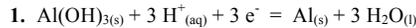


Correction DS6 Chimie option SI

Problème 2 : l'aluminium comme source d'énergie



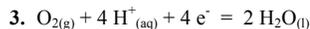
$$E_{\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}} = E_{\text{Al(OH)}_3/\text{Al}}^\circ + \frac{RT}{3F} \cdot \ln \left(\frac{(\text{a}_{\text{Al(OH)}_{3(s)}})(\text{a}_{\text{H}^+})^3}{(\text{a}_{\text{Al}_{(s)}})(\text{a}_{\text{H}_2\text{O}(l)})^3} \right)$$

Or : $\text{a}_{\text{Al(OH)}_{3(s)}} = \text{a}_{\text{Al}_{(s)}} = \text{a}_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 1$

$$E_{\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}} = E_{\text{Al(OH)}_3/\text{Al}}^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln(\text{a}_{\text{H}^+}) = E_{\text{Al(OH)}_3/\text{Al}}^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right)$$

2. En solution aqueuse à 298 K, on a : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$$E_{(1)} = E_1^\circ + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right) = E_{(1)}^\circ - 0,06 \cdot \text{pH} = -1,46 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

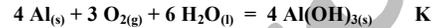
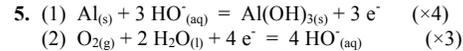


$$E_{(2)} = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log \left(\left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right)^4 \cdot \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) \quad \text{On prend : } P_{\text{O}_2} = 0,20 \text{ P}^\circ$$

$$E_{(2)} = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log(0,20) + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right) = 1,22 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

4. Pour tout pH, $E_{(2)} > E_{(1)}$: (2) est le pôle positif et (1) le pôle négatif.
 $\Delta E = E_{(2)} - E_{(1)} = (1,22 - 0,06 \cdot \text{pH}) - (-1,46 - 0,06 \cdot \text{pH}) = \mathbf{2,68 \text{ V} = \Delta E}$
 ΔE est bien indépendante du pH de la solution de soude.

*A toujours écrire
il s'agit à partir
d'une 1/2 équation
en milieu acide*



A l'équilibre : $E(1) = E(2)$

$$\text{Donc : } E_1^\circ + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right)$$

$$E_1^\circ = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \cdot \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{12} \cdot \log \left(\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)^3 \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{12} \cdot \log \left(\frac{1}{K} \right)$$

$$\text{Donc : } E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{0,06}{12} \cdot \log(K) \quad \text{donc : } \mathbf{K = 10^{\frac{12}{0,06}(E_2^\circ - E_1^\circ)} = 10^{538}}$$

Pour 1 e⁻ échangé : $K_{1e^-} = 10^{44,8} \gg 1$: la réaction est extrêmement favorable thermodynamiquement !

6. Anode : électrode siège d'une oxydation => demi-pile (1)
 Cathode : électrode siège d'une réduction => demi-pile (2)

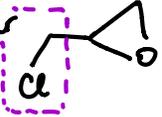
7. L'avancement maximal ξ_{max} est la valeur théorique de l'avancement ξ qui épuise totalement le réactif limitant, c'est à dire l'aluminium (puisque le dioxygène est apporté en continu et que l'eau est le solvant).
 La quantité initiale d'aluminium vaut : $n = m/M = 25/27 = 0,926 \text{ mol}$.
 Donc : $\xi_{\text{max}} = \mathbf{n / 4 = 0,231 \text{ mol}}$

$$Q = n_{e^-} \times F = 12 \xi \times F \quad \text{donc : } Q_{\text{max}} = 12 \xi_{\text{max}} \times F = 3n \times F = 2,7 \cdot 10^5 \text{ C}$$

Problème 2 : Chimie organique

I. Synthèse du propanolol

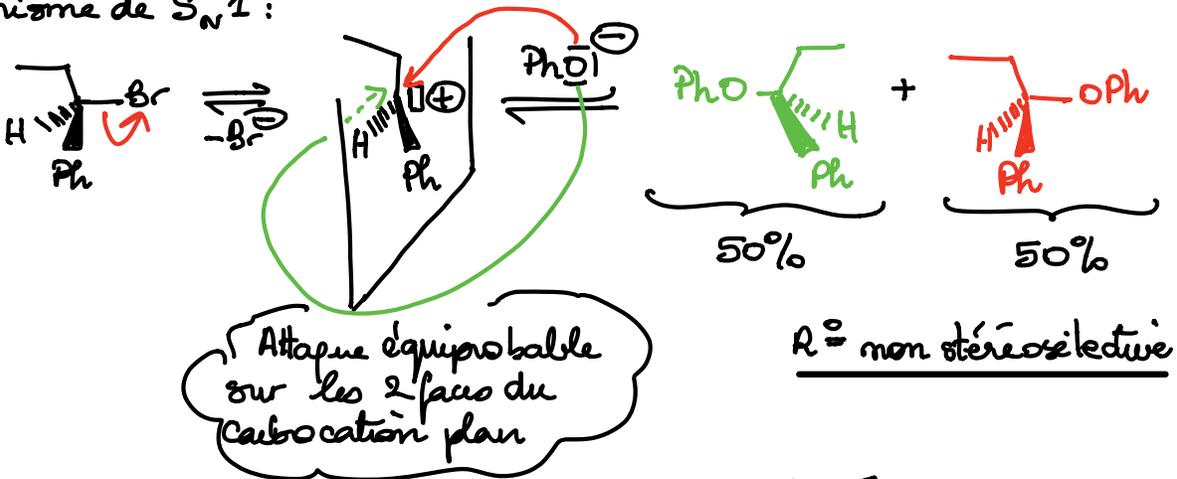
① La réaction A/B permet de transformer l'alcool en meilleur nucléophile.
 $ROH \rightleftharpoons RO^{\ominus}$
meilleur nucléophile car chargé.

② S_N sur  dérivé halogéné primaire $\rightarrow S_N2$ facile car pas d'encombrement.
 $\rightarrow S_N1$ difficile car carbocation éventuellement formé instable
 $\Rightarrow S_N2$ privilégiée

③ $\text{D} = \text{R}$  D'après les règles CIP : $-Br > -Ph > -Et > -H$
 $\Rightarrow \text{R}$

④ La R^{\ominus} est d'ordre 0 par rapport au nucléophile PhO^{\ominus} . De plus, $t_{1/2}$ ne dépend pas des concentrations initiales \rightarrow la R^{\ominus} est donc d'ordre 1.
 \Rightarrow on en déduit qu'il s'agit d'une S_N1 .

⑤ Mécanisme de S_N1 :

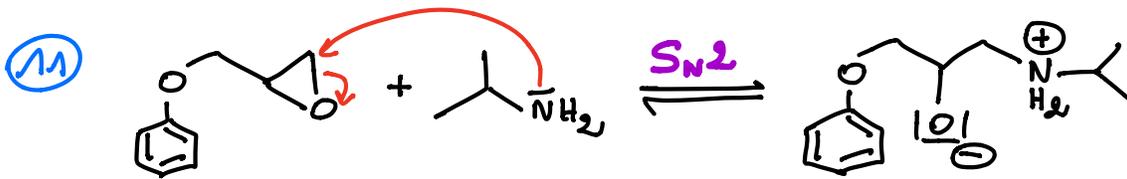
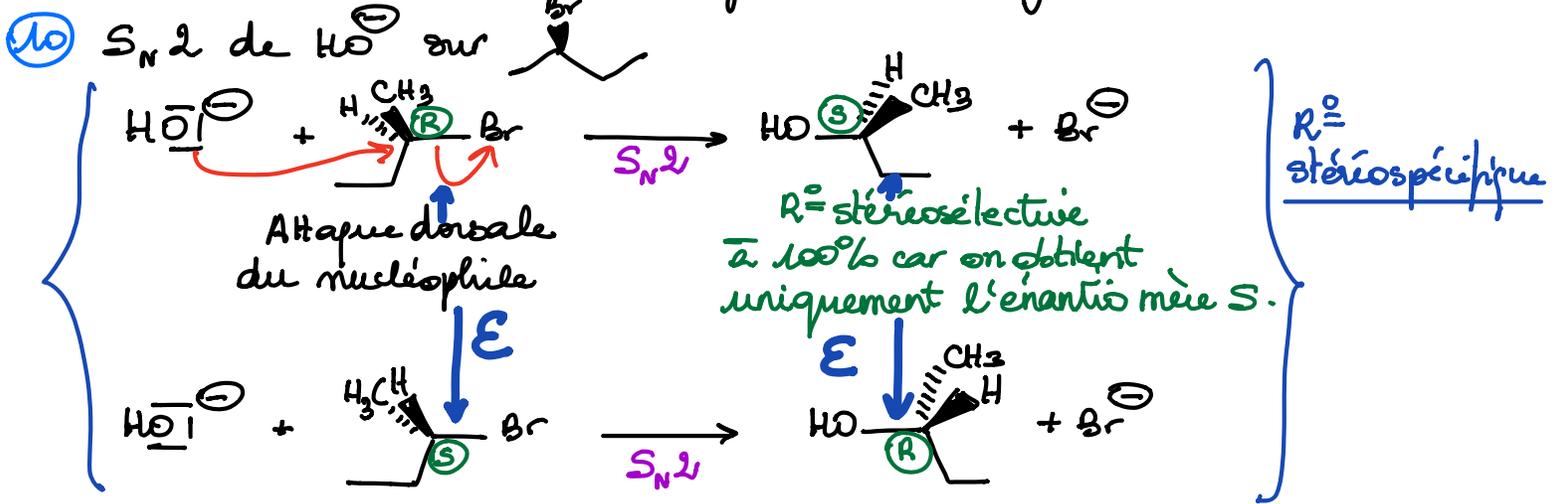


⑥ La réaction est d'ordre 1 : $v = k[D] = -\frac{d[D]}{dt}$
En intégrant : $[D] = [D]_0 e^{-kt}$

⑦ A $t = 100 \text{ min}$: $[D] = 0,050 \text{ mol/L}$. On a : $k = \frac{\ln \frac{[D]}{[D]_0}}{-t}$
AN: $k = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

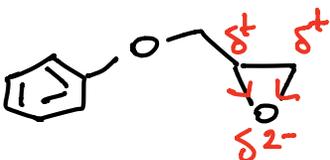
9) L'Iode est un meilleur nucléophile car la liaison C-I est plus polarisable, donc plus facilement rompue que C-Br.

⇒ la vitesse de la R^2 sera plus grande donc k augmentera.

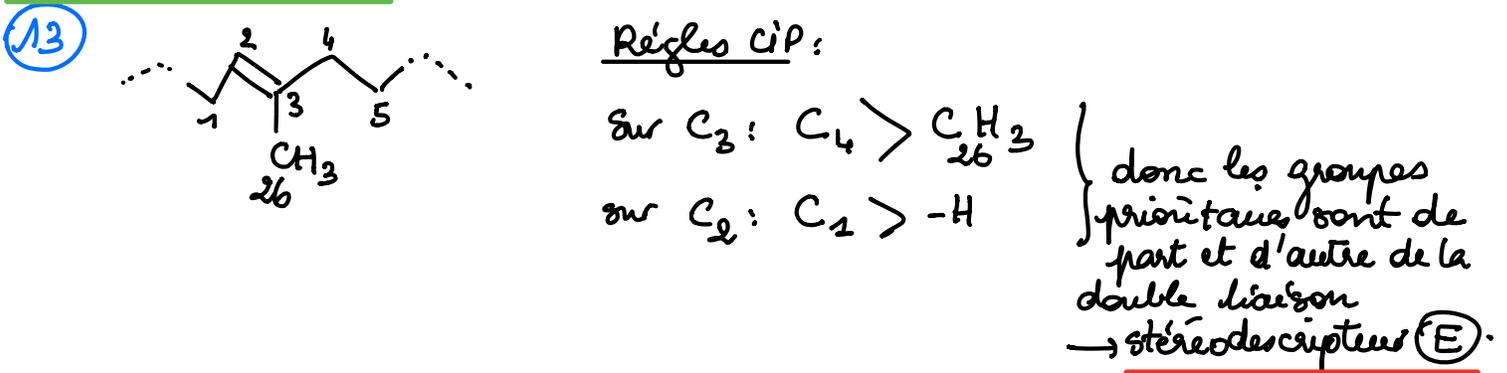


12) 2 sites électrophiles sur la fonction époxyde

L'attaque nucléophile se fait sur le carbone le \ominus encombré. → R^2 régiosélective.

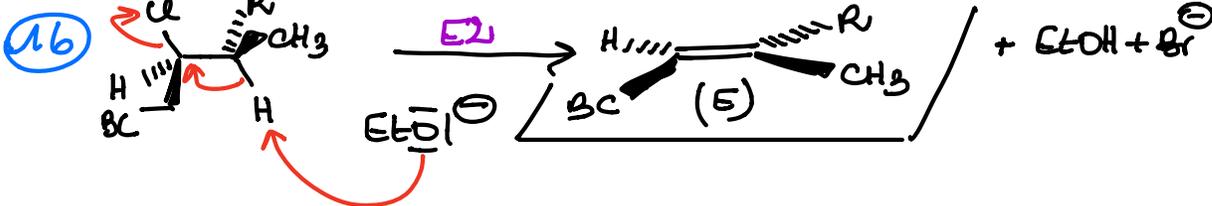


II. Phytomenadione



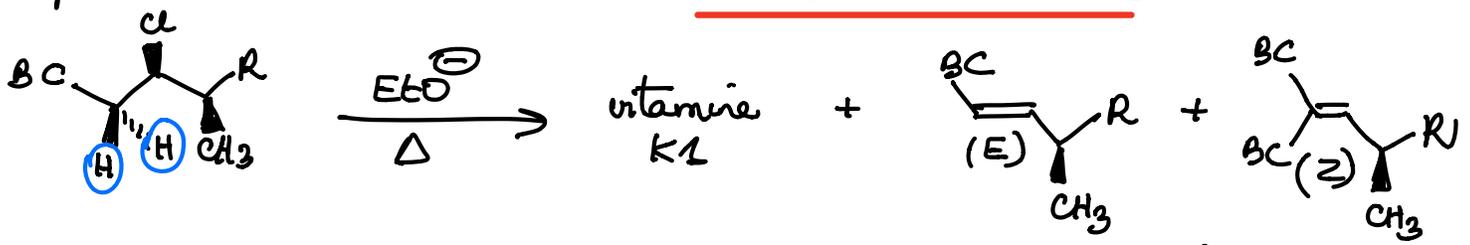
14) D'après les règles CIP: $-Cl > -C_3 > -C_1 \Rightarrow (R)$

15) $2 \rightarrow K_2$ est une élimination. Mécanisme de β -E2



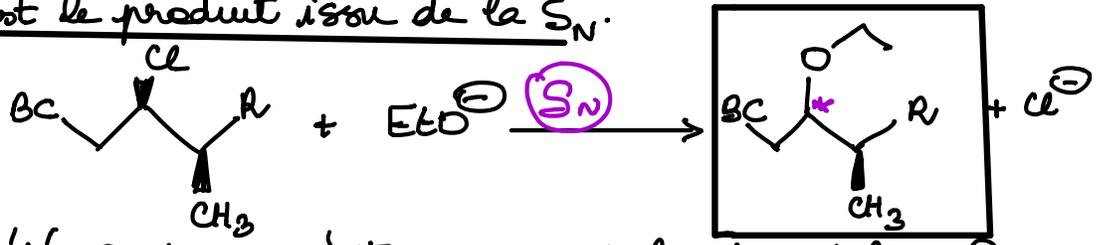
17) À partir du stéréoisomère (2R, 3S), on aurait obtenu la double liaison (Z) car la réaction β -E2 est **stéréospécifique**.

18) À partir de 2, on peut obtenir la vitamine K1 mais aussi les produits issus de l'élimination des H sur le carbone C2.

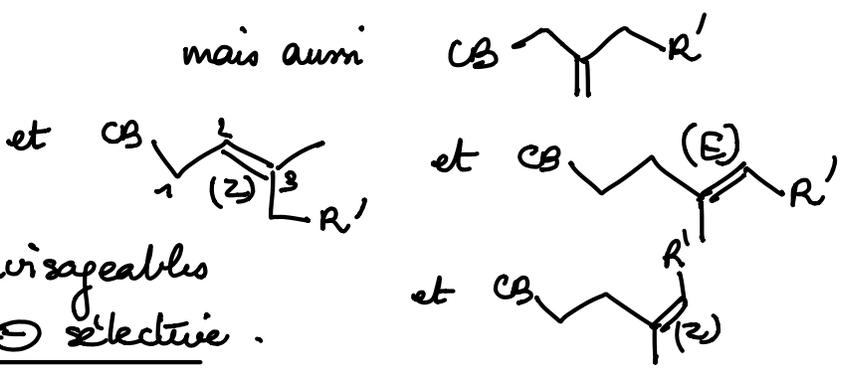
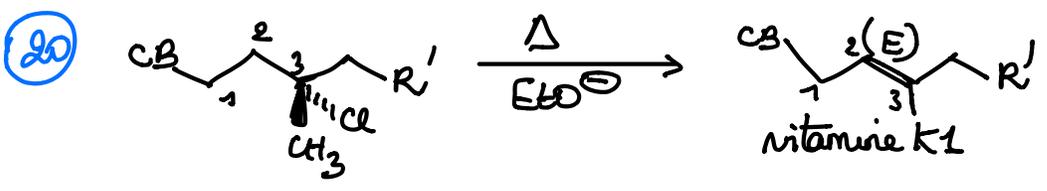


La vitamine K1 n'est pas majoritaire. En effet, l'autre alcène (E ou Z) est conjugué donc plus stable.
 → il est majoritaire d'après la régle de Zaitsev.
 - R² = région élective.
 Le précurseur 2 n'est donc pas très bien adapté.

19) C'est le produit issu de la S_N.



Une élévat de température permet de favoriser l'éliminat.



Plus de pds envisageables
 → synthèse sélective.
 → **rdt moins bon**