DM 5

Ex 1

- **A1.10a** Industriellement, la réaction a lieu à température élevée. Pourquoi ?
  - Point de vue cinétique
  - Et point de vue thermo !!!
- **A1.10b** A température et composition fixées, quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale sur l'état d'équilibre ? Quel est l'effet de l'introduction d'un gaz inerte, à température et **volume constants**? On justifiera les réponses en raisonnant avec l'enthalpie libre de réaction.
  - $Q_r = \frac{n_{C_4H_8O} \times (n_{tot}^{gaz})^2}{n_{C_3H_6} \times n_{CO} \times n_{H_2}} \left(\frac{P^o}{P}\right)^2$, Si P ↗ alors Q ↘ donc $Q_F < Q_I \Rightarrow \Delta rG_F < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct $\Rightarrow$ il vaut mieux **travailler à haute pression**.
  - si n_{tot}^{gaz} ↗, alors P ↗, difficile de conclure avec cette expression de Q !!!

On utilise PV=nRT et Q devient $Q_r = \frac{n_{C_4H_8O}}{n_{C_3H_6} \times n_{CO} \times n_{H_2}} \left(\frac{P^oV}{RT}\right)^2$, là on peut conclure : Si on introduit un gaz inerte n_{tot}^{gaz}↗ alors Q ➔ : **avec ou sans gaz inerte**

On part d'un mélange initial contenant 300 moles de propène, 100 moles de monoxyde de carbone et 100 moles de dihydrogène dans une enceinte indéformable. A l'état d'équilibre, 60 moles de propène ont été transformées en aldéhyde. La température est fixée à 550 K. La pression totale est de 30 bar.

- **A1.12** Calculer le nombre de degrés de liberté en identifiant bien toutes les contraintes.
  - calcul de v' : vous devez être plus rigoureux
  -

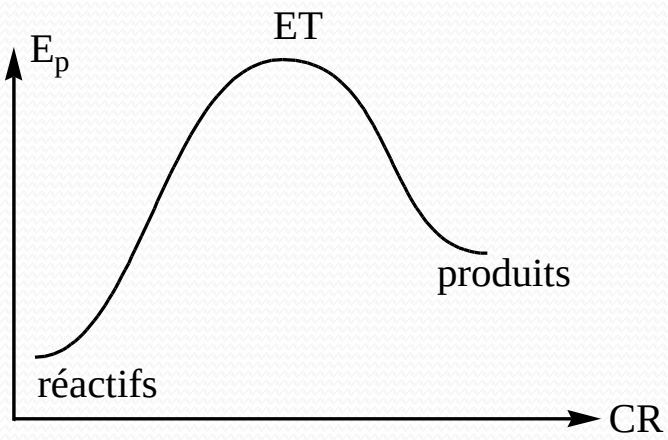
Variables intensives	6 : T, P, $P(C_3H_6)$, $P(CO)$, $P(H_2)$, et $P(C_4H_8O)$
Contraintes physiques	1 : $P = P(C_3H_6) + P(CO) + P(H_2) + P(C_4H_8O)$
contraintes chimiques	1 : $K= P(C_3H_6)/(P(CO) \times P(H_2) \times P(C_4H_8O))$
Contraintes supplémentaires	T= 550 K P=30 bar D'après le tableau d'avancement : $P(CO)=P(H_2)$ Et plus difficile !!! $n(C_3H_6)=300-\xi = 3(100 - \xi) + 2\xi$ $\Rightarrow P(C_3H_6)=3\times P(CO) + 2\times P(C_3H_8O)$ Soient 4 contraintes supplémentaires
Nbre de degrés de liberté	V'=6 – 1 – 1 – 4 = 0

	$CH_3CH=CH_2(g)$	+	$CO(g)$	+	$H_2(g)$	=	$C_4H_8O(g)$	n_{tot}^{gaz}
EI	300		100		100		0	500
EF	300 -ξ		100 - ξ		100 - ξ		ξ	500 - 2ξ
EF	240		40		40		60	380

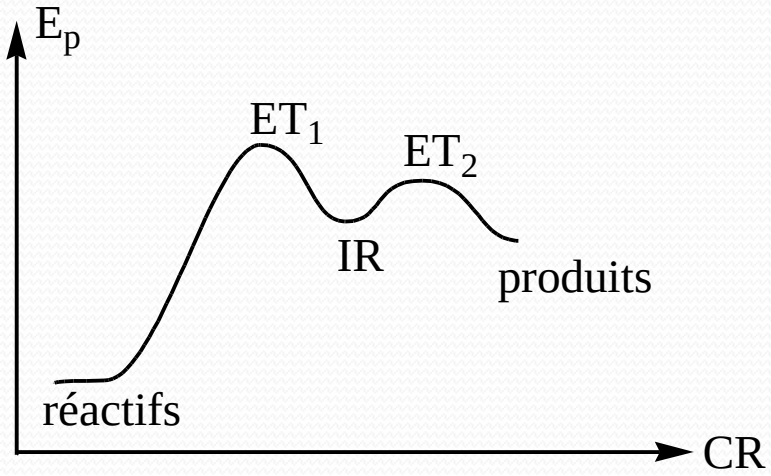
Rmq : Volume constant ne serait pas une contrainte supp, car V est extensif !!!

- **A1.15b** Tracer le diagramme d'énergie potentielle correspondant à une réaction que l'on supposera endothermique. Montrer comment ce diagramme est modifié en présence d'un catalyseur. Faire apparaître un (des) intermédiaire(s) réactionnel(s) et un (ou des) état(s) de transition.

  - Profil énergétique d'une réaction endothermique :



Sans catalyseur

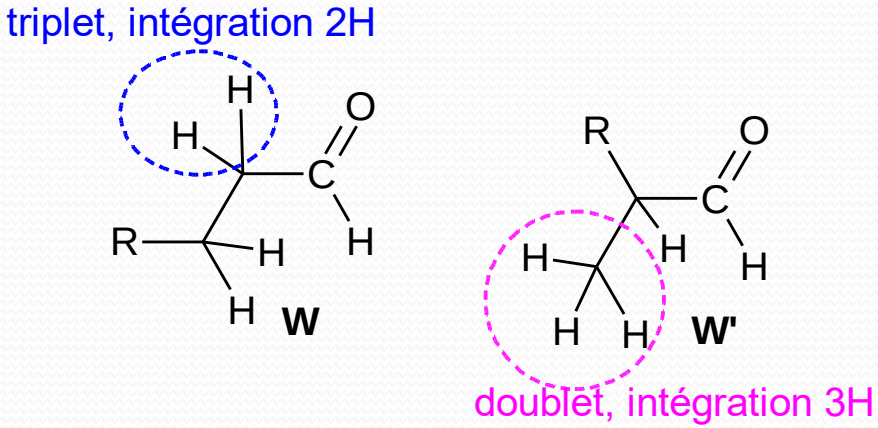


avec catalyseur

Le catalyseur permet donc d'abaisser la barrière d'énergie potentielle, passe par plus d'étapes (car il faut 1 étape d'activation et 1 étape de régénaration du catalyseur)

Ex 2

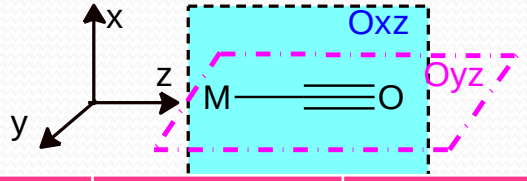
- Bien !
- Expliquer en quoi la RMN ^{1}H permet de distinguer les deux produits isomères.
  - On veut des interprétations réelles des spectres des 2 molécules :



- Expliquer en quoi l'hydroformylation « occupe une place privilégiée dans la chimie verte » grâce à « l'économie atomique ».
  - allez chercher dans le cours la formule !!! (elle serait redonnée en DS ou au concours) :
  - **Economie d'atome**$= \frac{M(produit\ désiré)}{\sum_i M(produit\ i)} \times 100 = \frac{M(produit\ désiré)}{\sum_j M(réactif\ j)} \times 100 =$ **100%**

Ex 3

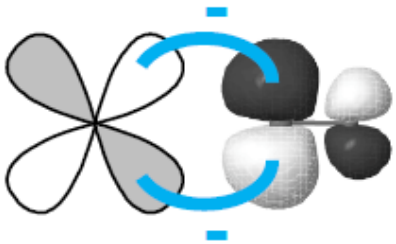
- 💣💣💣 OA ≠ OM
- 10- On modélise une liaison M-L selon **l'axe z**.
- Indiquer le ou les plans de symétrie du système M-L.
  - Oxz et Oyz
  - tableau :



	dxz	dyz	dxy	dx^2-y^2	dz^2	HO(CO)	BV_1(CO)	BV_2(CO)
Oxz	S	A	A	S	S	S	S	A
Oyz	A	S	A	S	S	S	A	S

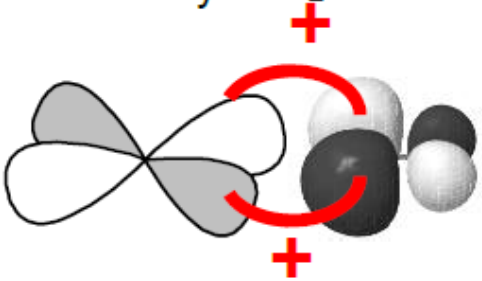
  - recouvrement :

- dxz/BV_1



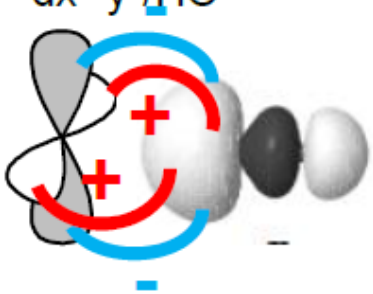
S≠0

- dyz/BV_2



S≠0

- dx^2-y^2/HO



S=0

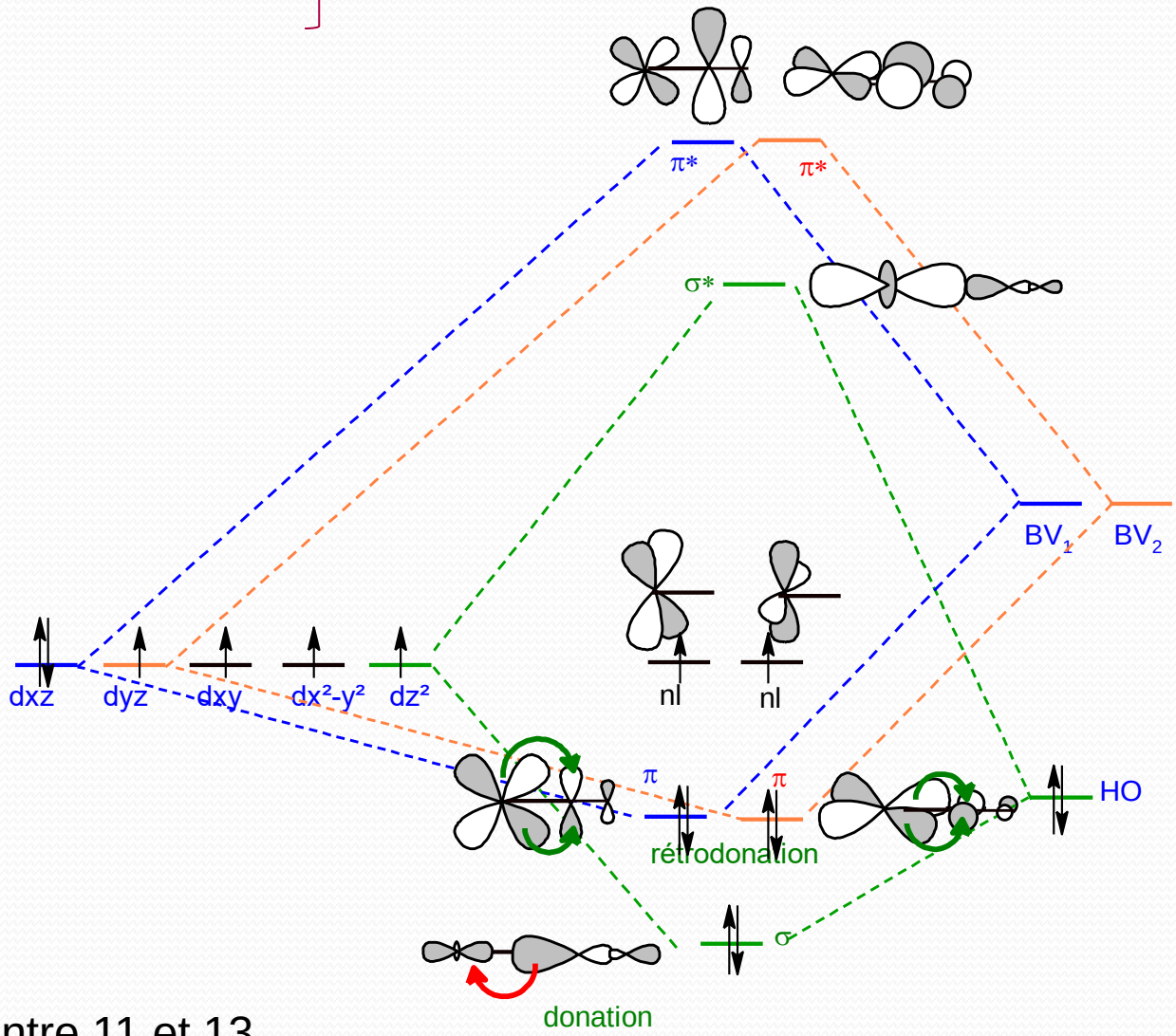
- dz^2/HO

S≠0

- dz^2/HO recouvrement axial ⇒ σ : CO est un **ligand σ-donneur**
- dxz/BV_1 : recouvrement latéral ⇒ π
- dyz/BV_2 recouvrement latéral ⇒ π

} **ligand π-accepteur**

- dx^2-y^2 : NL
- dxy : NL



- 14- il faut faire le lien entre 11 et 13

Ex 4

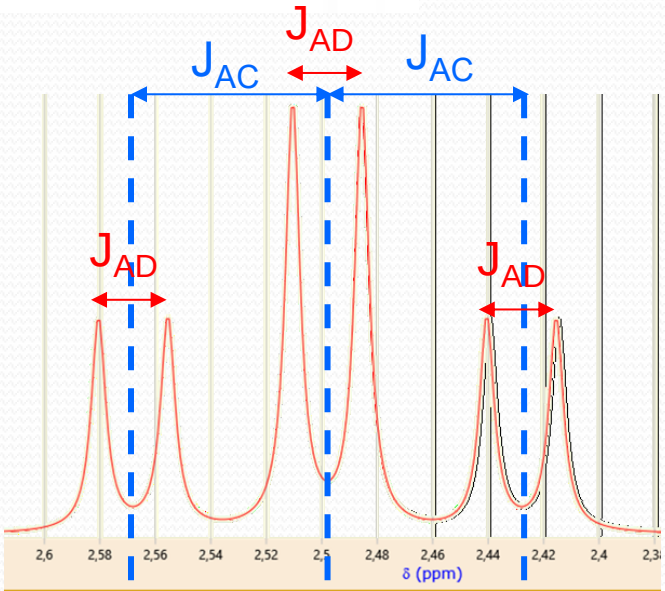
- Moyen, facilement perfectible
- il faut remplir correctement la colonne H couplés ou voisins

	H	δ(ppm)	I	m	H couplés	Structure
c)	H^A	2,5	2	td	$2H^C + 1H^D$	$H_2^C - H_2^A - C(=O)H^D$
	H^B	3,2	1	s	∅	
	H^C	3,6	2	t	$2H^A$	
	H^D	9,5 ⇒ al	1	t	$2H^A$	

- J est donnée en Hz !!!

$$J = \frac{\Delta\delta \times \nu_0}{10^6}$$

$$J_{AC} = \frac{(2.496 - 2.428) \times 100.10^6}{10^6} = 6.9\ Hz$$



Ex 5

- Équilibres simultanés : grand tableau d'avancement
  - $CoCO_3(s) = CoO(s) + CO_2(g)$ (1)
  - $C(s) + CO_2(g) = 2\ CO(g)$ (2)

	$CoCO_{3(s)}$	$CoO_{(s)}$	$CO_{2(g)}$	$C_{(s)}$	$CO_{(g)}$
EI	n_1	0	0	n_2	**0**
Av 1	$-\xi_{1eq}$	$+\xi_{1eq}$	$+\xi_{1eq}$	0	**0**
Av 2	0	0	$-\xi_{2eq}$	$-\xi_{2eq}$	$2\ \xi_{2eq}$
EFeq	$n_1 - \xi_{1eq}$	ξ_{1eq}	$\xi_{1eq} - \xi_{2eq}$	$n_2 - \xi_{2eq}$	$2\ \xi_{2eq}$

That's all Folks!