

Q1. Klechkowsky: Énergies des OA ↑ avec $(n+l)$
 Pour même $(n+l)$, ↑ avec n

Pauli: Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nb quantiques (n, l, m_l, m_s) .

Hund: placement des e⁻ dans des OA dégénérés par maximiser le spin, c.a.d $|\sum m_s|$.

Q2. $Zr (Z=40)$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$

Remplissage 4d → Zr^{8+} mais impossible en pratique...

Vider 5s → Zr^{2+}

Vider aussi 4d → Zr^{4+}

$no = +II$

$no = +IV$

($no = -\frac{V_{MI}}{U}$ pour un métal)

Q3. Hg doit finir en ... $5d^2 6s^2$ car même colonne → m^{ême} nb d'e⁻ de valence

Hg ($Z=?$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$

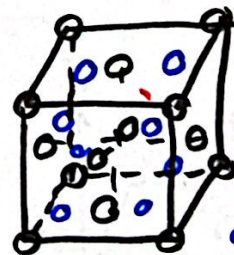
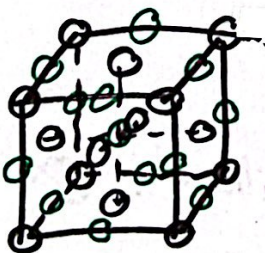
donc $Z=72$

Q4. $Zr(s) + \frac{x}{2} H_2(g) \rightarrow ZrH_x(s)$ est une réduction car le no de $Zr \downarrow$.

Espece	$Zr(s)$	$ZrH_x(s)$
$no(Zr)$	0	-x

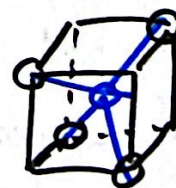
Q5. Maille CFC:

Sites ○
 → centres des arêtes
 + centre du cube



Sites T: centres des 8 petits cube d'arête $a/2$.

Les sites T étant difficiles à visualiser, représentons le cube d'arête $a/2$ qui se situe en bas, à droite, vers l'avant.



site T au centre

* Taille site O

→ Contact selon une arête : $2r_o + 2r_{Zr} = a$

→ Relation fondamentale CFC : $4r_{Zr} = a\sqrt{2}$

$\Rightarrow 2r_o + 2r_{Zr} = 2\sqrt{2} r_{Zr}$ donc $\boxed{\frac{r_o}{r_{Zr}} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,4}$

* Taille site T

→ Contact selon la diagonale interne : $r_T + r_{Zr} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

→ Relation fondamentale CFC : $4r_{Zr} = a\sqrt{2}$

$\Rightarrow r_T + r_{Zr} = \frac{1}{2} \sqrt{2 \times 3} \times r_{Zr} = \sqrt{\frac{3}{2}} r_{Zr}$ donc $\boxed{\frac{r_T}{r_{Zr}} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,2}$

Q7. Population CFC : $N = 4$ atomes / maille

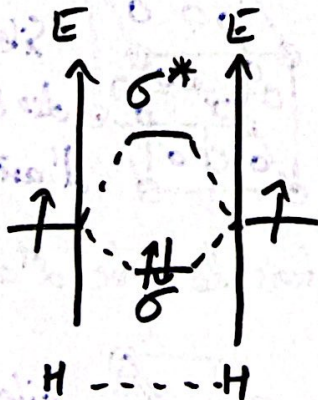
Population sites T : $N_T = 8$ sites / maille

On a donc 4 Zr par 8 H $\Rightarrow \boxed{ZrH_2}$

Q8. $C_{va}(Zr) = \frac{m(H)}{V}$ or, nous avons $m(H) = N_T \times \frac{M(H)}{N_A} = 8 \times \frac{M(H)}{N_A}$
 $\text{et } V = a^3 = 16\sqrt{2} \times r_{Zr}^3$

$\Rightarrow \boxed{C_{va}(Zr) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \times \frac{M(H)}{N_A \times r_{Zr}^3}}$

Q9.



ou σ^* anti-liante :

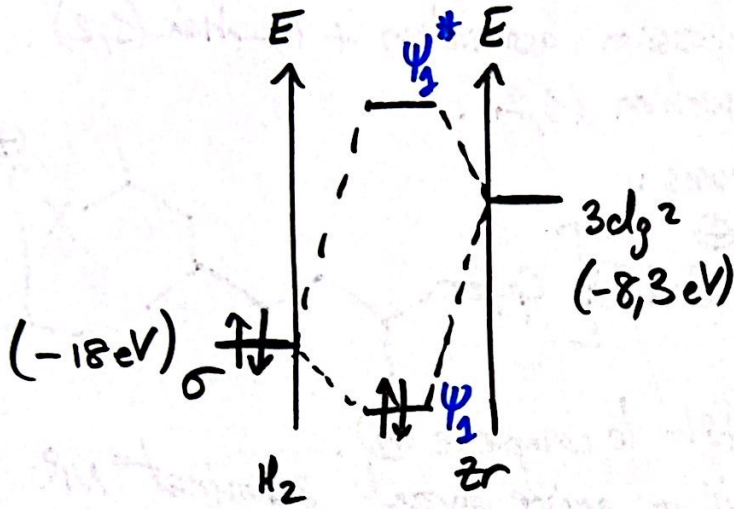
ou σ liante :

Q10. → Intégrale de recouvrement non nulle (critère de symétrie)
 → Orbitales proches en énergie (critère énergétique)

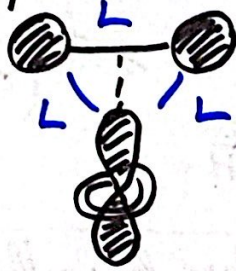
*) Interactions: $\sigma(H_2) \leftrightarrow 3d_{g^2}(Zr)$
 $\sigma^*(H_2) \leftrightarrow 3d_{g^2}(Zr)$

(3)

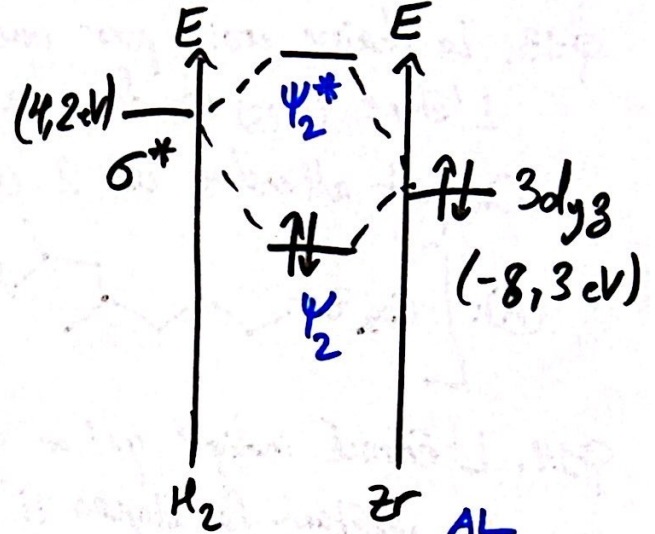
Q11. Donation $H_2 \rightarrow Zr$



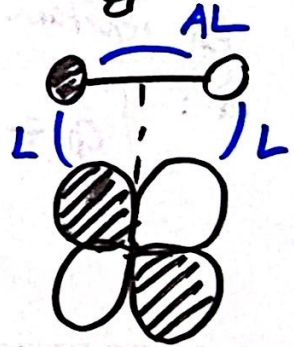
La donation renforce la liaison entre Zr et H_2
 alors de ψ_2 :



Rétrodonation $Zr \rightarrow H_2$



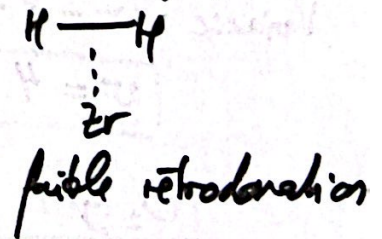
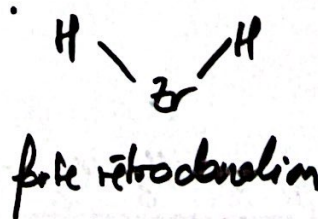
alors de ψ_2

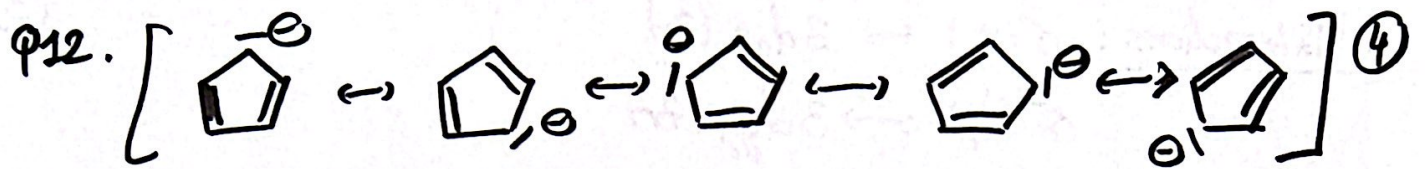


ψ_2 est liante entre Zr et H_2
 $\Rightarrow$ renforce la liaison.

ψ_2 est antiliante entre H_a et H_b
 et σ^* était vide $\Rightarrow$ affaiblit la liaison $H-H$.

NB: Dans le cas d'une forte rétrodonation, on pourrait aller jusqu'à proposer la rupture de $H-H$.

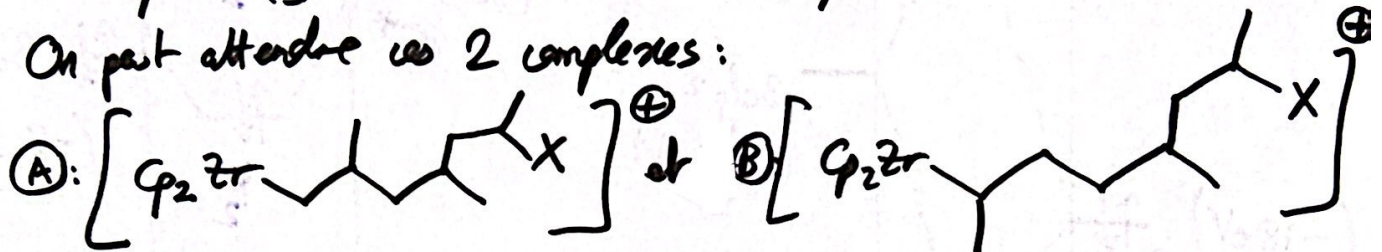




charge négative délocalisée sur 5 carbones donc très stabilisée.

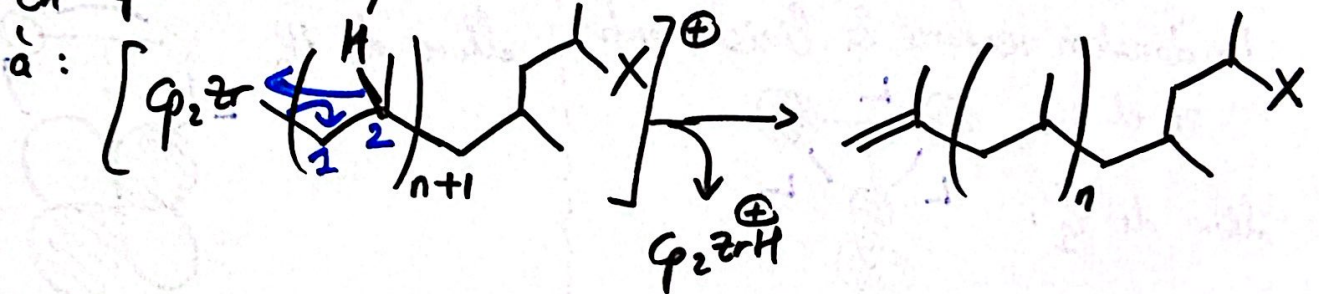
Q13. La chaîne croît par une succession association + insertion (1,2).
L'étape iii(3) est donc une insertion (1,2).

On peut attendre ces 2 complexes :



Q14. L'énoncé indique qu'on a plutôt le complexe Ⓐ.

En répétant les étapes ii et iii on arrive avant élimination NR



II) Le dioxyde de zirconium, co-catalyseur dans la synthèse du méthanol

Q15. -> Paramètres intensifs: $T, P, x_{\text{CO}_2}, x_{\text{H}_2}, x_{\text{CH}_3\text{OH}}, x_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow X = 6$

-> Relations entre eux: $x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{CH}_3\text{OH}} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \times x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CO}_2} \times x_{\text{H}_2}^3} \times \left(\frac{P^0}{P} \right)^2 = K(T) \Rightarrow Y = 2$$

Variance: $v = X - Y$

$$\boxed{v = 4}$$

	$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$				$n_{\text{tot}}(\text{g})$
EI	1	3n	0	0	4n
EF	$n(1-\alpha)$	$3n(1-\alpha)$	dn	dn	$4n - 2n\alpha$ $= 2n(2-\alpha)$

On remarque que :
$$\begin{cases} n_{H_2} = 3 n_{CO_2} \times \frac{1}{n_{H_2O(g)}} \\ n_{H_2O} = n_{H_2O} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{H_2} = 3 x_{CO_2} \\ x_{H_2O} = x_{H_2O} \end{cases} \quad (5)$$

On a donc 2 relations supplémentaires entre paramètres intensifs donc :
 $\nu' = \nu - 2 \Rightarrow \boxed{\nu' = 2}$ On a 2 degrés de liberté.

$\Rightarrow$ possible de fixer 2 paramètres intensifs $\rightarrow T$ et P , si on le fait, l'état final est parfaitement déterminé.

Q16. $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} + \Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} - \Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} - 3 \Delta_f H^\circ_{H_2(g)}$

$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{H_2O(g)} + S^\circ_{H_2O(g)} - S^\circ_{CO_2(g)} - 3 S^\circ_{H_2(g)}$

$= 0$ car $H_2(g)$ est l'état standard de référence de l'élément hydrogène.

A.N.:
$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ = -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ = -180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est exothermique.

$\Delta_r S^\circ < 0$ ce qui est cohérent car la réaction $\rightarrow n_{H_2O(g)}$.

Q17.
$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ}$$

A.N.:
$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(300 \text{ K}) &= -40 \cdot 10^3 - 300 \times (-180) \\ &= -40 \cdot 10^3 + 54 \cdot 10^3 \\ &= 14 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ soit } \boxed{\Delta_r G^\circ(300 \text{ K}) = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

La RX est telle que $\Delta_r G^\circ > 0$, c.à.d. endergonique. L'équilibre est plutôt favorable aux réactifs.

Q18. Rendement:
$$\boxed{R = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}}$$
 Ici $\xi_f = \alpha n$ et $\xi_{\max} = n$ donc $R = \alpha$ "

La condition d'équilibre (q'da écrite Q15) donne :

$$K^\circ(T) = \frac{R^2 \times [2(2-R)]^2}{(1-R) \times [3(1-R)]^3} \times \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

Donc : $K^o(T) = \frac{4}{27} \times \frac{R^2 \times (2-R)^2}{(1-R)^4} \times \left(\frac{p^o}{p}\right)^2$ à l'équilibre (6)

Q19. Par l'influence de P , on raisonne sur Q .

$Q = \frac{R^2 \times (2-R)^2}{(1-R)^4} \times \left(\frac{p^o}{p}\right)^2$ donc Q fonction $\searrow$ de P .

Si $\nearrow P \Rightarrow \searrow Q$ donc $Q < K^o(T) \Leftrightarrow \Delta G < 0 \Leftrightarrow$ évolot° sans $\rightarrow$
On en conclut que la R^x est thermodynamiquement favorisée à haute pression.

Cela est en accord avec la figure 3 : $\oplus P$ est élevée $\oplus R$ est élevée.

Q20. Par l'influence de T , on raisonne sur $K^o(T)$.

Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$

Ici $\Delta_r H^o < 0$ donc $\frac{d \ln K^o}{dT} < 0$ donc $\ln K^o$ fonction $\searrow$ de T
donc K^o fonction $\searrow$ de T (ln $\nearrow$)

On en conclut que la R^x est thermodynamiquement favorisée à basse température.

Cela est en accord avec la figure 3 : $\oplus T$ est élevée, $\oplus R \searrow$.

Q21. La cinétique est d'autant $\oplus$ favorable que T est élevée.

Cela est illustré par exemple par la loi d'Arrhenius : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

cinétique défav : cinétique favorable
thermo fav : thermo défavorable

$E_a > 0$
 $\Rightarrow k \nearrow$ avec T .

$T_{comp} > T$
 $\Rightarrow$ état d'équilibre
non atteint car
 R^x trop lente

$\uparrow$
température de compromis
 T_{comp}

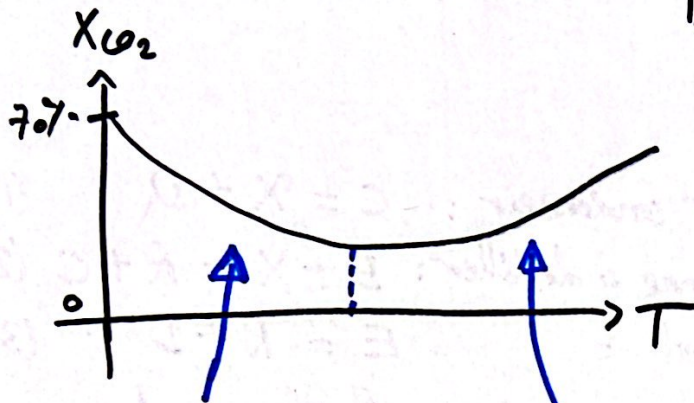
$T > T_{comp}$
 $\Rightarrow$ état d'équilibre
atteint

température
optimale sur durée considérée.

Q22. Le taux de conversion du CO_2 est :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{n_0}$$

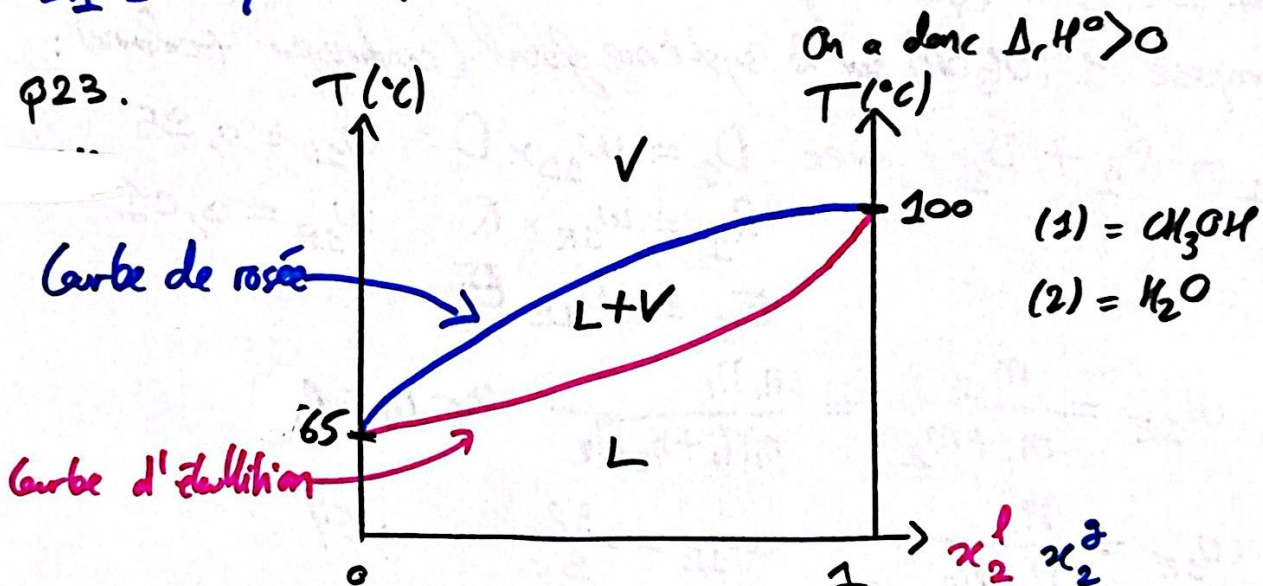
(7)



$S_{\text{CO}_2} \gg S_{\text{CO}}$ donc
la $R^x(1)$ est celle à considérer.
Elle est exothermique donc
 $\xi_1 \searrow$ lorsque $T \nearrow$.

$S_{\text{CO}} \gg S_{\text{CO}_2}$ donc on considère la $R^x(2)$.
Ici $\xi_2 \nearrow$ avec T , ce qui montre que
la $R^x(2)$ est endothermique.

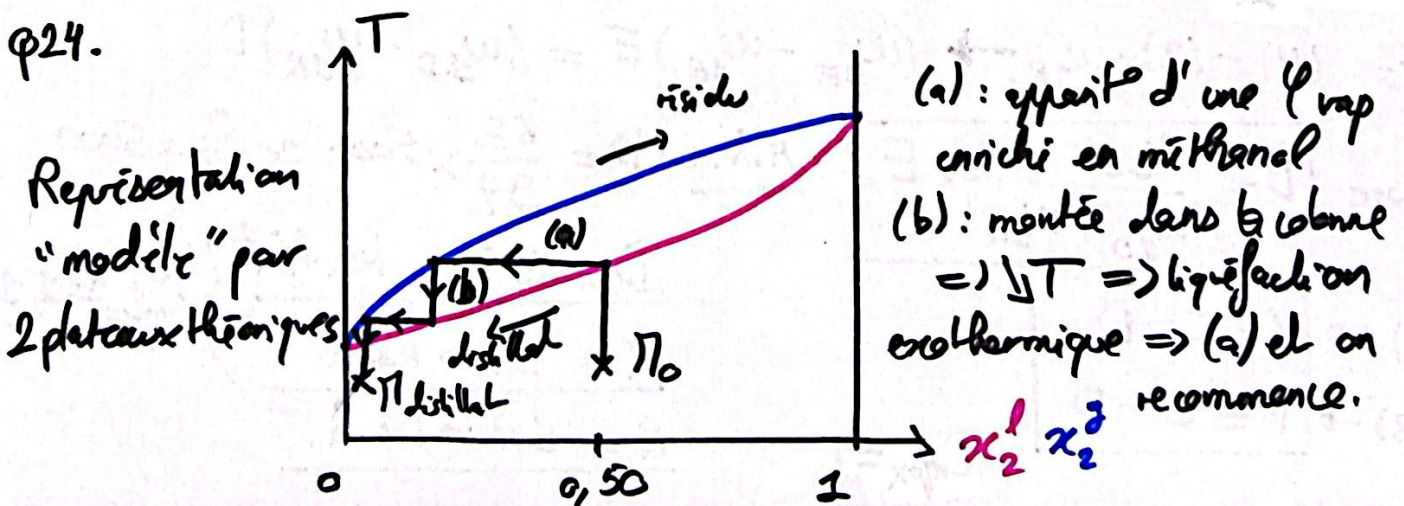
Q23.



L = une phase liquide contenant $\text{CH}_3\text{OH}(l)$ et $\text{H}_2\text{O}(l)$

V = ——— gazeuse ——— $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ et $\text{H}_2\text{O}(g)$

Q24.



Dans le cas où la séparation serait parfaite, alors:

(8)

→ distillat = méthanol

→ résidu = eau

Q25. Bilan des débits massiques sur condenseur: $C = X + D$ (1)

colonne à distiller: $E + X = R + C$ (2)

global: $E = R + D$ (3)

(1) + (2) = (3) donc ces 3 équations ne sont pas linéairement indépendantes.

Or on cherche bien 3 grandeurs: R, D, X .

Il nous faut une 3^{ème} équation, on utilise un débit massique partiel pour le composé 1 (CH_3OH) sur le système global (condenseur + colonne):

$$E_1 = R_1 + D_1 \quad \text{avec} \quad D_1 = w_{1D} \times D \quad w_{1D} = 0,95$$

$$R_1 = w_{1R} \times R \quad w_{1R} = 0,01$$

$$E_1 = w_{1E} E$$

$$\text{Calculons } w_{1E} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 \cdot M_1}{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2} \quad \text{Or } n_1 = n_2$$

$$\text{donc } w_{1E} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad w_{1E} = \frac{32}{50} = 0,64$$

Ainsi, ce bilan partiel devient: $w_{1E} E = w_{1R} R + w_{1D} D$ (4)

$$(3) \times w_{1R} \rightarrow w_{1R} E = w_{1R} R + w_{1R} D$$

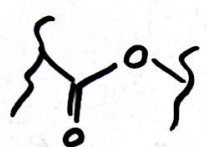
$$\text{puis } (4) - (3) \times w_{1R} \rightarrow (w_{1E} - w_{1R}) E = (w_{1D} - w_{1R}) D$$

$$\text{donc } D = \frac{w_{1E} - w_{1R}}{w_{1D} - w_{1R}} \times E \quad \text{A.N.: } D = \frac{63}{94} \times 5000 \approx \frac{2}{3} \times 5000$$

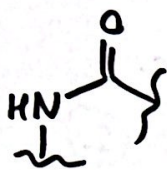
$$\begin{array}{l} (1) \rightarrow X = C - D \\ (3) \rightarrow R = E - D \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} D \approx 3300 \text{ kg.h}^{-1} \\ X = 3700 \text{ kg.h}^{-1} \\ R = 1700 \text{ kg.h}^{-1} \end{array} \right\} \tau_{\text{col}} \approx 1,1$$

Problème 2

Q26. Dans A :

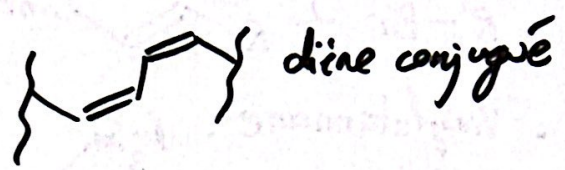


ester

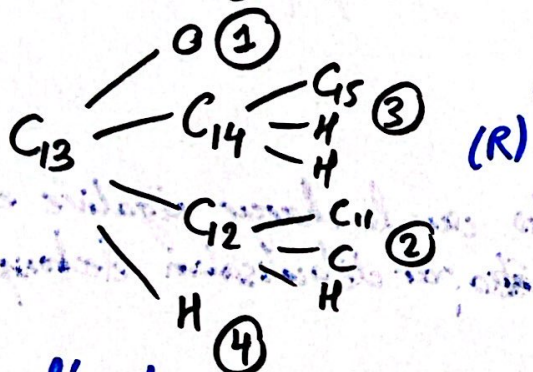


amide

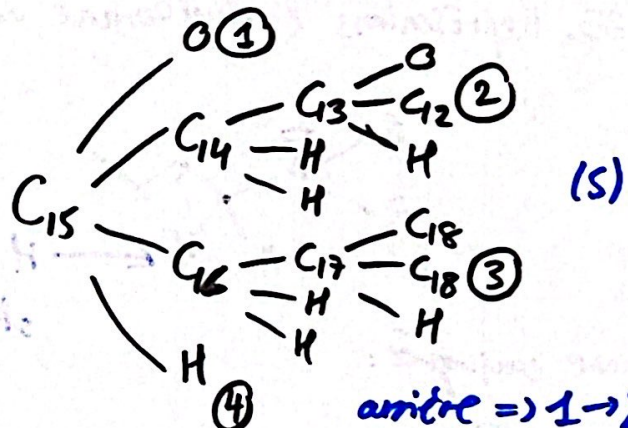
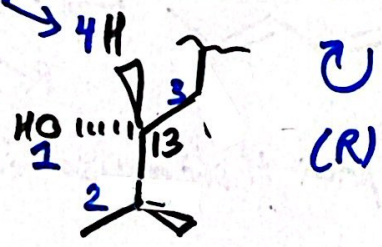
Dans B : CC(C)O alcool



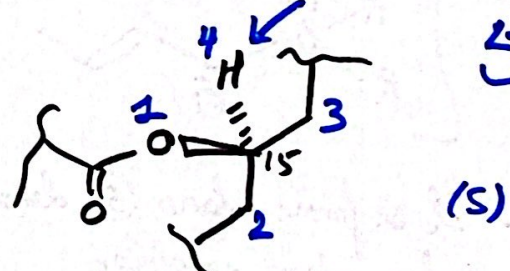
Q27. On utilise les règles CIP.



vers l'avant $\Rightarrow$ tourner 3 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 1



arrivé $\Rightarrow$ 1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 3



Q28. no(Pd) passe de 0 à +II et on ajoute 2 ligands issus du m^e réactif.

$\Rightarrow$ étape (a) = Addition oxydante

no(Pd) passe de +II à 0 et il y a perte de 2 ligands qui s'associent

$\Rightarrow$ étape (d) = Élimination réductrice.

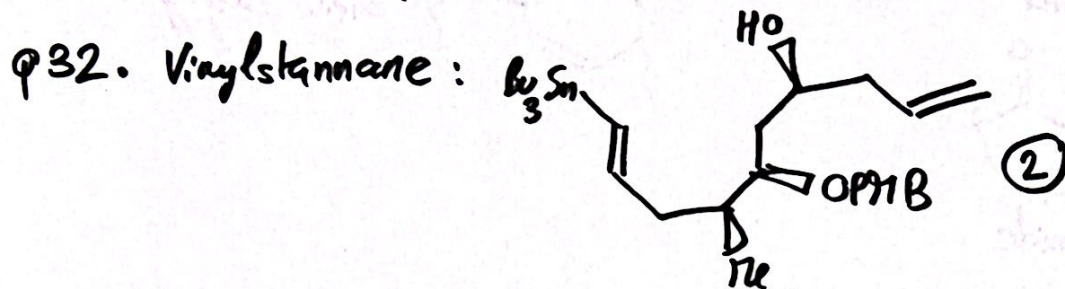
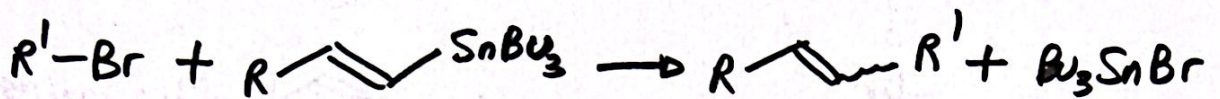
Q29. Catalyseur = Pd(Ph)_3

Pré-catalyseur = Pd(OAc)_2

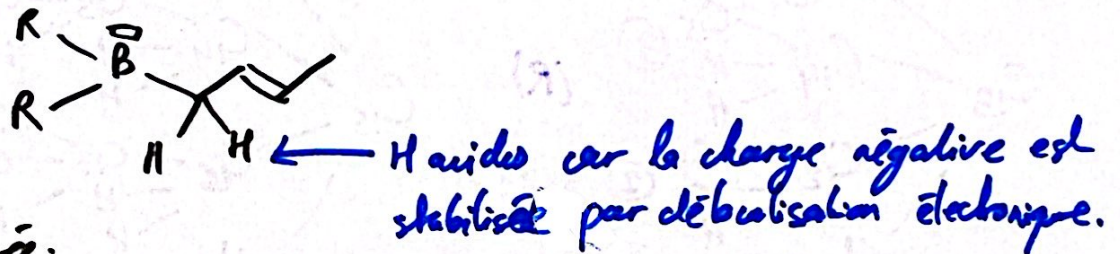
↑
précurseur

Q30. $R \text{ --- } R'$ (peut être de config Z ou E) (10)

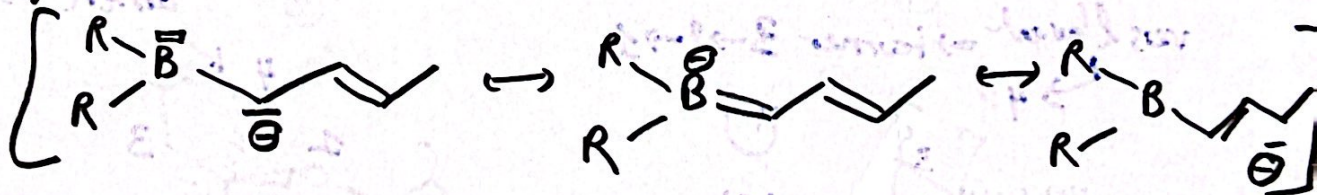
Q31. Ce qui entre $\rightarrow$ ce qui sort



Q33. Représentons l'allylborane de manière simplifiée.



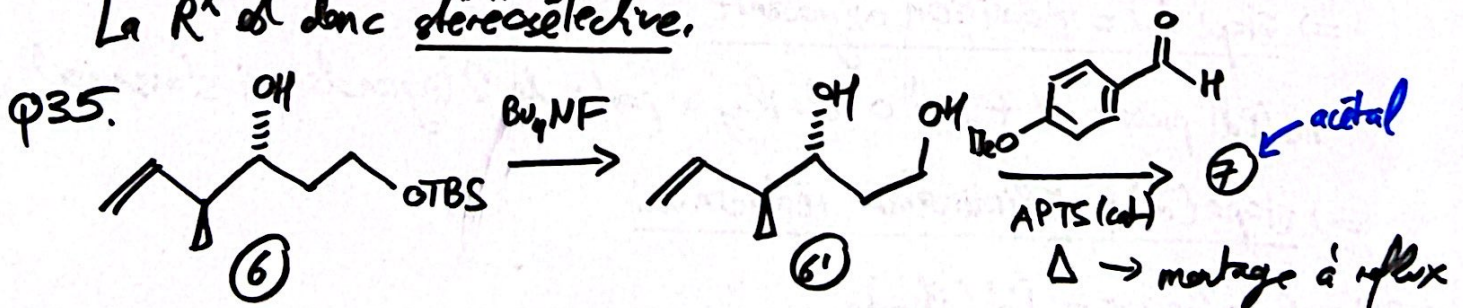
Base conjuguée:



Q34. Il se forme dans ⑥ deux C* soit à priori 4 stéréoisomères de configuration possibles.

Ici ⑥ n'est formé que sous forme d'un unique stéréoisomère de configuration.

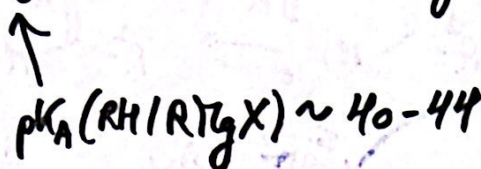
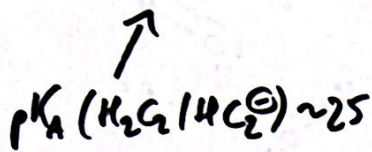
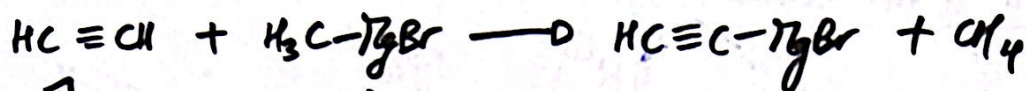
La R^X est donc stéréosélective.



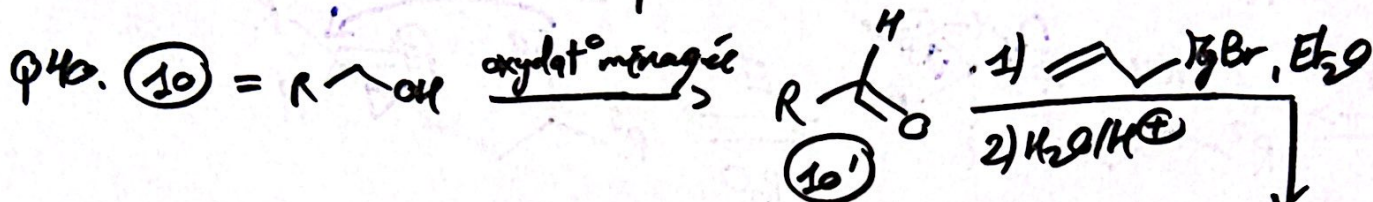
Par ⑥' $\rightarrow$ ⑦, si le solvant est non miscible à l'eau et $\ominus$ densité qu'elle, on utilise un tube décenteur de Dean-Stark.

Q39.

(12)



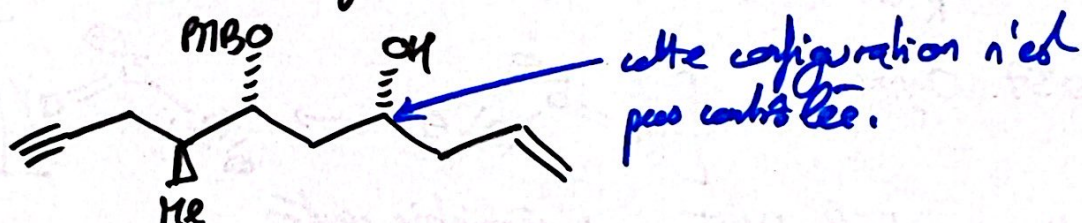
donc $K^\circ \sim 10^{15} - 10^{19} \Rightarrow$ quantitative



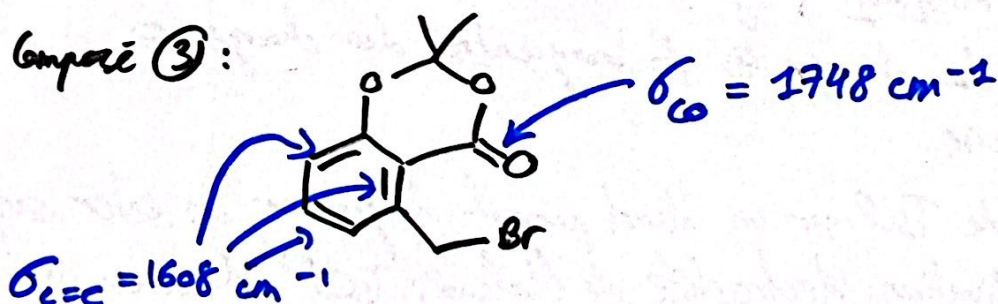
Inconvénient: (10') $\rightarrow$ (11) n'est pas stéréosélective a priori... (11) + (11bis)

On pourrait obtenir (11) mais également son diastéréoisomère:

(11bis)



Q41. Comparé (3):



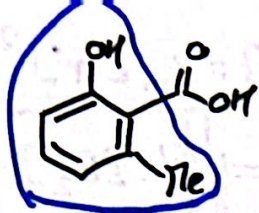
Q42.

δ (ppm)	multiplicité	intégrat°	attribution
1,69	s	6H	2x $-\text{CH}_3 \rightarrow 1' \text{ et } 3'$
2,67	s	2H	$-\text{CH}_2- \rightarrow 8$
6,79	d	1H	$-\text{HC}=\text{CH}- \rightarrow 4 \text{ ou } 6$
6,91	d	1H	$-\text{HC}=\text{CH}- \rightarrow 4 \text{ ou } 6$
7,37	t	1H	$-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}=\rightarrow 5$

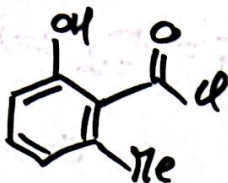
Par départager H_4 et H_6 , on peut faire une proposition en s'appuyant sur les effets électroniques. Les effets π étant les mêmes "du point de vue" de ces 2 protons, l'effet $-I$ de O lié à C_3 déblinderait davantage H_4 que $\text{H}_6 \Rightarrow \delta(\text{H}_4) = 6,91 \text{ ppm}$ et $\delta(\text{H}_6) = 6,79 \text{ ppm}$.

Q43.

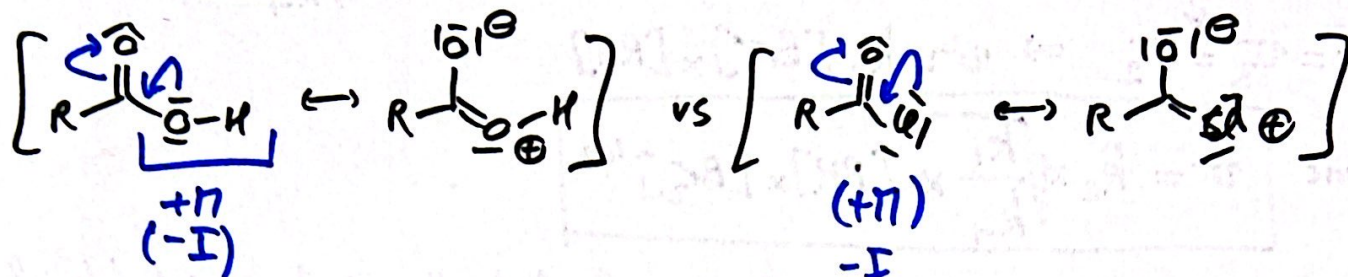
R



vs



(13)



Mêmes effets électroniques mais par Cl : $I > M$.

Ainsi : Cl électroattracteur $\Rightarrow$ exalte électrophile

OH électrodonneur $\Rightarrow$ inhibe électrophile

$\Rightarrow$ $R-C(=O)Cl$ électrophile que $R-C(=O)OH$

Q44. $E_{Br-Br} = 190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rightarrow$ énergie qu'il faut apporter pour rompre la liaison.

Relation de Planck-Einstein : $E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

donc $E_{Br-Br} = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{hc}{E_{Br-Br}}}$

AN.: $\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8 \times 6,0 \cdot 10^{23}}{190 \cdot 10^3} = \frac{118,8 \cdot 10^{-3}}{190 \cdot 10^3} \text{ (en m)}$

$\lambda \approx \frac{2}{3} \cdot 10^{-6} \Rightarrow \underline{\lambda \approx 670 \text{ nm}}$

Q45.

Vitesse de la réaction : $v = \frac{d[RBr]}{dt}$ donc $v = 2v_3$

AEQS à $Br^\bullet$: $\frac{d[Br^\bullet]}{dt} = 0 \Rightarrow 2v_3 - 2v_{-1} - v_2 + v_3 = 0$

AEQS à $R^\bullet$: $\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 0 \Rightarrow v_2 - v_3 = 0$

De ces deux AEQS, il vient $v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1 [Br_2] = k_{-1} [Br^\bullet]^2$ (14)

AEQS sur $R^\bullet$

$$\Leftrightarrow [Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [Br_2]}$$

$$v = v_3 = v_2 \Rightarrow v = k_2 [Br^\bullet] \times [RH]$$

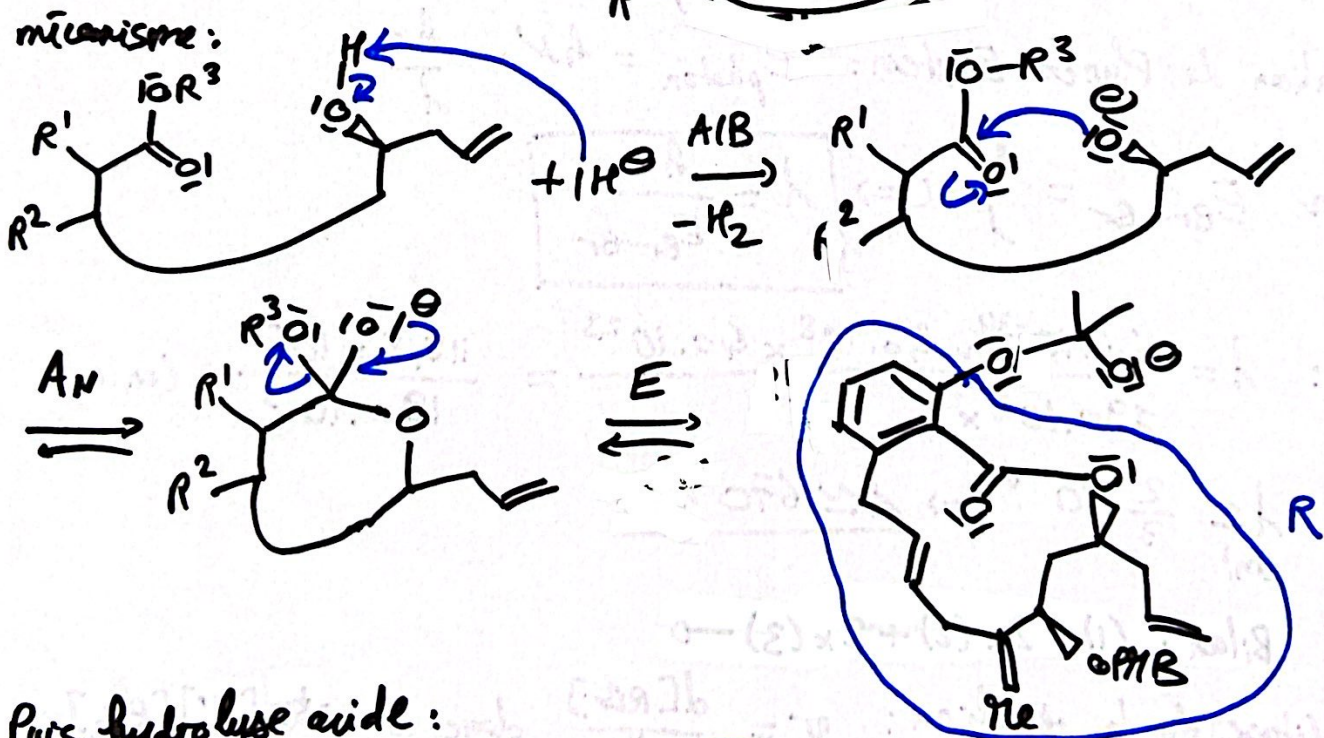
donc
$$v = k_2 \times \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \times [RH] \times [Br_2]^{1/2}$$

Q46. Br_2 est très toxique, on lit sur la fiche "mortel par inhalation".

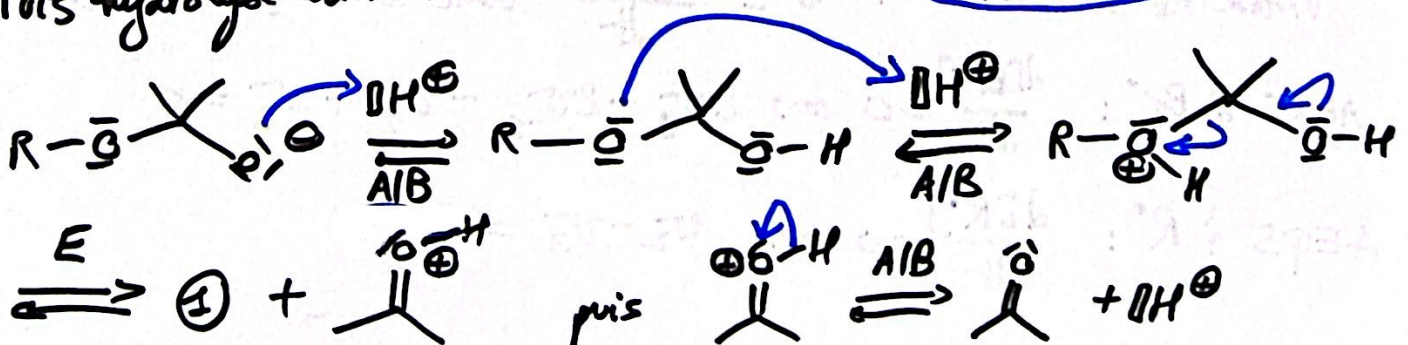
Q47. NH_3 est une base très forte, en effet $pK_a (H_2/H^+) = 35$

Travailler en milieu dilué favorise la $R^\bullet$ intramoléculaire devant la réaction intermoléculaire, c'est bien l'objectif ici.

Q48. On simplifie (4) ainsi:

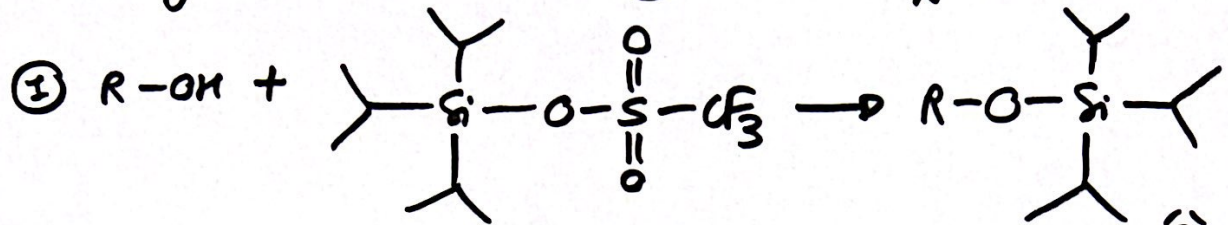


Puis hydrolyse acide:

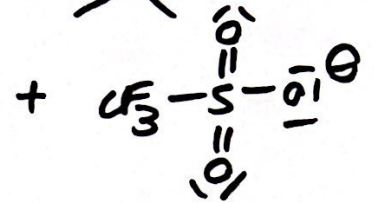


Q49. La transformation de ① en ② est une S_N :

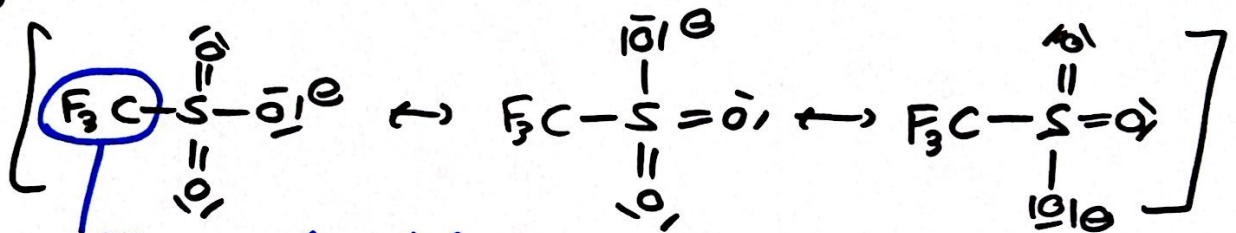
15



Le groupement triflate CF_3SO_3^- est un excellent groupement partant, meilleur que Cl^- .



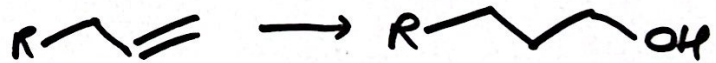
Cela s'explique notamment par la stabilisation de la charge $\ominus$ par effet mésomère :



-I stabilise également la charge $\ominus$

Un groupement partant est d'autant meilleur qu'il est stable une fois parti.

Q50. On souhaite réaliser :



Cela se fait par la séquence : 1) BH_3 (hydroboration)

2) $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaOH}$ (hydrolyse oxydante)