

Révisions chimie organique

Exercice n°1 : Configuration électronique, Tableau périodique, Électronégativité, Polarisabilité

- et 2. La configuration électronique à l'état fondamental du soufre est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Le soufre se situe donc à la troisième ligne (période) et la 16^{ème} colonne du tableau périodique (il faut ajouter les 10 colonnes du bloc d)
- La configuration électronique à l'état fondamental de l'ion S^{2-} est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
L'ion S^{2-} possède toutes ses sous-couches remplies, et a donc la même configuration électronique qu'un gaz noble (ici l'argon)
- $X (=O)$: $1s^2 2s^2 2p^4$ $Z = 8$ + électronégatif et – polarisable que S
- $Y (=Na)$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ $Z = 11$ - électronégatif et + polarisable que S

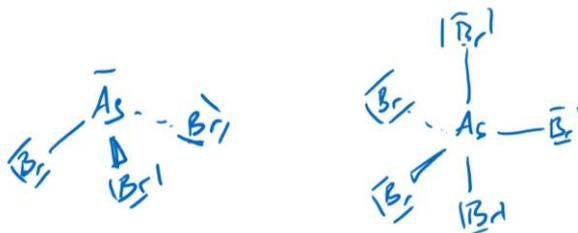
Exercice n°2 : Représentation de Lewis, Mésonérie, VSEPR

- As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ 5 électrons de valence // 28 électrons de cœur
- L'arsenic se situe à la quatrième ligne (période) et la 15^{ème} colonne du tableau périodique
- Pour $AsBr_3$:

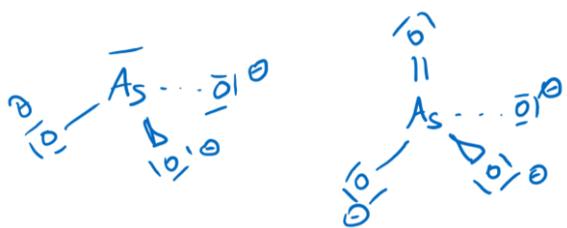
As possède 5 électrons de valence Br possède 7 électrons de valence (famille des halogènes)
Au total : $5 + 3 \times 7 = 26$ électrons de valence = 13 doublets (liants ou non liants) à placer en respectant le fait que As doit avoir 5 électrons autour de lui, et Br 7, et en respectant les règles d'écriture des formules de Lewis.

Lewis + VSEPR :

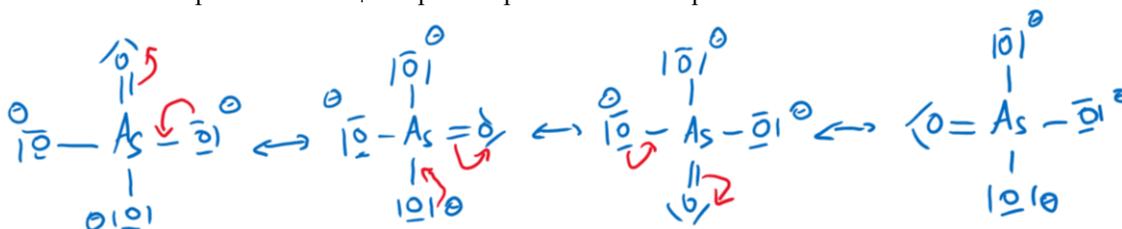
la géométrie de $AsBr_3$ est pyramidale à base triangulaire (géométrie de $AsBr_5$ donnée mais HP)



- Lewis + VSEPR :
 AsO_3^{3-} : pyramidale à base triangulaire AsO_4^{3-} : tétraédrique



- Formes mésomères pour l'ion AsO_4^{3-} de poids représentatif identique :

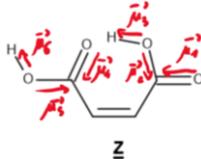


Les longueurs des liaisons As-O sont donc identiques dans AsO_4^{3-} .

Par contre, il est impossible d'écrire des formes mésomères pour AsO_3^{3-} , il existe donc deux longueurs de liaison dans cette structure : As-O plus longue que As=O.

Exercice n°3 : Polarité, Polarisabilité, Interactions, Propriétés physique

- Le moment dipolaire d'une molécule est égal à la somme des moments dipolaires de chacune des liaisons. L'acide fumarique est une molécule centrosymétrique, elle est donc apolaire, son moment dipolaire est nul. Ce n'est pas le cas pour l'acide maléique, son moment dipolaire est donc non nul.



- Les molécules d'acide fumarique vont pouvoir faire des liaisons H entre elles (et aussi les autres liaisons de VdW mais moins énergétiques), ce n'est pas le cas pour l'acide maléique : une des deux liaisons H sera intramoléculaire et non intermoléculaire. La température de fusion (température pour « séparer » les molécules de l'état solide à l'état liquide) sera alors plus élevée pour l'acide fumarique que pour l'acide maléique. L'acide maléique est une molécule polaire, l'acide fumarique est apolaire, l'eau est un solvant polaire (protique, dissociant). L'acide maléique sera donc plus soluble dans l'eau que l'acide fumarique.

Exercice n°4 : Spectroscopies IR, RMN

$C_4H_8O_2$: **nombre d'insaturation** = $(2 \times 4 + 2 - 8) / 2 = 1$ 1 double liaison ou 1 cycle

IR : Bande large autour de 300cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H dans un acide carboxylique

Bande fine autour de 1700cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O

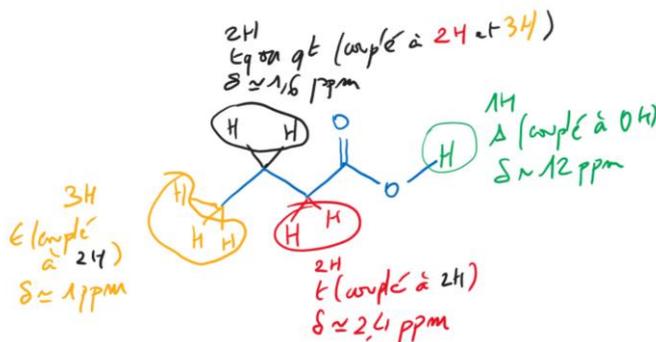
RMN : 4 signaux au total donc 4 groupes de protons non équivalents :

1 signal pas très bien défini autour d'1,6 ppm

1 signal très déblindé autour de 12 ppm

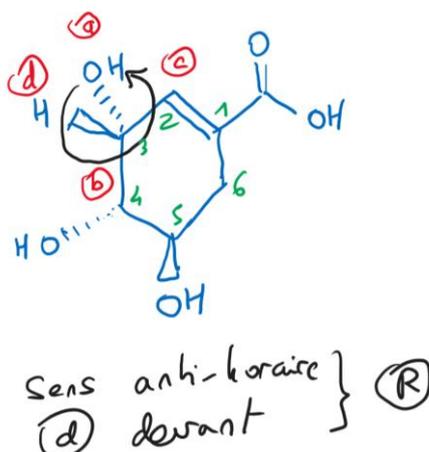
2 triplets donc des protons voisins d'un groupe CH_2 .

Structure : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$



Exercice n°5 : Stéréoisomérisie

- Avec la justification pour l'un des trois carbones stéréogéniques :



- Chirale = l'image de la molécule à travers un miroir plan ne lui est pas superposable

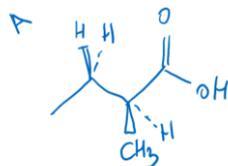
Méthode : avant de dessiner l'image à travers un miroir plan, rechercher s'il y a des C*, et s'il y a des centres / plans de symétrie

d : chirale (1 C*) e : achirale (plan de symétrie)

f : achirale (centre de symétrie)

g : chirale (1 C*) h : chirale (1 C*) i et j (représentation HP en BCPST1) donc on verra ça plus tard

3. a. Représentation de Cram associée :



b. chirale (1 C*)

c. conformation la plus stable = décalée même si ici ça se peut discuter à cause des gênes stériques si on la dessine

d. 1 C* donc 2 stéréoisomères (qui sont énantiomères l'un de l'autre)

Exercice n°6 : Sélectivité

1 : stéréosélective (énantiosélective)

2 : régiosélective

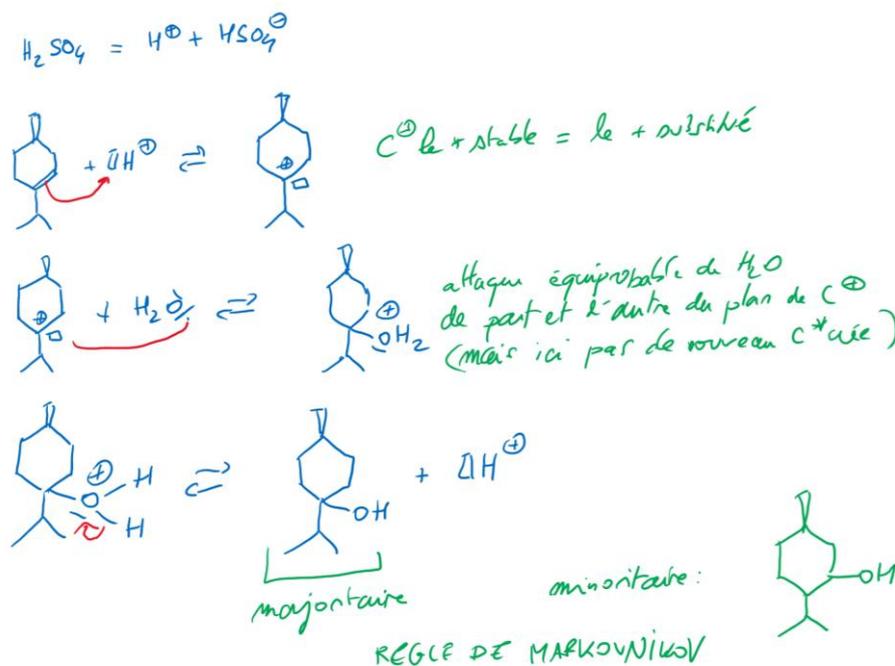
3 : régiosélective

4 : régiosélective // les deux produits sont deux molécules identiques (pas de C*) donc pas de stéréosélectivité

5 : stéréospécifique (diastéréospécifique)

6 : stéréosélective mais non stéréospécifique (en changeant la configuration du réactif on obtient toujours le même produit)

Exercice n°7 : Addition électrophile sur une double liaison C=C



Exercice n°8 : Substitutions nucléophiles

Mécanismes limites de substitutions nucléophiles : voir cours ainsi que les caractéristiques associées

1 : dérivé halogéné secondaire (SN1 ou SN2) // ion cyanure = bon nucléophile // acétone = solvant aprotique donc SN2

2 : le produit est sans d'activité optique donc obtention de deux énantiomères, donc SN1 (non stéréosélectif)

3 : le produit est optiquement actif donc SN2 (stéréosélectif)

4 : les deux mécanismes limites SN1 et SN2 se produisent simultanément

5 : la vitesse de la réaction dépend de la concentration en ions cyanure (=réactif), donc SN2

Exercice n°9 : Addition nucléophile

1. Réactifs : dérivé halogéné + $Mg_{(s)}$ $RX + Mg_{(s)} = RMgX$

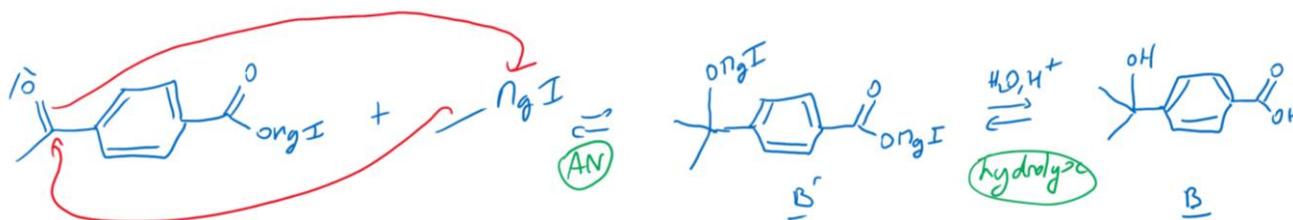
Réactions parasites à éviter et solutions expérimentales :

Réaction parasite que l'on souhaite éviter	Solutions(s) expérimentale(s)
Avec l'eau : $RMgX + H_2O \rightarrow RH + (1/2) Mg(OH)_2 + (1/2) MgX_2$	Verrerie et magnésium secs, solvant anhydre (Et2O ou THF), garde à chlorure de calcium
Avec l'halogénoalcane = couplage de Würtz : $RMgX + RX \rightarrow RR + MgX_2$	ajout goutte-à-goutte de RX avec l'ampoule de coulée
Avec le dioxyde de carbone : $RMgX$ est converti en $RCOOH$ après hydrolyse	Travail sous atmosphère inerte ($N_{2(g)}$ ou $Ar_{(g)}$) ; non possible en pratique dans un laboratoire d'un lycée.
Avec le dioxygène : $RMgX$ est converti en ROH après hydrolyse	

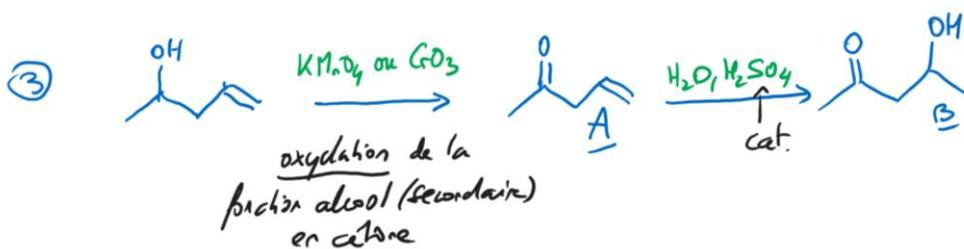
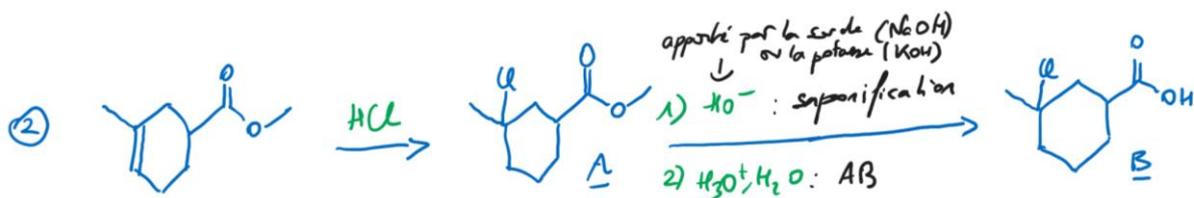
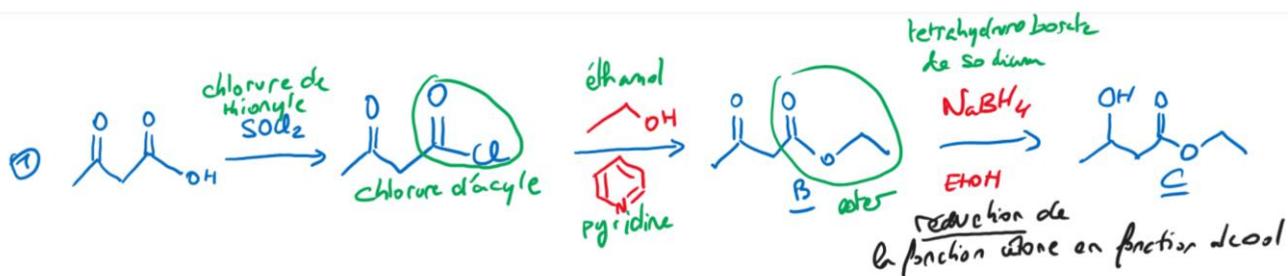
2. a. Réaction AB entre l'organomagnésien (=base très forte) et la fonction acide carboxylique (= acide faible) :



b.



Exercice n°10 : Addition nucléophile suivie d'élimination et autres transformation



Révisions Electricité

Exercice n°1 : Circuit électrique en régime continu : Mesure piézorésistive de la pression artérielle

1. a. Pont diviseur de tension : $u_1 = \frac{R_1}{R_1+R_2} E$ $u_3 = \frac{R_3}{R_3+R} E$
- b. Loi des mailles : $u_3 + u_{mes} = u_1 \Rightarrow u_{mes} = u_1 - u_3 = \left(\frac{R_1}{R_1+R_2} - \frac{R_3}{R_3+R} \right) \times E$ (erreur énoncé)
2. $u_{mes} = 0 \Rightarrow \frac{R_1}{R_1+R_2} - \frac{R_3}{R_3+R} = 0 \Rightarrow \frac{R_1}{R_1+R_2} = \frac{R_3}{R_3+R} \Rightarrow R_1 \times (R_3 + R) = R_3 \times (R_1 + R_2)$
 $\Rightarrow R_1 \times R = R_3 \times R_2 \Rightarrow R_1 = \frac{R_3 \times R_2}{R} = \frac{R_3 \times R_2}{R_0[1+k(P-P_{atm})]} = \frac{R_3 \times R_2}{R_0}$ avec $P = P_{atm}$
3. a. $R = R_0[1 + k\Delta P] \Rightarrow \Delta R = R - R_0 = R_0[1 + k(P - P_{atm})] - R_0 \Rightarrow \Delta R = kR_0\Delta P$
- b. $\Delta R = kR_0\Delta P \Rightarrow \frac{\Delta R}{R_0} = k\Delta P$ $\Delta R \ll R_0 \Rightarrow \frac{\Delta R}{R_0} \ll 1 \Rightarrow k\Delta P \ll 1$
- c. $u_{mes} = \left(\frac{R_1}{R_1+R_2} - \frac{R_3}{R_3+R_0[1+k\Delta P]} \right) \times E = \left(\frac{\frac{R_3 \times R_2}{R_0}}{\frac{R_3 \times R_2}{R_0} + R_2} - \frac{R_3}{R_3+R_0[1+k\Delta P]} \right) \times E = \left(\frac{R_3}{R_3+R_0} - \frac{R_3}{R_3+R_0[1+k\Delta P]} \right) \times E$
 $u_{mes} = \left(\frac{R_3 R_3 + R_3 R_0[1 + k\Delta P] - R_3 R_3 - R_3 R_0}{(R_3 + R_0) \times (R_3 + R_0[1 + k\Delta P])} \right) \times E = \frac{R_3 R_0 k\Delta P [1 + k\Delta P]}{(R_3 + R_0)^2} \times E = \frac{R_3 R_0 k\Delta P}{(R_3 + R_0)^2} \times E$
 car $k\Delta P \ll 1$
- d. Unité de S : $V \cdot Pa^{-1}$
- Sens physique : S quantifie l'amplitude de la réponse par rapport à la variation de pression mise en jeu, et permet de mesurer la sensibilité du transducteur de pression. Ainsi plus S est grande, mieux il sera possible de détecter de faibles variations de pressions.
4. La réponse en tension u_{mes} est directement proportionnelle à la variation de pression ΔP . On pourrait par exemple tracer une courbe étalon avec ce dispositif (mesure de u_{mes} pour plusieurs ΔP connus). Le traitement de ces données nous permettrait de déterminer S . Les mesures ensuite des tension u_{mes} en fonction du temps nous donneront ensuite les variations de pression artérielle au cours du temps dans le cas d'étude : $\Delta P = \frac{u_{mes}}{S}$

Exercice n°2 : Circuit électrique en régime transitoire : estimation de la durée d'un éclair

L'éclair peut être modélisé comme la décharge d'un condensateur de capacité C à travers le canal d'air qui lui peut être modélisé par un conducteur ohmique de résistance R . Le tout est soumis à une tension (maximale) de $E = U_{max} = 100 \times 10^6 V$.

On peut montrer (voir cours), qu'au cours de la décharge la tension aux bornes de C s'écrit : $u(t) = E \times e^{-\frac{t}{\tau}}$ avec $\tau = RC$

La décharge est complète lorsque la tension a diminué de 99% donc lorsque $u = 0,01 \times E$

On peut alors exprimer la durée $\Delta t_{\text{éclair}}$ d'un éclair :

$$u(t = \Delta t_{\text{éclair}}) = E \times e^{-\frac{\Delta t_{\text{éclair}}}{\tau}} = 0,01 \times E \Rightarrow e^{-\frac{\Delta t_{\text{éclair}}}{\tau}} = 0,01 \Rightarrow \Delta t_{\text{éclair}} = -\tau \times \ln(0,01) = 2\ln(10) \times RC$$

Il reste alors à déterminer R et C .

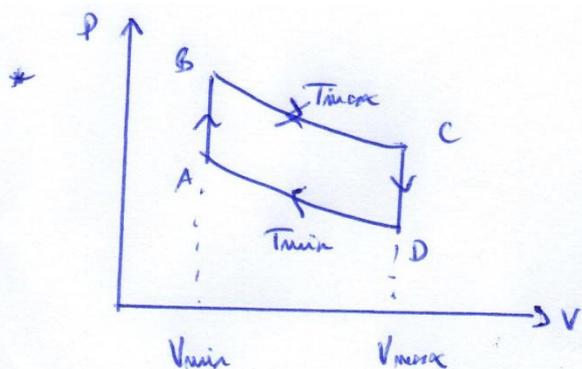
Détermination de C :

Le condensateur est chargé sous une tension de $U_{max} = 100 \times 10^6 V$, l'énergie libérée (de 50MJ) lors de sa décharge vaut alors : $\mathcal{E} = \frac{1}{2} C U_{max}^2$, ce qui permet de déterminer la capacité : $C = \frac{2\mathcal{E}}{U_{max}^2} AN : C = 10 nF$

Détermination de R : $i = \frac{u}{R} = \frac{E}{R} \times e^{-\frac{t}{\tau}} \Rightarrow I_{max} = \frac{E}{R} \Rightarrow R = \frac{E}{I_{max}}$ AN : $R = 3,3 k\Omega$

Durée de l'éclair : $\Delta t_{\text{éclair}} = 150 \mu s$

Révisions Thermodynamique



$$\eta = \frac{-W_{tot}}{Q_{resu}} = \frac{-(W_{BC} + W_{DA})}{Q_{AB} + Q_{BC}}$$

$$W_{BC} = -Q_{BC} = -nRT_{max} \ln \frac{V_{max}}{V_{min}}$$

$$W_{DA} = -Q_{DA} = nRT_{min} \ln \frac{V_{max}}{V_{min}}$$

$$Q_{AB} = nC_V (T_{max} - T_{min}) > 0$$

$$Q_{BC} = nRT_{max} \ln \frac{V_{max}}{V_{min}} > 0$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{(T_{max} - T_{min}) \ln \frac{V_{max}}{V_{min}}}{\frac{5}{2}(T_{max} - T_{min}) + T_{max} \ln \frac{V_{max}}{V_{min}}} \quad \text{Ans: } \eta = 0,20$$

* Or: $\eta = \frac{P_{utile}}{P_{abs}} \quad \text{or} \quad P_{utile} = \frac{15 \times 20000 \times 10^3}{365 \times 24}$

$$\Rightarrow \text{Eselit } \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 = \frac{P_{utile}}{\eta}$$

$$\Rightarrow D = 2 \times \sqrt{\frac{P_{utile}}{\eta \pi \text{Eselit}}}$$

$$\text{AN: } D = 2 \times \sqrt{\frac{\left(\frac{15 \times 20000 \times 10^3}{365 \times 24}\right)}{0,20 \times 3,14159 \times 1000}}$$

$$\underline{D = 15 \text{ m.}} \quad (\text{valeur un peu élevée par rapport à la photo})$$

Révisions Conduction thermique

Exercice n°1 : Association de résistances thermiques

Flux thermique perdu à travers le mur en béton sur lequel est placée une fenêtre :

$$\Phi_{th} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th}}$$

Il faut choisir la meilleure configuration afin de limiter ce flux, donc d'avoir la résistance thermique la plus grande.

Solution n°1 : mur + double vitrage

$$\text{mur // fenêtre double vitrage : } \frac{1}{R_{th,1}} = \frac{1}{R_{th,mur}} + \frac{1}{R_{th,dv}} \Rightarrow R_{th,1} = \frac{R_{th,mur} \times R_{th,dv}}{R_{th,mur} + R_{th,dv}}$$

$$\text{avec : } R_{th,mur} = \frac{e_B}{\lambda_B S_B} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R_{th,dv} = 2R_{th,v} + R_{th,air} = 2 \times \frac{e_v}{\lambda_v S_v} + \frac{e_{air}}{\lambda_{air} S_v} = 4,0 \times 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{oubli énoncé : } e_{air} = 10 \text{ mm})$$

$$R_{th,1} = 9,8 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Solution n°2 : mur isolé + simple vitrage

$$\text{mur isolé // fenêtre simple vitrage : } \frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_{th,mur,isolé}} + \frac{1}{R_{th,v}} \Rightarrow R_{th} = \frac{R_{th,mur,isolé} \times R_{th,v}}{R_{th,mur,isolé} + R_{th,v}}$$

$$\text{avec : } R_{th,mur,isolé} = 2R_{th,isolant} + R_{th,B} = 2 \times \frac{e_{isolant}}{\lambda_{isolant} S_v} + \frac{e_B}{\lambda_B S_v} = 5,1 \times 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{oubli énoncé : } e_{isolant} = 10 \text{ cm})$$

$$R_{th,v} = \frac{e_v}{\lambda_v S_v} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R_{th,2} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La solution n°2 est donc la meilleure

Exercice n°2 : Loi de Newton

$$1. [\varphi_{bouteille \rightarrow air}] = [h] \times [S] \times [T_{bouteille} - T_{air}] \Rightarrow [h] = \frac{[\varphi_{bouteille \rightarrow air}]}{[S] \times [T_{bouteille} - T_{air}]}$$

h s'exprime en $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

$$2. \varphi_{bouteille \rightarrow air} = \frac{T_{bouteille} - T_{air}}{R_{conv}} \Rightarrow hS(T_{bouteille} - T_{air}) = \frac{T_{bouteille} - T_{air}}{R_{conv}} \Rightarrow R_{conv} = \frac{1}{hS} = \frac{1}{h \times \pi \times d \times H}$$

$$R_{conv} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

3. Système : vin dans la bouteille, étudié entre les instants t et $t + dt$

$$\text{Bilan d'énergie (monobare : } P_{ext} = cste) : dH = \delta Q = -\varphi_{bouteille \rightarrow air} dt$$

En supposant la température du vin égale à celle de la surface de la bouteille : $T_{bouteille}(t) = T(t)$

$$\Rightarrow mcdT = -\frac{T - T_{air}}{R_{conv}} dt \Rightarrow \frac{dT}{dt} + \frac{1}{mCR_{conv}} T = \frac{1}{mCR_{conv}} T_{air}$$

Solution générale de l'équation différentielle : $T(t) = k \times e^{-\frac{t}{\tau}} + T_{air}$

avec : $\tau = mCR_{conv}$

Condition initiale : $T(t=0) = k + T_{air} = T_0 \Rightarrow k = T_0 - T_{air}$

$$\text{Bilan : } T(t) = (T_0 - T_{air}) \times e^{-\frac{t}{\tau}} + T_{air}$$