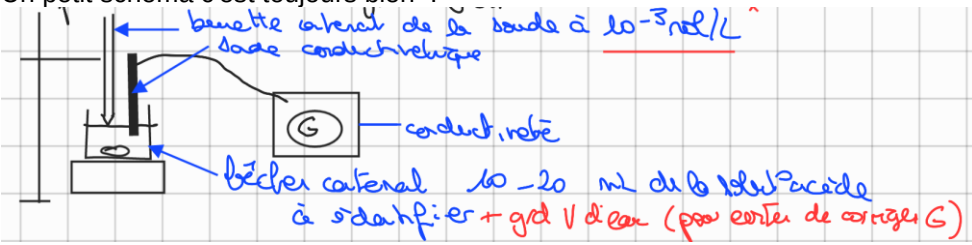
QO 1 :

Étant donné les données on va proposer un dosage conductimétrique !!!

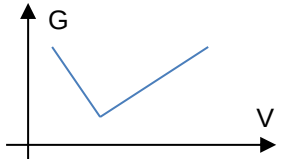
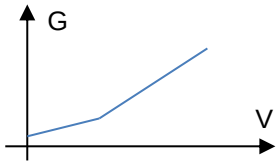
Un petit schéma c'est toujours bien :



Pour avoir Veq autour de 15-20mL il faut le même ordre de grandeur de concentration entre le monoacide et HO^- ⇒ Il faut diluer la solution de soude à 0 une d'un facteur 100

Il vaut mieux faire 2 dilutions si excessives d'un facteur 10 : prélever 10 ml d'une solution à l'aide d'une pipette jaugée dans une fiole jaugée de 100 ml.

- HCl est un acide fort totalement dissocié en H_3O^+ et Cl^-
- CH_3COOH est un acide faible

	Si HCl	Si CH_3COOH
Réac	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\,H_2O$ | Cl^-, Na^+	$CH_3COOH + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$ | Na^+
V<Veq	H_3O^+ ↘ HO^- → Cl^- → Na^+ ↗ $p \propto -\lambda(H_3O^+) + \lambda(Na^+) - 30$	HO^- → CH_3COO^- ↗ Na^+ ↗ $p \propto \lambda(CH_3COO^-) + \lambda(Na^+) = 9.1$
V>Veq	H_3O^+ → HO^- ↗ Cl^- → Na^+ ↗ $p' \propto \lambda(HO^-) + \lambda(Na^+) = 24$	HO^- ↗ CH_3COO^- → Na^+ ↗ $p' \propto \lambda(HO^-) + \lambda(Na^+) = 24$
Courbe		

Remarque : il faut au moins 10 points avant et 10 points après l'équivalence.

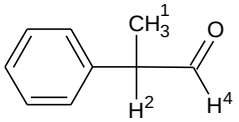
QO 2 :

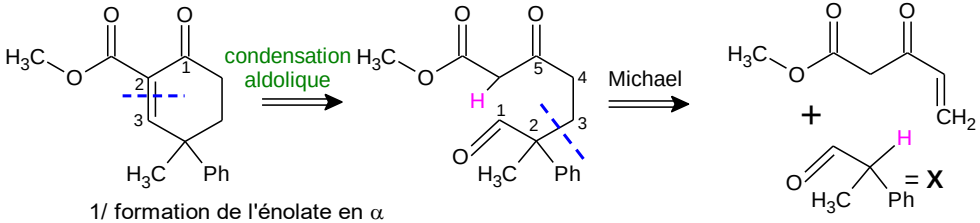
$n_I = (9\times2+2-10)/2 = 5$ ⇒ un cycle benzénique (compte pour 4) + 1 liaison π ?

Analyse du spectre IR : bande vers 1700 cm^{-1} : présence de C=O.

Analyse du spectre RMN :

	δ (ppm)	I	Mult	Voisins	Attribution
H^0	0 ⇒ c'est la ref (le TMS, donc ne fait pas parti des H de la molécule)				
H^1	1.4	3	D	1 H^2	$CH^2{}_3$-CH^2-COH^4
H^2	3.7	1	Qd	3 H^1 + 1 H^4	
H^3	7.2	5	Mal def	?	Aromatique
H^4	9.8	1	d	1 H^2	aldéhyde





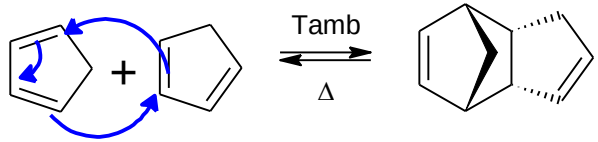
1/ formation de l'énolate en α des 2 groupes -M
2/ AN de l'énolate dur l'aldéhyde
3/ A/B
4/ E_1CB : formation de l'énolate
5/ E_1CB : E de HO^-

1/ formation de l'énolate en α des 2 groupes -M
2/ AN 1,4 sur l'α énone
3/ A/B

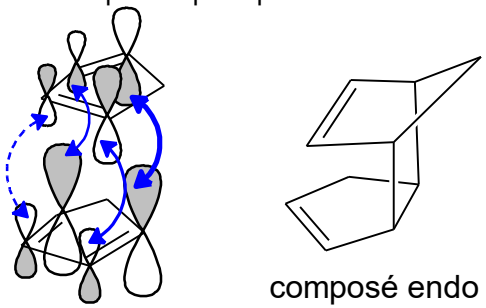
QO 3 :

cas	1	2	3
Type de mélange	Homogène idéal	Homogène non idéal	hétérogène
Composition du distillat	Si distillation fractionnée B pur	Si distillation fractionnée Homoazéotrope (x_B=0.64 ⇒ pas pur)	Distillation simple Hétéroazéotrope (x_B=0.67 ⇒ pas pur)
Composition du résidu	Si distillation fractionnée Eau pur	Si distillation fractionnée Eau pure si x_B < 0.64 B pur si x_B > 0.64	Si on attend assez longtemps il ne restera que Eau pure si x_B < 0.67 B pur si x_B > 0.67
Comment obtenir B pur	Distillation fractionnée B pur sera le distillat	Distillation fractionnée B pur sera le résidu si $x_{B,ini}$ > 0.64	Ampoule à décanter !

QO4 :



Réaction de Diels Alder :
IP : HO/BV
$Nv(C_5H_6)=4\times5+6=26 \Rightarrow HO=\Psi_{13}$ et $BV=\Psi_{14}$
Or les OF sont plus développées sur C_1 et C_4 et la BV sur
Donc D'après le principe de Smax :



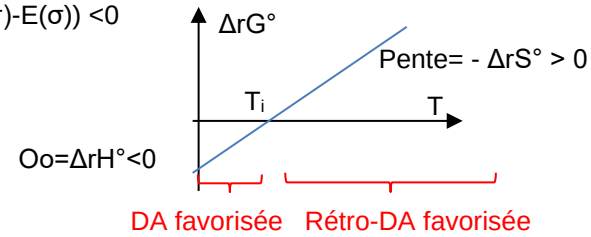
On voit que l'approche endo permet d'obtenir un recouvrement secondaire stabilisant. Le dimère est donc le produit de la réaction de Diels Alder qui a lieu spontanément dans le flacon.

Lorsqu'on va chauffer, on va :

- Séparer le dimère (Teb=166°C) du monomère (Teb=42°C) par distillation
- Favoriser la rétro-Diels-Alder (T_i≈150°C)

Rmq : il existe une T_i car $T_i = \Delta rH°/\Delta rS°$
Or pour la Diel-Alder :

- $\Delta rS° < 0$: le désordre diminue on passe de 2 molécules à 1
- $\Delta rH° < 0$ car on casse 3 liaisons π, pour former 2 liaisons σ et 1 π ⇒ $\Delta rH°=2(El(\pi)-E(\sigma)) <0$



QO 5

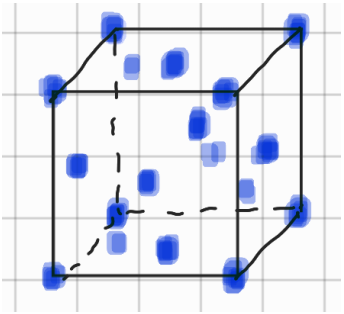
La stabilité d'une forme allotropique est liée au potentiel chimique μ !
Une forme est stable si son μ est minimal.
Considérons la transformation $Sn_\beta \rightarrow Sn_\alpha$
On veut $\Delta rG(\beta\rightarrow\alpha) < 0$ pour que α soit plus stable

$\Delta rG(\beta\rightarrow\alpha) = \mu_\alpha - \mu_\beta = \mu°_\alpha(T) + \int_{P°}^{P} Vm_\alpha dP - \mu°_\beta(T) - \int_{P°}^{P} Vm_\beta dP$

Soit $\Delta rG(\beta\rightarrow\alpha) = \Delta rG°(\beta\rightarrow\alpha) + (Vm_\alpha - Vm_\beta)(P-P°)$

$\Delta rG(\beta\rightarrow\alpha) = \Delta rH°(\beta\rightarrow\alpha) - T\times\Delta rS°(\beta\rightarrow\alpha) + (Vm_\alpha - Vm_\beta)(P-P°)$

On a $Vm_\beta = M(Sn)/\rho(\alpha) = 1.63\ 10^{-5}\ m^3/mol$



On déduit Vm_α de la cristallographie :
Z(Sn) = 8×1/8 +6×1/2 + 4× 1 = 8

$$\rho(\alpha) = \frac{Z(Sn)M(Sn)\times 10^3}{Na\times a^3}$$

Soit $\rho(\alpha) = \frac{8\times118.7\times10^3}{6.02\ 10^{23}\times(649\ 10^{-12})^3} = 5.77\ kg.mol^{-1}$

⇒ $Vm(\alpha) = 2.06\ 10^{-5}\ m^3/mol$

Alors $\Delta rG(\beta\rightarrow\alpha) = -2.09\ 10^3 + 7.31\ T + 4.24\ 10^{-6}\times(P-P°)$

Gamme de T pour P=P° ?
Alors $\Delta rG(\beta\rightarrow\alpha) = -2.09\ 10^3 + 7.31\ T < 0$ ⇒ **T < 286 K =13°C**

Gamme de P pour T=298K ?
Alors $\Delta rG(\beta\rightarrow\alpha) = 88.4 + 4.24\ 10^{-6}\times(P-P°) < 0$ ⇒ **P < - 207 bar**
⇒ Condition impossible à remplir ⇒ **Sn(α) n'est jamais stable à 298K**

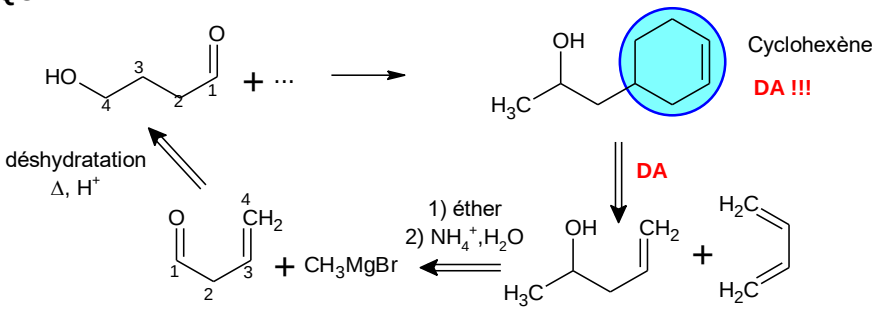
QO 6 :

t(min)	5	3	1
T(°C)	20	30	?
T(K)	293	3030	?

On suppose un ordre 1 ⇒ $v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[Réactif]}{dt} = k[Réactif]$
En intégrant $[Réactif] = [Réactif]_0 \exp(-\alpha k t)$
Et d'après la loi d'Arrhénius $k = A\times exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$
Alors $[Réactif] = [Réactif]_0 \exp\left(-\alpha\times A\times exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)\times t\right)$
On suppose que la colle a séchée lorsque $[Réactif] = [Réactif]_{sec}$
Alors $\frac{[Réactif]_{ref}}{[Réactif]_0} = exp\left(-\alpha\times A\times exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)\times t_{sec}\right)$
Soit $t_{sec} = -\frac{1}{\alpha\times A} ln\left(\frac{[Réactif]_{ref}}{[Réactif]_0}\right)\times exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) = cstte\times exp\left(\frac{Ea}{RT}\right)$
Et $\boldsymbol{t_{sec} = cstte\times exp\left(\frac{Ea}{RT}\right)}$ avec $cstte = -\frac{1}{\alpha\times A} ln\left(\frac{[Réactif]_{ref}}{[Réactif]_0}\right)$
Ou encore $\boldsymbol{ln(t_{sec}) = ln(cstte) + \frac{Ea}{R}\times\frac{1}{T} = a + \frac{b}{T}}$
On peut déterminer a et b grâce aux 2 valeurs fournies dans l'énoncé :
$\Rightarrow b = \frac{(\ln(t_{sec}(1)) - \ln(t_{sec}(2)))}{\frac{1}{T(1)} - \frac{1}{T(2)}} = 4.54\ 10^3\ K$ et a=-13.9
Soit $\boldsymbol{ln(t_{sec}) = -13.9 + \frac{4.54\ 10^3}{T}}$

Pour t_{sec} = 1min, on trouve **$T = \frac{4.54\ 10^3}{13.9}$ = 327 K = 54°C**

QO 7 :

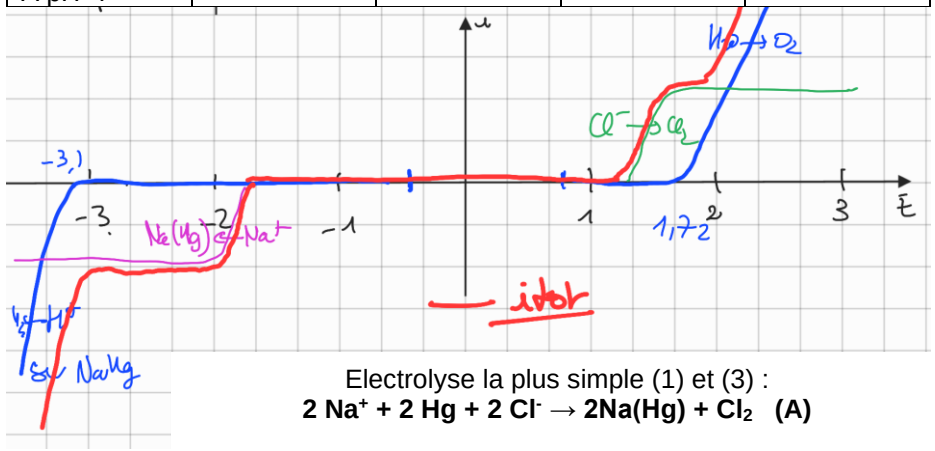


QO 8 :

- Dans la cellule d'électrolyse : entrée H_2O, Na^+, Cl^-, Hg

A la cathode (Na(Hg))	A l'anode
$Na^+ + 1\ e^- + Hg \rightarrow Na(Hg)$ (1) $2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$ (2)	$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$ (3) $H_2O \rightarrow ½\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$ (4)

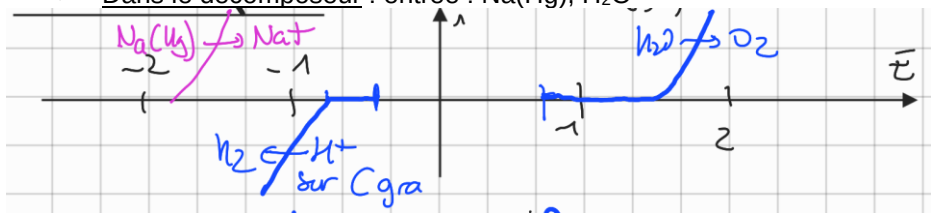
½ eq	(1)	(2)	(3)	(4)
Palier de diff	OUI	NON	OUI	NON
Rapide/lent	Rapide	Lent $\eta_{0,c}$ = -2.7 V	Rapide ?	Lent $\eta_{0,a}$=0.91V
E_N (V) A pH=7	-1.84 V	-0.42 V	1.36V	0.81 V



Electrolyse la plus simple (1) et (3) :

$2\ Na^+ + 2\ Hg + 2\ Cl^- \rightarrow 2Na(Hg) + Cl_2$ (A)

- Dans le décomposeur : entrée : Na(Hg), H_2O



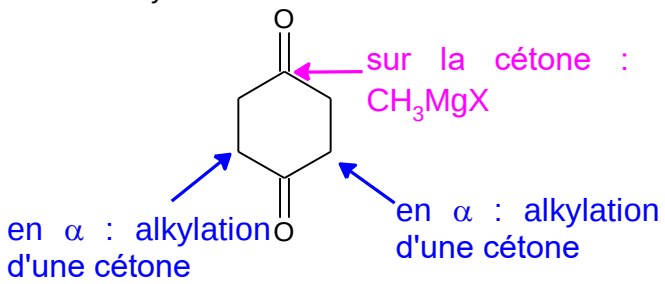
Réaction spontané : micropile : $2H^+ + 2\ Na(Hg) \rightarrow H_2 + 2\ Na^+ + 2Hg$

Soit en milieu neutre : **$2\ H_2O + 2\ Na(Hg) \rightarrow H_2 + 2\ Na^+ + 2\ HO^- + 2Hg$ (B)**

Bilan : (A) + (B) : $2\ Cl^- + 2\ H_2O \rightarrow$ **$H_2 + Cl_2 + 2\ HO^-$**

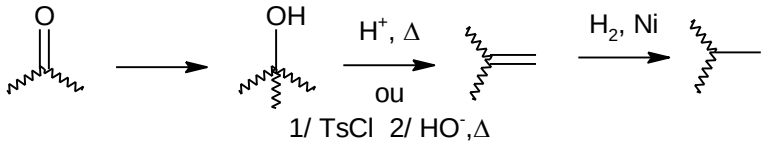
QO 9 :

- Méthylation :

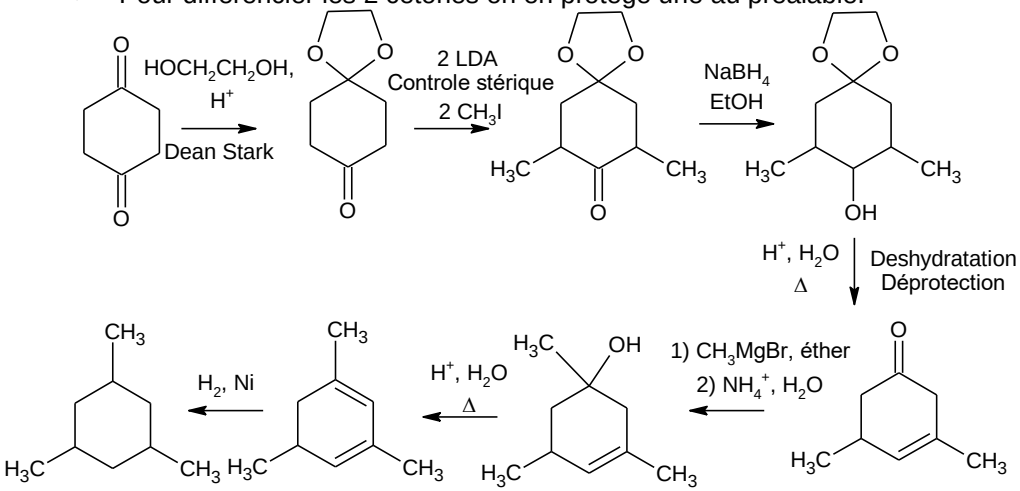


- Comment passer d'une cétone à un alcane :

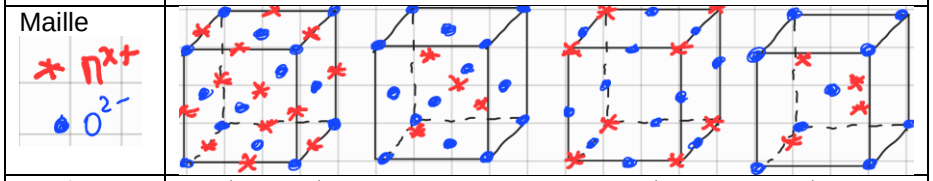
1/ passage par un alcool 2/ déshydratation 3/dihydrogénation



- Pour différencier les 2 cétones on en protège une au préalable.



QO 10 :

Structure	1	2	3	4
Maille				
$Z(O^{2-})$	$8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$	4	$12\times\frac{1}{4}=3$	$8\times\frac{1}{8}+1=2$
$Z\ (M^{x+})$	$12\times\frac{1}{4}+1=4$	4×1=4	$8\times\frac{1}{8}=1$	4×1=4
Stoechio	$M_4O_4 = MO$	$M_4O_4 = MO$	MO_3	$M_4O_2 = M_2O$
Attribution	BeO ou MnO	BeO ou MnO	CrO_3	Cu_2O

Pour attribuer BeO et MnO utilisons les conditions de stabilité et les données des rayons ioniques.

	1	2
Tangence anion/cation	½ arête $R^+ + R^- = \frac{a}{2}$	¼ grande diagonale $R^+ + R^- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
Non tangence anion	$\frac{a\sqrt{2}}{2} > 2R^-$	$\frac{a\sqrt{2}}{2} > 2R^-$
Conditions	$\frac{R^+}{R^-} > \sqrt{2}-1 \approx 0.414$	$\frac{R^+}{R^-} > \sqrt{\frac{3}{2}}-1 \approx 0.225$

Or AN $0.225 < \frac{R(Be^{2+})}{R(O^{2-})} = 0.328 < 0.414$

Or AN $\frac{R(Mn^{2+})}{R(O^{2-})} = 0.648 > 0.414$

⇒ BeO correspond à la structure 2 et MnO à la structure 1

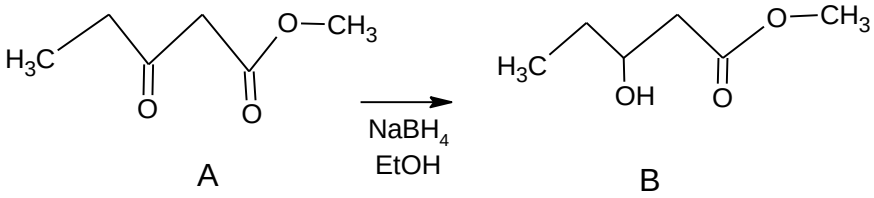
Structure	**1**	**2**	**3**	**4**
Attribution	**MnO**	**BeO**	**CrO_3**	**Cu_2O**

QO 11 :

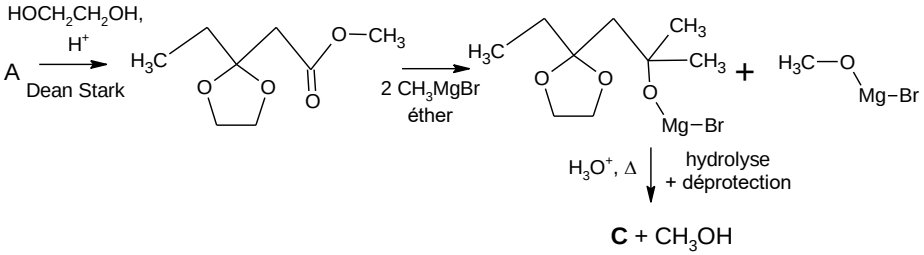
Chimioselectivité : la fonction cétone est plus électrophile que la fonction ester !

⇒ si on veut faire réagir la fonction ester, il faut protéger la cétone !

- Formation de **B**



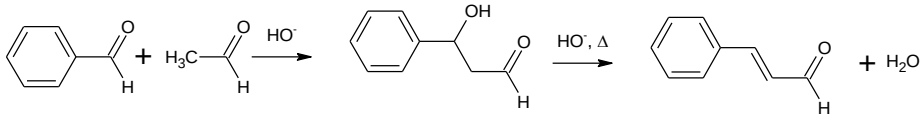
- Formation de **C**



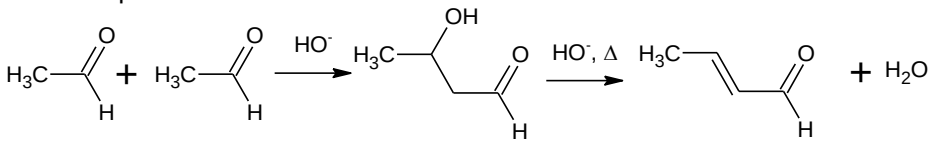
QO 12 :

Réaction : condensation aldolique (aldolisation+ crotonisation) .

Bilan :



Réaction parasite



Pour éviter cette réaction parasite il faut :

- évitez le contact entre CH_3COH et HO^- on introduit dans le milieu Ph-COH et HO^- sans CH_3COH

On peut aussi placer en défaut CH_3COH (on l'ajoute goutte à goutte dans le milieu réactionnel par l'ampoule de coulée).

- Quantité de matière $n_{liq} = \frac{V_{liq}\rho_{liq}}{M_{liq}}$

⇒ n(Ph-COH)=0.099mol et n(CH_3COH)=0.11 mol

⇒ CH_3COH est en léger excès

Température :

<u>1ère phase :</u> alcoolisation, il faut T < Teb(CH_3-COH)=21°C

⇒ : on travaille à froid

<u>2ème phase</u> : crotonisation, il faut légèrement chauffer car le produit très conjugué est très stable

Traitement :

- lavage à HCl : pour neutraliser HO^-
- lavage à H_2O pour éliminer Cl^- et l'excès de CH_3COH
- $MgSO_4$ anhydre : pour sécher la phase organique en éliminant les dernières traces d'eau

Rendement $\rho = \frac{n_{cin}}{n_{max}} = \frac{n_{cin}}{n_{Ph-COH}} = \frac{\frac{8.4}{132}}{0.099} = 64\%$, plutôt moyen…

QO 13 :

On veut faire bruler l'éthanol (combustion) et que la chaleur dégagée par cette réaction puisse servir à échauffer le caquelon et le fromage puis à faire fondre le fromage. Ça sent le calcul de température de flamme !

Réaction de combustion de l'éthanol :

$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$ $\Delta rH° = \sum_i \nu_i \Delta f H°_i = -1365$ kJ.mol^{-1}

On suppose que la transformation est adiabatique et isobare. Ainsi toute la chaleur dégagée va servir à échauffer le caquelon et 1kg de fromage jusqu'à T_{fus}(fromage) puis à faire fondre les 1kg de fromage

Alors $\Delta H_{tot} = 0 = \Delta rH° \times \xi + (Cp(caq)+Cp(From_{(s)})(T_{fus}(From)-T_0) + L\times m(From))$

avec $\xi = m(eth)/M(eth)$

⇒ $m(eth) = M(eth)\times(Cp(caq)+Cp(From_{(s)})(T_{fus}(From)-T_0) + L\times m(From))/-\Delta rH°$

Soit **m(eth) = 8.8 g**

Or d'après le protocole, l'éthanol gélifié contient :

- 1.2g d'acétate de calcium
- 4mL d'eau cad 4g
- 30mL d'éthanol cad 22.8 g d'éthanol

ON a donc 22.8g d'éthanol pur pour 28g de gel.

Comme on veut 8.8g d'éthanol, il faut donc 11 g de gel

En réalité, il faut beaucoup plus car :

- le système n'est pas adiabatique : le système est ouvert avec des pertes thermiques
- l'échauffement est progressif : le fromage ne serait fondu juste quand tout l'éthanol serait consommé. Donc il faut prendre en compte le temps du repas avec le maintient au chaud du fromage (liquide cette fois) et du caquelon à T_{fus}.
- …

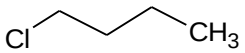
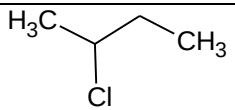
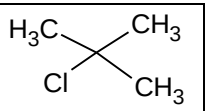
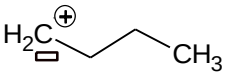
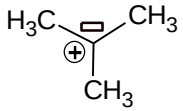
QO 14 :

On compare la réaction de différents halogénoalcanes à température ambiante : ce sont des substitutions nucléophiles.
La discussion est donc sur le type de mécanisme S_N1/S_N2 !
Rappelons les différents critères par ordre d'importance décroissante :

1- la stabilité du carbocation : stable ⇒ S_N1, instable ⇒ SN_2
2- la force du nucléophile : Nu BON ⇒ S_N2, mauvais ⇒ S_N2
3- la proticité du solvant : protique ⇒ S_N1, aprotique ⇒ S_N2

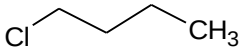
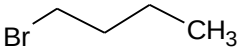
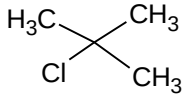
<u>Expérience 1 : bilan</u>

R-Cl + EtOH + Ag^+ → R-OEt + AgCl(s) + H^+

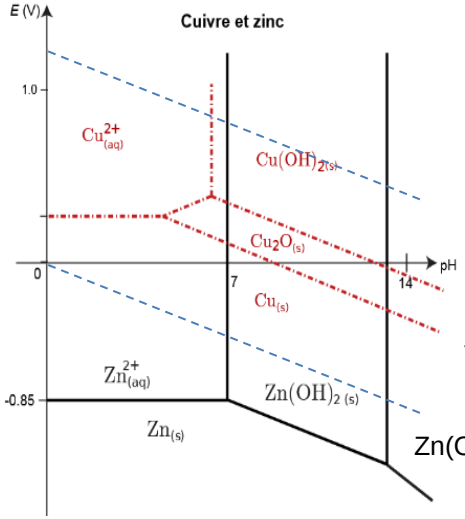
			
Carbocation Stabilité	 Instable ⇒ **S_N2**	Moyennement stable ???	 Très stable ⇒ **S_N1**
Nucléophile	EtOH : mauvais !!! ⇒ **S_N1 favorisée**		
Solvant	EtOH : protique ⇒ **S_N1 favorisée**		
Méca	**S_N2 ralentie par le type de Nu et de solvant ⇒ très lente**	**S_N1**	**S_N1 optimisée ⇒ très rapide**

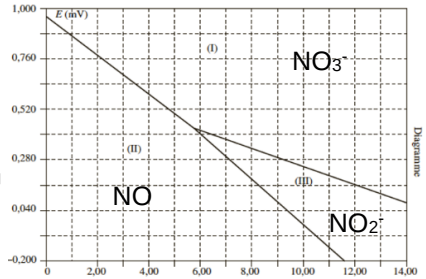
<u>Expérience 2 : bilan</u>

R-X + NaI → R-I + NaX(s)

			
Carbocation Stabilité	Instable ⇒ **S_N2**	Instable⇒ **S_N2**	Très stable⇒ **S_N1**
nucléofuge	bon	Très bon	bon
Nucléophile	I^- : excellent !!! ⇒ **S_N2 favorisée**		
Solvant	Propanone : aprotique ⇒ **S_N2 favorisée**		
Méca	**S_N2 favorisée ⇒ assez rapide**	**S_N2 optimisée ⇒ rapide**	**S_N1 défavorisée ⇒ lente**

QO 15 :

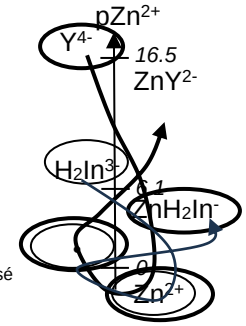




Zn, H^+ et NO_3^- ont des domaines disjoints ⇒ Zn est oxydé en Zn^{2+}, NO_3^- (meilleur oxydant) réduit en NO (à pH faible selon) :
Zn → Zn^{2+} + 2 e- et NO_3^- + 4 H^+ + 3 e- → NO(g) + 2 H_2O
⇒ 3 Zn + 2 NO_3^- + 8 H^+ → 3 Zn^{2+} + 2 NO(g) + 4 H_2O
Cu et NO_3^- ont des domaines disjoints
⇒ 3 Cu + 2 NO_3^- + 8 H^+ → 3 Cu^{2+} + 2 NO(g) + 4 H_2O
On observe donc la dissolution totale (si HNO_3 est en excès) de l'étain sous forme de Zn^{2+}, Cu^{2+} et NO(g).

Odg $[Zn^{2+}]_0$? m(Zn) = 0.20×20 = 4 g ⇒ n(Zn)= 0.21 mol **⇒ $[Zn^{2+}]_0$=0.06 mol/L**

On ajoute quelques gouttes d'H_2In^{3-} à la solution de Zn^{2+} :
On forme alors un peu de complexe $Zn(H_2In)^-$ selon :
Zn^{2+} + H_2In^{3-} → $Zn(H_2In)^-$



Ensuite on dose avec Y^{4-} :
RPQ_1 : Zn^{2+} + Y^{4-} → ZnY^{2-}
RPQ_2 : $Zn(H_2In)^-$ + Y^{4-} → ZnY^{2-} + H_2In^{3-}
Ainsi lorsque la couleur orange disparait on a titré tout le Zn^{2+}.
Et à l'équivalence $n(Zn^{2+})_0 = n(Zn^{2+})_{titré} + n(Zn(H_2In)^-)_{titré} = n(Y^{4-})_{versé}$
Si on veut Veq ≈ 20 mL, alors $V_0 = [Y^{4-}]Veq/[Zn^{2+}]_0$ = 17 mL

On propose le protocole suivant :

- placer la solution titrante d'EDTA dans la burette
- prélever 20mL de la solution à titrer à l'aide d'une pipette jaugée dans un bécher de 100mL
- ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré, la solution devient orange
- titrer la solution jusqu'à disparition de la couleur
- faire 2 titrages concordants.

QO 16 :

Tamb ⇒ S_N

Déterminons le bilan puis les mécanismes associés :

- α : $(CH_3)_3C\text{-}I + Br^- \rightarrow (CH_3)_3C\text{-}Br + I^-$ $R^{III}X$ ⇒ **S_N1**

méca 2 étapes : $(CH_3)_3C\text{-}I\ (+\ Br^-) \rightarrow (CH_3)_3C^+ + I^- + Br^- \rightarrow (CH_3)_3C\text{-}Br + I^-$

ΔrH° ≈ El(C-I) – El(C-Br) = -37 kJ/mol ⇒ **légèrement exothermique**

- β : $CH_3CH_2\text{-}Br + CH_3CH_2O^- \rightarrow CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3 + Br^-$ R^IX ⇒ S_N2

Synthèse de williamson de type S_N2 : **méca 1 étape**

ΔrH° ≈ El(C-Br) – El(C-O) = -125 kJ/mol ⇒ **exothermique**

- γ : $CH_3CH_2\text{-}OH + HI \rightarrow CH_3CH_2\text{-}I + H_2O$ R^IX ⇒ S_N2

méca en 2 étape dont la 1ere est l'activation de l'alcool

$CH_3CH_2\text{-}OH + HI \rightarrow CH_3CH_2\text{-}O^+H_2 + I^- \rightarrow CH_3CH_2\text{-}I + H_2O$

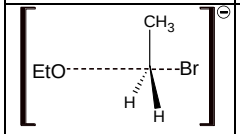
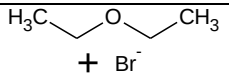
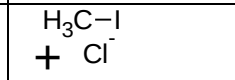
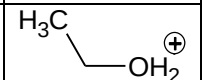
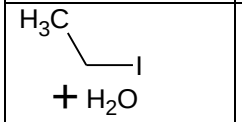
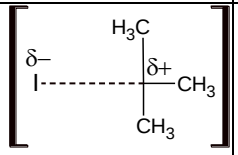
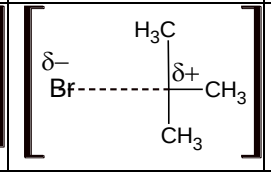
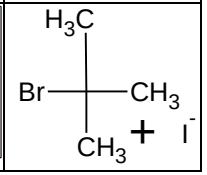
ΔrH° ≈ El(C-O) + El(H-I) – El(C-I) – El(OH) = -4 kJ/mol ⇒ **athermique**

- δ : $CH_3\text{-}Cl + I^- \rightarrow CH_3I + Cl^-$ R^0X ⇒ S_N2

S_N2 : **méca 1 étape**

ΔrH° ≈ El(C-Cl) – El(C-I) = +140 kJ/mol ⇒ **endothermique**

Réaction	Nbre d'étape	exothermicité	**attribution**	Nom
α	2 ECD : étape 1	Légèrement exothermique	**iv**	S_N1
β	1	Exothermique	**i**	Williamson
γ	2 ECD : étape 2	Athermique	**iii**	Iodation d'un alcool
δ	1	endothermique	**ii**	S_N2

A	B	C	D
			
E	F	G	H