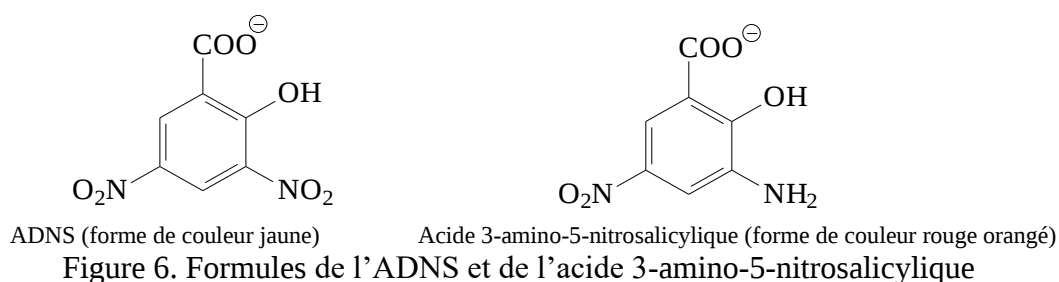


Questions ouvertes

Q01. La méthode la plus classique de dosage d'une solution de glucose est un dosage en retour par iodométrie.

On envisage ici une autre méthode de dosage : un dosage spectrophotométrique du glucose mettant en œuvre l'acide 3,5-dinitrosalicylique (ADNS).

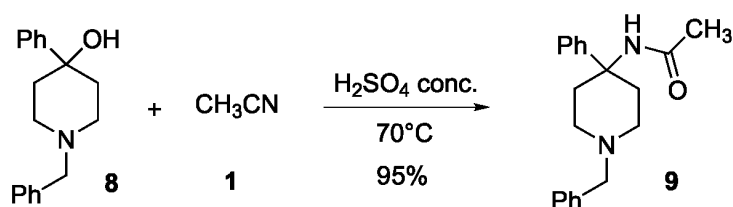
La réaction impliquée dans ce dosage est la réduction en milieu basique de l'acide 3,5-dinitrosalicylique (ADNS), sous sa forme de couleur jaune, par le glucose, en milieu basique. Le composé réduit, l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique, sous sa forme de couleur rouge orangé, absorbe fortement dans le domaine du visible. Les formules de ces formes sont données Figure 6.



On notera RCHO le glucose et RCOO⁻ la forme prédominante en milieu basique de la forme oxydée du glucose.

Compte tenu des informations fournies, proposer les différentes étapes à mettre en œuvre pour réaliser un dosage spectrophotométrique du glucose et préciser ses avantages /inconvénients par rapport au dosage iodométrique.

Q02 : La réaction de Ritter permet de transformer un alcool en amide. Pour cela, l'alcool est traité par un nitrile en milieu acide fort. Ainsi, par exemple, l'alcool **8** mis en solution dans l'acétonitrile **1** (CH₃CN) en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré conduit, après quelques heures à 70°C, à l'amide **9** avec un excellent rendement.



Interpréter ces résultats : proposer un mécanisme pour cette transformation et préciser les propriétés chimiques mises en jeu pour l'acétonitrile.

*Indication : lorsque l'alcool **8** est chauffé en présence d'acide sulfurique, un intermédiaire réactionnel chargé est formé.*

Exercices

E1(type CCINP) . Le fulminate de mercure de formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ est un explosif très sensible aux chocs. Il a été employé dans les amorces des cartouches jusqu'à la 2^{ème} guerre mondiale.

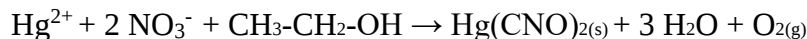
La préparation du fulminate de mercure est décrite dans le document 2.

Document 2 : Préparation du fulminate de mercure

La synthèse du fulminate de mercure se déroule en deux étapes.

Tout d'abord, on fait réagir du mercure liquide avec une solution d'acide nitrique (H^+ ; NO_3^-) en excès.

Après réaction complète du métal, on introduit de l'éthanol à la solution obtenue. Il se produit la réaction d'équation-bilan suivante :



Progressivement le fulminate de mercure solide se dépose au fond du récipient. Il est récupéré par filtration.

Q1. Déterminer l'équation de la réaction modélisant la première étape de la synthèse notée (1). Exprimer en fonction des données puis évaluer sa constante thermodynamique notée K^0 . Conclure quant au caractère quantitatif ou non de cette réaction.

Q2. Donner deux raisons responsables du déplacement dans le sens direct de cet équilibre et au final du caractère total de cette réaction.

Q3. Indiquer le matériel nécessaire à la filtration du fulminate de mercure .

Q4. Compléter les trois formes mésomères de l'ion fulminate CNO^-

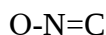
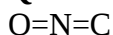


Figure 1 : formes mésomères de l'ion fulminate à compléter

Préciser, en justifiant, la forme mésomère la plus représentative de l'ion fulminate.

Proposer une représentation tridimensionnelle de la géométrie de l'ion fulminate.

Q5. Lors d'un choc, le fulminate de mercure peut se décomposer très rapidement en libérant du monoxyde de carbone, du diazote et du mercure.

On dispose d'un cristal de fulminate de mercure aux dimensions approximatives de 5 cm de long pour 4 cm² de section.

Evaluer le volume des gaz, supposés parfaits, produit par la décomposition complète du cristal à la température de 25 °C et sous la pression de 1 bar.

Q6. Le fulminate de mercure est un composé organométallique covalent : préciser la signification de cette affirmation .

Données :

Élément	C	N	O	Hg
Numéro atomique	6	7	8	80
Electronégativité (échelle de Pauling)	2,6	3,0	3,4	
Masse molaire (gmol ⁻¹)	12,0	14,0	16,0	200,6

couple	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(g)}$	$\text{NO}_3^- / \text{NO}_{2(g)}$	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$
Potentiel standard à pH = 0 et 298 K	0,00 V	0,80 V	0,85 V	1,23 V

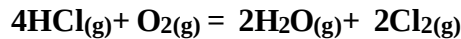
espèce	Hg	CO	N ₂
T _{fus} (°C) sous 1 bar	-39	-205	-210
T _{eb} (°C) sous 1 bar	357	-191	-196

masse volumique du fulminate de mercure $\text{Hg}(\text{CNO})_{2(s)}$: $\rho = 4,43 \text{ gcm}^{-3}$

constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

E2. Utilisation du chlorure d'hydrogène en industrie pour l'obtention du dichlore

Le dichlore peut être obtenu par oxydation du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse selon la réaction de Deacon effectuée sur catalyseur à base de chlorure cuivreux CuCl_2 . L'équilibre chimique qui en résulte, est noté :



L'étude se fait à 773 K, sous la pression totale $P = 1$ bar.

On donne $\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = -114,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = -127,5 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Le mélange initial est constitué d'un mélange équimolaire en $\text{HCl}_{(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}$. A l'équilibre, on désigne par x la fraction molaire de HCl consommé ; x représente la quantité de matière de HCl disparu à l'équilibre par rapport à la quantité de matière initiale de HCl. On note n_0 comme quantité de matière initiale pour HCl.

Q1. Montrer qu'à l'équilibre, la pression partielle en dioxygène vérifie la relation : $P_{\text{O}_2} = \frac{4-x}{8-x} P$. Cette expression de la pression partielle en O_2 est notée $P_{\text{O}_2(1)}$.

Q2. Déterminer l'expression de la pression partielle en dioxygène en fonction de la constante d'équilibre K° , P° et de x . Cette expression de la pression partielle en O_2 est notée $P_{\text{O}_2(2)}$

Recherche de la valeur de la fraction molaire x de HCl à l'équilibre

L'égalité des deux expressions de P_{O_2} donne une équation du 4^{ème} degré que l'on souhaite résoudre graphiquement.

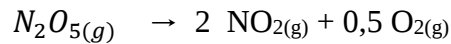
Q3. A l'aide d'une calculatrice, calculer $P_{\text{O}_2(1)}$ et $P_{\text{O}_2(2)}$ pour x variant de 0,70 à 0,80 par pas de 0,02. Donner un tableau des valeurs.

Tracer les deux courbes $P_{\text{O}_2(1)} = f(x)$ et $P_{\text{O}_2(2)} = g(x)$. En déduire la valeur de la fraction molaire x de HCl à l'équilibre.

Q4- On souhaite augmenter la valeur de x en faisant varier la pression totale. Pour $P = 2$ bar, tracer rapidement $P_{\text{O}_2(1)}$ pour cette pression totale et trouver la nouvelle valeur de x . Commenter.

E3. Cinétique de décomposition du pentaoxyde d'azote

On se propose d'étudier la cinétique de la décomposition du pentaoxyde d'azote modélisée par la réaction chimique d'équation bilan :



Cette réaction est réalisée vers 160 °C en phase gazeuse où on considère qu'elle est la seule à se produire. On admet de plus que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits et on note k la constante de vitesse.

Dans un récipient initialement vide indilatable et maintenu à température constante , on introduit N_2O_5 pur ; on note P_0 la pression initiale dans le récipient .

A un instant t , on note P la pression totale dans le récipient .

Q1. Exprimer la pression finale P_f en fonction de P_0 , la pression finale P_f désignant la pression associée à la décomposition totale du pentaoxyde de diazote introduit .

Q2. A un instant t , exprimer la pression partielle en pentaoxyde de diazote en fonction de t , k , P_0 dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1.

Q3. Pratiquement, il est extrêmement difficile de mesurer directement des pressions partielles, alors que la mesure de la pression totale est très facile. Ainsi des mesures manométriques au cours du temps de la pression totale, ont fourni le tableau de résultats suivants

t (s)	0	600	1200	2400	3600	4800
$10^5 P$ (Pa)	0,46	0,64	0,77	0,94	1,05	1,09

Montrer que ces valeurs sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 et déterminer la valeur de la constante de vitesse k .

Q4. Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de 103 kJ.mol⁻¹. À quelle température faudra-t-il réaliser la réaction

si on veut que 95 % du réactif soit transformé au bout de 30 minutes?

Q5 . À 200 °C, il faut 3 minutes et 20 secondes pour que $2/3$ de N_2O_5 ait réagi. Calculer le temps de demi-réaction à cette température. Que deviendrait-il si on réalisait la même manipulation en doublant la pression initiale ?

