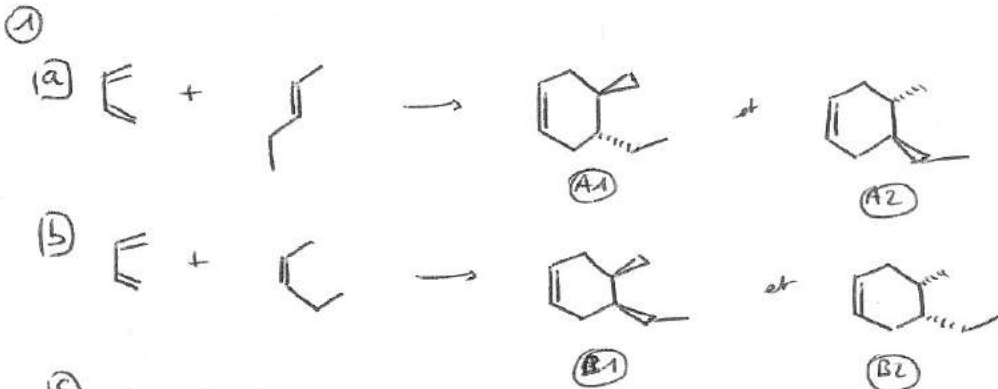




Thermodynamique
Chimie organique
Oxydo-réduction (E-pH)

1. REACTION DE DIELS-ALDER



(A1) et (A2) sont énantiomères.

(B1) et (B2) sont énantiomères.

(c) (A1, A2) et (B1, B2) sont diastéréoisomères.
La réaction de Diels-Alder est stéréospécifique.

② (a) le nombre de plans nodaux augmente avec l'énergie des orbitales.

Nbre de plans nodaux :

A	B	C	D	E
3	1	2	0	4

Ordre d'énergie croissante :

D < B < C < A < E.
Énergie →

(b) Identification de l'interaction HO-BV principale.

Cas 1 HO(diène) et BV(dienophile) : $\Delta E = 1,9 \text{ eV}$

Cas 2 HO(dienophile) et BV(diène) : $\Delta E = 4,3 \text{ eV}$.

L'écart d'énergie HO-BV minimum correspond à l'interaction

HO(diène) et BV(dienophile)

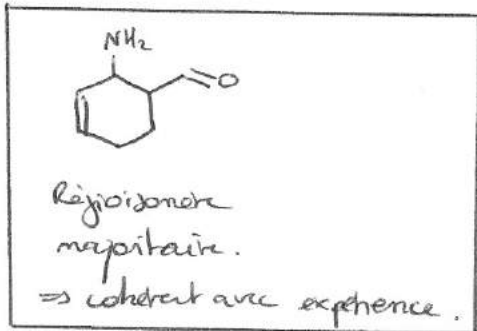
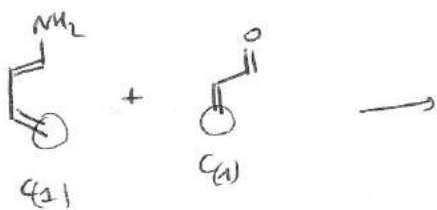
Régiosélectivité

Site le + contributif de HO(diène) : C(1)

Site le + contributif de BV(dienophile) : C(1)

→ liaison la plus rapidement créée : C(1) avec C(1)

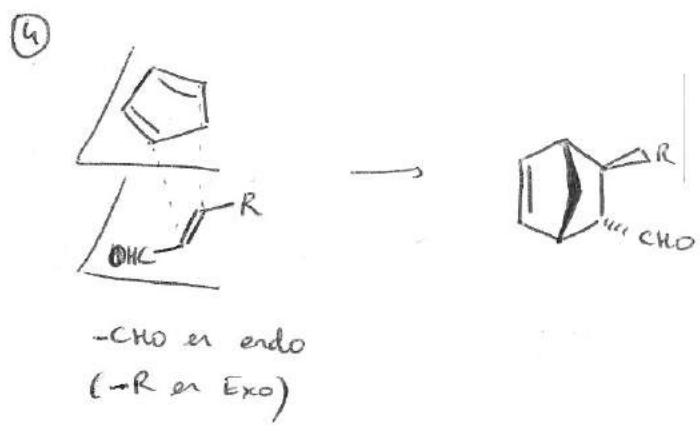
① Revoir la valeur absolue des coefficients



(c)

	Inductif	Résonance	Prédominant ici
-NH ₂	Attraction	Donneur	Donneur
-C=O	Attraction	Attraction	Attraction

le donneur est donc enrichi en e⁻ par -NH₂.
 le diénoophile est appauvri en e⁻ par -CHO } R° accélérée (=règle d'Alder).



le produit méritaire
 correspond à 1
 approche EXO du
 groupe -CHO.

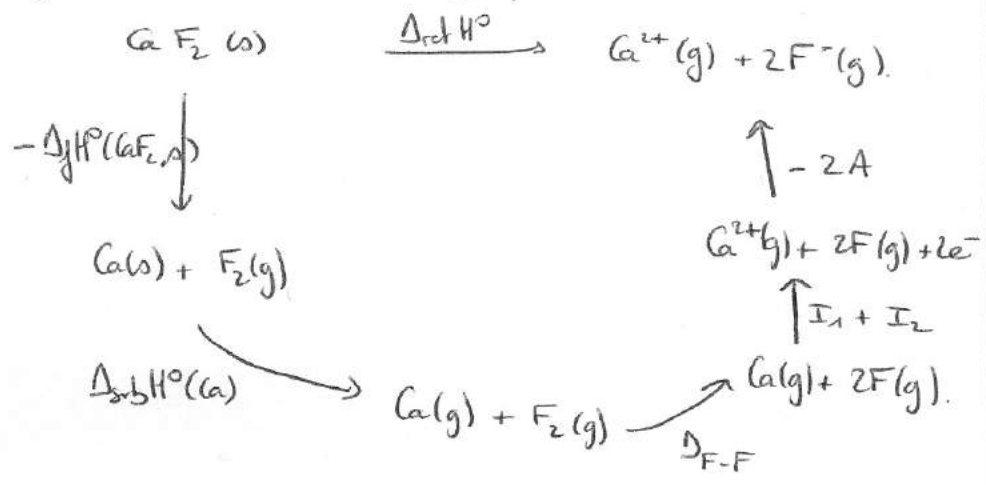
Δ cela se remet pas
 en cause la règle de
 l'ENDO, car si -CHO
 est en exo, le groupe -R
 est lui en ENDO donc le
 produit méritaire
 (l'interaction secondaire
 doit être plus forte avec
 -R en endo, plutôt
 qu'avec -CHO en endo).

2 - DIAGNOSTIC BILANS DE REACTIONS

voir page suivante.

3 - THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

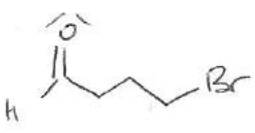
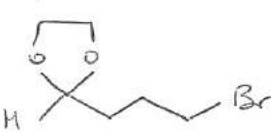
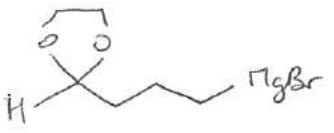
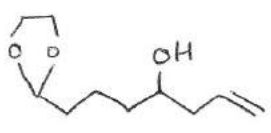
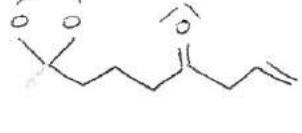
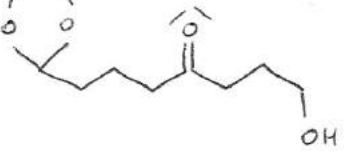
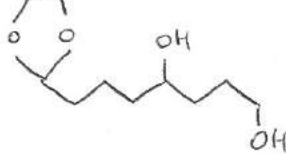
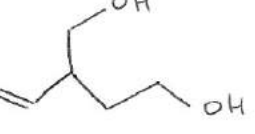
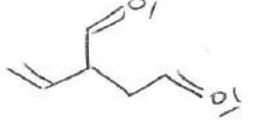
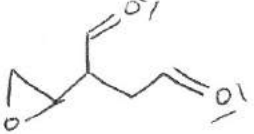
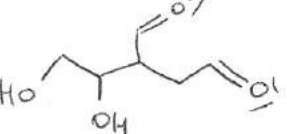
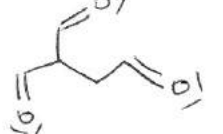

① ② Energie molaire associée à :



Δ états physiques et
 les énergies de liaison
 et d'ionisation.

Δ A associé à F(g) + F(g) >> F2(g)
 donc 2F(g) + 2e- >> 2F-(g)
 associé à -2A !

DOCUMENT REPONSE

<p>A</p>  <p>(Bromation de l'alcool)</p>	<p>B</p>  <p>(Acétalisation de l'aldehyde)</p>	<p>C</p>  <p>(Formation organomagnésier)</p>
<p>D</p>  <p>(An sur l'aldehyde)</p>	<p>E</p>  <p>(Oxydation de l'alcool)</p>	<p>F</p>  <p>(Hydroboration + oxydation)</p>
<p>G</p>  <p>(Réduction de la cétone)</p>	<p>H</p>  <p>(Réduction de l'ester)</p>	<p>I</p>  <p>(Oxydation douce des alcools primaires)</p>
<p>J</p>  <p>(Époxidation de l'alcène)</p>	<p>K</p>  <p>(Ouverture de l'époxyde par hydrolyse basique)</p>	<p>L</p>  <p>(Clivage du diol)</p>
<p>M</p> 		

Par application de la loi de Hess,

$$\Delta_{\text{rot}} H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2, s) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{Ca}) + D_{\text{FF}} + I_1 + I_2 - 2A.$$

$$\Delta_{\text{rot}} H^\circ = 26,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(b) L'énergie à fournir pour séparer les ions Ca^{2+} et F^- dans le cristal CaF_2 est beaucoup plus grande que par les autres cristaux de la série $\text{CaX}_2(s)$.

⇒ L'interaction attractive coulombienne entre Ca^{2+} et F^- dans CaF_2 est beaucoup plus importante.

(2) D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ_i.$$

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2, s) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4, l) + 2\Delta_f H^\circ(\text{HF}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4, s)$$

$$\Delta_r H^\circ_{(1)} = 69,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Cette réaction est endothermique.

(3) (a) Quantités de matière initiales / introduites : $n_i = \frac{m_i}{M_i}$

$$n_{\text{CaF}_2}^{\text{intro}} = 28,17 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{intro}} = 28,57 \text{ mol}$$

Tableau d'avancement :

	$\text{CaF}_2(s)$	$+ \text{H}_2\text{SO}_4(l)$	$= 2\text{HF}(g)$	$+ \text{CaSO}_4(s)$
EI	28,17	28,57	0	0
Evet	$28,17 - \xi$	$28,57 - \xi$	2ξ	ξ

$0 < \xi < 28,17 \text{ mol}$. (une quantité de matière est positive).

Recherchons l'avancement "cible" associé à l'équilibre chimique.

Si l'état final est à l'équilibre chimique, $Q_r^{\text{final}} = K^\circ$.

$$Q_r = \frac{(a_{\text{HF}})^2 (a_{\text{CaSO}_4})}{(a_{\text{CaF}_2}) (a_{\text{H}_2\text{SO}_4})} = \left(\frac{P_{\text{HF}}}{P^\circ} \right)^2 = \left(\frac{2\xi RT}{V \cdot P^\circ} \right)^2.$$

$a_{\text{phase cond}} = 1$
purc

$$\Rightarrow \xi_{\text{eq}} = (K^\circ)^{\frac{1}{2}} \frac{V \cdot P^\circ}{2RT} = 6,21 \cdot 10^5 \text{ mol} > \xi_{\text{max}}.$$

CaF_2 et H_2SO_4 forment 2 phases condensées purcs
la R° de la zero direct
peut donc extraire une
transformation totale.
⇒ il faut comparer
 $\xi_{\text{eq}}(\text{cible})$ et ξ_{max} .

$$V = \pi R^2 h = 141,4 \text{ m}^3.$$

($R = 1,5 \text{ m}$).

$\Delta P^\circ = 10 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ici
puisqu'on utilise la
relation ds CP.

L'équilibre chimique ne peut être atteint : la transformation est totale : $\xi_f = \xi_{\max}$ (CaF_2 est totalement consommé).

$n_{\text{CaF}_2} = 0 \text{ mol}$ $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 40 \text{ mol}$ $n_{\text{HF}} = 5634 \text{ mol}$ $n_{\text{CaSO}_4} = 2817 \text{ mol}$	à l'état final.
--	-----------------

(b) Pour chauffer 220 kg de CaF_2 et 280 kg de H_2SO_4 , il faut fournir :

$\Delta H = \Delta H_{\text{CaF}_2} + \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [n_{\text{CaF}_2} \cdot C_p(\text{CaF}_2) + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot C_p(\text{H}_2\text{SO}_4)] [573 - 298]$ $\Delta H = 161 \text{ MJ}$

(c) la réaction met en jeu l'énergie $|\Delta H_{\text{chim}}| = \sum \Delta_r H^\circ = 197 \text{ kJ}$.

(d) le chauffage est nécessaire car la réaction est endothermique : elle nécessite l'apport de chaleur et ne dégage pas non plus de chaleur permettant d'assurer le pré-chauffage des réactifs.

(4) (a) Tableau d'avancement

	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{g})$	$n_{\text{spéc}}$
EI	1,0		1,0		0	2,0
EU	$1,0 - \xi$		$1,0 - \xi$		ξ	$2 - \xi$
	$1,0(1 - \alpha)$		$1,0(1 - \alpha)$		α	$2 - \alpha$

$$\alpha = \frac{\text{qt de } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ consommée}}{\text{qt de } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ pouvant l'être}} = \frac{\xi}{1,0}$$

L'état final est un équilibre chimique car tous les constituants sont gazeux.

A l'état final, $Q_{\text{eq}} = K^\circ$

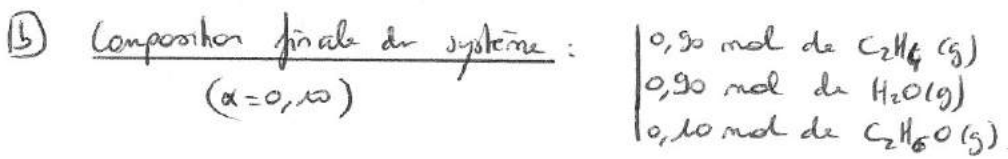
$$\frac{a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}}}{a_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = K^\circ$$

$$\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} \cdot P^\circ}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} \cdot n_{\text{spéc}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{P^\circ}{P} = K^\circ$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2} = 0,236 \Rightarrow \alpha = 0,10$$

A l'état final, 10% de l'éthène a réagi.

(5)

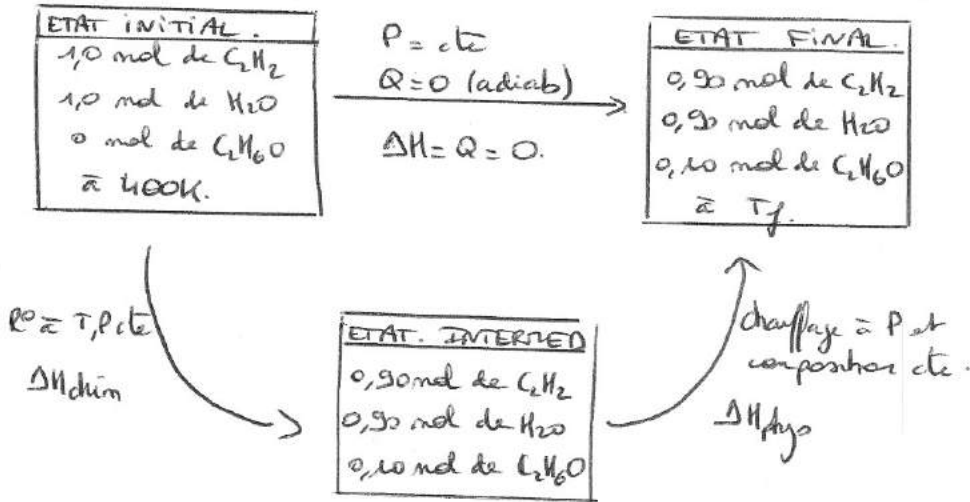


Enthalpie standard de réaction:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -\Delta_f H^\circ(C_2H_4) - \Delta_f H^\circ(H_2O) + \Delta_f H^\circ(C_2H_6O)$$

$$\Delta_r H^\circ = -45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \text{exothermique}$$

Au cours de la transform^{at}ion, T et ξ varient. On imagine un chemin fictif dissociant la variation de T et celle de ξ .



L'hypothèse d'adiabaticité n'est nécessaire si l'on calcule T_{max} (avec une petite thermique)

$$0 = \Delta H = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}}$$

$$\Delta H_{\text{phys}} = \Delta H_{\text{réacteur}} = c_{\text{produit}} \cdot \Delta T_{\text{réacteur}}$$

$$\Delta H_{\text{contenue}} = \Delta H_{C_2H_2} + \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{C_2H_6O}$$

$$0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H_i^\circ + [0,90 \cdot c_p(C_2H_2) + 0,90 c_p(H_2O) + 0,10 c_p(C_2H_6O) + c_{\text{produit}}] \Delta T_{\text{max}}$$

$$\Delta T_{\text{max}} = - \frac{\sum_i \nu_i \Delta_r H_i^\circ}{0,90 \cdot c_p(C_2H_2) + 0,90 c_p(H_2O) + 0,10 c_p(C_2H_6O) + c_{\text{produit}}}$$

$$\Delta T_{\text{max}} = 7,9 \text{ K}$$

ΔT_{max} est faible car la réaction s'effectue en petite quantité (ξ faible) et une grosse partie de l'énergie libérée est captée par le réacteur (avec $c_{\text{réacteur}} \gg c_{\text{contenue}}$).

19) A partir de l'état d'équilibre chimique final, ($K^\circ = Q_r$), si l'on veut augmenter le rendement, il faut entraîner une évolution de la sens direct, c'est-à-dire varier les conditions par

$$Q_r < K^\circ$$

\Rightarrow augmenter K° et/ou diminuer Q_r .

i) D'après la relation de Van't Hoff: $\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$.

Comme $\Delta_r H^{\circ} < 0$, K° diminue quand T augmente.

\Rightarrow intérêt à travailler à basse T pour augmenter K° .

ii) Pour augmenter Q_r , il faut diminuer P car $Q_r = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}$

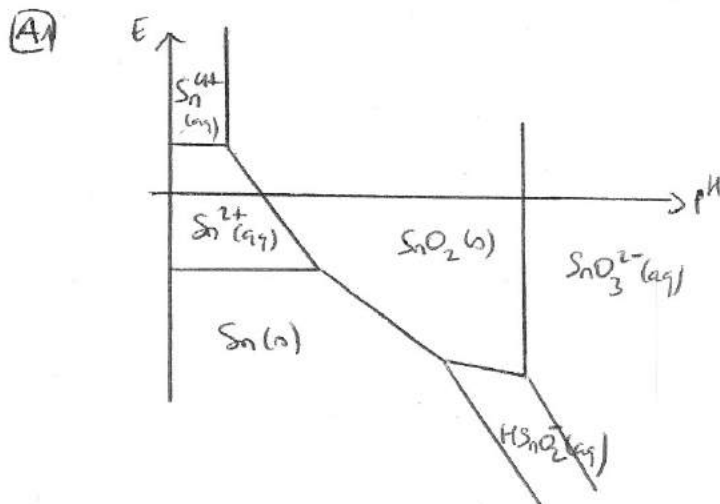
\Rightarrow Travail à basse pression.

iii) L'introduction d'air augmente n_{O_2} sans modifier les quantités de matière des autres gaz.

\Rightarrow Q_r augmente ce qui est défavorable à une évolution en sens direct.

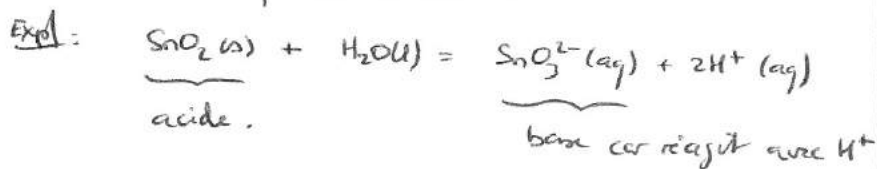
\Rightarrow il vaut mieux travailler en l'absence d'air.

4. L'ETAIN EN SOLUTION.

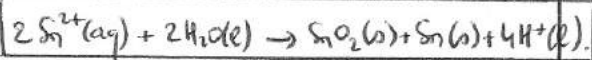
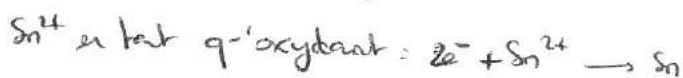


Arguments

- attribut verticale: à pH donné, NO 7 qd $E \uparrow$.
- attribut horizontale, à même NO, l'espèce la plus basse est à droite.



(A2) Sn^{2+} en se dissolvant réagit avec lui-même:



(a) Avec la formule du cours de PCXI :

$$K^0 = 10^{\frac{2}{0,06} (E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^0(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}))} = 10^{-9,3}$$

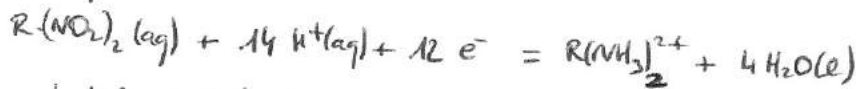
(b) Au niveau du point B, $\text{Sn}(s)$ et $\text{SnO}_2(s)$ coexistent (limites de domaines d'existence).
 $[\text{Sn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (seule forme dissoute de l'étain \rightarrow trace d'après la courbe de Pourbaix).

A l'équilibre chimique de cette réaction,

$$K^0 = Q_r = \frac{a_{\text{SnO}_2} \cdot a_{\text{Sn}} \cdot (a_{\text{H}^+})^4}{(a_{\text{Sn}^{2+}})^2 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^2} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]^2 (\text{CO})^2}$$

$$K^0 = \frac{(10^{-3,8})^4}{(10^{-3})^2 (1)^2} = 10^{-9,2} \Rightarrow \text{concordant.}$$

(A3) Le couple redox $\text{R}(\text{NO}_2)_2 / \text{R}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ est associé à la demi-équation :



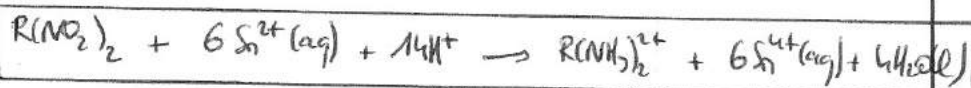
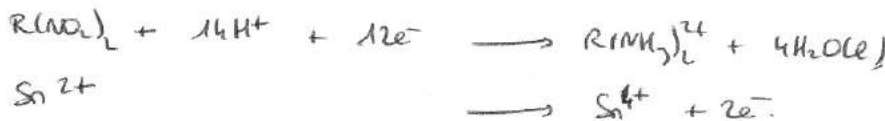
Le potentiel d'électrode p ce couple est

$$E = E^0(\cdot) + \frac{0,06}{12} \log \frac{[\text{R}(\text{NO}_2)_2][\text{H}^+]^{14}}{[\text{R}(\text{NH}_3)_2^{2+}] (\text{CO})^{14}} \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1)$$

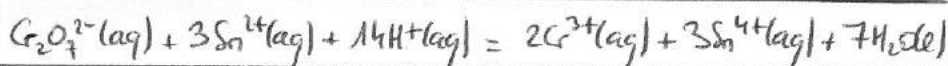
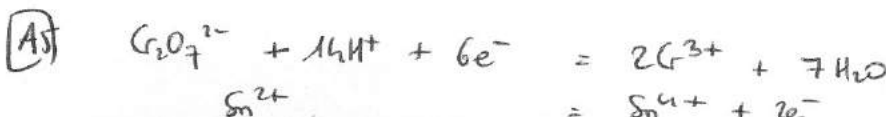
A la frontière, les concentrations de $\text{R}(\text{NO}_2)_2$ et $\text{R}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ sont prises égales.

$$E_{\text{frontière}} = E^0 + \frac{0,06}{12} \log [\text{H}^+]^{14} \rightarrow \boxed{E_{\text{frontière}} = 1,4 - \text{opt. pH.}}$$

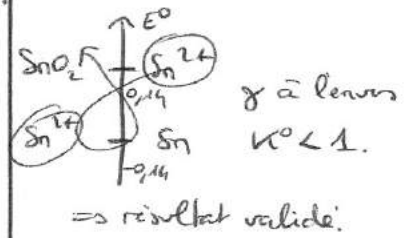
(A4) Les domaines du diazote $\text{R}(\text{NO}_2)_2$ et de Sn^{2+} sont disjointes à pH=0. Ils réagissent totalement ensemble :



Le chauffage permet d'accélérer cette réaction qui, bien que quantitative, doit être lente.



Une démonstration utilisant l'enthalpie standard de réaction sera présentée plus tard dans l'année.



$a_{\text{solids}} = 1$

$a_{\text{solvant}} = 1$.

[A6] Quand tous les ions Sn^{2+} excédentaires ont été dosés, les ions dichromate oxydent les ions iodure I^- en diiode I_2 , qui forme un complexe bleu avec l'amidon.

La couleur bleue est donc le signe de conservation totale des ions Sn^{2+} : c'est l'équivalence.

[A7] A l'équivalence, $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ versés}} = \frac{n_{\text{Sn}^{2+} \text{ en excès}}}{3}$

ou $n_{\text{Sn}^{2+} \text{ excès}} = n_{\text{Sn}^{2+} \text{ introduits}} - n_{\text{Sn}^{2+} \text{ ayant réagi avec le dichromate}}$

$n_{\text{Sn}^{2+} \text{ excès}} = n_{\text{Sn}^{2+} \text{ introduits}} - 6 n_{\text{dichromate}}$

$$\Rightarrow n_{\text{dichromate}} = \frac{1}{6} (n_{\text{Sn}^{2+} \text{ introduits}} - 3 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ versés}})$$

à l'équivalence

AN $n_{\text{dichromate}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ dans 10 ml prélevés.

\Rightarrow Dans les 500 ml, il y a $0,00215 \text{ mol} \Rightarrow 0,516 \text{ g}$.

\Rightarrow Pourcentage massique : 26%.

R° précédente $\frac{n_{\text{Sn}^{2+}}}{6} = n_{\text{dino}}$

5 - SYNTHÈSE DU PHOSPHATE DE TERTHYLE

① Coupure de la double liaison C=C :

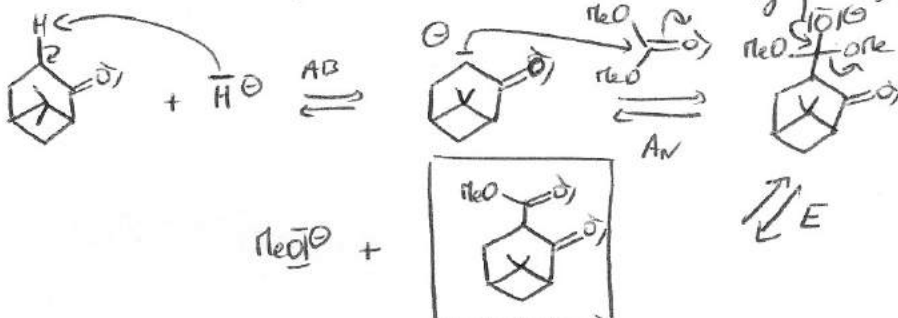


Oxydat de Lemieux-Johnson.

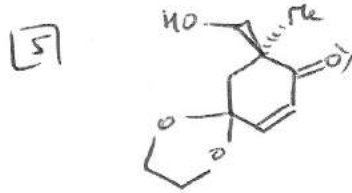
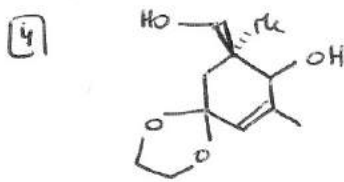
② la base formée par arrachement d'un proton H^+ est un ion énolate stabilisé par délocalisation de la charge.



③ Carbonate de diméthyle = dérivé d'acide carboxylique \Rightarrow méca A₁E.



④ LiAlH_4 réduit l'éster et la cétone en alcool.



LiAlH_4 réduit est
et carbonylés

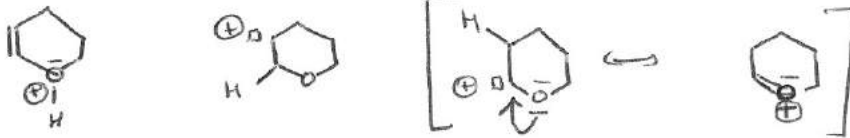
NaBH_4 ne réduit que
les carbonylés.

HNO_2 est un oxydant : ④ présente une double liaison $\text{C}=\text{O}$ conjuguée (bande à 1678cm^{-1}) et une bande caractéristique de la liaison $\text{O}-\text{H}$ (large à 3400cm^{-1}).

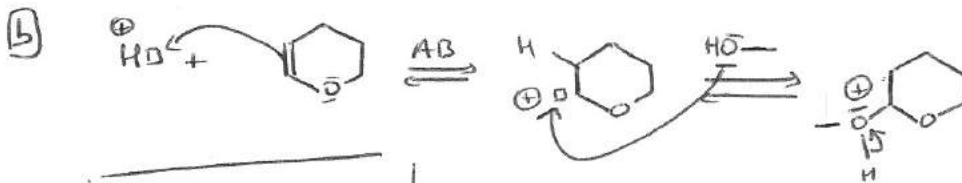
Comme ⑤ n'est pas 1 aldéhyde, c'est nécessairement l'alcool secondaire qui a été oxydé.

⑤ a) le DHP présente 3 sites basiques → double liaison $\text{C}=\text{C}$ (C du haut, C du bas)
→ groupe $-\text{OH}$

En envisageant les 3 acides conjugués, on constate que l'un d'eux est beaucoup plus stabilisé (mésomérie) : ce site est le + basique.



⇒ site le plus basique : →



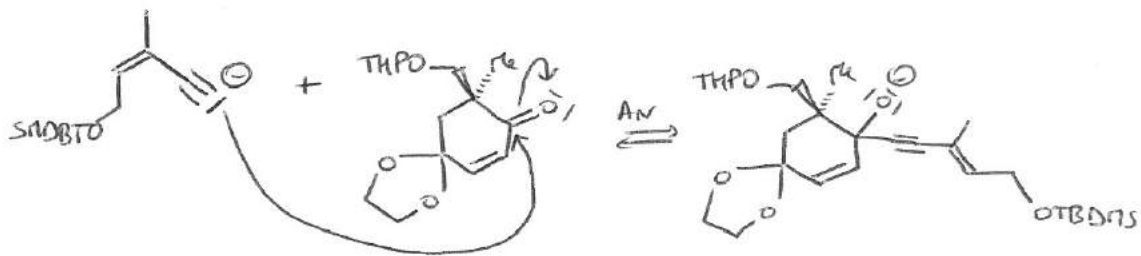
Acétal



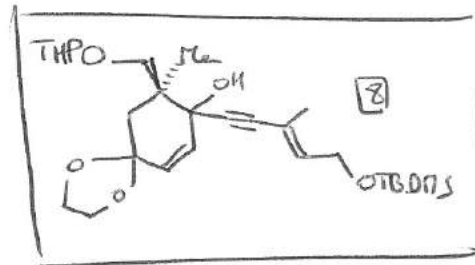
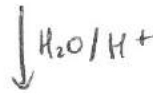
⑥ possède 2 groupes acétal.

⑥ La déprotonation de l'alcyne conduit à un doublet non liant sur C ⇒ site nucléophile.

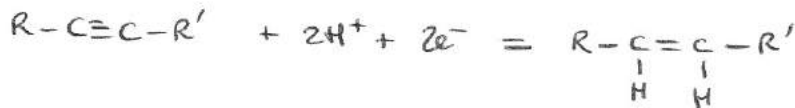




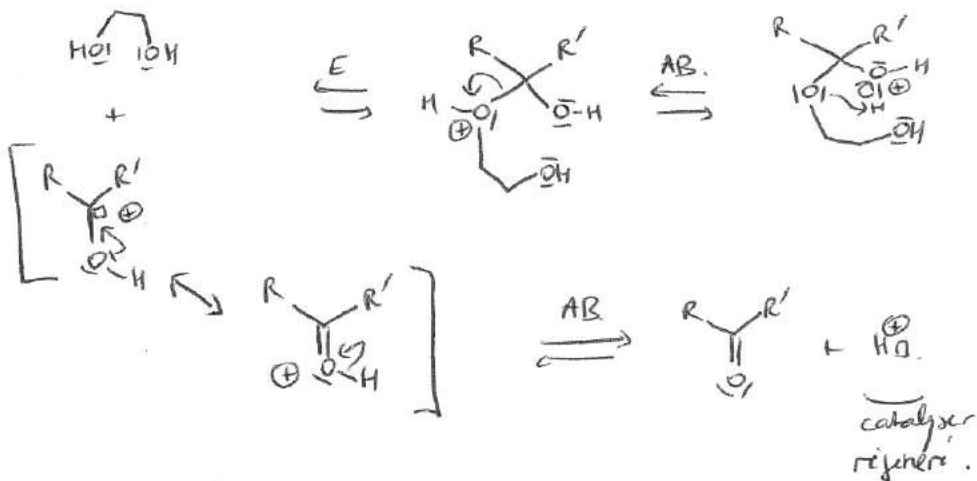
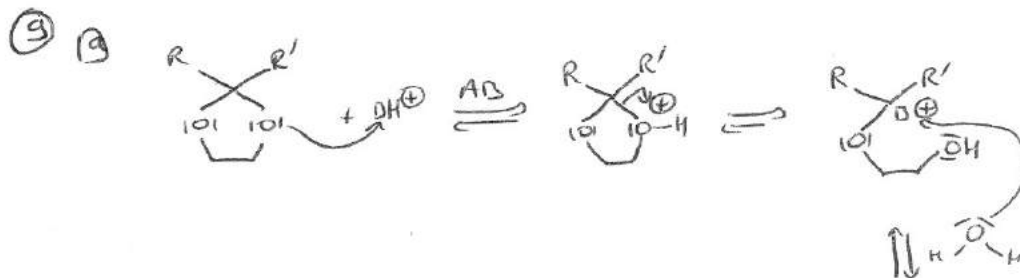
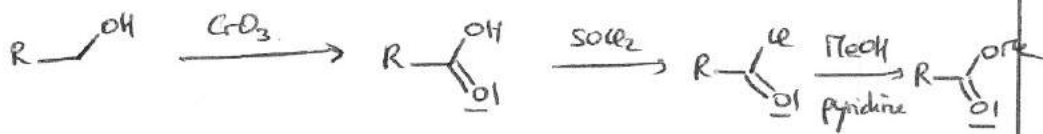
Le nucléophile s'additionne sur le groupe carbonyle.



⑦ la réduction étant en gain d'é, la demi-équation suivante prouve que la transformation est une réduction



⑧ Il s'agit de transformer le groupe alcool primaire en ester.



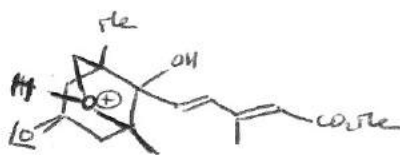
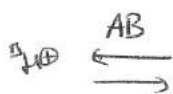
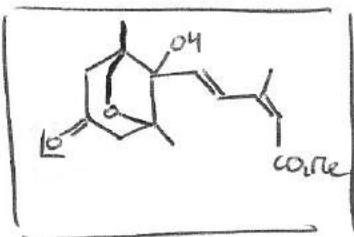
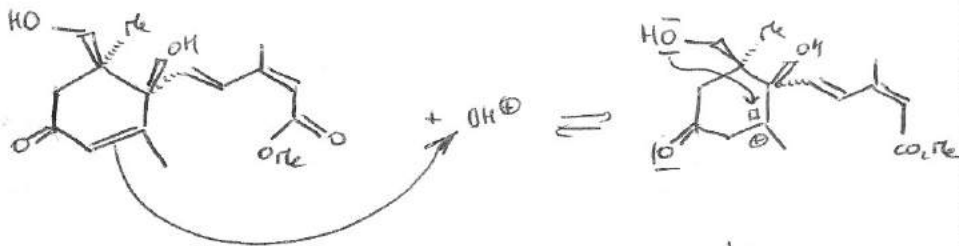
5) Les 2 groupes acétal sont hydrolysés (C₁₆).

C₁₆H₂₂O₅ ⇒ nombre d'insaturations $\frac{16 \times 2 + 2 - 22}{2} = 6$.

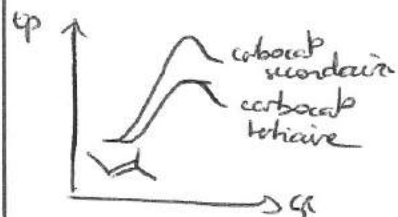
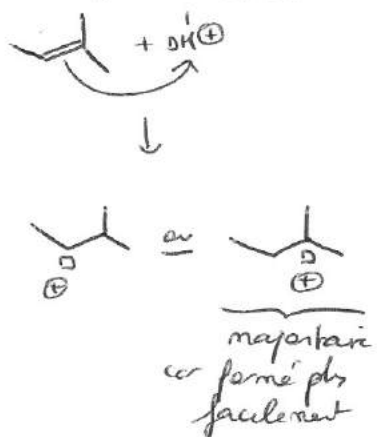
Cétone = 1 insaturation
 Ester = 1 insat.
 Cycle à 6C = 1 insat.

} 3 restent dont 2 doubles liaisons.

En milieu acide, une double liaison peut donner un carbocation.



Voir hydratation alcène :



Une autre réaction est valable : celle où l'autre groupe hydroxyle -OH joue le rôle de nucléophile, et s'additionne sur le carbocation.