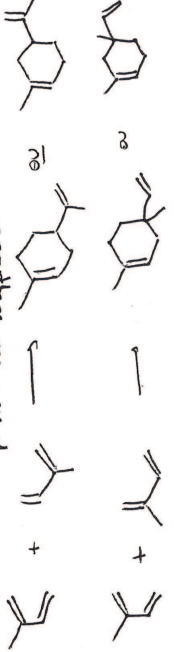
Délocalisation plus forte ds le cas de la base conjuguée de C. Cet acide (C) est donc plus fort que le phénol.



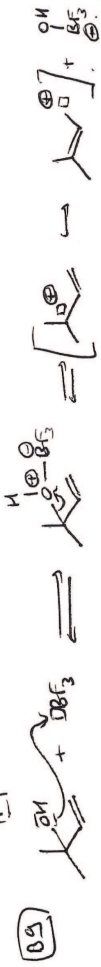
B6) Déshydratation intramoléculaire d'alcool : rétroélectronique Zaitsev → formation du diène (conjugaison → stabilisation + grande).



B7) Possibilité de Diels-Alder avec lui-même : Plusieurs réarrangements selon l'orientation des réactifs lors de l'approche.



La réaction se fait sous inverse (rétro-Aldol) et favorisée par un chauffage fort.



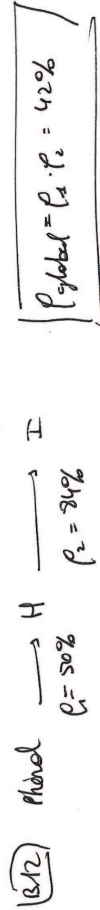
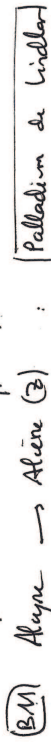
Rq: la double liaison peut aussi se lier à BF_3 et former un carbocation mais ce dernier ne présente pas comme ici, après élimination du groupe -OH, une stabilisation par résonance. L'observation du produit F permet d'ailleurs d'identifier le carbocation ayant servi à la S_N1 .

(B10) Déprotonation de F par action de la soude (peu phénol acide).



stabilisé par résonance

Il s'agit donc de S_N1 (carbocation stabilisé), alors que la S_N2 est défavorisée (rendue difficile par l'encombrement du groupe halogéné).



2- HALOGENURES D'HYDROGENE. (TMS PSI 2004)

(A1) Halogènes: 17ème colonne

(A2) Br: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

(A3) Schéma de Lewis de $[X_2]^-$ $\rightarrow X_2 + [X]^-$ (octuplet sur le 2 atomes)

(A4) Il y a discord de la colonne, la e^- périphérique e^- couche de + en + éloignées du noyau \Rightarrow moindre attraction du noyau \Rightarrow rayon + élevé. (3)

(C7) A l'équilibre chimique: $v_{direct} = v_{inverse} \Leftrightarrow k [H_2] [I_2] = k' [HI]^2$

or $K^o = \frac{n_{HI} \cdot \cancel{V_L}}{n_{H_2} \cdot n_{I_2}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{k'}{k}$

(C8) Pour connaitre la liaison, il faut que le rayonnement apporté au échantillon au moins égale à l'énergie de liaison.

$E_{HI} = 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$\nu = 9 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \Rightarrow E_{photon} = h\nu = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

3- OLEANS (CAPES 2012)

(A) $\mu_G = \mu_L + RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P^o} \right)$

(B) $\mu_L = \mu_L^o + RT \ln \left(\frac{[CO_2]}{C^o} \right)$

(C) A l'équilibre, $\mu_G = \mu_L \Rightarrow [CO_2] = C^o \frac{P_{CO_2}}{P^o} \exp \left(\frac{\mu_G^o - \mu_L^o}{RT} \right)$

(1) $\Delta_r G^o = \mu_{CO_2, aq}^o - \mu_{CO_2, g}^o = \mu_L^o - \mu_G^o$
 $K^o = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^o}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\mu_G^o - \mu_L^o}{RT} \right) \Rightarrow [CO_2] = C^o \frac{P_{CO_2}}{P^o} \cdot K^o = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

(2) $\Delta_r H^o = \Delta_r H^o(aq, aq) - \Delta_r H^o(CO_2, g)$ d'après la loi de Hess: $\Delta_r H^o = -20,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

R^o exothermique \Rightarrow Solubilité défavorisée par les hautes températures.

(3) l'océan dissout donc essentiellement le CO_2 au niveau des pôles (cigoules et flocons)

(4) solubilité = quantité maximale d'un composé que l'on peut recevoir sous forme dissoute dans 1L de solvant.

(5) $\Delta_r S^o = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

formes acido-basiques des lesquels CO_2 a été transformé au moins partiellement

$CO_2(g) = CO_2(aq)$ $K_1^o = \frac{[CO_2]_{aq}}{P_{CO_2}^o}$
 $CO_2(aq) + H_2O = HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ K_{A1}
 $HCO_3^-(aq) + H_2O = CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ K_{A2}

A5 EI : énergie minimale à fournir à 1 atome gazeux dans son état fondamental et isolé par lui arracher 1 e⁻.

$X(g) = X^+(g) + e^-$ $EI = E(X^+) - E(X)$

Attraction moindre du noyau quand l'e⁻ est arraché sur les couches + éloignées du noyau => + facile à arracher

=> **EI** > qd on descend de la colonne

A6 Δ échelle de X décroissante : **F > Cl > Br > I**

B1 K_A associée à $HX(aq) = H^+(aq) + X^-(aq)$

$K_A = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$

B2 Cycle thermodynamique : $HX(aq) \xrightarrow{\Delta_r H^\circ} H^+(aq) + X^-(aq)$

Δ affinité électronique (= opposé de l'affaiblissement dié) $HX(g) \xrightarrow{-\Delta_r H^\circ} H^+(g) + X^-(g)$
 Affinité élect. : $X(g) + e^- = X^-(g)$
 Affinité élect. : $X(g) = X^-(g) + e^-$

=> loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_I - \Delta_r H^\circ_{II} + \Delta_r H^\circ_{III} - \Delta_r H^\circ_{IV}$

B3 HF est 1 acide faible, au contraire de HCl, HBr et HI cependant, il n'a pas d'acidité moindre car HI est moins fort qd HBr.

Force de l'acide
 + + + + +
 F Cl Br I
 L'acidité de la force de l'acide ne peut être reliée à une seule grandeur atomique (EI, rayon, électro-négativité) ceci plonge en faveur d'une importance combinée des phénomènes de solvatation et d'organisation du réseau autour de l'ions H⁺ et X⁻ dans la force de l'acide.

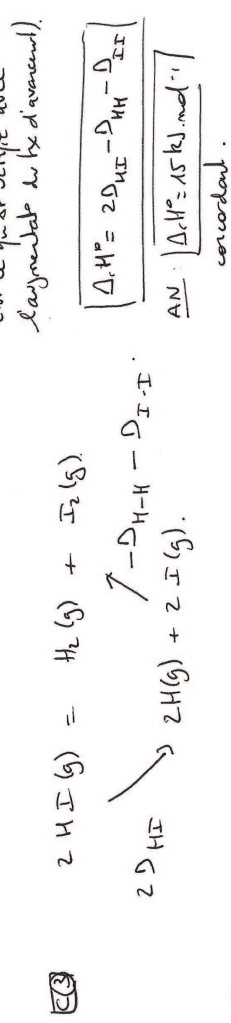
C1 Equilibre chimique : $K^\circ = Q_r = \frac{a_{H_2} \cdot a_{I_2}}{a_{HI}^2} = \frac{\eta_{H_2} \cdot \eta_{I_2}}{\eta_{HI}^2}$ après solubilisation de la loi de Dalton.
 Taux d'avancement = avancement avancement max.
 $\alpha = \frac{z}{n_0/2} = \frac{z}{n_0}$

0A4P	n_0	0	0	0
0B5	$n_0(1-\alpha)$	$2z$	z	$\frac{n_0 \alpha}{2}$

$Q_{reg} = \frac{n_0 \alpha}{2} \cdot \frac{n_0 \alpha}{n_0(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = K^\circ$
 $K^\circ(600K) = 3.1 \cdot 10^{-3}$
 $K^\circ(1000K) = 1.05 \cdot 10^{-2}$

C2 Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \int_{\ln K_1^\circ}^{\ln K_2^\circ} d \ln K^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} dT$
 Δ hypothèse : Δ_rH[°] = cte sur l'intervalle [600-1000K]

réaction endothermique (+ favorable à haute T : c'est ce qui se vérifie avec l'augmentation de la T d'avancement)



C4 On l'a vu, l'augmentation de T augmente le taux d'avancement. => racinement meilleur à + haute température.

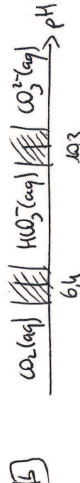
D Q_r est indépendant de P : modifier P ne change rien à Q_r. Quand le système a atteint l'équilibre chimique K[°]=Q_r. Changer P à T cte ne modifie pas la réaction : aucun effet sur le rdt. (R_g : il y aurait eu une amériorité si P revenait à diminuer Q_r, donc s'ensuivrait Q_r < K[°] => évolue en sens direct.)

C5 Réaction de formation de I₂(g) : I₂(s) = I₂(g) car I₂(s) est l'état de référence de l'élément I à 25°C sous 1 bar.
 $\Delta_r H^\circ = \Delta_{sub} H^\circ > 0$ car la sublimation d'un solide est endothermique.

En revanche, I₂(g) et Cl₂(g) sont les états de référence des éléments F et Cl.
C6 Non, la loi cinétique de Van't Hoff est à 8000 vicié : Si acte élémentaire => v = k [H₂] [I₂]. la réciproque n'est pas nécessairement vraie.

$$\Delta = [\text{CO}_2] \left(1 + \frac{[\text{H}_2\text{O}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]} \right) = K_1' \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \left[1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right]$$

$$A = \frac{K_1' C}{P_0} \quad B = K_{a1} \quad C = K_{a1}K_{a2}$$

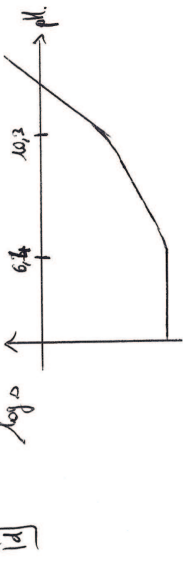


7) $\text{pH} < 5.4 : \Delta \approx A P_{\text{CO}_2} \Rightarrow \log(\Delta) = \log(A P_{\text{CO}_2}) = \log\left(\frac{K_1' C}{P_0} P_{\text{CO}_2}\right) \approx -5$

8) $\text{pH} \in [7.4, 9.3] : \Delta \approx A P_{\text{CO}_2} \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \log \rho = \log\left(\frac{K_1' C}{P_0} P_{\text{CO}_2}\right) + \log B + \text{pH}$

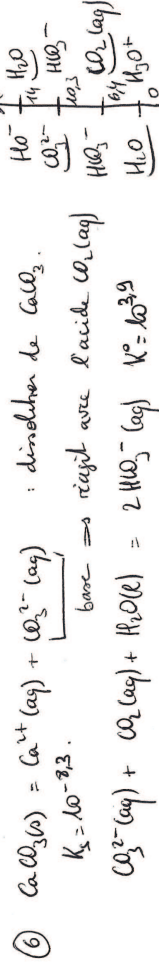
9) $\text{pH} \in [11.3, 14] : \Delta \approx A P_{\text{CO}_2} \frac{C}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow \log \rho = \log(A P_{\text{CO}_2}) + \log(C) + 2 \text{pH}$

Les 3 droites forment le diagramme asymptotique. Le diagramme réel est obtenu en lisant les pous de passage sur les 3 asymptotes.



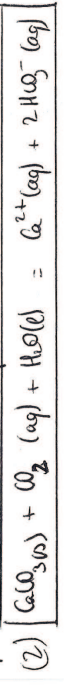
+ 0 est important (log rho grand), plus de CO2 est dissout de l'eau.

10) CO2(g) est d'autant plus soluble que la solution est basique.



CO2 et CO3^2- ne peuvent coexister (en tout cas, elle ne peuvent prédominer simultanément) => on peut écrire une eq de dissolution ne faisant pas apparaître CO3^2- puisque la même présente en excès de CO2(aq).

Eq résultante (somme des 2 précédentes):



13) $K_s' = K_s K' = 10^{-4.4}$

14) L'augmentation de la concentration en CO2(aq) déplace donc l'équation de la sens de la consommation de CO2(aq), et par conséquent, entraîne une consommation de carbonate de calcium formant la coquille des corail, les phosphorés.

15) Accélération de la réaction par modification du chemin réactionnel. Le catalyseur est régénéré.

16) $v = \frac{d[\text{P}_2]}{dt} = k_3 [\text{ES}^*] = v_3$ (seule étape formant P2)

17) AERS à ES: $v_2 = v_3 \Rightarrow k_2 [\text{ES}^*] = k_3 [\text{ES}^*]$

18) AERS non applicable à ES car sa formation est très facile (équation (1) (-1) très rapidement équilibre).

19) $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{ES}^*]$

20) $k_5 = \frac{[\text{ES}^*] C_0}{[\text{E}][\text{ES}]} \Rightarrow [\text{E}] = \frac{[\text{ES}^*] C_0}{k_5 [\text{ES}]} = [\text{ES}^*] \frac{k_3}{k_5} \frac{C_0}{k_3 [\text{ES}]}$

21) $v = k_3 [\text{ES}^*] \Rightarrow v = \frac{k_3 [\text{E}]_0}{1 + \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_3 C_0}{k_2 k_5 [\text{ES}]}}$

$$v = \frac{A [\text{ES}]}{B + [\text{ES}]}$$

$$A = \frac{k_3 C_0 [\text{E}]_0}{k_2 + k_3}$$

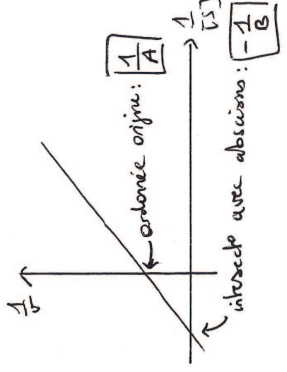
$$B = \frac{k_3 C_0}{k_5 (k_2 + k_3)}$$

22) Si $[\text{ES}] \gg [\text{E}]$, $v \approx A = \frac{k_3 k_5 [\text{E}]_0}{k_2 + k_3}$

23) $\frac{[\text{E}]_0}{[\text{ES}^*]} \xrightarrow{[\text{ES}] \rightarrow 0} 1 + \frac{k_3}{k_2}$

24) $\frac{1}{v} = \frac{B + [\text{ES}]}{A [\text{ES}]} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{B}{A [\text{ES}]} + \frac{1}{A}$

Avec $\frac{1}{v} = 0$ si $\frac{1}{[\text{ES}]} = -\frac{1}{B}$



25) $1 + \frac{k_3}{k_2} = 2.44$

26) $\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} = 0.096$

27) $B = \frac{k_3}{k_5 (k_2 + k_3)} \Rightarrow k_5 = 0.163 \cdot 10^{-1}$
 $k_3 = 0.235 \cdot 10^{-1}$

28) $k_5 = 0.225$

4 - PRESSION OSMOTIQUE (ESA PSE 2007)

- ① $\mu_A(T, P, x_A) = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$
 correction mélange par rapport à corps.
- ② $x_A(1) + x_E(1) = 1$
 même phase
- ③ $x_A(2) + x_E(2) = 1$
 phases différents.

Compartiment (1): $T, P_1, x_{E(1)}$

$$\begin{cases} \mu_{E(1)} = \mu_E^*(T, P_1) + RT \ln x_{E(1)} \\ \mu_{A(1)} = \mu_A^*(T, P_1) + RT \ln x_{A(1)} \end{cases}$$

Compartiment (2): $T, P_2, x_{E(2)}$

$$\begin{cases} \mu_{E(2)} = \mu_E^*(T, P_2) + RT \ln x_{E(2)} \\ \mu_{A(2)} = \mu_A^*(T, P_2) + RT \ln x_{A(2)} \end{cases}$$

④ l'eau peut changer de compartiment : le changement de phase peut être décrit par l'équation

$$E(1) = E(2) \Rightarrow d n_{E(1)} = - d n_{E(2)}$$

En revanche, avec transfert de phase par A: $d n_{A(1)} = d n_{A(2)} = 0$

⑤ à T, P de l'équation thermodynamique donne $dG = \sum_i \mu_i dn_i$

$$dG = \mu_{E(1)} dn_{E(1)} + \mu_{E(2)} dn_{E(2)} + \mu_{A(1)} dn_{A(1)} + \mu_{A(2)} dn_{A(2)}$$

$$dG = (\mu_{E(1)} - \mu_{E(2)}) dn_{E(1)} = 0$$

Avec les expressions établies en ④, $dG = RT \ln \left(\frac{x_{E(1)}}{x_{E(2)}} \right) + \mu_E^*(T, P_1) - \mu_E^*(T, P_2)$

Initialement, la pression est identique dans les 2 compartiments:

$$dG = dn_{E(1)} RT \ln \left(\frac{x_{E(1)}}{x_{E(2)}} \right) \Rightarrow dG = dn_{E(1)} RT \ln \left(\frac{1-x_{A(1)}}{1-x_{A(2)}} \right)$$

⑥ Critère d'évolution $dG_{TP} \leq 0$: comme $x_{A(2)} > x_{A(1)}$, $RT \ln \left(\frac{1-x_{A(1)}}{1-x_{A(2)}} \right) > 0$.

$\Rightarrow dn_{E(1)} \leq 0$: l'eau quitte le compartiment (1) ($n_{E(1)} \downarrow$)
 \Rightarrow l'eau est transférée du compartiment le moins sauté vers le compartiment le plus sauté.

② $\left(\frac{\partial \mu_E^*}{\partial P} \right)_T = V_{mE}^*$ car $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

↳ admet 1 différentielle totale exacte.
 ⇒ données coïncident exactes.

$$\left(\frac{\partial \mu_E^*}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_E} \right)_{T, P} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial}{\partial n_E} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, P} \right)_{T, P} = V_{mE}^*$$

③ A l'équilibre de l'eau entre les 2 phases (1) et (2)

$$\mu_{E(1)} = \mu_{E(2)}$$

$$\mu_E^*(T, P_1 + \pi_1) + RT \ln x_{E(1)} = \mu_E^*(T, P) + RT \ln x_{E(2)}$$

$$\mu_E^*(T, P_1 + \pi_1) - \mu_E^*(T, P) = -RT \ln x_{E(1)} = -RT \ln(1 - x_{A(1)}) \approx \frac{RT x_{A(1)}}{1 - x_{A(1)}}$$

↳ ≈ 1 car eau pure côté (1)

développement limité au premier ordre ($x_{A(1)} \ll 1$).

or d'après ②, $d\mu_E^* = V_{mE}^* dP$ à T fixée.

$$\mu_E^*(T, P) = \mu_E^{*0}(T) + \int_{P_0}^P V_{mE}^* dP \approx \mu_E^{*0}(T) + V_{mE}^* (P - P_0)$$

↑ liquide supposé incompressible.

$$\mu_E^*(T, P_1 + \pi_1) - \mu_E^*(T, P) = \mu_E^{*0}(T) + V_{mE}^* (P_1 + \pi_1 - P_0) - \mu_E^{*0}(T) - V_{mE}^* (P - P_0) = V_{mE}^* \pi_1$$

Au bilan, $V_{mE}^* \pi_1 = RT x_{A(1)}$

④ $x_{A(1)} = \frac{n_{A(1)}}{n_{A(1)} + n_{E(1)}} \approx \frac{n_{A(1)}}{n_{E(1)}} \Rightarrow \pi_1 V_{mE}^* = n_{A(1)} RT$

volume molaire de l'eau x qté de moles d'eau

$$\pi_1 V_{mE}^* = n_{A(1)} RT$$

① $G_{A(1)} = \frac{n_{A(1)}}{V_{E(1)}} \Rightarrow \frac{\pi_1}{\pi_1} = G_{A(1)} \cdot RT$

③ $\pi_1 = [Na^+] RT + [Cl^-] RT = 2 [Na^+] RT$ car $[Na^+] = [Cl^-] = 0,35$

$$\pi_1 = 2 \times 5,98 \times 8,314 \times 298$$

$$\pi_1 = 2,96 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$\frac{\pi_1}{\pi_0} = 0,296 \text{ bar}$$

△ loi GP : Pression en Pa
 Volume en m³.

5) D'après (2), $\boxed{\Pi_2 = c_{i(2)} \times 2 R T}$ $\boxed{\Pi_2 = 29,6 \text{ bar}}$

\uparrow
 $n_{i(2)} \times \frac{RT}{V}$

(3) A l'équilibre, $\mu_{E(1)} = \mu_{E(2)}$

$$\mu_{E(1)}^*(T) + V_m^* (P_1 - P_0) + RT \ln x_{E(1)} = \mu_{E(2)}^*(T) + V_m^* (P_2 - P_0) + RT \ln (x_{E(2)})$$

$$V_m^* (P_2 - P_1) = RT \ln x_{E(1)} - RT \ln x_{E(2)}$$

$$= RT \left[\ln (1 - x_{M(1)}) - \ln (1 - x_{M(2)}) \right]$$

$$\approx RT (x_{M(1)} - x_{M(2)})$$

$$V_m^* (P_2 - P_1) \approx RT \left(\frac{n_{M(1)}}{n_{E(1)}} - \frac{n_{M(2)}}{n_{E(2)}} \right)$$

\nearrow n volume d'eau initial : $n_{E(1)} = n_{E(2)}$

$$\Rightarrow (P_2 - P_1) V = RT (n_{M(1)} - n_{M(2)})$$

$$\rho g \Delta h = (c_{M(1)} - c_{M(2)}) RT$$

avec $c_{M(1)} = c_{M(1)} + c_{E(2)}$

$$\boxed{\rho g \Delta h = \Pi_2 - \Pi_1}$$

(b) $\Delta \Pi = 29,6 - 0,296 = 29,3 \text{ bar}$

$$\Rightarrow \Delta h = \frac{\Delta \Pi}{\rho g} = \frac{29,3 \cdot 10^5}{1000 \times 9,8} = 299 \text{ m.}$$

(4) (a) Le transfert de matière a lieu de la zone de potentiels chimiques élevés vers la zone de potentiels chimiques plus faibles.

d'après (1) (3) :

$$d\mu = (\mu_{E(1)} - \mu_{E(2)}) dn_{E(1)}$$

$$= \left(V_m^* (P_1 - P_2) + RT (c_{M(1)} - c_{M(2)}) \right) dn_{E(1)}$$

$$= V_m^* \left[-\Delta P + \Pi_2 - \Pi_1 \right] dn_{E(1)}$$

$$dG = V_m^* \left[\Delta \Pi - \Delta P \right] dn_{E(1)}$$

or l'entree d'équilibre $dG \leq 0 \Rightarrow$ comme $\Delta P > \Delta \Pi$, $dn_{E(1)} > 0$: arrive d'eau en (1)

L'eau se déplace du compartiment (2) (le plus salin) vers le compartiment (1) (le moins salin)

(5) Application : dissémination de l'eau de mer par pour fournir de l'eau potable.
 - concevoir 1 liquide en contact avec l'eau (cavités de la membrane à l'eau de mer).