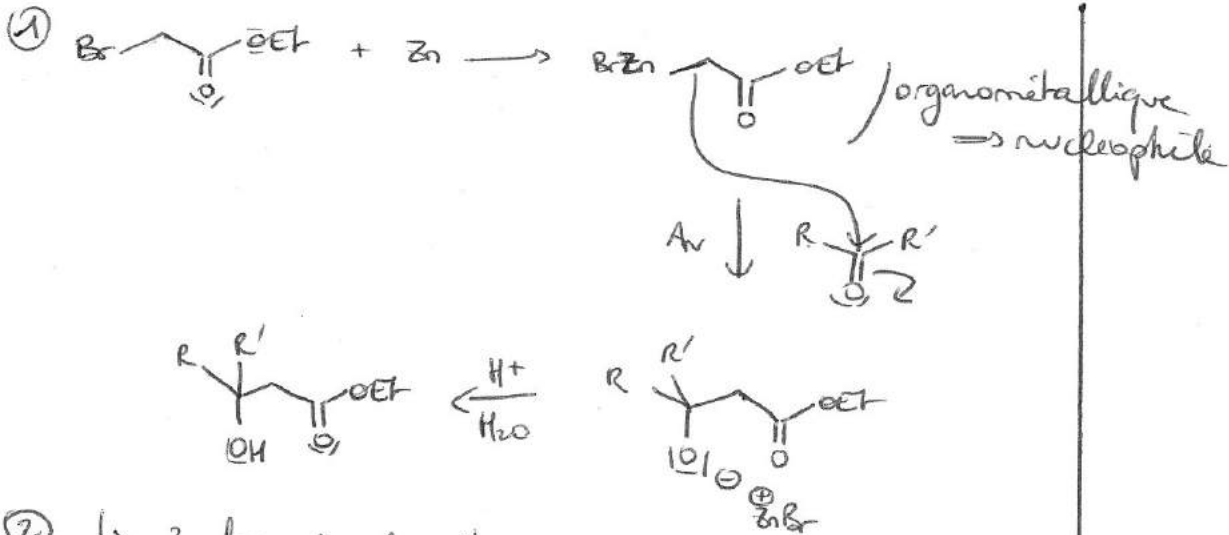




Chimie organique (PCSI + PC)  
Thermodynamique (PC)  
Oxydoréduction (PCSI)

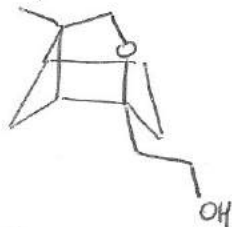
1 - Synthèse de l'hirésol



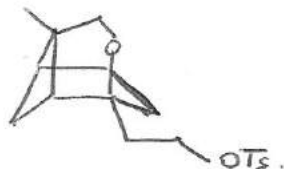
② Les 2 faces de la cétone ne sont pas aussi accessibles l'une que l'autre ce qui induit une approche facilitée par la face la moins encombrée.  $\Rightarrow$  stéréosélectivité.

③ Chlorure de tosylate TsCl permet d'améliorer l'aptitude nucléophile du groupe hydroxyle -OH (remplacé par -OTs).

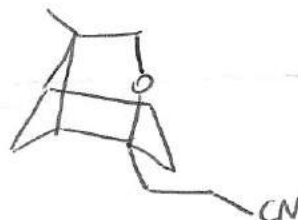
1)  $\text{LiAlH}_4$  : réduction de l'ester en alcool primaire.



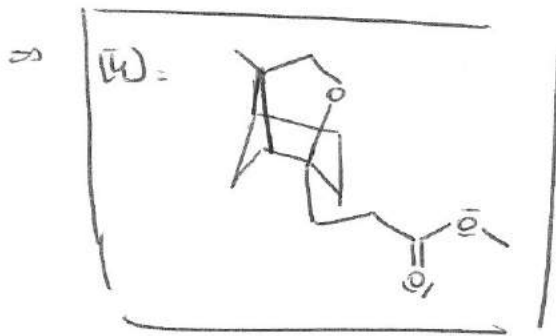
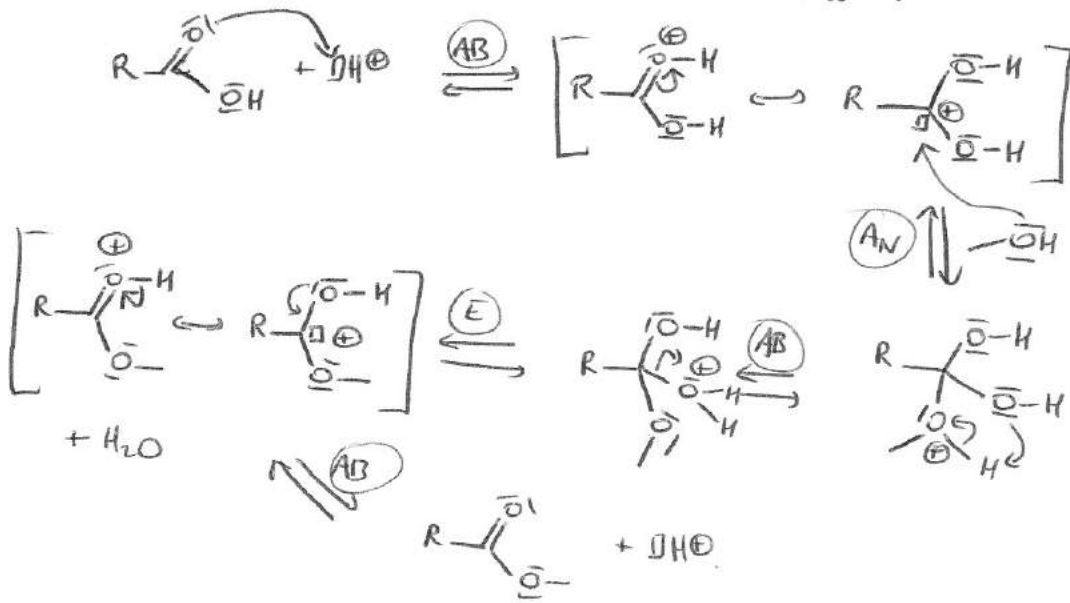
2) Remplacement de -OH par -OTs.



3)  $\text{S}_{\text{N}}2$  de -OTs par  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  :



④ Il s'agit d'une stérification à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool  $\Rightarrow$  activation nécessaire.



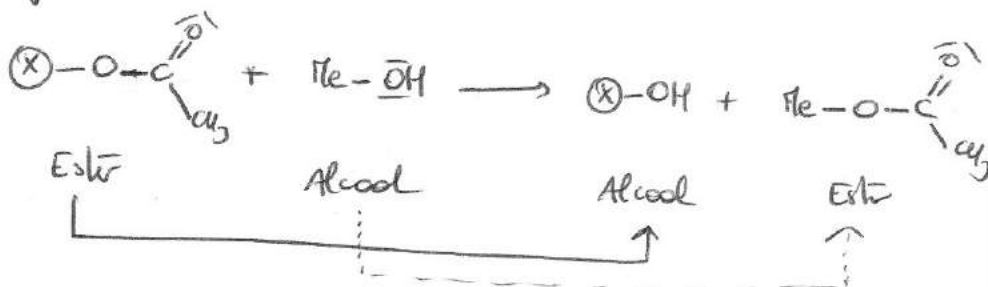
Rôle du milieu acide  
= catalyse par activation électrophile de l'acide carboxylique

2 façons d'améliorer le rendement :

- 1) Mettre le méthanol en excès (- charge [3])
- 2) Retirer l'eau en cours de formation (par exemple au moyen d'un montage de Dean-Stark).

⑥  $\Delta$  Les groupes (X) OAc sont des esters :  $(X)-O-C(=O)CH_3$

En milieu acide, ils subissent une trans-estérification (équivalent de l'estérification mais pratique cette fois sur un ester).



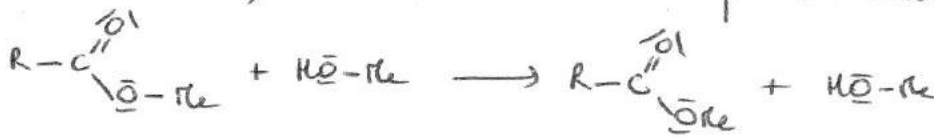
L'acide sert à catalyser la transformation

Il y a modification de la chaîne "latérale" (alcool) de l'ester.

Ceci fournit un diol qui effectue une acétalisation avec la propanone (catalysée en milieu acide)

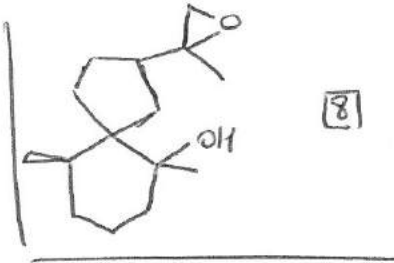
L'hydrolyse des esters par l'eau aurait également hydrolysé l'ester méthylique R-COOR' en R-COOH.

Avec le méthanol, il reste intact même après transesterification

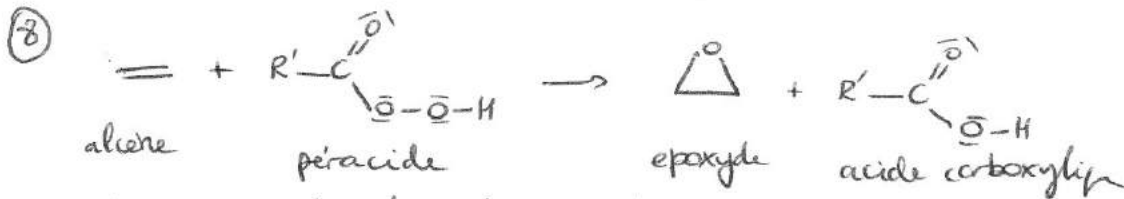
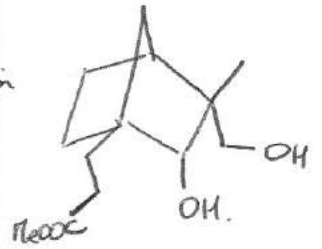


(5) Un acétal est obtenu.

(7) Il y a époxydation par le m-CPBA qui est un péruacide.



Diol obtenu:

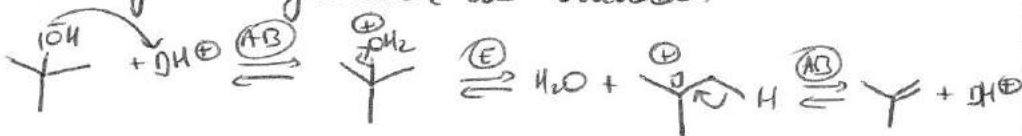


L'hydrogencarbonate sert à détruire l'acide carboxylique par réaction acido-basique.

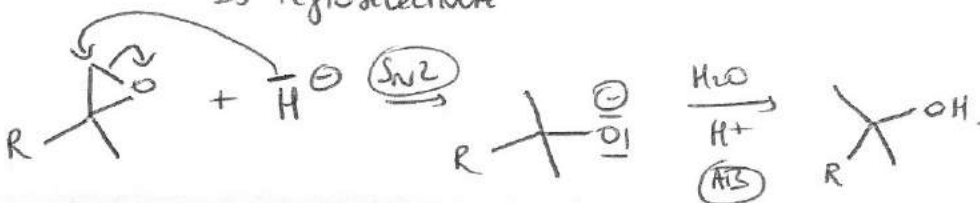
HO<sup>-</sup> est une base trop forte qui aurait ouvert l'époxyde (obtention d'un diol) par S<sub>N</sub>2.

(9) la disparition de la bande à 3300cm<sup>-1</sup> montre la disparition de l'alcool au profit d'une liaison C=C (1630cm<sup>-1</sup>)

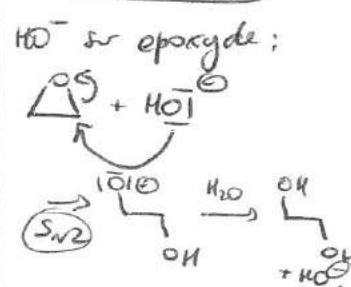
⇒ il y a déshydratation de l'alcool.



(10) H<sup>-</sup> est nucléophile : il agit sur l'époxyde pour l'ouvrir par S<sub>N</sub>2 ⇒ approche préférentielle par le côté le + accessible car S<sub>N</sub>2 sans contrôle stérique ⇒ régiosélectivité



L'acide carboxylique pourrait avoir l'électrophilie de l'époxyde en lui cédant un H<sup>+</sup>, ce qui accélérerait son ouverture.



Analogie à l'ouverture des époxydes par HO<sup>-</sup> dans le cours.

## 2 - Synthèse industrielle de l'ammoniac.

- ①  $H_2$  est produit à partir du méthane (gaz naturel)  
 $N_2$  est obtenu à partir de l'air.

étape première = air + gaz naturel.

MEA n'est pas une matière première car elle est régénérée.

- ② Reformage primaire sert à produire  $H_2$ .

Désulfuration élimine  $H_2S$  dont la combustion produirait des oxydes de soufre, responsables de pluies acides.

Le reformage secondaire correcit le reste de méthane n'ayant pas réagi à l'étape précédente.

- ③ Poudre  $\Rightarrow$  surface plus élevée  $\Rightarrow$  vitesse plus grande.

- ④ Pour augmenter le rendement de la synthèse, il faut créer des conditions pour que  $Q_r$  soit systématiquement inférieur à  $K^0$ .

$\Rightarrow$  il faut augmenter  $K^0$ , donc travailler à basse température puisque la transformation est exothermique (relation de van't Hoff)

et diminuer  $Q_r$  en travaillant à haute pression car

$$Q_r = \frac{(n_{NH_3})^2 (n_{H_2O})^2}{(n_N) (n_{H_2})^3} \left(\frac{P^0}{P}\right)^2.$$

Cohérent par  $P$ , mais incohérent par  $T$ : l'industrie choisit donc une température assez élevée par ne pas trop limiter la vitesse de réaction.

$Q_r < K^0$   
 $\Rightarrow$  équilibre du sens direct

- ⑤ la présence de dioxygène à  $T$  et  $P$  constante augmente  $n_{H_2O}$  et donc augmente  $Q_r$

Ceci limite donc le rendement.

le dioxygène de l'air est utilisé pour brûler le méthane.

$$⑥ K^0(723K) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(723K)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-114,710^3 - 723 \times (-241,9)}{8,31 \times 723}\right)$$

$K^0(723K) = 2,8 \cdot 10^{-5}$  sens direct défavorable.

⑦ Proportions stoechiométriques :  $\frac{n_{N_2}}{1} = \frac{n_{H_2}}{3} = n_0$  ← notation.

	$N_2(g)$	$3H_2(g)$	$\rightarrow$	$2NH_3(g)$	$n_{totg}$
$t=0$	$n_0$	$3n_0$		0	$4n_0$
$t>0$	$n_0 - \xi$	$3(n_0 - \xi)$		$2\xi$	$4n_0 - 2\xi$
	$n_0(1-p)$	$3n_0(1-p)$		$2n_0 p$	$2n_0(2-p)$

$e = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\xi}{n_0}$

$$Q_r = \frac{(n_{NH_3})^2 (n_{totg})^2}{n_{N_2} (n_{H_2})^3} \left(\frac{p^0}{P}\right)^2 \xrightarrow{\text{équilibre chimique}} K^0 = \frac{16 p^2 (2-p)^2}{27 (1-p)^4} \left(\frac{p^0}{P}\right)^2$$

Si équilibre chimique atteint,  $\sqrt{K^0} = \frac{4}{\sqrt{27}} \frac{e(2-p)}{(1-p)^2} \frac{p^0}{P}$

$e = 0,43$  (43%) ← Résolution eq<sup>o</sup> du second degré

L'équilibre chimique n'est pas atteint lors du procédé industriel puisque le rendement effectif n'est que de 17%.

### 3. Thermodynamique

#### Partie A.

① Variables intensives nécessaires pour décrire le système :

$X = 4$  :  $T, P, x_{FeCl_3}^g, x_{FeCl_6}^g$

Relations indépendantes entre ces variables si l'équilibre est établi :

$Y = 2$    
 - au sein de phase gaz :  $x_{FeCl_3}^g + x_{FeCl_6}^g = 1$    
 - équilibre  $\mathcal{R}$  :  $K^0(T) = \frac{P_{FeCl_6} p^0}{(P_{FeCl_3})^2} = \frac{x_{FeCl_6}^g p^0}{(x_{FeCl_3}^g)^2 P}$

$\nu = X - Y = 2$

Seules 2 variables sont nécessaires et suffisantes pour décrire totalement l'état de ce système.

②  $A_0 = RT \ln \left( \frac{K^0}{Q_r} \right)$

$Q_r = \frac{(1/2)}{(1/2)^2} \frac{p^0}{P} = 1$

$A_0 = 19 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$

⇒ Initialement, le système évolue en sens direct.

(il n'est pas à l'équilibre chimique)

$n_1$  mol de  $FeCl_3$    
 $n_1$  mol de  $FeCl_6$

⇒  $n_{\text{gaz}}^{\text{initial}} = 2n_1$

⇒  $x_{FeCl_3}^g = x_{FeCl_6}^g = \frac{1}{2}$  à l'état initial ⑤

⚠ Rédaction !

③ A l'équilibre chimique,  $K^0(750K) = Q$

$$20,8 = \frac{P_{Fe_2O_3} \cdot P^0}{(P_{FeO})^2} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \text{or } P_{Fe_2O_3} + P_{FeO} = P_{tot} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 20,8 = \frac{(P_{tot} - P_{FeO})^2}{(P_{FeO})^2} \\ \text{eq}^{\circ} \text{ 2nd} \\ \text{degré} \end{array}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} P_{FeO} = 0,29 \text{ bar} \\ \Rightarrow P_{Fe_2O_3} = P_{tot} - P_{FeO} = 1,7 \text{ bar} \end{array}}$$

Somme des pressions partielles et barème égale à la pression totale.

④ Relat° de van't Hoff:  $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

Séparation des variables

$$d \ln K^0 = \frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Intégration entre  $T_1$  et  $T_2$

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[ -\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\boxed{\Delta_r H^0 = R \frac{\ln(K^0(T_2)/K^0(T_1))}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = -86,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow \text{Transformation exothermique}$$

Verification: si exothermique,  $K^0$  est une fonction décroissante de T.  
 $\Rightarrow$  ok.

$$\Delta_r G^0(T_1) = \Delta_r H^0 - T_1 \cdot \Delta_r S^0 = -RT_1 \ln(K^0(T_1))$$

$$\Delta_r G^0(T_2) = \Delta_r H^0 - T_2 \cdot \Delta_r S^0 = -RT_2 \ln(K^0(T_2))$$

Différence:  $\Delta_r S^0(T_2 - T_1) = R \left[ T_2 \ln K^0(T_2) - T_1 \ln K^0(T_1) \right]$

$$\Rightarrow \Delta_r S^0 = -90,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \text{la réaction contribue à diminuer le désordre du système.}$$

(cohérent avec diminution quantité de matière de gaz)

### Partie B:

① Rédaction (voir partie A):

$$X = 5 \quad (T, P, \alpha_{CaCO_3}^{s_1}, \alpha_{CaO}^{s_2}, \alpha_{CO_2}^g)$$

$$Y = 4 \quad (K^0 = Q_r, \alpha_{CaCO_3}^{s_1} = 1, \alpha_{CaO}^{s_2} = 1, \alpha_{CO_2}^g = 1)$$

$$\boxed{V = 1}$$

Si la température est fixée, alors l'état d'équilibre est possible et unique: les valeurs de tous les paramètres intensifs sont alors fixées.

En revanche, si T et P sont fixées, l'opérateur choisit plus de DDL que le système n'en possède  $\Rightarrow$  l'équilibre chimique ne peut être établi.

② A l'équilibre chimique,  $K^o = Q_r$

$$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right) = 0,36$$

$$Q_r = \frac{P_{CO_2,eq}}{P^o}$$

$$\Rightarrow P_{CO_2,eq} = 0,36 \text{ bar}$$

③

	$CaCO_3(s)$	$\rightarrow$	$CaO(s)$	$+ CO_2(g)$
$t=0$	$n$		$0$	$0$
$t>0$	$n-\xi$		$\xi$	$\xi$

$$\xi_f = \min(\xi_{max}, \xi_{eq})$$

D'après le tableau d'avancement,  $\xi_{max} = n$ .

D'après la relation de Goldberg-Waage:  $K^o = Q_r = \frac{P_{CO_2,eq}}{P^o} = \frac{\xi_{eq} \cdot RT}{V P^o}$

$$\Rightarrow \xi_{eq} = \frac{P_{CO_2,eq} \cdot V}{RT} = \frac{0,36 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1100} = 0,039 \text{ mol}$$

⚠ convergens pour relation G.F.

a)  $n = 0,010 \text{ mol}$

$$\Rightarrow \xi_f = \xi_{max} \Rightarrow \text{Transformation totale.}$$

$\Rightarrow$  le système épuise  $CaCO_3$  avant d'avoir atteint l'équilibre chimique.

$$\left| \text{Etat final: } \begin{cases} n_{CaCO_3} = 0 \\ n_{CaO} = n_{CO_2} = 0,010 \text{ mol} \end{cases} \right.$$

$$A_f = RT \ln\left(\frac{K^o}{Q_r}\right) = RT \ln\left(\frac{Q_{eq}}{Q_r}\right) = RT \ln\left(\frac{P_{CO_2,eq}}{P_{CO_2}}\right) = RT \ln\left(\frac{\xi_{eq}}{\xi_f}\right) = 12,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

b)  $n = 0,10 \text{ mol}$

$$\Rightarrow \xi_f = \xi_{eq} \Rightarrow \text{Etat final = équilibre chimique}$$

(hors-équilibre)

$$\left| \begin{array}{l} \xi_f = \xi_{eq} = 0,039 \text{ mol} \\ \begin{cases} n_{CaCO_3} = 0,061 \text{ mol} \\ n_{CO_2} = n_{CaO} = 0,039 \text{ mol.} \end{cases} \\ \text{Equilibre chimique} \Rightarrow A = 0. \end{array} \right.$$

c)

	$CaO(s)$	$\rightarrow$	$CaO(s)$	$+ CO_2(g)$
$t=0$	$0,061$		$0,039$	$0,139$
$t>0$	$0,061-\xi$		$0,039+\xi$	$0,139+\xi$

) mol

Dans le nouvel état initial,  $A_3 = RT \ln\left(\frac{K^o}{Q_r}\right) = RT \ln\left(\frac{n_{CO_2,eq}}{n_{CO_2}}\right)$

$$A_3 = RT \ln\left(\frac{0,039}{0,139}\right) = -11,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0.$$

$\Rightarrow$  il y a réaction/évolution du sens inverse ( $\xi < 0$  ici).

le sens inverse consomme 1 solide  $\Rightarrow$  l'état final peut être l'équilibre chimique ou une transformation totale.

$\Rightarrow$  il faut comparer  $\xi_{eq}$  et  $\xi_{max}$ .

①  $\xi_{max}$  de le sens inverse :  $\xi_{max} = -0,039 \text{ mol}$

②  $\xi_{eq}$ ? A l'équilibre chimique,  $P_{CO_2,eq} = 0,36 \text{ bar} = \frac{(0,139 + \xi_{eq})RT}{V}$   
 $\Rightarrow \xi_{eq} = -0,10 \text{ mol}$ .

Conclusion:  $\xi_{max}$  sera atteint avant  $\xi_{eq}$  (en partant de  $\xi=0$ )

$\Rightarrow$  Transformation totale avec consommation totale de CaO.

$\Rightarrow$  Composition finale:  $n_{CaCO_3} = 0,10 \text{ mol}$

$$n_{CaO} = 0$$

$$n_{CO_2} = 0,10 \text{ mol}$$

$$A_f = RT \ln \left( \frac{n_{CO_2,eq}}{n_{CO_2}} \right) = -8,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \neq 0.$$

(d) En ajoutant CaO, l'affinité chimique ne varie pas.

Avant l'ajout, le système de la question b était à l'équilibre chimique  $A_r = 0$ .

Après l'ajout,  $A_f = 0 \Rightarrow$  le système reste à l'équilibre chimique.

$$A = RT \ln \left( \frac{n_{CO_2,eq}}{n_{CO_2}} \right)$$

independent de  $n_{CaO}$ .

(4) T maintenue constante  $\Rightarrow V^0 = \text{cte} \Rightarrow Q_{req} = \text{cte} \Rightarrow P_{CO_2,eq} = 0,36 \text{ bar}$   
 comme précédemment.

En modifiant V, on modifie  $Q_r$ :

$$Q_r = \frac{P_{CO_2}}{P^0} = \frac{n_{CO_2} RT}{V P^0} \Rightarrow \text{augmenter V fait diminuer } Q_r$$

En partant d'un équilibre chimique, diminuer  $Q_r$  en augmentant V tend à faire passer  $Q_r$  sous  $V^0$  ce qui entraîne une évolution en sens direct:

$\Rightarrow$  Toute augmentation de V tend à consommer  $CaCO_3$  mais tant qu'il reste  $CaCO_3$ .

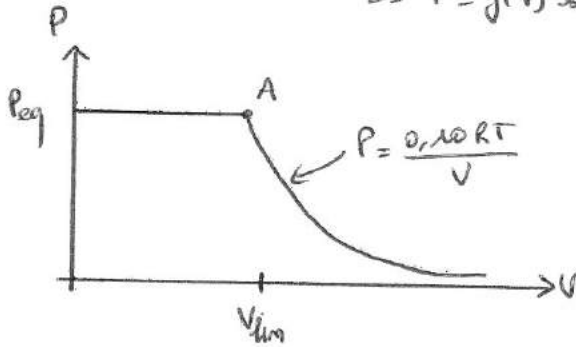


Tant que  $V$  est faible,  $\sum_f = \sum_{eq} \Rightarrow P_{finale} = P_{co2eq} = 0,36 \text{ bar}$ .

A un moment, à force d'augmenter  $V$ , tout  $\text{CaCO}_3$  a été consommé : la transformation est totale :  $\sum_f = \sum_{max} = 0,10 \text{ mol}$

$$\Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,10 \text{ mol} \Rightarrow \left| P = P_{\text{CO}_2} = \frac{0,10 \times RT}{V} \right.$$

$\Rightarrow P = f(V)$  est une hyperbole



Coordonnées de A ?

A est le point de concours des 2 courbes :

$$P_A = P_{eq} = 0,36 \text{ bar}$$

$$P_A = \frac{0,10 \cdot RT}{V}$$

$$V_A = \frac{0,10 \cdot RT}{P_{eq}} = 0,025 \text{ m}^3$$

$$\boxed{V_A = 25 \text{ L}}$$

$$\sum_{max} = 0,10 \text{ mol}$$

$$\sum_{eq} = \frac{P_{co2eq} V}{RT}$$

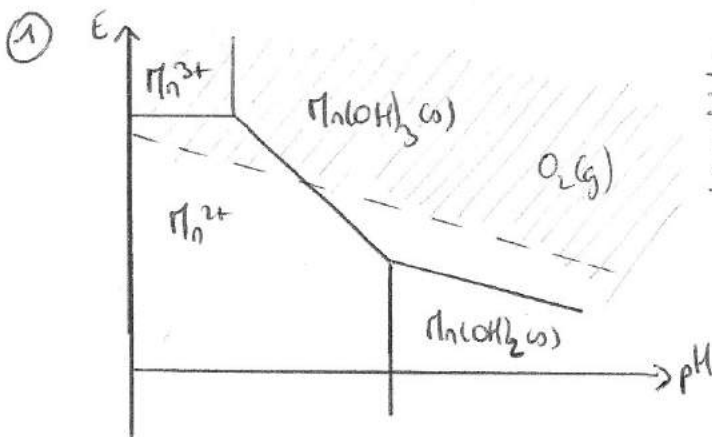
$\sum_{eq}$  dépend de  $V$ .

$$\Rightarrow \sum_f = \min(\sum_{max}, \sum_{eq})$$

dépend de  $V$ .

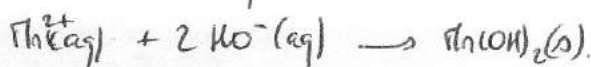
#### 4 - Dioxygène et vie marine.

##### A - Diagramme E-pH du manganèse.



NO	
III	$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn(OH)}_2$
II	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn(OH)}_2$

②  $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$  apparaît si le système évolue dans le sens direct de l'équation de réaction :



$$K^0 = \frac{1}{K_s}$$

Sens direct si  $Q_r < K_s$ .

$$\frac{1}{[Mn^{2+}][H_2O]^2} < \frac{1}{K_s} \Rightarrow [Mn^{2+}] \left( \frac{K_e}{[H^+]} \right)^2 > K_s \Rightarrow [H^+] < K_e \sqrt{\frac{[Mn^{2+}]}{K_s}}$$

$$[H^+] < 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{pH > 8,65}}$$

③ Couple  $Mn(OH)_3 / Mn^{2+}$  (NO III et II pr Mn  $\Rightarrow$  couple redox)

NO varié  $\Rightarrow$  redox  $\Rightarrow$  Nernst



$\bar{n} = 1$  NO  $\Rightarrow$  non redox  $\Rightarrow$  Goldberg-Wagner

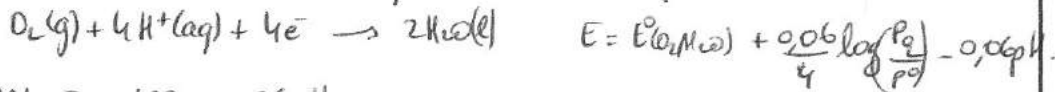
$$E = E^\circ(Mn(OH)_3 / Mn^{2+}) + 0,06 \log \left( \frac{1 \times [H^+]^3}{[Mn^{2+}] \times 1 \times (e^-)^1} \right)$$

$$E = \text{cte} - 0,18 \text{ pH} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pente} = -0,18 \text{ V/p.u. de pH}}}$$

### B - Dosage du dioxygène

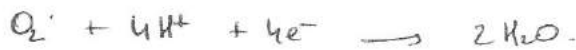
①  $Mn^{2+}(aq) + 2HO^-(aq) \rightarrow Mn(OH)_2(s)$  (a) précipité blanc

② En traçant la courbe fraîche du couple  $O_2 / H_2O$



$$\underline{\text{AN}} \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

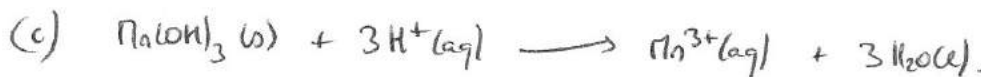
$Mn(OH)_2$  et  $O_2(g)$  ont des domaines disjoints : ils ne peuvent coexister et réagissent ensemble (en milieu basique) pour donner  $Mn(OH)_3$  et  $H_2O$ .



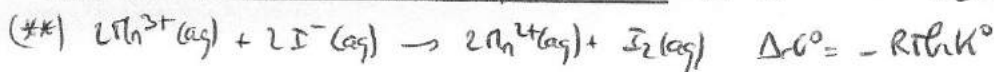
(b)  $4 Mn(OH)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4 Mn(OH)_3(s)$   
précipité brun.

③ le domaine d'existence de  $Mn(OH)_3$  est limité côté pH acide à  $pH = 2,8$ .

L'ajout d'acide sulfurique acidifie le milieu et dissout donc  $Mn(OH)_3(s)$ .



④  $Mn^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) \quad \Delta_{1/2} G_1^\circ = -FE^\circ_{Mn^{3+}/Mn^{2+}}$   
 $2I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2e^- \quad \Delta_{1/2} G_2^\circ = +2FE^\circ_{I_2/I^-}$



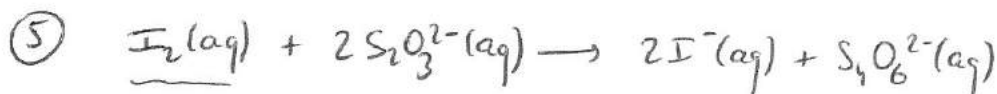
Si des  $H^+$  étaient restés ds l'équation de R° finale, il aurait été nécessaire d'ajouter des  $HO^-$  par souci de compte du fait que le travail se fait en milieu basique.

loi de Hess:  $\Delta_r G^\circ = 2\Delta_{12} G^\circ_1 + \Delta_{12} G^\circ_2$  ( $z \times$ ) = 2(1) + (2)

$$-RT \ln K^\circ = -2F(E^\circ_{\text{Pn}^{3+}/\text{Pn}^{2+}} - E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-})$$

$$2,3 RT \log K^\circ = 2F(E^\circ_{\text{Pn}^{3+}} - E^\circ_{\text{I}^-})$$

$$\log K^\circ = \frac{2}{0,06} (E^\circ_{\text{Pn}^{3+}} - E^\circ_{\text{I}^-}) = 30 \Rightarrow K^\circ = 10^{30} \Rightarrow \text{très favorable}$$

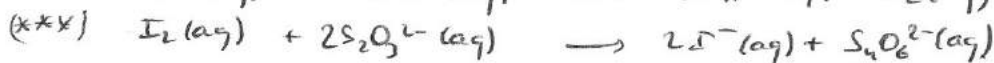
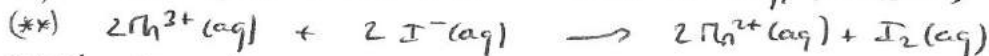
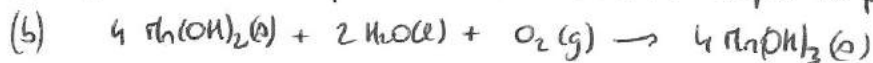


seule espèce colorée

L'équivalence est repérée par la disparition de la coloration brune due au diiode. Un agent de contraste comme l'empois d'amidon rend le repérage de l'équivalence plus précis.

Très classique.

(6) En repreneant les équations de réaction des étapes à partir de la consommation de  $\text{O}_2$ :



À l'équivalence,  $n_{\text{I}_2 \text{ dosé}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ dosé}} = \frac{1}{2} C_1 V_{\text{eq}}$

or  $n_{\text{O}_2} = \frac{1}{4} n_{\text{Pn}(\text{OH})_3 \text{ formé}}$   
 $n_{\text{Pn}(\text{OH})_3} = n_{\text{Pn}^{3+} \text{ formé}}$   
 $\frac{1}{2} n_{\text{Pn}^{3+} \text{ consommé}} = n_{\text{I}_2 \text{ formé}}$

$$2 n_{\text{O}_2 \text{ dosé}} = \frac{1}{2} C_1 V_{\text{eq}}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{4} C_1 V_{\text{eq}}$$

(7) l'échantillon d'eau de mer dosé contient  $n_{\text{O}_2} = \frac{1}{4} C_1 V_{\text{eq}}$

$n_{\text{O}_2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  (ds volume  $V_0$  d'eau de mer)

→ Concentration en  $\text{O}_2$  dissous:  $[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V_0} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$