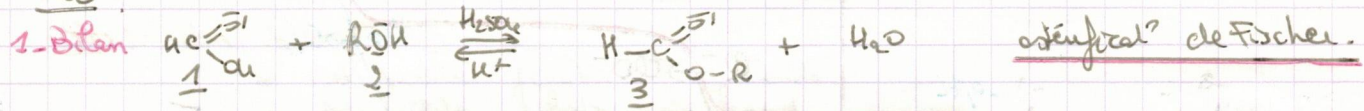


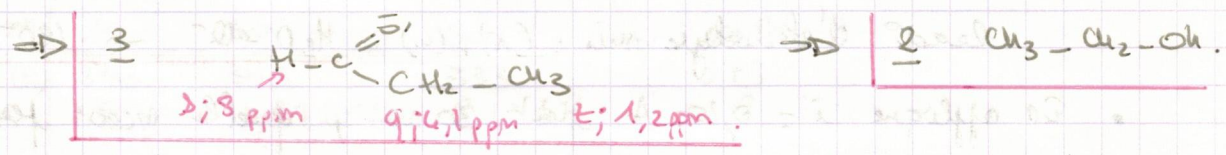
Q0 :



2. IR : Bande très large autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  il reste du ROH 2  
Bande autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  C=O : 3

$\Rightarrow$  la réact° n'est pas totale.

3. RMN : Quad + Triplet  $\Rightarrow$  -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>  
deux avec la  
courbe d'intégral°  $\begin{matrix} 9 & 6 \\ 2 & 3 \end{matrix}$



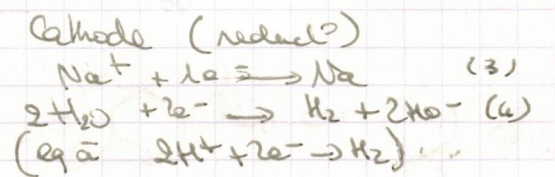
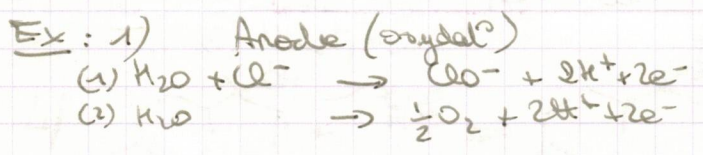
4. problème : L'estér est le  $\ominus$  volatil  $\Rightarrow$  distillat° fractionné par déplacement l'éq vers  $\rightarrow$ .  
et  $\oplus$  volatil que H<sub>2</sub>O  
destillat° fractionné "réact°"  
on chauffe par  $\rightarrow$  la cinétique (réact° obtenue  $\Rightarrow$  pas d'effet sur la thermo).  
Le distillat est hoible  $\Rightarrow$  2  $\Psi$ . ce que confirme la T<sub>réte</sub> < T<sub>théorétique</sub>  
 $\Rightarrow$  on ne peut pas qu'il est constitué de 3 et 2.

exhaust° à l/l. :  
- Lavage avec NaCl : "relavage"  
 $\hookrightarrow$  2 passe en  $\Psi$  aqueuse  
3 reste en  $\Psi$  org.  
- exhaust° avec l'éth.

Distillat° du pH : évaporateur rotatif

4. rendement :  $f = \frac{m_3}{3m_0}$   $m_{1,0} = \frac{V_1 \times \rho_1}{\rho_1} = 0,40\text{ mol} > m_{2,0} = \frac{V_2 \times \rho_2}{\rho_2} = 0,176\text{ mol} = 3m_0$   
 $\Rightarrow$  2 limitant.  
 $\rho = 92\%$  et  $m_3 = \frac{m_2}{\rho_3} = 0,162\text{ mol}$ .

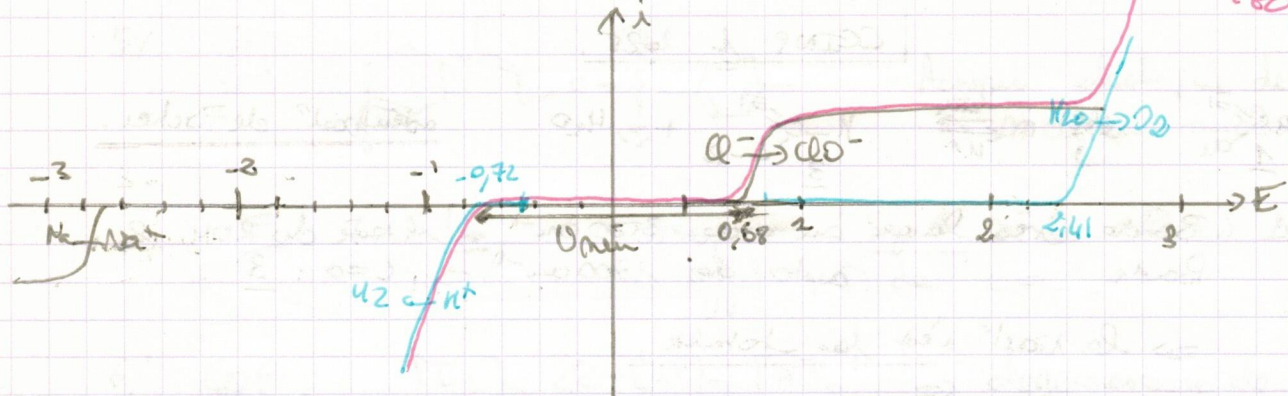
Rendement  $\rho_{max} = 66\%$  mais ici on a déplacé l'éq :  
• 1/ en excès  
• 3 élevé au feu et à l'air



2)  $E_{N1} = E^\circ(ClO^-/Cl^-) + 0,03 \log \frac{[ClO^-]}{[Cl^-]} H^2$   
 $\approx E^\circ(ClO^-/Cl^-) - 0,06\text{ pH} \approx 0,38\text{ V}$

$E_{N3} = E^\circ(Na^+/Na) \approx -2,71\text{ V}$   
 $E_{N4} \approx -0,06\text{ pH} = -0,42\text{ V}$

$E_{N2} \approx 1,23 - 0,06\text{ pH} = 0,91\text{ V}$



la tension minimale à appliquer est  $U_{min} = E_{Na} + \eta_{aO} - E_{NC} - \eta_{cO}$   
 $= 0,38 + 0,30 + 0,42 + 0,3$   
 $U_{min} = 1,4 \text{ V}$

réaction d'électrolyse min : (1) + (4) :  $H_2O + Cl^- \rightarrow ClO^- + H_2$

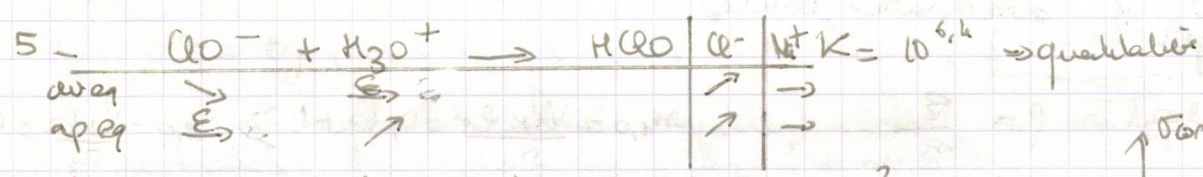
• On applique  $i = 0,100 \text{ A}$  pendant 30 min, quelle  $m_{ClO^-}$  faut-on espérer ?

a) :  $Cl^- + H_2O \rightarrow ClO^- + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow i = 2F \frac{dS}{dt} = 2F \frac{dm_{ClO^-}}{dt}$   
 $\Rightarrow m_{ClO^-} - theo = \frac{i \times t}{2F} = \frac{0,100 \times 30 \times 60}{2 \times 96500} = 0,0187 \text{ mol}$   
 $\Rightarrow \rho = \frac{m_{ClO^-} - obs \times 100}{m_{ClO^-} - theo} = \frac{0,0150 \times 100}{0,0187} = 80 \% = \rho$

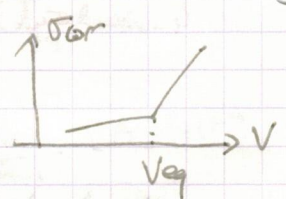
$\Rightarrow$  une partie du courant est perdue à faire l'électrolyse de l'eau

3 -  $\frac{d[ClO^-]}{dt} = k [ClO^-]^2 \Rightarrow \frac{1}{[ClO^-]_t} = \frac{1}{C_0} + kt$

4 - A  $t_{1/2}$   $[ClO^-]_{t_{1/2}} = \frac{C_0}{2} \Rightarrow \frac{2}{C_0} = \frac{1}{C_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$   
 $\Rightarrow t_{1/2} = 21,5 \cdot 10^3 \text{ s} = 5 \text{ h } 58 \text{ min} \approx 6 \text{ h}$



perte au  $t$  -  $d_{ClO^-} + d_{Cl^-} = 2,4 \text{ ms} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 perte ap  $t$  +  $d_{H_3O^+} + d_{Cl^-} = 42,6 \text{ ms} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



$V_{eq} \approx 14,5 \text{ mV}$  et  $C_0 V_0 = C_{Hq}$

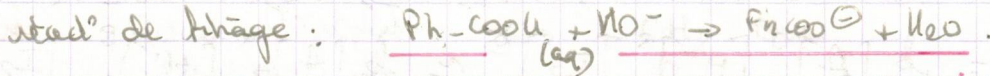
$\Rightarrow C_0 = \frac{C_{Hq}}{V_0} = 0,10 \times \frac{14,5}{20} = 0,725 \text{ mol/L}$

QD: Bon solvant:

- \* Solubilité faible à Temp
- \* Solubilité forte à chaud.

On suppose des sol<sup>s</sup> saturés:  $\text{PhCOOH}_{(s)} \rightleftharpoons \text{PhCOOH}_{(aq)}$  ← sol saturée à T

On teste 25 ml sur les sol<sup>s</sup>.



à l'équivalence  $G V_0 = \Delta \times V_0 = C V_{eq} \Rightarrow \Delta = C V_{eq} / V_0$  ← 25 ml

t (°C)	10	30	60	100 °C
T (K)	283	303	333	373
$K_D = \Delta$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$	$8,12 \cdot 10^{-2}$	?

On applique la relat° de Van't Hoff par liaison  $\alpha, \beta$ .

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \text{conste}$

⇒ reg linéaire  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow \ln K = -3,12 \cdot 10^3 \times \frac{1}{T} + 6,86$  R ≈ 1

⇒ à 373 K  $\Delta(373) = \exp(-1,50) = 0,222 \text{ mol/L} = 27 \text{ g/L}$

La solubilité est moy grade à 100°C et faible à 30°C ⇒ l'eau courant.

Rang: EI  
0,55g d'AG  
solvant  
C<sub>0</sub> ≈  $4,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

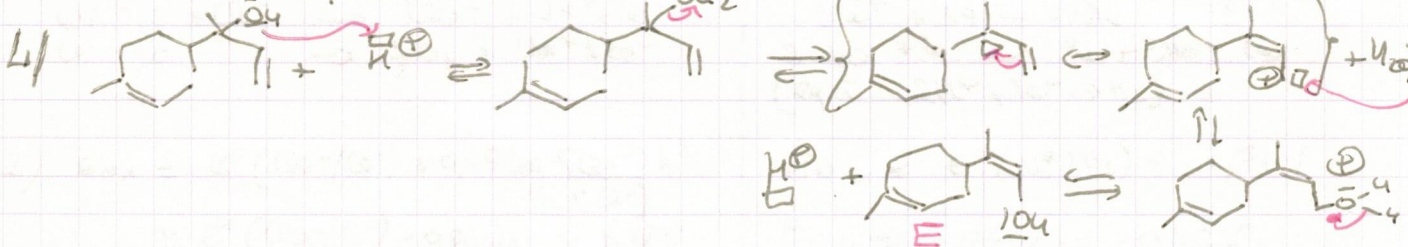
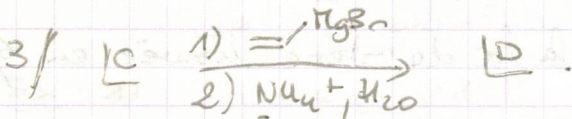
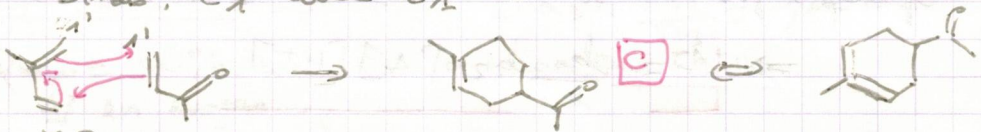
100°C → il faut ajouter 20ml d'eau à 100°C par tout dissoudre et attendre  $\Delta = 0,222 \text{ mol/L}$

laine refract à 30°C → il reste alors  $3,21 \cdot 10^{-2} \times 20,0 \text{ ml} = 6,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  en sol<sup>s</sup>?  
→ on récupère 5,41g soit 1 partie de 1,6%.

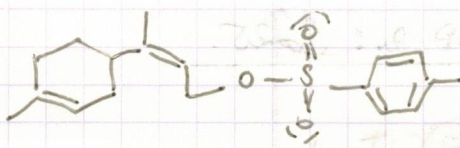
Ex:



2/ Diels Alder: Fukui / IFF: NO diene / dienophile ( $\Delta E = -0,98 \text{ eV}$ )  
Somme: C<sub>1</sub>' avec C<sub>1</sub>



5/ F



Actual<sup>o</sup> électrophile de la F<sup>o</sup> alcod  
 ⇒ meilleur nucléofuge.

$E \rightarrow G$  : on propose 1 S<sub>N</sub>1 car le C<sup>+</sup> est stabilisé par effet +R de C=C.

6/ COP :  $[I_2]_0 \ll [H^+]_0, [A]_0 \Rightarrow$  détermination de l'ordre

$$v = k [A]^x [H^+]^y [I_2]^z \approx \frac{k [A]_0^x [H^+]_0^y [I_2]^z}{k_{app}} \quad \text{avec } k_{app} = k_{app}$$

si  $[I_2]$  f<sup>o</sup> affine de t alors  $\alpha = 0$  car  $-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app}$

$$\Rightarrow [I_2] = [I_2]_0 - k_{app}t$$

expression de  $t_{1/2}$  à  $t_{1/2}$   $[I_2] = \frac{[I_2]_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[I_2]_0}{2 k_{app}}$

exp	1	2	3
$k_{app}$ (ind. t <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$

comparaison exp 1/2 :  $\frac{k_{app1}}{k_{app2}} = \frac{[H^+]_{01}^y}{[H^+]_{02}^y} \Rightarrow \beta = \frac{\ln(k_{app1}/k_{app2})}{\ln([H^+]_{01}/[H^+]_{02})} = 0,94$

$\beta = 1$

$\beta \approx 1$

comparaison exp 1/3 :  $\frac{k_{app1}}{k_{app3}} = \left(\frac{[A]_{01}}{[A]_{03}}\right)^x \Rightarrow \alpha = 1,06$

$\alpha = 1$

$$\Rightarrow v = k [A] [H^+] [I_2]^0$$

7/  $v = v_1 (a_2 I - a_3) = v_3 = k_3 [I_2] [u_2 = \frac{a_2(a_1 - a_3)}{a_2 - a_3}]$

I<sub>2</sub> est difficilement formé rapidement de haut ⇒ on appelle l'AEQS ⇒  $v_3 = v_2 = k_2 [a_3 - a_1] [I_2]$

fréq rapide  $v_1 = v_2 \Rightarrow [a_2 (a_1 - a_3)] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] [H^+]$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] [H^+]$$

ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse trouvée en 6/



Cinetique:  $v = -\frac{d[Bn]_t}{dt} = k([Bn]_t - [Bn]_{eq})^\alpha$

Si  $\alpha = 1$   $\frac{d[Bn]_t}{[Bn]_t - [Bn]_{eq}} = -k dt \Rightarrow \ln([Bn]_t - [Bn]_{eq}) = \ln([Bn]_0 - [Bn]_{eq}) - kt$

Si  $\alpha = 2$   $\frac{d[Bn]_t}{([Bn]_t - [Bn]_{eq})^2} = -kt \Rightarrow \frac{1}{[Bn]_t - [Bn]_{eq}} = \frac{1}{[Bn]_0 - [Bn]_{eq}} + kt$

$\hat{c}$   $\frac{1}{[Bn]_t - [Bn]_{eq}} \Rightarrow f(t)$  est 1 droite, on en deduit que l'ordre  $\alpha = 2$

A l'aide de l'axe  $\frac{1}{[Bn]_0 - [Bn]_{eq}} = 0,1$  et  $[Bn]_{eq} = 9,5 \text{ g.L}^{-1}$

$\Rightarrow [Bn]_0 = \frac{1}{0,1} + [Bn]_{eq} = 19,5 \text{ g.L}^{-1} = [Bn]_0$

Thermo:  $\Delta_r H^\circ$  est très leger endothermique.

$\Delta_r S^\circ < 0$  le système pi-adonne par adsorpl<sup>o</sup>

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -1,39 \cdot 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

et  $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}\right)$

A  $T_{amb}$  cad  $298 \text{ K}$   $K(298) \approx 1,75 \Rightarrow$  la réaction est equilibre

Devenir<sup>o</sup> de  $[Bn]_0$   $K = \frac{([Bn]_0 - [Bn]_{eq}) \times V_{sol} \times C^\circ}{q^\circ \times [Bn]_{eq}}$

$\Rightarrow [Bn]_0 = \frac{(K q^\circ + V_{sol} C^\circ) \times [Bn]_{eq}}{V_{sol} C^\circ} = (1,75 + 1) [Bn]_{eq} = 26,1 \text{ g.L}^{-1}$

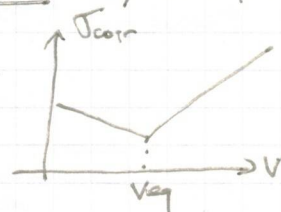
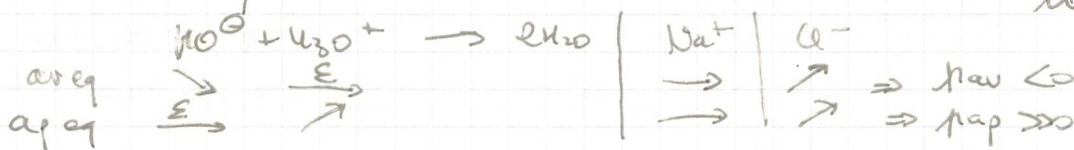
$\Rightarrow$  c'est trop different...  $\Rightarrow$  la T n'est certain pas  $298 \text{ K}$ .

Ex:

1- A l'aide d'un solut<sup>o</sup> etalon (savet  $[KCl]$  à  $0,1 \text{ mol/L}$ ) dont la conductivité est donnée à 1 T donnée: on l'arrange par que la conductance soit égale à  $10^m \times$  conductivité.



relat<sup>o</sup> à l'équivalence  $C_0 V_0 = C V_{eq} \Rightarrow [HO^\ominus]_0 = \frac{0,1 \times 15,96}{10} = 0,1596 \text{ mol/L}$



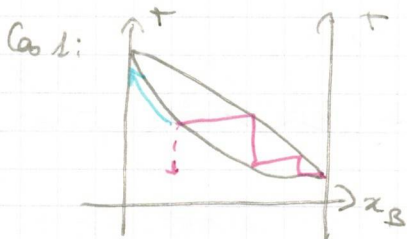


Q5:

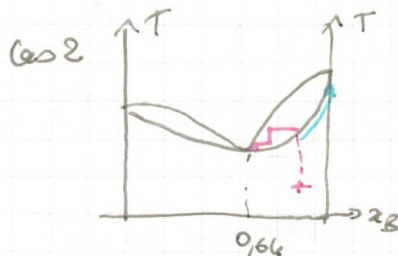
Cas 1 et 2: mélange homogène  $\Rightarrow$  distillat° fractionné: colonne de Vigreux

Cas 3: mélange hétérogène  $\Rightarrow$  distillat° hétérogène: colonne ou au appareil à décanter: b.p. & points!

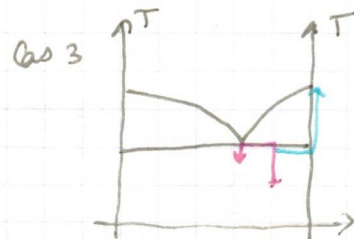
desin des volages!



B: distillat  
(A: résidu)

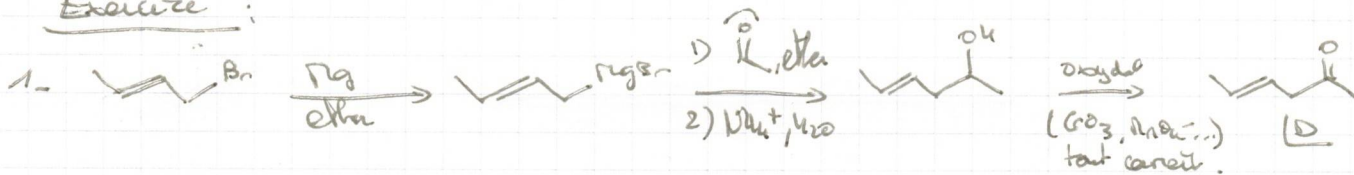


B: résidu  
distillat: homogène  
il faut se placer à  $x_B > 0,64$  au départ

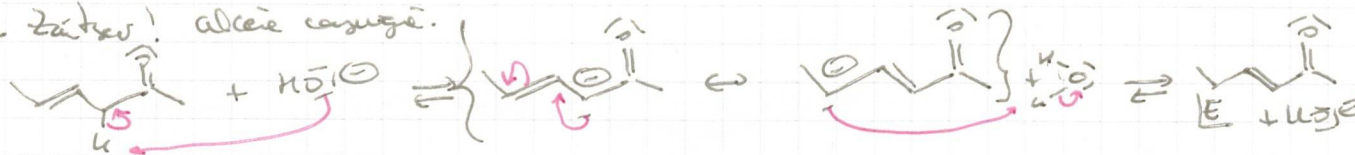


B: résidu  
distillat: mélange hétérogène  
il faut se placer à  $x_B > 0,64$

Exercice:

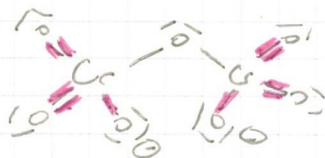


2 - Zwitter! alcène conjugué.



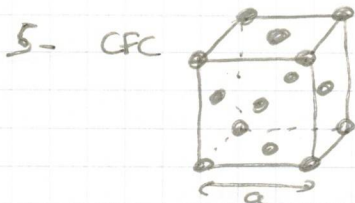
3 - G:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$  selon Klechkowski  
 $\Rightarrow$  G réel:  $[Ar] 4s^1 3d^5$  1/2 couche pleine  $\Rightarrow$  stabilité.

4 - Nu(G) = 6 Nu(G<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>):  $6 \times 2 + 6 \times 7 + 2 = 56 e^- \Rightarrow 28$  doublets.



- liaison  $\frac{2}{3}$  double +  $\frac{1}{3}$  simple  
- liaison simple

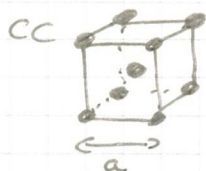
$\Rightarrow$  les liaisons C-O avec le O ponté sont  $\oplus$  covalentes.



$z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

$\rho = \frac{4 \times M_r \times 10^{-3}}{V_a \times a^3}$

$\rho = 14,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

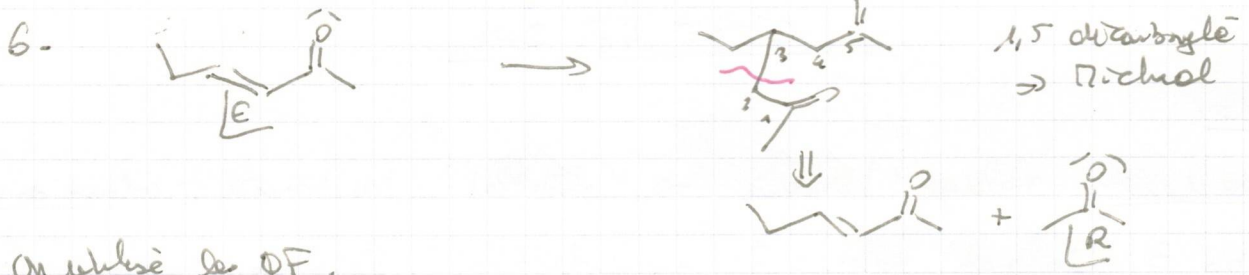


$z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

$\rho = \frac{2 \times M_r \times 10^{-3}}{V_a \times a^3}$

$\rho = 4,23 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

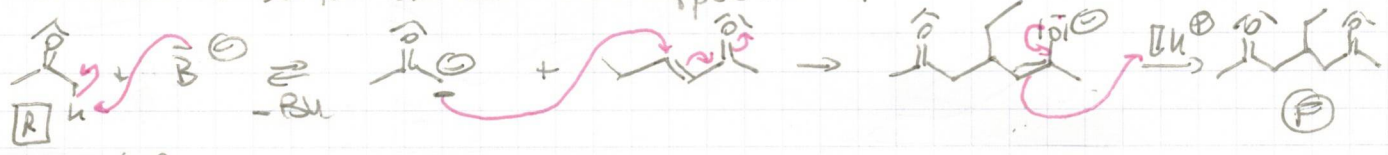
$\Rightarrow$  G cristallise en CC.



On utilise le DF.



• Sauer : la BV est  $\oplus$  développée sur C1



(B<sup>-</sup> : LDA ou H<sup>-</sup> par exemple .

\*/ Aldolisation intramoléculaire

