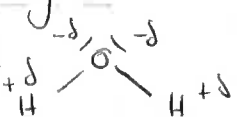
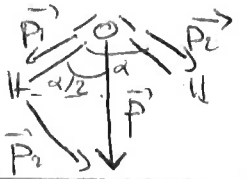
I Béton et ongles

A Béton

La liaison est polarisée car $\chi(O) \ll \chi(H)$



2. La répulsion (doublet non liant - doublet liaison) est + forte que celle (doublet liaison - doublet liaison). L'angle $(\widehat{H}, \widehat{H})$ diminue $104,45° < 109°$

3. 

$\vec{p} = \vec{p_1} + \vec{p_2}$ et $\|\vec{p_1}\| = \|\vec{p_2}\|$

$\|\vec{p}\| = 2\, p_1 \cos(\alpha/2)$

4. $\|\vec{p_1}\| = \dfrac{\|\vec{p}\|}{2\cos\frac{\alpha}{2}}$ et $\|\vec{p_1}\| = \delta e \times d(OH)$ où δ est le pourcentage ionique de O–H

AN $\|\vec{p}\| = 1,47\ D$

$$\delta = \frac{\|\vec{p_1}\|}{e \times d(OH)} = \frac{1,47 \times 3,33\,10^{-30}}{1,6\,10^{-19} \times 95,84\,10^{-12}} = 0,32.$$

La liaison OH est ionique à 32 %

5. $O_1O_2 = \dfrac{a\sqrt{3}}{4}$ et $O_1O_2 = d(O_1H)_{\text{covalente}} + d(O_2H)_{\text{liaison H}} = d_1 + d_2$

$$a = \frac{4(d_1+d_2)}{\sqrt{3}} = 637,4\ \text{pm}.$$

6. Il s'agit de compter le nbre de liaisons H associés à 1 molécule H_2O.

On sait que chaque molécule d'eau est au centre d'un tétraèdre.
- elle engage 2 liaisons H (avec ses doublets libres)
- elle engage 2 liaisons covalentes par ailleurs.

à une molécule d'eau est associée 2 liaisons H qui sont détruites qd la glace est sublimée.

$H_2O(s) = H_2O(v)$ $\Delta_{sub}H^\circ_{H_2O} = 2\,E(\text{liaisons H})$

$$E(\text{liaison H}) = 22\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$E_{\text{interactions VdW}} < E_{\text{liaison H}} < E_{\text{liaison covalente}}$.

7. On est à $p = p^\circ = cste$, on réalise un cycle enthalpique pour déterminer cette énergie thermique. (2)

Et $1\,kg\ H_2O(\ell)\ \theta_1 = 4°C \xrightarrow{\Delta H} 1\,kg\ H_2O(s)\ \theta_f = -10°C$

$1\,kg\ H_2O(\ell)\ \theta_{fus} = 0°C \xrightarrow{\Delta H_2} 1\,kg\ H_2O(s)\ \theta_{fus}\ 0°C$; ΔH_1 : $1\,kg\ H_2O(\ell)\ \theta_{fus} \to 1\,kg\ H_2O(\ell)\ \theta_1$; ΔH_3 : $1\,kg\ H_2O(s)\ \theta_f \to 1\,kg\ H_2O(s)\ \theta_{fus}$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = mc_{pH_2O\ell}(\theta_{fus} - \theta_1) + m\,\Delta_f H^\circ + mc_{pH_2Os}(\theta_f - \theta_{fus})$$

où $m = 1\,kg$

$$\boxed{\Delta H = -370\ kJ}$$

8. La solidification d'1 eau en surfusion est isenthalpique $\Delta H = Q_p$. D'autre part elle est rapide. (les échanges thermiques avec le milieu extérieur n'ont pas le temps de se produire)

donc $Q_p = 0$ $\quad \Delta H = Q_p = 0$ il s'agit d'une transformation isenthalpique.

9. eau de pluie $m\,g$, $\theta_1 = -10°C$ $\xrightarrow{\Delta H}$ eau de pluie $m(1-x)g$, eau solide $mx\,g$, $\theta_2 = 0°C$

ΔH_1 : eau de pluie $m\,g$, $\theta_2 = 0°C$; ΔH_2 : solidification à T et p cstes.

$$\Delta H = Q_p = 0 \text{ cf 8} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = mc_{pH_2O\ell}(\theta_2 - \theta_1) + mx\,\Delta_{fus}H^\circ_{H_2O}$$

$$\boxed{x = \frac{c_{pH_2O(\ell)}(\theta_2 - \theta_1)}{\Delta_{fus}H^\circ} = 0{,}127}$$ On forme 12,7 % de glace.

10. eau liq $m(1-x)g$, eau sol $mx\,g$, $\theta_2 = 0°C$ $\xrightarrow{\Delta H}$ eau solide $m\,g$, $\theta_{sol} = -10°C$

solidification à T et p cstes ; ΔH_2 : eau solide $m\,g$, $\theta_2 = 0°C$ $\to$ eau solide $m\,g$, $\theta_{sol} = -10°C$.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -m(1-x)\Delta_f H^\circ + m\,c_{pH_2Os}(\theta_{sol} - \theta_2) = Q_p \quad (p\ cst)$$

Pour une surface S et une épaisseur e de glace, la masse de glace s'écrit :

$$m = e \times S \times \rho_{glace}$$

$$\boxed{Q_p = \frac{\Delta H}{S} = e \times \rho_{glace} \times \left(-(1-x)\Delta_f H^\circ + c_{pH_2Os}(\theta_{sol} - \theta_2)\right)}$$

avec $e = 10^{-3}\ m$ $\quad \rho = 917\ kg\ m^{-3}$ $\quad x = 0{,}127$

$$\boxed{Q_p = -285{,}5\ kJ\ m^{-2}}$$

11. $SiO_2(s) + 3CaCO_3(s) = Ca_3SiO_5(s) + 3CO_2(g)$

12. On veut produire une tonne de $Ca_3SiO_5(s)$, soit $n = \frac{1000000}{M_{Ca_3SiO_5}}$

$n = 4356$ mol avec $M(Ca_3SiO_5) = 228 g\,mol^{-1}$

	$SiO_2(s)$	+ $3CaCO_3(s)$	= $Ca_3SiO_5(s)$	+ $3CO_2(g)$	
EI	n	$3n$			
EF	0	0	n	$3n$	$\Delta S = n$.

L'énergie thermique pour cuire 1 tonne de ciment 1700K p° (isobare isotherme s'écrit

$Q_P = \Delta H = \sum \Delta_r H°$ (Q P constante, T et P cste). $\quad \Delta_r H° = \sum_i \nu_i \Delta_f H° = 419\ kJ\,mol^{-1}$

$$Q_P = n\,\Delta_r H° = 1{,}84\ 10^9\ J$$ (énergivore)

13. On doit calculer $\Delta_r H°$ pour : (On n'a pas $\Delta_f H°_{CH_4}$ mais on a DCH)



$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta_r H°} CO_2(g) + 2H_2O(g)$

$CH_4(g) \xrightarrow{4\,DCH} 4C(g) + 4H(g)$; $2O_2(g) \longrightarrow C_{gra} + 2H_2(g) + 2O_2(g)$; $2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

$4C(g) \xrightarrow{-\Delta_{sub}H°_{C_{gr}}} C_{gra}$; $4H(g) \xrightarrow{-4\Delta_f H°(H_g)} 2H_2(g)$; $C_{gra} + O_2(g) \xrightarrow{\Delta_f H°(CO_2)} CO_2(g)$; $2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{2\Delta_f H°(H_2O_g)} 2H_2O(g)$

$$\Delta_r H° = 4\,DCH - \Delta_{sub}H°(C_{gr}) - 4\Delta_f H°(H_g) + \Delta_f H°(CO_2) + 2\Delta_f H°(H_2O_g)$$

$= -819{,}8\ kJ\,mol^{-1}$ (cohérent avec la valeur annoncée)

14. $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad N_2$

	$CH_4(g)$	$2O_2(g)$	$CO_2(g)$	$2H_2O(g)$	N_2	
EI	n	$2n$			$8n$	$\Delta S = n$.
EF	0	0	n	$2n$	$8n$	

cycle.

EI : $CH_4(g)$ n mol, $O_2(g)$ $2n$ mol, $N_2(g)$ $8n$ mol, T_i, P $\xrightarrow{\Delta H_{tot}}$ EF : $CO_2(g)$ n mol, $H_2O(g)$ $2n$ mol, $N_2(g)$ $8n$ mol, T_f, P

$\searrow$ $CO_2(g)$ n mol, $H_2O(g)$ $2n$ mol, $N_2(g)$ $8n$ mol, T_f P $\nearrow$

$\Delta H = Q_p = 0$ car p = cste et pas d'échange thermique.

$\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ = n \Delta_r H^\circ$ (T_i, p cstes)

$\Delta H_2 = \int_{T_i}^{T_f} \sum_i n_i c_{pi} \, dT = \sum_i n_i \varphi_i (T_f - T_i)$ $\sum_i n \varphi_i = 337{,}1 n$ J mol^{-1} K^{-1}

$$T_f = T_i - \frac{n \Delta_r H^\circ}{n \times 337{,}1} = 298 - \frac{-830\,10^3}{337{,}1} = 2760 \text{ K}.$$

15. On veut utiliser l'énergie thermique libérée par le refroidissement des gaz de la réaction précédente pour la réaction 1

$CO_2(g)$ n mol
$H_2O(g)$ 2n mol
$N_2(g)$ 8 n mol
T_f p

$\xrightarrow{\Delta H}$

$CO_2(g)$ n mol
$H_2O(g)$ 2n mol
$N_2(g)$ 8 n mol
T = 1700 K.

$$|\Delta H| = \left| \int_{T_f}^{T} \left(\sum_i n_i c_{pi} \right) dT \right| = Q_p = 1{,}84\ 10^9 \text{ J} \quad (Q12)$$

$$|n \times 337{,}1 (T - T_f)| = 1{,}84 10^9 \Rightarrow \boxed{n = n_{CO_2 \text{ pdt}} = 5149 \text{ mol}}$$

par combustion de n mol de CH_4

La quantité de CO_2 pdte par tonne de Ca_3SiO_5 (1) ccmt

$n_{CO_2 \text{ (totale)}} = n_{CO_2 \text{ pdte par 1}} + n_{CO_2 \text{ pdte par 2}}$

$= 3 \times 4386 + 5149 = 18\,307$ mol

16. industrie du ciment pdt du CO_2 805 kg par tonne

consomme du CH_4 (nrj fossile)

C'est une industrie assez peu "verte" !!!

d'où les recherches sur les nvx bétons !

II Autour du Zinc

1. Dans l'approximation des solutions diluées, on confond activité et concentrations. $Zn^{2+} + n(HO^-) = Zn(OH)_n^{2-n}$ $\quad \beta_n = \Pi a_i^{\nu_i} = \dfrac{[Zn(OH)_n^{2-n}]}{[Zn^{2+}][HO^-]^n} c^{\circ n}$

2. Plus pH augmente plus $[HO^-]$ augmente.
Ion on déduit :
a $[Zn^{2+}]_{aq}$ (b) $Zn(OH)^+_{aq}$ c $Zn(OH)_{2(aq)}$ d $Zn(OH)^-_{3\,aq}$ e $Zn(OH)^{2-}_{4\,aq}$

3. Selon le pH, le zinc se trouve sous les $\neq$ formes (a)...(e) en solut° en équilibre avec $Zn(OH)_{2(s)}$

$$[Zn]_T = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2\,aq] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$
$$= [Zn^{2+}]\left(1 + \beta_1 \frac{[HO^-]}{c^\circ} + \beta_2 \frac{[HO^-]^2}{c^{\circ 2}} + \beta_3 \frac{[HO^-]^3}{c^{\circ 3}} + \beta_4 \frac{[HO^-]^4}{c^{\circ 4}}\right)$$

Ion on a tjs $Zn(OH)_{2(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2HO^-$ $\quad K_s = \dfrac{[Zn^{2+}][HO^-]^2}{c^{\circ 3}}$

soit $[Zn^{2+}] = \dfrac{K_s c^{\circ 3}}{[HO^-]}$ et $[HO^-] = \dfrac{K_e}{[H^+]}$

on en déduit :

$$[Zn]_T/c^\circ = K_s\left(\frac{[H^+]^2}{K_e^2 c^{\circ 2}} + \frac{\beta_1}{K_e}\frac{[H^+]}{c^\circ} + \beta_2 + \beta_3 K_e \frac{c^\circ}{[H^+]} + \beta_4 \frac{K_e^2 c^{\circ 2}}{[H^+]^2}\right)$$

4. si pH ↗ $[HO^-]$ ↗ { $Zn(OH)_{2(s)}$ ↗ mais puisque l'hydroxyde est amphotère ⇒ $Zn(OH)_3^-$ et $Zn(OH)_4^{2-}$ excitent.
s ↘
le solide va ensuite se retransformer en espèces solubles
s ↗ (s passe par un minimum)

5. pH min ≈ 10 à ce pH existe les espèces b, c, d en solution. cf figure 1

$$[Zn^{2+}]_T = K_s\left(\frac{\beta_1}{K_e}\frac{[H^+]}{c^\circ} + \beta_2 + \beta_3 K_e \frac{c^\circ}{[H^+]}\right)$$

pour pH < pHmin $\quad \dfrac{[Zn^{2+}]_T}{c^\circ} = \dfrac{K_s \beta_1}{K_e}\dfrac{[H^+]}{c^\circ}$ soit $\log\dfrac{[Zn^{2+}]_T}{c^\circ} = \log\dfrac{K_s\beta_1}{K_e} - pH$

$\log\dfrac{[Zn^{2+}]_T}{c^\circ} = 3{,}7 - pH$

pour pH > pHmin $\quad \dfrac{[Zn^{2+}]_T}{c^\circ} = K_s\beta_3 K_e \dfrac{c^\circ}{[H^+]}$ soit $\log\dfrac{[Zn^{2+}]_T}{c^\circ} = \log \beta_3 K_e c^\circ + pH$

$\log\dfrac{[Zn^{2+}]_T}{c^\circ} = -16{,}2 + pH$

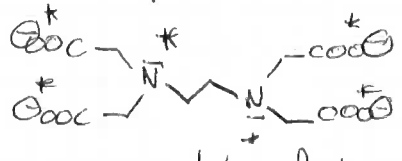
Le minimum correspond à l'intersection des 2 droites $\quad pH = 9{,}95$

ou

$$\frac{d[Zn^{2+}]_T}{d[H^+]} = 0 = K_s\left(\frac{\beta_1}{K_e} - \beta_3 K_e \frac{c^{\circ 2}}{[H^+]^2}\right)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\beta_3}{\beta_1}}\,K_e \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(\log\beta_1 - \log\beta_3) + pK_e = 9{,}95$$

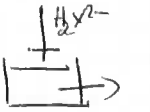
B Composition d'1 flacon.

6.  hexadentate = 6 doublets disponibles sur 2N et 4 O⊖

6 densités électroniques ⇒ octaédriques.



7. Dosage complexométrique dans $S_2O_3^{2-}$



espèces introduites	espèces présentes avant dosage :
Cu^{2+}, Zn^{2+}	Cu^{2+}, Zn^{2+}
CH_3COOH/CH_3COO^-	$Zn\,H_2Ind^-$
$H_2\,Ind^{3-}$	CH_3COOH/CH_3COO^-

couleur bleu + pourpre pourpre. pH ≈ 4,8

réactions envisageables lors du dosage.

(1) $Cu^{2+} + H_2Y^{2-} + 2CH_3COO^- = CuY^{2-} + 2CH_3COOH$ $K_1^\circ = \dfrac{\beta_1 K_{A3} K_{A4}}{K_A^2} = 10^{11,6}$

(2) $Zn^{2+} + H_2Y^{2-} + 2CH_3COO^- = ZnY^{2-} + 2CH_3COOH$ $K_2^\circ = \dfrac{\beta_2 K_{A3} K_{A4}}{K_A^2} = 10^{9,6}$

(3) $Zn H_2Ind^- + H_2Y^{2-} + 2CH_3COO^- = ZnY^{2-} + 2CH_3COOH + H_2Ind^{3-}$ $K_3^\circ = \dfrac{\beta_2}{\beta_5}\dfrac{K_{A3}K_{A4}}{K_A^2} = 10^{3,5}$

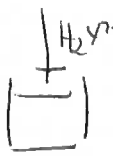
↓ jaune.

(1) et (2) simultanés (3) quantitative et successive

8. Lorsque $Zn(H_2Ind)^-$ est totalement consommé, la couleur passe du pourpre au jaune. Cu^{2+} et Zn^{2+} ont alors été titrés : c'est l'équivalence.

9. on $V_1 = 15,6$ mL $\quad n_{Cu^{2+}} + n_{Zn^{2+}})_{dosés} = n_{H_2Y^{2-}}$ versé

$$\boxed{C_{Cu^{2+}} + C_{Zn^{2+}} = \frac{C_{EDTA} \times V_1}{V_0} = 7,8\,10^{-2}\ mol\,L^{-1}}$$

10. 

espèces introduites	espèces présentes avant dosage.
Cu^{2+}, Zn^{2+}	CuS_2O_3 $\quad ZnS_2O_3$
CH_3COOH/CH_3COO^-	$Zn(H_2Ind)^-$
H_2Ind^{3-}	CH_3COOH/CH_3COO^-
$S_2O_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$

car avant dosage, il se produit

(4) $Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} = CuS_2O_3$ $\quad \beta_3 = 10^{10,3}$

$Zn^{2+} + H_2Ind^- = (ZnH_2Ind)^-$ $\quad \beta_5 = 10^{6,1}$

$Zn^{2+} + S_2O_3^{2-} = ZnS_2O_3$ $\quad \beta_4 = 10^{2,3}$

quantitative car $S_2O_3^{2-}$ en excès.

11. réactions envisageables lors du dosage.

(1)' $Zn(S_2O_3) + H_2Y^{2-} + 2CH_3COO^- = ZnY^{2-} + 2CH_3COOH + S_2O_3^{2-}$ $K_1^{\circ\prime} = \dfrac{\beta_2 K_{A3} K_{A4}}{\beta_4 K_A^2} = 10^{7,3} \gg 1$

(2') $Zn(IndH_2)^- + H_2Y^{2-} + 2CH_3COO^- = ZnY^{2-} + 2CH_3COOH + H_2Ind^{3-}$ $K_2^{\circ\prime} = \dfrac{\beta_2 K_{A3} K_{A4}}{\beta_5 K_A^2} = 10^{3,5} \gg 1$

(3') $Cu(S_2O_3) + H_2Y^{2-} + 2CH_3COO^- = CuY^{2-} + 2CH_3COOH + S_2O_3^{2-}$ $K_3^{\circ\prime} = \dfrac{\beta_1 K_{A3} K_{A4}}{\beta_4 K_A^2} = 10^{1,3} \ll 10^3$

(1) et (2) successives
(3) non quantitative.

12. Lorsque $[ZnH_2Ind]^-$ est consommé, la solution passe du pourpre au jaune. Seuls les ions Zn^{2+} sont dosés

13. $n\,Zn^{2+}$ dosé $= n\,H_2Y^{2-}$ versé

$$c_{Zn^{2+}} = \frac{c_{EDTA} \times V_2}{V_0} = 3,05\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

14. S

$c_{Zn^{2+}} = 3,05\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$c_{Cu^{2+}} = 4,75\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

dans 5 g : $n\,Zn^{2+} = 3,05\ 10^{-2}$ mol $\quad m_{Zn} = 1,99$ g

$n\,Cu^{2+} = 4,75\ 10^{-2}$ mol $\quad m_{Cu} = 3,02$ g

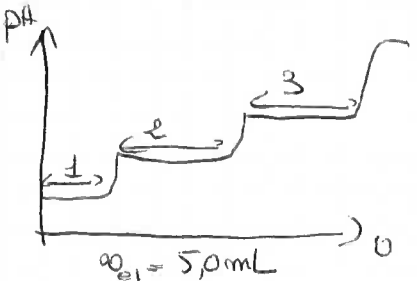
teneur en Zn : $\dfrac{2}{5} \times 100 = 40\%$

15. Dosage pH-métrique.

(1) $H^+ + HO^- = H_2O$ $K_1^\circ = 10^{14}$

(2) $\frac{1}{2} Cu^{2+} + HO^- = \frac{1}{2} Cu(OH)_2$ $K_2^\circ = \sqrt{(K_{s1})^{-1}} = 10^{9,25} \gg 1$

(3) $\frac{1}{2} Zn^{2+} + HO^- = \frac{1}{2} Zn(OH)_2$ $K_3^\circ = \dfrac{1}{\sqrt{K_{s2}}} = 10^{7,85} \gg 1$



$v_{e1} = 5,0$ mL
$v_{e2} = 14,4$ mL
$v_{e3} = 20,5$ mL

équivalence 1 $n_{H+} = n_{HO^-} \cdot c_{H+} = \dfrac{c_B v_{e1}}{V_0} = 5\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

équivalence 2 $2n\,Cu^{2+} = n\,HO^-$ $c_{Cu^{2+}} = \dfrac{c_B(v_{e2} - v_{e1})}{2 v_0} = 4,7\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

équivalence 3 $2n\,Zn^{2+} = n\,HO^-$ $c_{Zn^{2+}} = \dfrac{c_B(v_{e3} - v_{e2})}{2 v_0} = 3,05\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

16. Le dosage pHmétrique est cohérent avec les dosages complexométriques.

III Dosage d'une eau de javel.

1. Système : calorimètre accessoire + les 2 masses d'eau.

$$EI \; \underset{\text{réacteur}}{m_1 gH_2O} \; | T_1 \quad \underset{m_2 gH_2O \; T_2}{\xrightarrow{\Delta H}} \quad EF \; \underset{\text{réacteur}}{(m_1+m_2)gH_2O} \; T_3$$

$\Delta H = Q_p$ (transformation isobare) $= 0$ (transformation adiabatique)

$$\Delta H = \left(m_1 c_p(H_2O) + C_{\text{réacteur}}\right)(T_3 - T_1) + m_2 c_{pH_2O}(T_3 - T_2)$$

$$C_{\text{réacteur}} = -\frac{m_2 c_{pH_2O}(T_3 - T_2)}{(T_3 - T_1)} - m_1 c_{pH_2O}$$

$$C_{\text{réacteur}} = 132,9 \; J.K^{-1}$$

2. $NO(O) = -II$ donc $NO(I) = V$ de IO_3^-
$n(I) = -I$ de I^-

3. $ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O \quad \times 3$
$I^- + 3H_2O = IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \quad \times 1$

$$3ClO^- + I^- = 3Cl^- + IO_3^- \quad R_1$$

Il y a unicité du potentiel à l'équilibre $E_{IO_3^-/I^-} = E_{ClO^-/Cl^-}$

$$E^\circ_{ClO^-/Cl^-} + \frac{0,06}{6}\log\frac{[ClO^-][H^+]^6}{[Cl^-]^3} = E^\circ_{IO_3^-/I^-} + \frac{0,06}{6}\log\frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-]}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{6}{0,06}(E^\circ_{ClO^-/Cl^-} - E^\circ_{IO_3^-/I^-})} = 10^{63}$$ transformation quantitative.

4. * $T \nearrow$: car la réaction est exothermique.
* puis $T \searrow$: - la réaction est terminée cad l'équivalence est passée.
- on ajoute $(K^+ I^-)$ sol. qui est froid (25°C)
- le calorimètre n'est pas parfaitement calorifugé (fuites thermiques)

L'intersection des 2 droites est une bonne approximation du point de réaction.

5. A l'équivalence $\frac{n_{ClO^-}}{3} = \frac{n_{I^-}}{1}$ avec $c_{titrant} = c_{I^-}$

$$c_{ClO^-} V_0 = 3 c_{I^-} \times V_{eq} \qquad c_{ClO^-} = \frac{3 c_{I^-} V_{eq}}{V_0}$$

$$c_{ClO^-} = \frac{3 \times 1 \times 8,5}{50} = 0,51 \; mol.L^{-1} = c_0$$

6.

	$3ClO^-$	$+ I^-$	$=$	$3Cl^-$	$+ IO_3^-$
EI	C_0V_0	$C_I V$			
$V<V_{eq}=V_1$	$C_0V_0 - 3\xi$	$C_I V - \xi = 0$		$3C_I V$	$C_I V$
	$C_0V_0 - 3C_I V$				

$$\xi = C_I V$$

L'énergie thermique libérée par la réaction vaut $Q_p = \Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$ car transformation peut être considérée isobare. Isotherme d'après 1er principe

$$Q = C_I V \Delta_r H^\circ$$

7 cycle thermodynamique :

On réalise un cycle thermodynamique en imaginant que la transfo a lieu à θ_0 puis qu'on monte calorimètre + accessoires + liquide réactionnel de θ_0 à θ.

$V < 8{,}5\,mL$ EI ClO^- C_0V_0 mol, I^- $C_I V$ mol, solution H_2O $(2V_0+V)$ mL, θ_0 réacteurs $\xrightarrow{\Delta H \text{ syst}}$ EF ClO^- $C_0V_0 - 3C_I V$, Cl^- $3C_I V$, IO_3^- $C_I V$, solution H_2O $(2V_0+V)$ mL, θ réacteurs.

ΔH_1 ↘ E intermédiaire : ClO^- $C_0V_0 - 3C_I V$, Cl^- $3C_I V$, IO_3^- $C_I V$, solution H_2O $(2V_0+V)$ mL, θ_0 réacteurs ↗ ΔH_2

$\Delta H_{syst} = Q_p = 0$ car transfo adiabatique.

$$\begin{cases} \Delta H_1 = C_I V \Delta_r H^\circ & T, P \text{ cstes} \\ \Delta H_2 = (2V_0+V)\rho_{eau} c_{p,eau}(\theta - \theta_0) + C_{réacteur}(\theta - \theta_0) & \text{solu} \theta = \text{solu} \theta_{aq} \end{cases}$$

$\Delta H_{système} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\theta = \theta_0 - \frac{\Delta_r H^\circ C_I V}{c_{p,eau}\rho_{eau}(2V_0+V) + C_{réacteur}}$$

$V \ll 2V_0$

$$\theta = \theta_0 - \frac{\Delta_r H^\circ C_I V}{c_{p,eau}\rho_{eau} 2V_0 + C_{réacteur}}$$

8. La courbe $\theta = f(V)$ est une fonction affine de pente p :

$$p = -\frac{\Delta_r H^\circ C_I}{c_{p,eau}\rho_{eau} 2V_0 + C_{réacteur}}$$

$$\Delta_r H^\circ = -p \times \frac{(c_{p,eau} \rho_{eau} \times 2V_0 + C_{réact})}{c_{I^-}}$$

ou $c_{I^-} = 1{,}0\ 10^{-3}\ mol\,mL^{-1}$

car $p = 0{,}5933\ °C\,mL^{-1}$

$$= -\frac{0{,}5933}{10^{-3}} (2 \times 4{,}18 \times 50 \times 1 + 132{,}9)$$

$$\Delta_r H^\circ = -326{,}8\ kJ\,mol^{-1}$$

9. En appliquant la loi de Hess aux grandeurs de formation,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i = -346{,}4\ kJ\,mol^{-1}$$

10. $\Delta_r H^\circ_{exp} > \Delta_r H^\circ_{tabulée}$ $\quad \Delta_r H^\circ$ est surestimée.

- On a négligé fuites thermiques (mais ne joue pas dans pente)
- On a considéré $V_{tot} = 2V_0 + V \approx 2V_0$

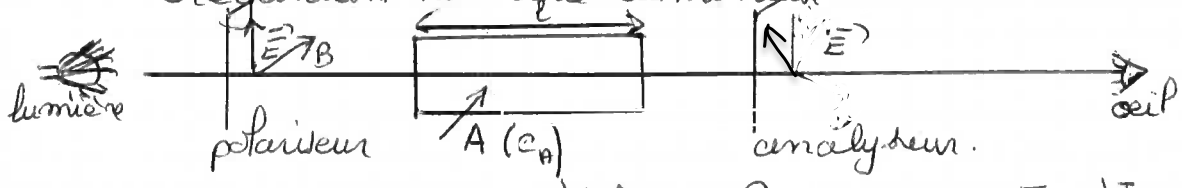
Sans cette approximation

$$\frac{1}{\theta - \theta_0} = -\frac{c_{p,eau} \rho_{eau} 2V_0 + C_{réacteur}}{c_{I^-} V \Delta_r H^\circ} \cdot \frac{c_{p,eau} \rho_{eau}}{c_{I^-} \Delta_r H^\circ}$$

$\frac{1}{\theta - \theta_0} = f\left(\frac{1}{V}\right)$ affine et $p = -\frac{c_{p,eau} \rho_{eau} 2V_0 + C_{réacteur}}{c_{I^-} \Delta_r H^\circ}$

IV Synthèse de la cyrnéine.

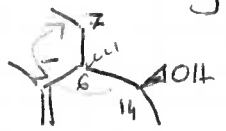
1. (−) signifie que la molécule est lévogyre cad qu'avec un polarimètre de Laurent, cette molécule fait tourner la direction de polarisation d'une lumière plane polarisée rectilignement vers la gauche en regardant la source lumineuse



$\alpha = [\alpha]^{\lambda,T}_m \, l \, c_A$ Biot. où $[\alpha]^{\lambda,T}_m$ pouvoir rotatoire spécifique.

2. 3 dbles liaisons cycliques non hétérogène.
4 carbones asymétriques 1, 6, 9, 14

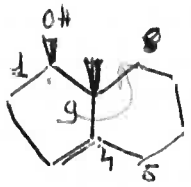
3. carbone asymétrique 6 :



classemt CIP $C_{14} > C_5 > C_7 > CH_3$

CH_3 derrière. $\Rightarrow$ C_6 : Rectus.

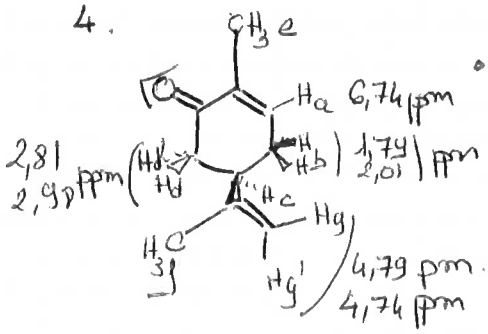
carbone asymétrique 9 :



classement CIP $C_1 > C_4 > C_8 > CH_3$

CH_3 devant $\Rightarrow$ C_9 : Rectus.

4.



- Ha, Hg, Hg' sont éthyléniques et les protons les + déblindés
Hg et Hg' diastéréotopiques ont des déplacemts voisins étalement. couplent entre eux
- Hd et Hd' sont diastéréotopiques déblindés par c=o,
- Hc 2,82 – 2,43 ppm 1H déblindé par =
- Hb et Hb' diastéréotopiques 1,79 – 2,01 ppm.
- CH_3 e / CH_3 f) 2 méthyles singulet CH_3 e légèrement + déblindé 1,77 ppm que CH_3 f 1,73 ppm.

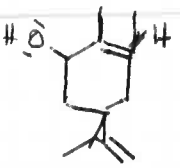
Hd couple avec Hd' et Hc dd

Hd' couple avec Hd et Hc dd

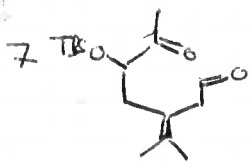
Le multiplet correspondant à ces 2 protons est la superposition de 2 dblts de dblts.

5. (-)(R) carvone ⟶ 6 réduction, protecO –OH, hydrogénaO (4)
(C=O), (C=C) la moin encombré

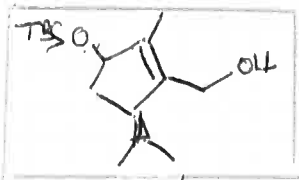
(-)(R) carvone $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{NaBH}_4 \,|\, C_2H_5OH}$ 4 $\xrightarrow{\text{TBSCl, Im}}$ 5 $\xrightarrow{Pd, H_2}$ 6

4 : 

5 

(3/2 6 ⟶ 7 O_3 Me_2S  ⟶ 8 condensatO aldolique croisée KOH C_2H_5OH)

8 ⟶ 9 réduction $NaBH_4/C_2H_5OH$

9 

9 ⟶ 3 formaO d'un éther ~~éthylique~~ éthylique $Hg(OAc)_2$