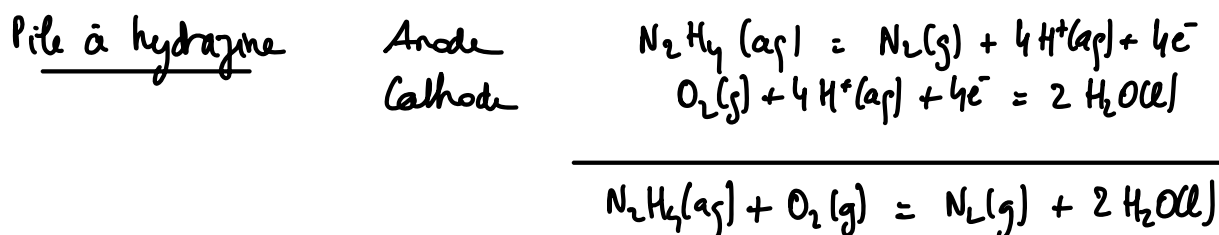
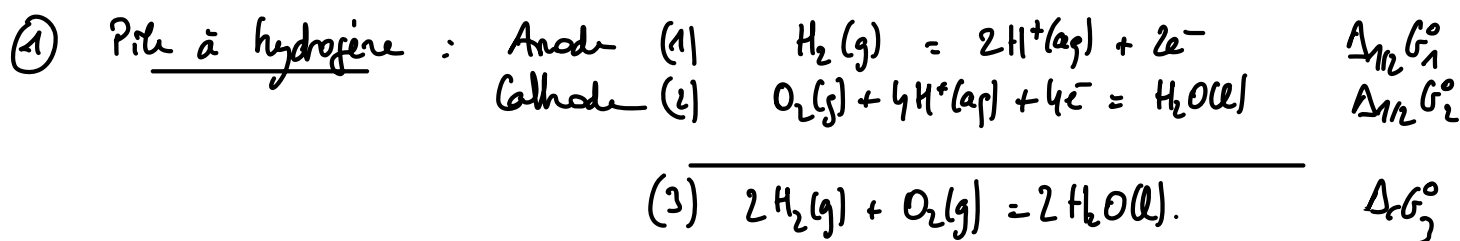


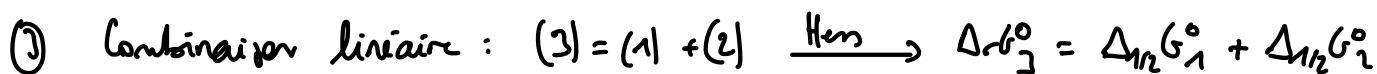
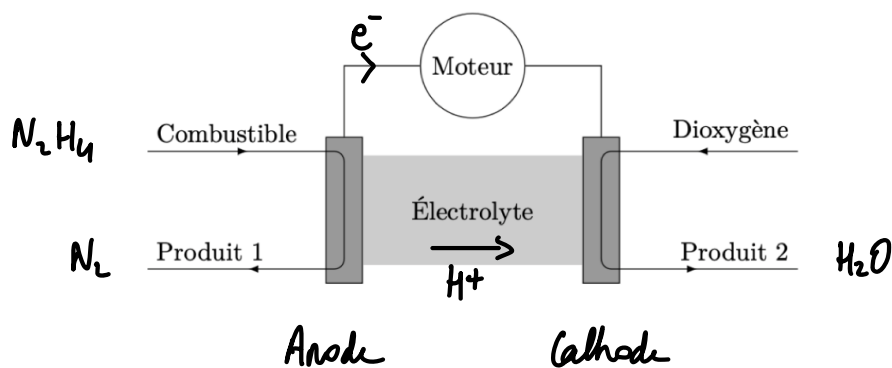


DS4 – Courbes intensité-potentiel /
diagrammes de phases LV / ch. organique

1 - Autour de l'hydrazine



②



$$-RT \ln K^\circ = 4F(E_1^\circ - E_2^\circ)$$

pile à
hydrogène

$$\log K^\circ = \frac{4F}{RT \ln 10} (E_2^\circ - E_1^\circ) = 82$$

Par analogie, pour la pile à hydrazine :

$$\log K^{\circ'} = \frac{4F}{RT \ln 10} (E_2^\circ - E_3^\circ) = 104$$

Ramenés à 1 e chauffé, $K^\circ = 10^{20,5}$ et $K^{\circ'} = 10^{26}$: R° extrêmement favorables

(4) Dans les deux piles, le milieu est aqueux. Les métaux doivent ici rester intacts et par conséquent, être stables dans l'eau.

Le domaine de stabilité du métal est en blanc sur les diagrammes.

x le platine a son domaine de stabilité partiellement commun avec le domaine de stabilité de l'eau (B) quel que soit le pH.
le platine est stable dans l'eau pour tout pH: il peut être choisi dans les deux piles.

x le nickel et le cobalt sont stables dans l'eau sauf en milieu très acide. Ils peuvent être choisis uniquement dans la pile à hydrazine.

(5) (a) la pile est choisie pour générer le travail électrique à communiquer à l'extérieur: δW_e est l'énergie "utile".

lors de son fonctionnement, un transfert thermique est aussi mis en jeu. le transfert d'énergie total est $\delta W_e + \delta Q$.

(b) 1^{er} ppc dans des conditions isotherme et isobare $dH = \delta Q + \delta W_e$

2^{de} ppc dans des conditions isotherme, isobare et réversible: $dS = \delta S_e + \delta S_c = \delta S_e$

$$\text{or } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{isotherme: } T = T_{\text{ext}}}}{=} \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{dH - \delta W_e}{T}$$

$$\Rightarrow \delta W_e = dH - T dS = d(H - TS) = dG \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Total}}}{}$$

Par les fonctions d'état H et G symbolisées par $X(T, P, \zeta)$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, \zeta} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, \zeta} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial \zeta} \right)_{T, P} d\zeta = \Delta_r X d\zeta$$

isotherme
 isobare

ici, $\Delta_r X = \Delta_r X^\circ$ car le système est à l'état standard

$$\left. \begin{aligned} \delta W_e &= \Delta_r G^\circ d\xi \\ \delta W_e + \delta Q &= \Delta_r H^\circ d\xi \end{aligned} \right\} \boxed{\text{rendement} : \rho = \frac{\delta W_e}{\delta Q + \delta W_e} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}}$$

(2) $\Delta_r G^\circ$ a été exprimé en (3).
 $\Delta_r H^\circ$ se calcule grâce à la loi de Hess.

$$\left. \begin{aligned} \text{Pile à H : } \Delta_r G^\circ &= 4F(E_1^\circ - E_2^\circ) = -475 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -572 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned} \right\} \rho = 83\%$$

$\text{O}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow$
 sont les esp. chim. de référence des éléments H et O

Pile à hydrogène $\Delta_r G^\circ = 4F(E_3^\circ - E_2^\circ) = -602 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, g) = -622 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\rho = 97\%$$

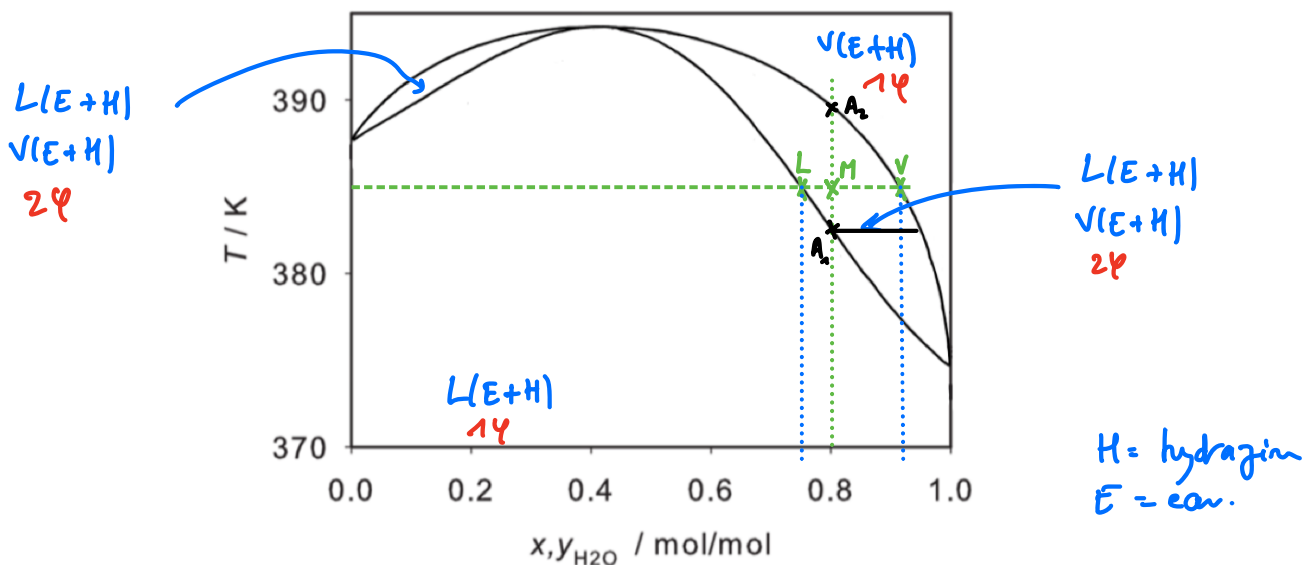
(6) Pour un moteur à moteur thermique, la source froide est l'air ambiant ($T_f \sim 20^\circ\text{C}$), la source chaude est le chambre de combustion ($T_h \sim 500^\circ\text{C}$).

$$\rho_{\text{Carnot}} = \frac{T_h - T_f}{T_h} = \frac{480}{500 + 273} = 0,62 = 62\%$$

la pile à combustible est disponible prometteur mais le coût des électrodes est aujourd'hui prohibitif.

(7) Voir page suivante

(8) Homonéotopie.
 le mélange correspondant charge d'état à T de si P fixée. Les de charge d'état, la phase vapeur et la phase liquide ont la même composition.



Calcul de variance à l'homoazéotrope

Espèces physico-chimiques présents : $E(l)$, $E(v)$, $H(l)$, $H(v)$

Variabls intensives de description : $T, P, x_E^l, x_E^v, x_H^l, x_H^v$. ($\nu = 6$)

Relations indep entre ces variables :

$\varphi \text{ liq} : x_E^l + x_H^l = 1$ $\varphi \text{ vap} : x_E^v + x_H^v = 1$ ELV de l'eau $\rightarrow K_1^0 = Q_{r1}$ ELV de l'hydrazin $\rightarrow K_2^0 = Q_{r2}$ à l'homoazéotrope, $x_E^l = x_E^v$	}	4 = 5
---	---	-------

$\nu = 1$

Une fois la pression fixée, il ne reste aucun DOF au système.
 T, x_E^l, x_E^v, x_H^l et x_H^v ont des valeurs fixées.

$$\omega_E = \frac{n_E}{n_E + n_H} = \frac{n_E M_E}{n_E M_E + n_H M_H} = \left(1 + \frac{n_H M_H}{n_E M_E} \right)^{-1} = \left(1 + \frac{(1-x_E) M_H}{x_E M_E} \right)^{-1}$$

$$\omega_E = \left(1 + \frac{0,57 \times 32}{0,43 \times 18} \right)^{-1} = 0,30.$$

l'eau représente 47% des molécules du mélange mais seulement 30% de sa masse ce qui est cohérent avec les masses molaires des deux espèces.

10) $x_E = 0,80$

a) Ébullition commençant au point A_1 : 383 K (110°C)
composition 1^{ère} bulle: $y_E^v = 0,97$

b) Δ absence mélange \rightarrow théorème des moments dirigés à équilibre des qt de matière.

$$n_{\text{tot}}^l ML = n_{\text{tot}}^v MV \quad x_E^l = 0,75$$

$$y_E^v = 0,92$$

$$0,07 n_{\text{tot}}^l = 0,12 n_{\text{tot}}^v$$

D'autre part $n_{\text{tot}}^l + n_{\text{tot}}^v = 5 \text{ mol}$

$$\begin{cases} 0,07 n_{\text{tot}}^l = 0,12 n_{\text{tot}}^v \\ n_{\text{tot}}^l + n_{\text{tot}}^v = 5 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{tot}}^l = 1,71 n_{\text{tot}}^v \\ n_{\text{tot}}^v (1 + 1,71) = 5 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{tot}}^v = 1,85 \text{ mol} \\ n_{\text{tot}}^l = 3,16 \text{ mol} \end{cases}$$

Au sein de la phase liquide, $x_E^l = 0,75 \Rightarrow n_E^l = 2,37 \text{ mol}$ et $n_H^l = 0,79 \text{ mol}$
 $\Rightarrow m_E^l = 42,7 \text{ g}$ et $m_H^l = 25,3 \text{ g}$
 $\Rightarrow \boxed{m_{\text{tot}}^l = 68 \text{ g}}$

la masse totale du système liquide vapeur est de

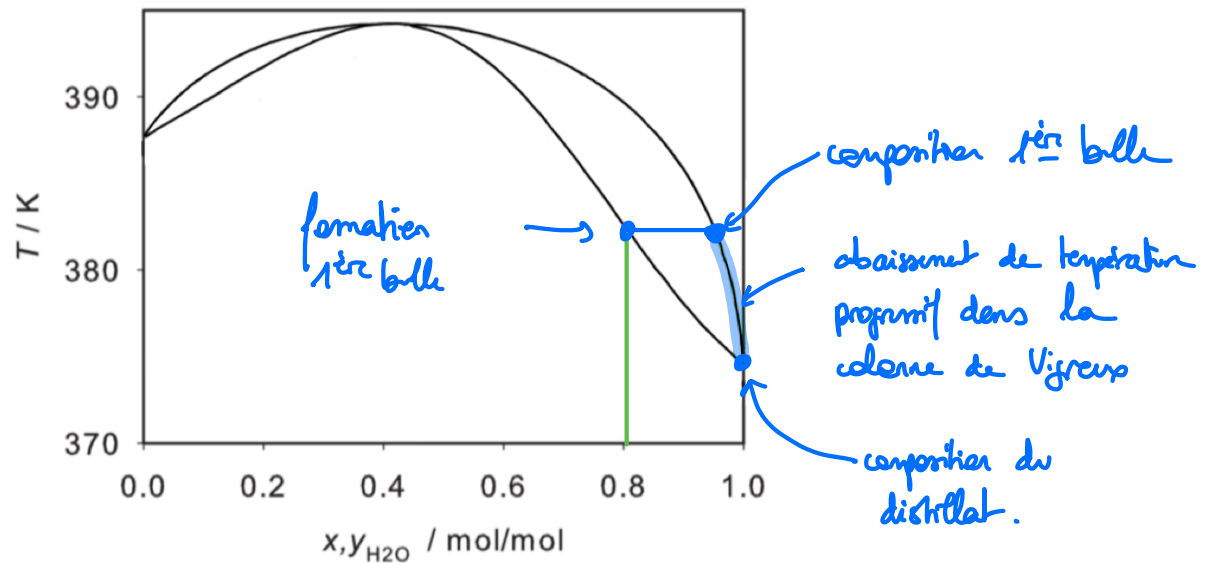
$$\begin{array}{l} n_E^{\text{tot}} = 4 \text{ mol} \Rightarrow m_E^{\text{tot}} = 72 \text{ g} \\ n_H^{\text{tot}} = 4 \text{ mol} \Rightarrow m_H^{\text{tot}} = 32 \text{ g} \end{array} \Bigg) m_{\text{tot}} = 104 \text{ g}$$

donc $\boxed{m_{\text{tot}}^v = 104 - 68 = 36 \text{ g}}$

c) Fin de vaporisation en A_2 à 389 K
Composition dernier goutte $x_E^l = 0,65$.

(b) le distillat s'identifie au mélange (ou à l'espèce) le + volatil du fluide.
 c'est l'eau ici

La température en tête de colonne reste stable tant q. l'eau constitue le distillat.
 L'opération se donc arrête lorsqu'elle reste dans le ballon de mélange homogénéisé.



Ainsi, l'intégralité de l'hydrazine se concentre dans le résidu qui s'apparente ici au mélange homogénéisé.

$$\alpha_{\text{Homog}} = 0,43 = \frac{n_E}{n_E + n_H} \quad (\text{composition du résidu})$$

$$\Rightarrow n_E (\text{résidu}) = n_H \times \left(\frac{1}{0,43} - 1 \right)^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{n_H}{n_E} = \frac{1}{0,43} - 1$$

$$n_E (\text{résidu}) = 0,75 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{mass d'eau dans le résidu} : 13,6 \text{ g.} \quad (0,75 \times 18)$$

$$\text{mass d'hydrazine dans le résidu} : 32 \text{ g} \quad (1 \times 32)$$

$m(\text{résidu}) \sim 46 \text{ g}$

(11) L'espèce la plus volatile n'est pas l'eau car sa pression de vapeur saturante n'est pas supérieure à celle de l'hydrazine à la température de l'ébull.

Rq : ce résultat est confirmé sur le diagramme isobare avec une température d'ébullition plus faible.

(12) À l'équilibre liquide - vapeur du constituant "i".

$$\mu_{ig} = \mu_{il} \xrightarrow{\text{ideal}} \mu_{ig}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_i}{p^{\circ}} \right) = \mu_{il}^{\circ} + RT \ln(x_{il}).$$

En particulier, dans le cas du corps pur, la relation devient $\left(\frac{P_i = P_s}{x_{il} = 1} \right)$.

$$\mu_{ig}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_{is}}{p^{\circ}} \right) = \mu_{il}^{\circ}.$$

Par soustraction des 2 relations, $RT \ln \left(\frac{P_i}{P_{is}} \right) = RT \ln(x_{il}) \Rightarrow \boxed{P_i = x_{il} P_{is}}$

(13) La pression totale n'est pas la somme des pressions partielles. Chaque des pressions partielles peut s'écrire grâce à la loi de Raoult.

$$\boxed{P = P_1 + P_2 = x_{1l} P_{1s} + x_{2l} P_{2s} = x_{1l} (P_{1s} - P_{2s}) + P_{2s}}$$

courbe d'ébullition affine croissante.

(14) Deux façons d'exprimer la pression partielle : $P_i = x_{il} P_{is} = x_{iv} P$

\uparrow Raoult \uparrow Dalton.

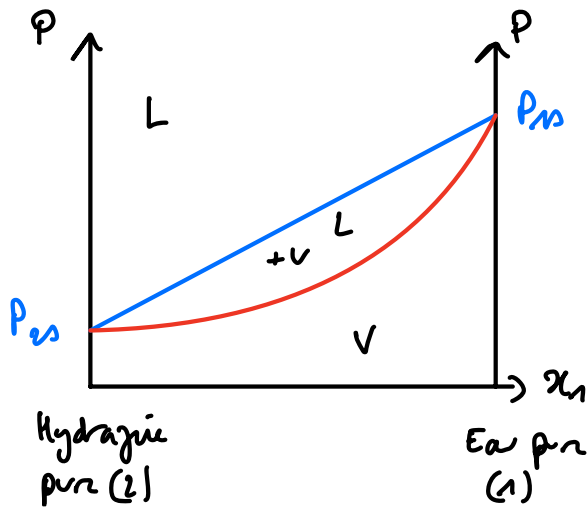
$$x_{il} = x_{iv} \frac{P}{P_{is}} \Rightarrow P = x_{iv} \frac{P}{P_{is}} (P_{1s} - P_{2s}) + P_{2s}$$

$$\Rightarrow P P_{1s} = x_{iv} P (P_{1s} - P_{2s}) + P_{1s} P_{2s}$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{P_{1s} P_{2s}}{P_{1s} + x_{iv} (P_{2s} - P_{1s})}}$$

courbe de rosée hyperbolique.

15



L = mélange liquide idéal eau - hydrazine (1 phase)
 V = _____ vapeur _____

16)
$$G_L = n_{1l} \left(\mu_{1l}^\circ(T) + RT \ln(n_{1l}^l) - RT \ln(n_{1l} + n_{2l}) \right) + n_{2l} \left(\mu_{2l}^\circ(T) + RT \ln(n_{2l}) - RT \ln(n_{1l} + n_{2l}) \right) - ART \frac{n_{1l} n_{2l}}{n_{1l} + n_{2l}}$$

Par définition du potentiel chimique (enthalpie libre molaire partielle).

$$\begin{aligned} \mu_{1l} &= \left(\frac{\partial G_L}{\partial n_{1l}} \right)_{T, P, n_{2l}} = \left(\mu_{1l}^\circ + RT \ln \left(\frac{n_{1l}}{n_{1l} + n_{2l}} \right) \right) + n_{1l} \times RT \left(\frac{1}{n_{1l}} - \frac{1}{n_{1l} + n_{2l}} \right) - n_{2l} RT \frac{1}{n_{1l} + n_{2l}} \\ &\quad - ART \frac{n_{2l}(n_{1l} + n_{2l}) - n_{1l} n_{2l}}{(n_{1l} + n_{2l})^2} \\ &= \mu_{1l}^\circ + RT \ln(x_{1l}^l) + RT \underbrace{\left(\frac{n_{1l}}{n_{1l}} - \frac{n_{1l} + n_{2l}}{n_{1l} + n_{2l}} \right)}_{=0} - ART \underbrace{\left(\frac{n_{2l}}{n_{1l} + n_{2l}} \right)^2}_{=x_{2l}} \end{aligned}$$

$$\mu_{1l} = \mu_{1l}^\circ + RT \ln(x_{1l}^l) - ART (1 - x_{1l}^l)^2$$

(17) En phase gaz, l'expression du potentiel chimique reste inchangée puisqu'on utilise le modèle idéal et toujours celui du mélange de GP.
 Dans le cas particulier où le liquide est pur, alors $P_1 = P_{1s}$.

D'autre part, pour le liquide, s'il s'agit d'eau pure, $x_{1l} = 1$. L'expression précédente se limite au terme μ_{1l}^0 .

$$\text{donc } \mu_{1l} = \mu_{1l}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{1s}}{p^0} \right).$$

Comme précédemment, en considérant l'équilibre LV de l'eau, il vient:

$$\mu_{1l} = \mu_{1v}.$$

$$\mu_{1l}^0 + RT \ln(x_{1l}) - A RT (1-x_{1l})^2 = \mu_{1v}^0 + RT \ln \left(\frac{P_1}{p^0} \right)$$

$$RT \ln \left(\frac{P_{1s}}{p^0} \right) + RT \ln(x_{1l}) - A RT (1-x_{1l})^2 = RT \ln \left(\frac{P_1}{p^0} \right).$$

$$\Rightarrow \boxed{P_1 = x_{1l} P_{1s} e^{-A(1-x_{1l})^2}}$$

(18) $P = P_1 + P_2$ (l'expression de P_2 est construite selon un modèle analogue)

$$P = x_{1l} P_{1s} e^{A(1-x_{1l})^2} + x_{2l} P_{2s} e^{A x_{2l}^2}$$

$$\boxed{P = x_{1l} e^{-A(1-x_{1l})^2} P_{1s} + (1-x_{1l}) e^{-A x_{1l}^2} P_{2s}}$$

(19) (a) $\frac{dP}{dx_{1l}} = e^{A(1-x_{1l})^2} P_{1s} (1 + 2A x_{1l} (1-x_{1l})) + e^{-A x_{1l}^2} P_{2s} (-1 - 2A x_{1l} (1-x_{1l}))$

$$\boxed{\frac{dP}{dx_{1l}} = A x \left(P_{1s} e^{-A(1-x_{1l})^2} - P_{2s} e^{-A x_{1l}^2} \right) \times \left(\frac{1}{A} + 2 x_{1l} (1-x_{1l}) \right)}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q(x_{1l}, A) = \frac{1}{A} + 2 x_{1l} (1-x_{1l})}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{b) } x_{1L} \text{ et } 1-x_{1L} > 0 \text{ sur }]0,1[. \\ A > 0 \end{array} \right\} \underline{Q(A, x_{1L}) > 0. \text{ sur }]0,1[.}$$

c) la courbe d'ébullition présente un extremum local si $\frac{dP}{dx_{1L}} = 0$ sur $]0,1[$.

$$P_{20} e^{-Ax_{1L}^2} = P_{10} e^{-A(1-x_{1L})^2}$$

$$\Rightarrow e^{A(x_{1L}^2 - (1-x_{1L})^2)} = \frac{P_{20}}{P_{10}}$$

$$\hookrightarrow a^2 - b^2 = (a+b)(a-b)$$

$$\Rightarrow A(2x_{1L} - 1) = \ln\left(\frac{P_{20}}{P_{10}}\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{A = \frac{\ln(P_{10}/P_{20})}{1-2x_{1L}}} \quad \text{si } x_{1L} \neq \frac{1}{2}$$

la courbe d'ébullition présente un extremum s'il existe une valeur de x_{1L} dans l'intervalle $]0,1[$ tj la relation précédente soit vérifiée.

$$\begin{array}{l} 0 < x_{1L} < 1 \\ -1 < 1-2x_{1L} < 1 \end{array}$$

si x_{1L} appartient à $]0, 0,5[$,

$$0 < 1-2x_{1L} < 1 \Rightarrow 1 < \frac{1}{1-2x_{1L}}$$

$$\Rightarrow \boxed{A = \frac{\ln(P_{10}/P_{20})}{1-2x_{1L}} > \ln\left(\frac{P_{10}}{P_{20}}\right)}$$

ou de façon symétrique si $x_{1L} \in]0,5; 1[$

$$-1 < 1-2x_{1L} < 0 \Rightarrow \frac{1}{1-2x_{1L}} < -1$$

$$\Rightarrow \boxed{A = \frac{\ln(P_{10}/P_{20})}{1-2x_{1L}} < -\ln\left(\frac{P_{10}}{P_{20}}\right)}$$

un extremum existe si $A \notin \left[-\ln\left(\frac{P_{10}}{P_{20}}\right); \ln\left(\frac{P_{10}}{P_{20}}\right)\right]$

$$(20) \quad a) \quad AN: \quad A = \frac{\ln(P_{10}/P_{20})}{1-2x_0} = 2,13.$$

b) Connaissant x_{1l} et A , il est possible de déterminer la valeur de la pression totale.

$$P = x_{1l} e^{-A(1-x_{1l})^2} P_{10} + (1-x_{1l}) e^{-Ax_{1l}^2} P_{20}$$

$$P = 0,80 \times e^{-2,13 \times 0,20^2} \times 1,01 + 0,20 \times e^{-2,13 \times 0,80^2} \times 0,606$$

$$P = 0,77 \text{ bar}$$

La pression totale connue et la pression partielle pouvant être calculée, la fraction molaire de "1" en phase vapeur se déduit par la loi de Dalton:

$$P_1 = x_{1v} P_{10} e^{-A(1-x_{1l})^2} = 0,80 \times 1,01 \times e^{-2,13 \times 0,20^2} = 0,74 \text{ bar}$$

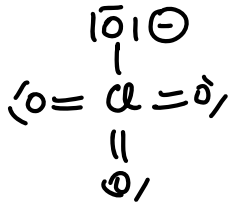
$$\Rightarrow \boxed{x_{1v} = \frac{P_1}{P} = 0,96}$$

Sur le plan littéral, comme $P = P_1 + P_2$, il vient

$$\boxed{x_{1v} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \left(1 + \frac{P_2}{P_1}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{(1-x_{1l}) e^{-Ax_{1l}^2} P_{20}}{x_{1l} e^{-A(1-x_{1l})^2} P_{10}}\right)^{-1}}$$

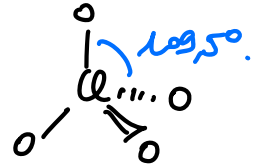
2 - RECYCLAGE DE PANNEAUX VOLTAIQUES.

(21) ClO_4^- : $N_{ev} = 7 + 24 + 1 = 32 \Rightarrow 16$ doublets

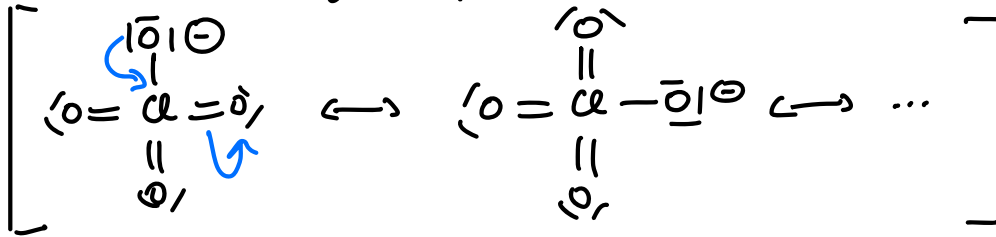


le chlore peut dépasser l'octet.

Géométrie tétraédrique régulière



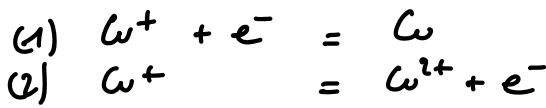
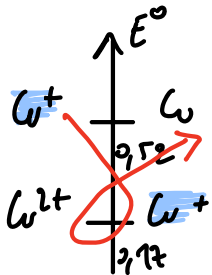
Le tétraèdre est régulier par suite de la délocalisation électronique.



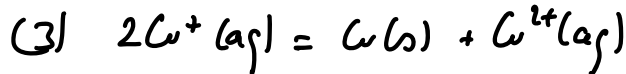
RECU

La géométrie tétraédrique n'est pas systématiquement identifiée et la justification, notamment par l'écriture des formes mésomères est parfois manquante. Une majorité de copies propose des formes complètement farfelues. Rappelons que l'écriture d'une formule de Lewis, qui plus est sur une molécule pas forcément rencontrée auparavant, doit systématiquement commencer par un décompte des électrons de valence.

(22) L'ion Cu^+ se dissout en solution aqueuse.



$\Delta_{1/2} G_1^\circ = -FE_1^\circ$
 $\Delta_{1/2} G_2^\circ = +FE_2^\circ$



$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

(3) = (1) + (2)

Loi Hess →

$\Delta_r G^\circ = \Delta_{1/2} G_1^\circ + \Delta_{1/2} G_2^\circ$

$-RT \ln K^\circ = -F(E_1^\circ - E_2^\circ) \Rightarrow$

$\log K^\circ(T) = \frac{F}{RT \ln 10} (E_1^\circ - E_2^\circ)$
 $K^\circ = 10^{5,8} \gg 1$
 Très favorable

La solution d'acide perchlorique arrive en pH nul (acide fort à 1 mol.L⁻¹)

La valeur de la constante d'équilibre n'est pas un critère suffisant pour indiquer si le système évolue en sens direct. car il se contente de comparer les valeurs de potentiels standard.

Pour juger de l'évolution du système, il faudrait calculer $\Delta_r G = -F(E_1 - E_2)$. Pour cela, les concentrations des ions seraient nécessaires pour connaître les écarts aux potentiels standard grâce à la relation de Nernst. En l'absence de ces données, et en arguant que le terme logarithmique est souvent faible, on s'autorise à conclure ici.

(23) Le système est rapide : on ne note aucun surpotentiel nécessaire pour que démarre une oxydation ou une réduction lorsque la s'écarte du potentiel d'équilibre

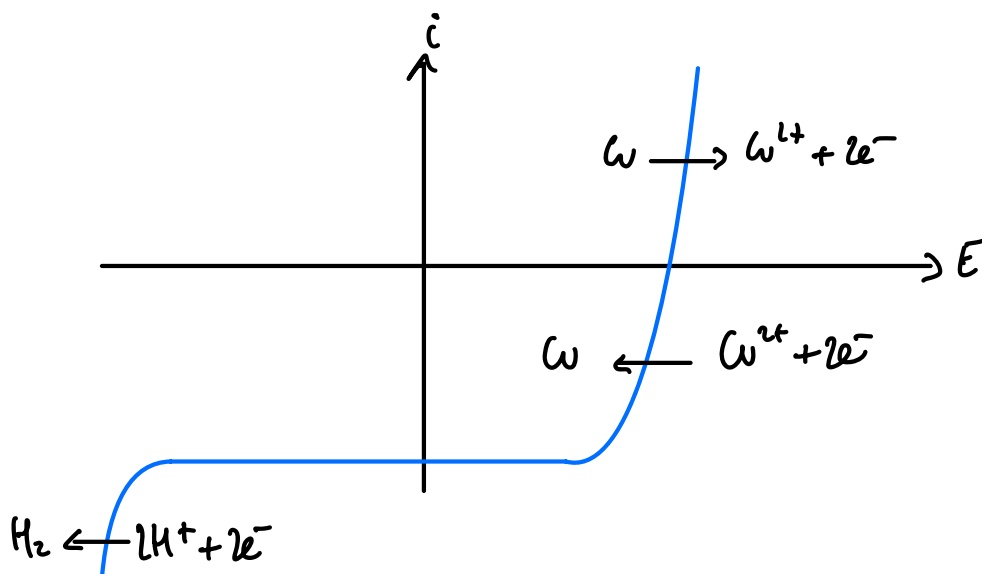
(24) Allure de la courbe courant-potentiel sur électrode de cuivre.

Espèces présentes

Cu : réducteur

Cu^{2+} : oxydant

Eau : oxydant et réducteur.



⚠ Réaction électrochimique suppose que les e^- apparaissent

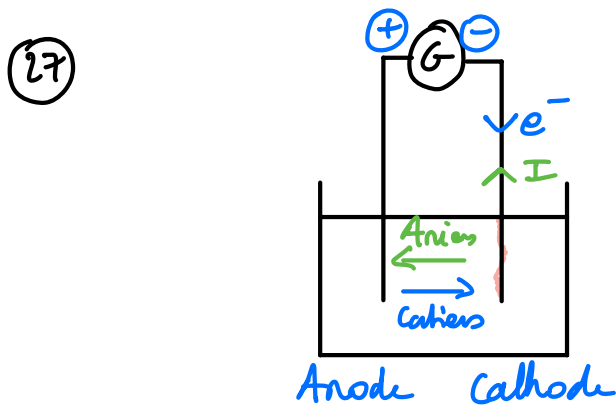
La courbe d'oxydation de l'eau n'est pas observée car le courant d'oxydation de l'électrode de cuivre fait augmenter le courant jusqu'à la valeur maximale admise par le potentiostat avant qu'il ne soit atteint le potentiel qui entraîne l'oxydation de l'eau.

- (25) Pour un système rapide, lorsque l'oxydant et le réducteur d'un couple coexistent dans l'électrolyte, le potentiel à courant nul s'identifie au potentiel fourni par la relation de Nernst.

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{C^{\circ}} \Rightarrow [Cu^{2+}] = C^{\circ} \cdot 10^{\frac{2}{0,059} (E - E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ})}$$

$$[Cu^{2+}] = 10^{\frac{0,31 - 0,34}{0,059}} = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

- (26) La branche d'oxydation correspond à l'oxydation du matériau constituant l'électrode. Et il y a aucun transport de matière vers l'électrode pouvant limiter le courant.

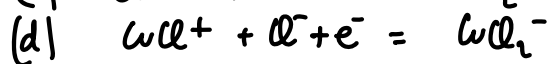
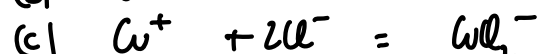


La formation de cuivre solide sur l'électrode de droite atteste de la réduction du cuivre (II) qui s'y réalise.

⇒ Cette électrode joue le rôle de cathode et des électrons doivent y affluer.

Trop de confusions sur la polarité de la cathode (négative) et de l'anode (positive) pour un système fonctionnant en mode électrolyseur

- (28) Couple $CuCl^+ / CuCl_2^-$ (cuivre(II) / cuivre(I)).



$$\Delta_r G_a^{\circ} = -F E_a^{\circ}$$

$$\Delta_r G_b^{\circ} = -RT \ln \beta_1$$

$$\Delta_r G_c^{\circ} = -RT \ln \beta_2$$

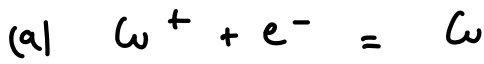
$$\Delta_r G_d^{\circ} = -F E_d^{\circ}$$

l'inconnue est ici E_d° .

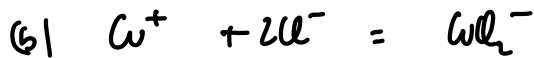
(d) = (a) - (b) + (c) $\xrightarrow[\text{Hess}]{\text{loi de}}$ $E_d^{\circ} = E_a^{\circ} + \alpha(T) [\log(\beta_2) - \log(\beta_1)]$

$E_d^{\circ} = 0,59V$ pour $CuCl^+ / CuCl_2^-$

Complex $\text{CuCl}_2^- / \text{Cu}$ ($\text{Cu}(\text{I})$ / $\text{Cu}(\text{O})$).



$\Delta_{\text{red}} G_a^\circ = -F E_a^\circ$



$\Delta_r G_b^\circ = -RT \ln K$



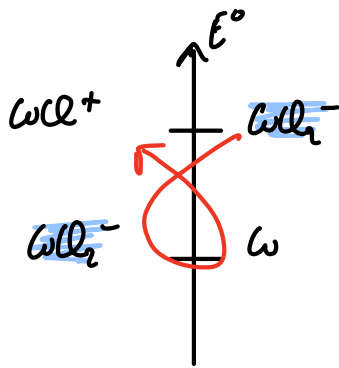
$\Delta_{\text{red}} G_c^\circ = -F E_c^\circ$

l'inconnue est ici E_c° .

(c) = (a) - (b) Loi de Nernst $\rightarrow E_c^\circ = E_a^\circ - \alpha(T) \log(K)$

$E_c^\circ = 0,06 \text{ V}$ pour $\text{CuCl}_2^- / \text{Cu}$.

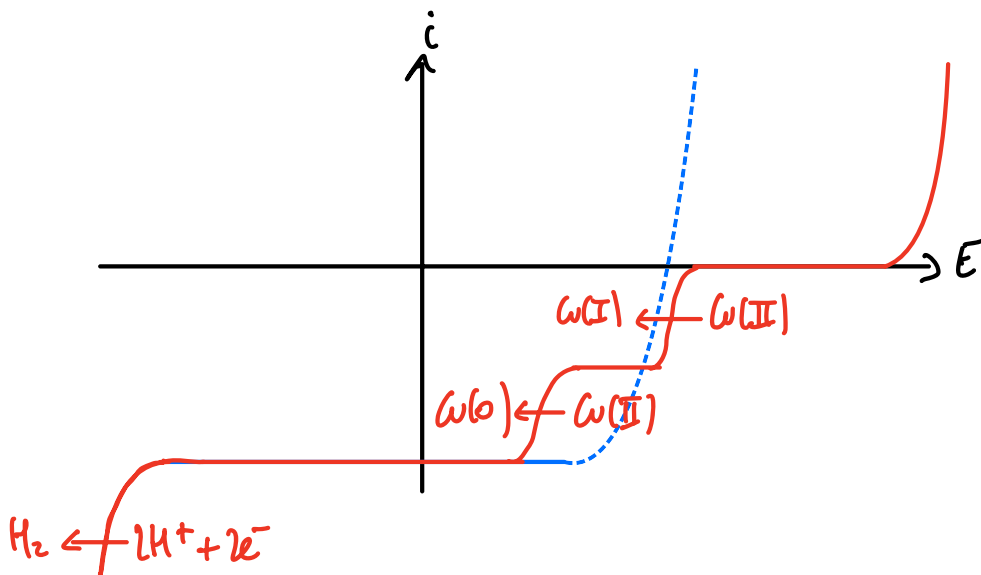
Echelle de potentiels standard en milieu chlorure



Cette fois, le $\text{Cu}(\text{I})$ est stable : sa distribution n'est plus favorable ($K^\circ < 1$)

(29) En milieu HClO_4 , le nombre d'oxydation +I est instable : on observe la réduction de l'ion Cu^{2+} en cuivre.

En présence d'ions chlorure, le $\text{NO}(\text{Cu}) = +\text{I}$ est stable : on note que la réduction du cuivre(II) peut dans un premier temps former le complexe du cuivre(I) (autour de 0,53V), puis du cuivre autour de 0,06V.



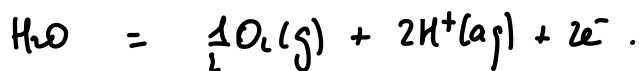
(30) Le potentiel de la cathode est contrôlé par potentiométrie : une électrode de référence est utilisée ainsi qu'un voltmètre.

$$U_{\text{voltmètre}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{ref}} \Rightarrow \underline{E_{\text{cathode}} = U_{\text{voltmètre}} + E_{\text{ref}}}$$

(31) Pour un potentiel cathodique de $-0,30\text{V/ENH}$, la réduction des cuivre(II) en cuivre(0) est active.



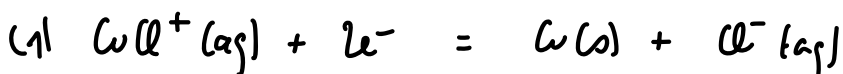
(32) D'après le bilan fourni de l'électrolyse, l'ion chlorure est oxydé en dichlore. D'autre part, dans cette zone de potentiel, l'oxydation de l'eau est envisageable.



(33) Raisons possibles :

- Modifier les propriétés oxydo-réductrices (modifier les valeurs de E°) pour écarter les valeurs de réduction et obtenir sélectivement un métal sur l'électrode.
- Éviter des précipitations d'hydroxydes en travaillant en milieu acide.
- Augmenter la conductivité de l'électrolyte par abaissement de la chute ohmique.

(34) Deux réductions ont lieu pour $E_{\text{cathode}} = -0,90\text{V/ENH}$.



(35) Le courant limite de diffusion pour un processus de demi-espèce $\text{AOx} + n\text{e}^{-} = \text{Red}$ dans le sens de la réduction de l'oxydant s'exprime

$$I_{\text{lim}} = \frac{n}{4} D_{\text{Ox}} S \frac{[\text{Ox}]}{\delta}$$

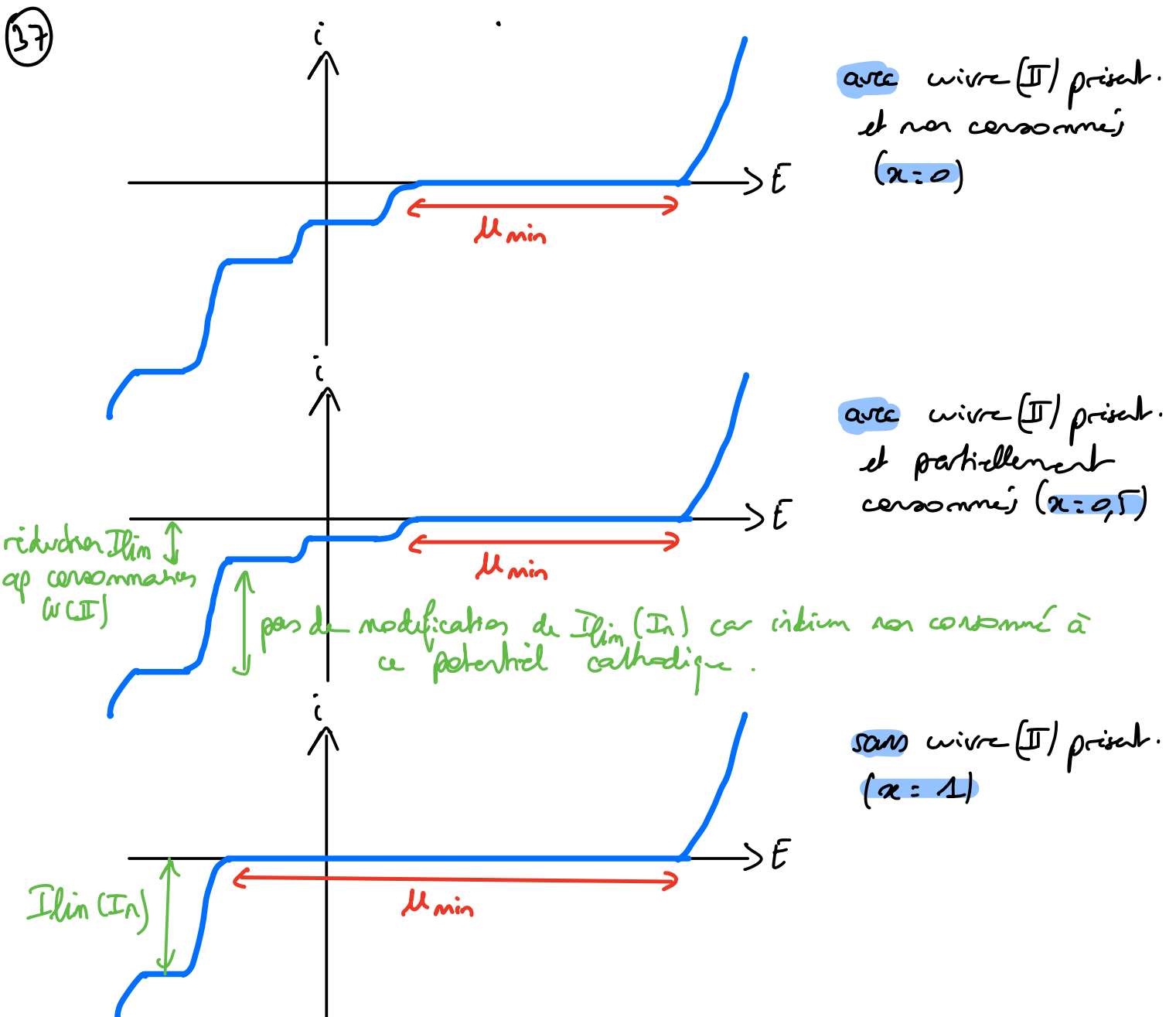
Par le processus (1), $\frac{n}{\nu} = 2$ \leadsto I_{lim} correspond à 2 courants

Par le processus (2), $\frac{n}{\nu} = 3$. \leadsto I_{lim} correspond à 3 courants de plus

Le rapport $3/2$ entre les courants limites et donc lié au rapport $3/2$ entre nombres stœchiométriques.

Les concentrations de l'ion $InCl_2^-$ et de l'ion Cl^- sont donc égales puisque les coefficients de diffusion sont égaux et que la surface de l'électrode et l'épaisseur de la couche de diffusion sont les mêmes pour les 3 processus.

(36) lorsque tous les ions $cu(II)$ ont été réduits, les valeurs de réduction correspondantes disparaissent. la tension imposée se donc insuffisante pour que l'électrolyse se poursuive. et que l'indium soit déposé.



38) Rendement faradique: $\rho_F = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{débiterie}}}$

* charge électrique débitée : $Q = i_{\text{débiterie}} \Delta t$.

* masse de cuivre déposée : $m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} n_e \cdot M_{\text{Cu}} = \frac{i_{\text{utile}} \Delta t M_{\text{Cu}}}{2F}$

$$\Rightarrow \rho_F = \frac{2F m_{\text{Cu}}}{Q M_{\text{Cu}}} = \frac{2 \times 96500 \times 0,29}{1000 \times 63,5} = \underline{0,88}$$

39) De façon semblable, le rendement s'écrit : $\rho = \frac{m_{\text{In déposée}}}{m_{\text{In maximale}}}$

$$\rho = \frac{m_{\text{In}}}{[In]_0 V M_{\text{In}}} = 0,80$$

On peut imaginer qu'une partie de l'indium formé se détache de l'électrode, ce qui tend à abaisser la masse pesée par rapport à la masse produite.

D'autre part, nous ne disposons d'aucune information sur la durée d'électrolyse. Celle-ci est peut-être trop courte pour convertir intégralement l'indium.

⚠ il ne s'agit pas d'un rendement en courant : ici on ne compare pas la qt d'e⁻ utile par le processus d'intérêt et la qt d'e⁻ débitée. On compare la qt d'indium formé par rapport à la qt d'indium apportée. Un argument en lien avec l'utilisation d'e⁻ par un processus compétitif n'est donc pas adapté.

40) Réduction de Ga(III) en absence d'ions thiocyanate : $\text{Ga}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- = \text{Ga}(\text{s})$
et en présence d'ions thiocyanate



41) La complexation de l'oxydant du couple Ga^{3+}/Ga abaisse le pouvoir oxydant de l'ion Ga^{3+} , ce qui est cohérent avec une diminution du potentiel standard du couple.

On note par contre que la v.a.p. de réduction est déplacée vers des potentiels négatifs. Ceci ne peut s'expliquer que par une diminution du surpotential seul par la réduction du gallium(III) en présence de ce ligand.

(42)

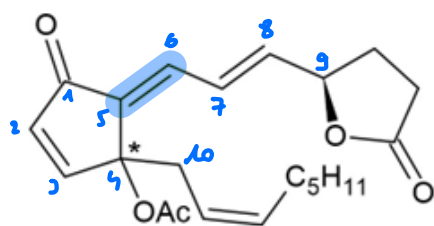
L'addition d'ions thiocyanate permet d'élargir la plage de réduction de l'ion gallium (III) de celle de réduction de l'eau.

En effet, il est désormais possible de fixer le potentiel de la cathode dans un intervalle plus large ($-0,73\text{ V}$ à environ $-1,2\text{ V}$) alors qu sans ions thiocyanate, la plage de potentiels admissible est limitée à l'intervalle (-1 V à $-1,2\text{ V}$ environ).

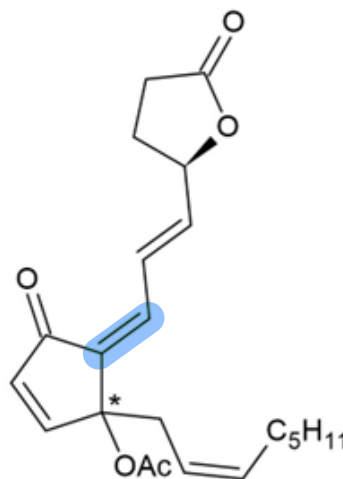
Ainsi, le rendement faradique devrait être plus important en limitant le risque de réduction de l'eau.

3. Synthèse des clavulactones II et III

(43) Les clavulactones sont diastéréoisomères : elles diffèrent par la configuration de la double liaison C=C identifiée.

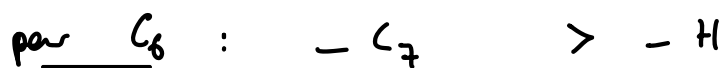
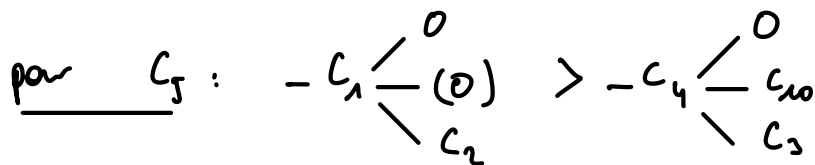


clavulactone II



clavulactone III

Un classement des substituants selon les règles hiérarchiques de Cahn, Ingold et Prelog donne :

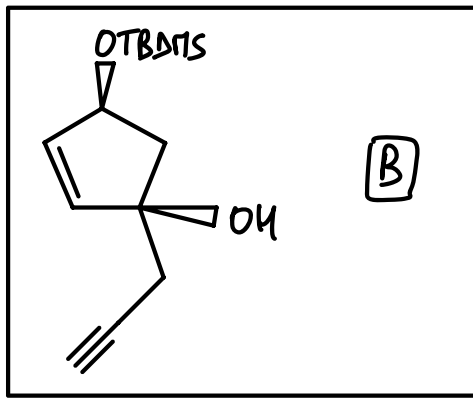


clavulactone II : stéréodescripteur E

clavulactone III : _____ Z

(44) [A] appartient à la famille des α -chones. L'organométallique peut s'additionner en 1,2 ou 1,4.

La structure de [D] permet de relier l'équation d'une addition 1,2.

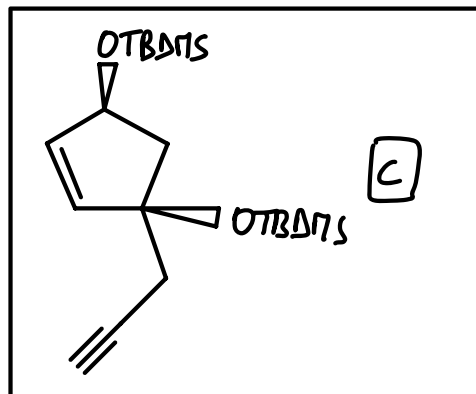


l'approche du nucléophile sur la double liaison $C=O$ s'opère selon l'angle de Burgi-Dunitz (voir cours orbitales). Cette approche est gênée directement sur la face avant par le groupe - OTBDMS.

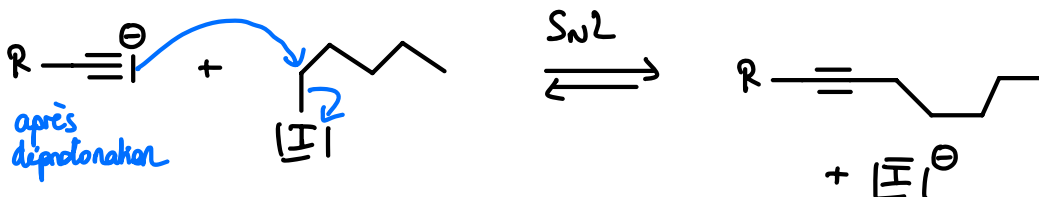
l'organométallique nucléophile s'additionne donc préférentiellement par la face arrière.

- (45) Le produit d'addition 1,4 peut être formé sous la forme de deux stéréoisomères du fait de l'addition par les 2 faces de l' α -énone, ainsi qu'un stéréoisomère issu de l'addition 1,2 par la face avant.

- (46) l'alcool formé est protégé sous forme d'un éther silylé.



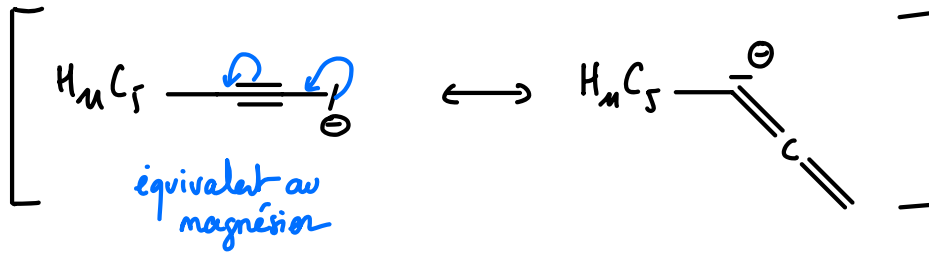
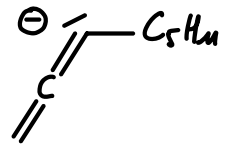
- (47) l'alcyne vrai est déprotoné par le butyllithium. Le carbanion formé est nucléophile. Il réagit via S_N2 sur l'iodopentane. Le choix de la S_N2 est guidé par la grande accessibilité du site électrophile.



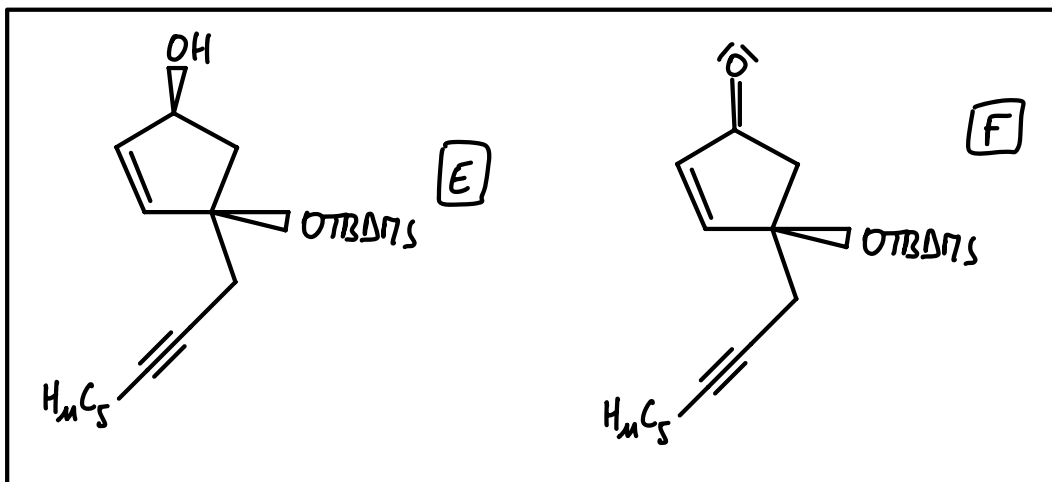
1) géométrie linéaire autour des atomes de carbone de la triple liaison $C\equiv C$ (sp).

(48) La structure de [B'] montre que le site nucléophile mis en jeu est différent de celui utilisé lors de la formation de [B].

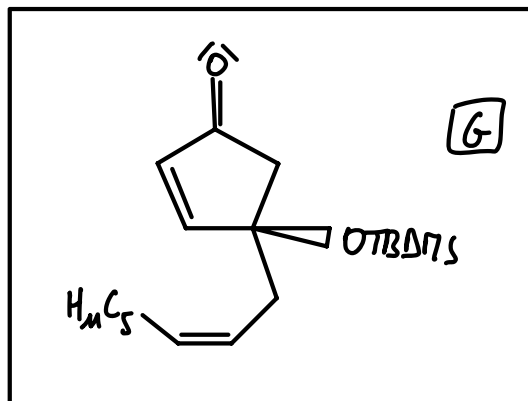
Il faut arriver à former ce nucléophile α -carbone à partir du nucléophile "magnésien"



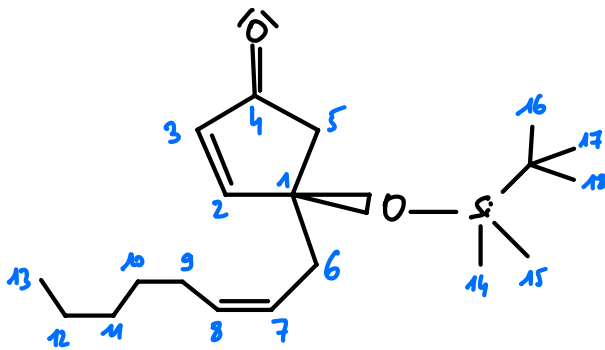
(49) E est obtenu par déprotection de l'alcool le plus accessible (secondaire par rapport à tertiaire), avant d'être oxydé.



(50) L'hydrogénation partielle de la triple liaison fournit le dérivé éthylénique avec un stéréodescripteur Z (addition syn des 2H \rightarrow coins alternés) cela est confirmé par la constante de couplage qui est inférieure à 12 Hz.



La réponse proposée
départ du cadre
de la question.



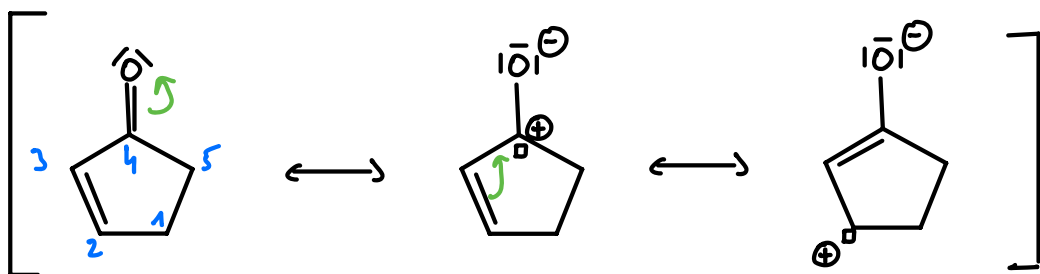
	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution	Couplage avec
S1	7,40	1H	d, $J=5,7\text{Hz}$	1H ₂	1H ₃
S2	6,10	1H	d, $J=5,7\text{Hz}$	1H ₂	1H ₂
S3	5,52	1H	dm, $J=8\text{Hz}$	1 H ₇ (ou H ₈)	1 H ₈ (ou H ₇)
S4	5,35	1H	dm, $J=8\text{Hz}$	1 H ₇ ou H ₈	1 H ₈ (ou H ₇)
S5	2,46	4H	m	2 H ₅ et 2 H ₆	
S6	1,99	2H	m	2 H ₉	1 H ₈ et 2 H ₁₀
S7	1,30	6H	m	6 H _{10,11,12}	
S8	0,89	12H	m	9 H _{16,17,18} et 3 H ₁₃	
S9	0,07	3H	Δ	3 H ₁₄ et 3 H ₁₅ fortement blindés par le silicium	
S10	0,05	3H	Δ		

Les atomes d'hydrogène H₇ sont diastéréotopiques : ils couplent entre eux. On s'attend à 2 doublets.

Les atomes d'hydrogène H₆ sont également diastéréotopiques : ils couplent entre eux et avec H₇. On s'attend à 2 doublets de doublets.

Le signal S5 est la superposition de ces 4 signaux.

Le signal du H₂ est plus déblindé que celui de H₃ en raison de la délocalisation élect.



L'attribution exacte des signaux S3 et S4 à H₇ et H₈ semble impossible.

51 Il faut allonger la chaîne carbonée à partir du carbone fonctionnel de l'alcéol sans modifier l'été.

L'obtention d'une α -énone fait penser à une séquence aldéolisation - cétolisation.

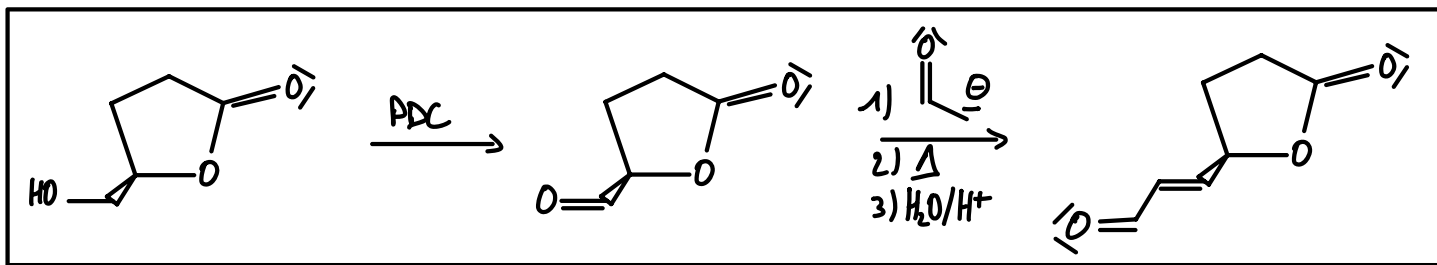
Stratégie

x l'alcéol est oxydé en aldéhyde : il faut utiliser un oxydant en milieu non aqueux pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique.

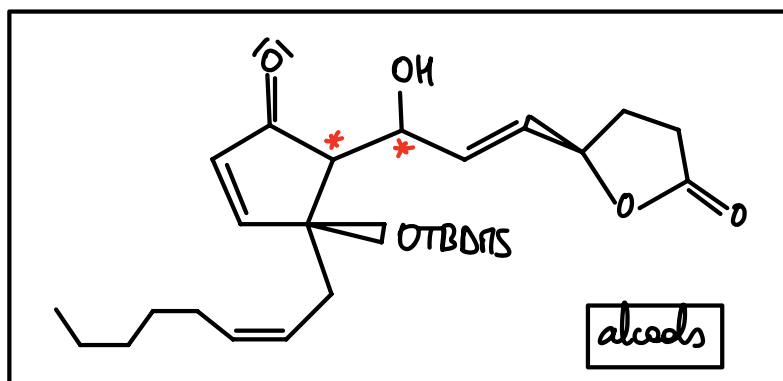
x l'aldéhyde est opposé à l'énolate de l'éthanal. L'aldéolisation croisée doit être dirigée :

- l'éthanal est déprotoné quantitativement par son introduction goutte à goutte dans une solution de base forte (NaH, LDA, ...)
- la solution de l'espèce II est introduite goutte à goutte dans le ballon contenant l'énolate.

x la compétition entre l'été et l'aldéhyde est en faveur de l'aldéhyde plus électrophile que l'été.



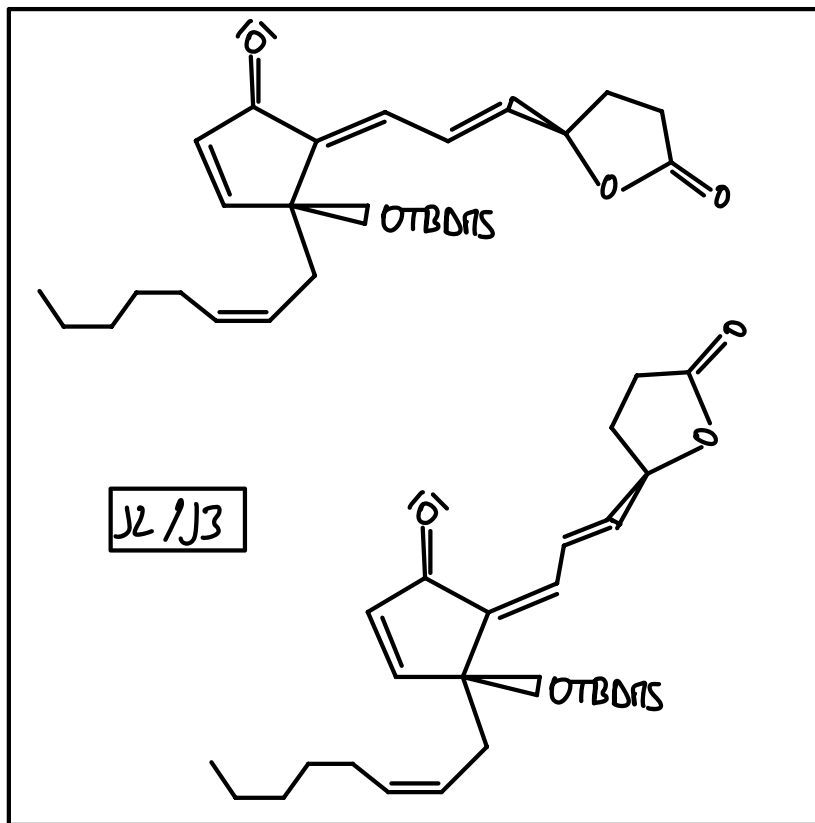
52 Une aldéolisation est menée à partir de l'énolate formé par déprotonation de G. (sans cétolisation)



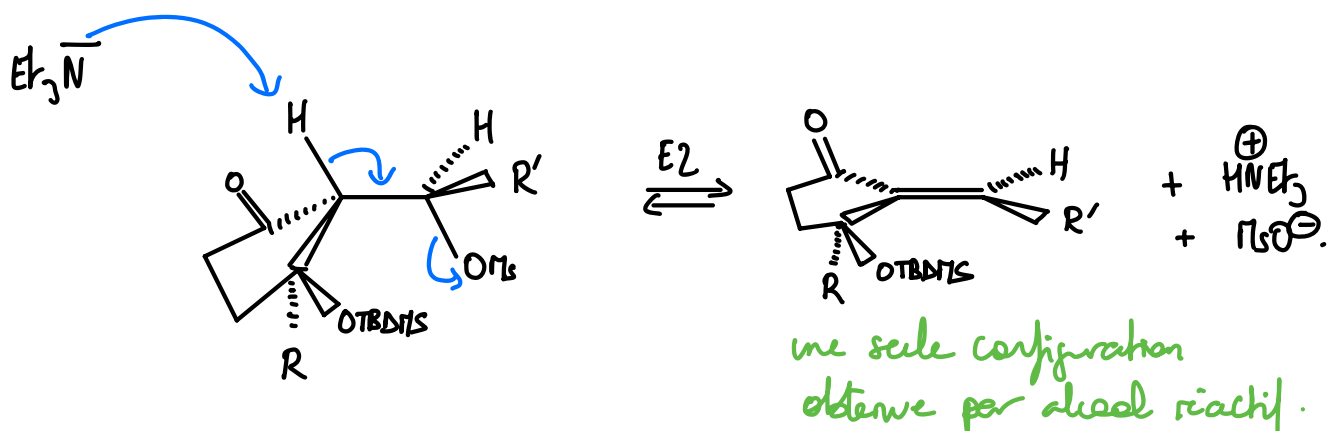
2 nouveaux centres stéréogènes peuvent chacun prendre indépendamment deux configurations : il y a formation de 4 stéréoisomères, qui sont reliés par une relation de diastéréoisomérie.

Chacun des réactifs est énantiopur. Même si les sites réactifs (énolate et carbonyle) sont localement plans, certains rapproches entre ces deux plans sont plus contraints strictement du fait de la présence de centres stéréogènes.

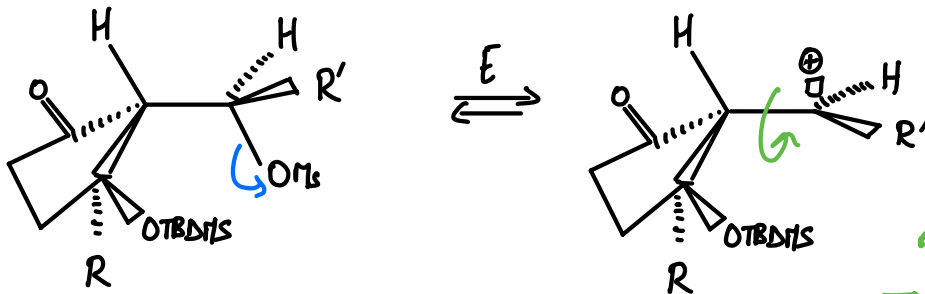
- (53) Une élimination se réalise conduisant à la formation de doublets liaisons. Le mésylate sert à améliorer l'aptitude nucléophile du groupe hydroxyle. D'autre part, l'alternance d'une élimination en milieu acide aurait fait perdre le risque d'une hydrolyse d'ester. La crotonisation en milieu basique aurait également pu faire craindre une hydrolyse de l'ester.



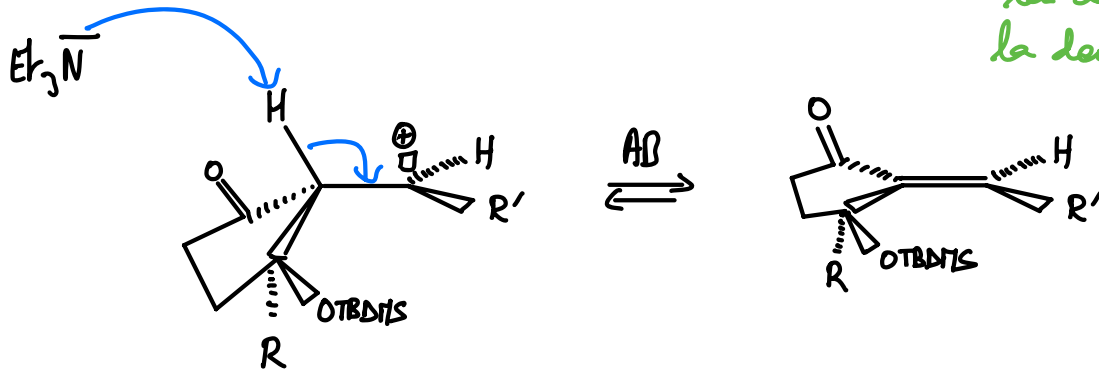
- (54) Un mécanisme probable est E2. Écrit sur l'un des alcools, cela donne, en respectant la condition d'anti-planarité



L'acte mécanisme possible est E1.



rotation possible
 ⇒ non unicité de la configuration de la double liaison formée.



Un mécanisme E2 reproduirait dans les proportions de J2 et J3 les proportions relatives des alcools. Le mécanisme réactionnel n'est pas uniquement le E2. (on ne peut affirmer que seul le mécanisme E1 se produit).

55 Il reste à déprotéger l'alcool par action d'un ion fluorure (TBAF par exemple) puis à l'estérifier, par exemple à l'aide d'anhydride acétique qui évite d'utiliser un milieu acide (cf. supra).