

*Préparation à l'oral**Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique***Exercice T1** . - On étudie en phase gazeuse la réaction [1] d'équation bilan

Les données nécessaires à la résolution sont indiquées en fin d'énoncé .

1. Enthalpie standard de formation à 25°C du dibrome gazeux : expliquer pourquoi elle n'est pas nulle et l'évaluer à partir des données .

2. Evaluer à partir des données fournies la constante d'équilibre de la réaction [1] à 25°C : K_1°

3. On introduit, jusqu'à la pression $P_1 = 6\,000 \text{ Pa}$, dans un récipient de volume constant ($V = 2,000 \text{ L}$) initialement vide de l'oxyde d'azote (NO) à la température $T_1 = 300 \text{ K}$. On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300 \text{ mg}$ de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8\,220 \text{ Pa}$.

Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre . En déduire la valeur de constante d'équilibre à $T_2 = 333 \text{ K}$

4-Evaluer l'enthalpie standard de la réaction [1] moyennant une hypothèse que l'on précisera et en déduire l'enthalpie standard de formation de $\text{NOBr}_{(\text{gaz})}$ à 25°C .

Données :

- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- Tous les constituants sont gazeux et seront assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Enthalpie standard de formation de NO_{gaz} à 25°C : 90374 J.mol^{-1} .
- Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Température de fusion du dibrome (à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$) : 266 K .
- Température d'ébullition du dibrome (à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$) : $331,5 \text{ K}$.
- Entropie standard du dibrome à 25°C :
 - o dans l'état gaz parfait : $S^\circ_{\text{gaz}} = 245,35 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 - o dans l'état liquide : $S^\circ_{\text{liquide}} = 152,30 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Enthalpie libre standard de formation des composés dans l'état gaz parfait à 25°C :

Composé	NO	Br ₂	NOBr
$\Delta_f G^\circ(25^\circ\text{C}) \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	86 570	3 134	82 425

Exercice T2 : Les éléments de la quatrième période sont parmi les plus fréquents et les plus importants tant d'un point de vue biologique que du point de vue utilisation.

Données :

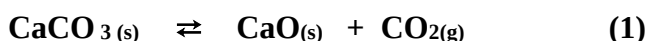
$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Numéro atomique Ca : 20

Masses molaires atomiques Ca : $40,1 \text{ g.mol}^{-1}$ O : $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ C : $12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Q1. Déterminer le degré d'oxydation le plus stable de l'élément calcium , justifier .

On considère l'équilibre hétérogène suivant (noté (1)), entre le carbonate de calcium, l'oxyde de calcium et le dioxyde de carbone :



À 1093 K , la constante d'équilibre vaut 0,2 ; à 1373 K , elle vaut 10,2.

Q2. Déterminer le nombre de degrés de liberté du système chimique associé à la réaction (1).

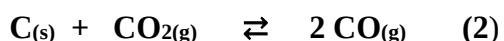
Q3. Indiquer , sans calcul, si la réaction est endo ou exothermique .

Evaluer ensuite l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction de (1).

Q4. Evaluer la température pour laquelle la pression en dioxyde de carbone vaut 1,0 bar à l'équilibre.

5. Dans un récipient initialement vide de volume $V_1 = 41,5$ L, maintenu à 820 °C, on introduit $0,25$ g de carbonate de calcium solide. Déterminer les quantités de matière des constituants dans l'état final.

Q6. On considère maintenant l'équilibre (noté (2)) entre le dioxyde de carbone, le carbone et le monoxyde de carbone :

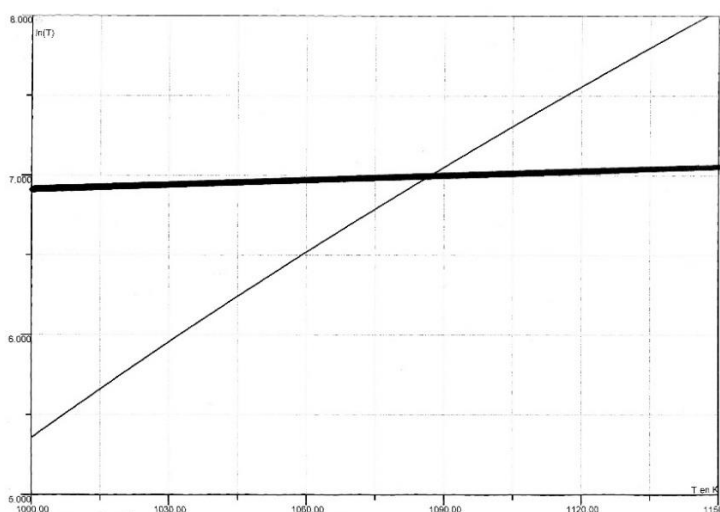


$$\ln K_2^\circ = -\frac{20544}{T} + 21,0$$

Dans un récipient initialement vide de volume $V_2 = 22,4$ L, on introduit 1 mol de dioxyde de carbone et un excès de carbone solide.

L'objectif est de déterminer graphiquement la température pour laquelle on obtient un mélange à l'équilibre contenant, en quantité de matière, deux fois plus de monoxyde de carbone que de dioxyde de carbone. Sur le graphe en annexe en épais est tracée la courbe représentant les variations de $\ln(T)$ en fonction de T .

Donner l'équation de l'autre courbe, tracée en trait fin, telle que l'abscisse de leur point d'intersection soit la température cherchée.



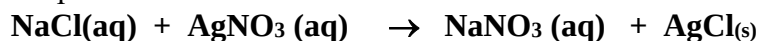
Q7. On considère maintenant les deux équilibres (1) et (2) réalisés simultanément. Dans un récipient initialement vide, à 820 °C, de volume $V_2 = 22,4$ L on introduit, au même instant, 1 mol de carbonate de calcium solide et 1 mol de carbone solide.

Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état d'équilibre.

Exercice T3:

1) Dans un calorimètre de capacité thermique totale $4,60 \cdot 10^3 \text{ JK}^{-1}$, on ajoute 500 cm^3 d'une solution de chlorure de sodium de concentration 200 molm^{-3} à 500 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent de concentration 200 molm^{-3} . On observe une augmentation de température de $1,423$ degrés.

Calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction :



2) Dans une bombe calorimétrique, on brûle une masse $m = 1,00\text{g}$ d'octane liquide (C_8H_{18}) en présence de dioxygène en excès. La capacité thermique de la bombe et du calorimètre est $28,45 \text{ kJK}^{-1}$ et la température initiale de 25 °C.

Après la combustion, on observe une augmentation de la température de $1,835$ degrés. En déduire la chaleur de combustion d'une mole et de 1 kg d'octane.

Masses molaires atomiques : $\text{H} : 1 \text{ gmol}^{-1}$; $\text{C} : 12 \text{ gmol}^{-1}$

3) Une solution de soude concentrée est placée dans un calorimètre de Dewar. On y ajoute $5,0 \cdot 10^{-4}$ mole d'acide chlorhydrique et on observe une élévation de température $\Delta T = 0,104 \text{ K}$. On chauffe la solution obtenue, en faisant passer un courant $i = 0,1 \text{ A}$ pendant un intervalle de temps : $t = 11,0 \text{ s}$ dans une résistance $R = 254 \Omega$ plongée dans le calorimètre : on observe une augmentation de température $\Delta T' = 0,110 \text{ K}$.

Déterminer la variation d'enthalpie standard de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Exercice T4 : Hydrates de sel

L'équilibre entre la forme anhydre (S), une forme hydratée (S, nH₂O) d'un sel solide et la vapeur d'eau s'écrit

$$\text{S, nH}_2\text{O}_{(s)} = n \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{S}_{(s)}$$

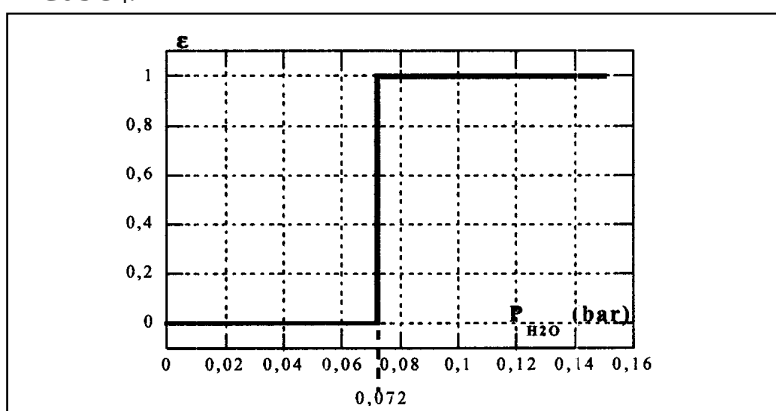
Soit ε la quantité moyenne d'eau fixée (exprimée en moles), à l'état solide, par mole de S (par exemple, $\varepsilon = n$ pour l'hydrate [S, nH₂O] pur).

Cette grandeur permet de caractériser globalement le système mais on rencontre, selon la nature du sel S, deux situations très différentes :

- certains sels forment des composés définis, de composition fixée [S, nH₂O] : une valeur de ε strictement comprise entre 0 et n correspondra donc à un mélange des deux solides purs totalement non miscibles S et [S, nH₂O]

- d'autres sels forment des solutions solides dont la composition varie continûment de S à S, nH₂O. Dans ce cas, n'y a qu'un solide de composition, S, $\square$ H₂O, $\square$ pouvant varier de 0 à n. Nous allons chercher à déterminer dans quelle catégorie se situe le sulfate de cadmium CdSO₄.

La courbe représentant ε en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$ à l'équilibre et à température constante ($t = 165^\circ\text{C}$), désignée par « isotherme d'équilibre » est représentée ci contre



1. Définir la variance d'un système .

Calculer variance si l'on suppose que coexistent les deux phases solides S et S, nH₂O à l'équilibre. Que peut-on alors conclure si la température est imposée ?

Répondre aux mêmes questions si l'on suppose qu'il n'existe qu'une seule phase solide S, ε H₂O

2. A partir de cette courbe, déterminer à quel type de système (deux composés définis ou une solution solide) appartient le sulfate de cadmium.

3. Indiquer quelles sont les phases solides en présence

- pour $P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,072$ bar,

- pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,072$ bar,

- Pour $P_{\text{H}_2\text{O}} > 0,072$ bar.

Justifier l'allure de la courbe décrivant l'évolution de ε avec $P_{\text{H}_2\text{O}}$

Exercice 5



La société Air Liquide (leader mondial des gaz, technologies et services pour l'industrie et la santé) produit du dioxygène O_2 par distillation cryogénique de l'air . Après des étapes préliminaire de compression et de purification (élimination des poussières , de l'eau et de CO_2) , l'air doit être totalement liquéfié .

A partir des données fournies , déterminer un ordre de grandeur de la valeur de T_{liq} , température à laquelle on doit se placer pour obtenir l'air liquéfié.

Comparer à la valeur réellement utilisée :

- 173 ° C , commenter .

Justifier l'étape de purification .

♦L'air est assimilé à un mélange 80% N_2 et 20% O_2

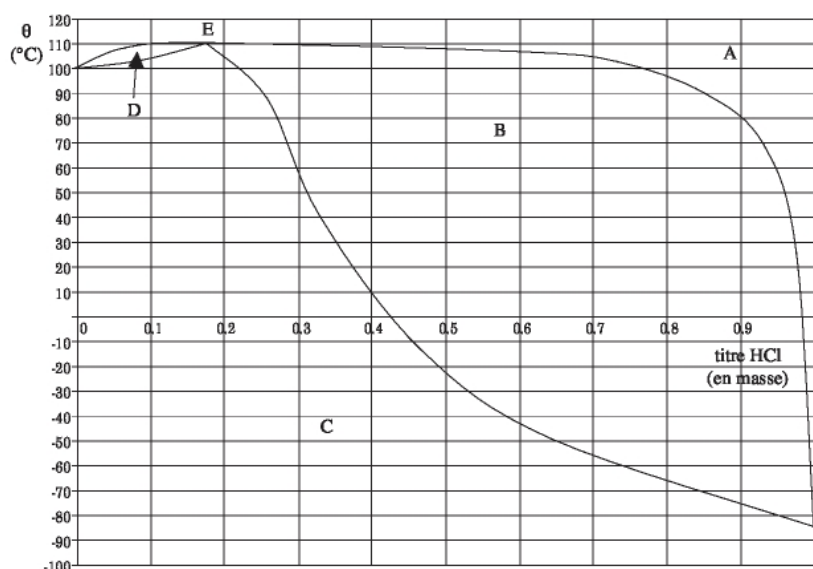
Données :

♦Sous une pression de 1 bar , pour les mélanges $N_2 - O_2$, composition des deux phases en équilibre à la température T , à l'aide de la fraction molaire de O_2 dans la phase liquide (x) et dans la phase vapeur (y) :

T (K)	x	y
77.30	0.000	0.000
78.00	0.0810	0.0220
79.00	0.2160	0.0680
80.00	0.3340	0.1200
82.00	0.5220	0.2360
84.00	0.6620	0.3690
86.00	0.7780	0.5220
88.00	0.8850	0.6960
90.10	1.000	1.000

♦Températures de cristallisation sous $P= 1,0$ bar

Eau : 0°C carboglace : -78,5 °C

Exercice T6 : Diagramme binaire HCl/ H_2O 

Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide vapeur du mélange H_2O/HCl sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessus. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en °C).

1)Préciser la nature des domaines A, B, C, D. Indiquer le nom des courbes frontières entre D, B et A ; entre D, B et C. Quelle est la particularité du point E ?

2) Déterminer à 25 °C sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène, en litres pour 1 kg d'eau.

3) La solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.

a) Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.

b) Un kilogramme de cette solution commerciale est portée à 90 °C, sous une pression de 1 bar.

Déterminer :

- la masse de la phase liquide ;
- la masse de la phase vapeur ;
- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur ;
- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase liquide.

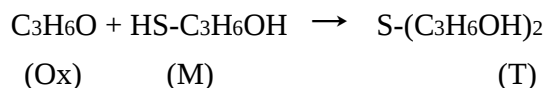
Données : Masse molaire atomique du chlore : $35,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice T7

L'étude cinétique de l'action de l'oxyde de propylène sur le thioglycol propylénique :

H₂O



a montré que cette réaction était d'ordre 1 par rapport à l'époxyde (Ox), d'ordre 0 par rapport au mercaptan (M) et qu'elle est catalysée (selon l'ordre 1) par le thiodiglycol (T) formé.

A 20°C, la constante de vitesse vaut $k = 0,049 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour une alimentation contenant :

$(\text{C}_{\text{Ox}})_0 = a = 0,990 \text{ mol L}^{-1}$

$(\text{C}_{\text{M}})_0 = b = 0,900 \text{ mol L}^{-1}$

$(\text{C}_{\text{T}})_0 = c = 0,033 \text{ mol L}^{-1}$

Le débit volumique total est constant et vaut $Q = 1,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

On veut réaliser cette réaction en continu, dans ces conditions de concentrations à l'entrée et de température, dans un réacteur de type tubulaire ou de type parfaitement agité, ou dans une association de 2 réacteurs. On désire atteindre un taux de conversion final de 90% en époxyde.

1. Quel type de réacteur, ou d'association de réacteurs, serait optimal selon vous ?

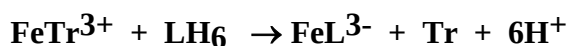
2. Quel(s) volume(s) de réacteur(s) faut-il prévoir ?

3. Peut-on réaliser un plus grand taux de conversion ?

Exercice C1

On s'intéresse au mécanisme de la réaction d'échange du fer entre deux ligands : l'entérobactine (Ent ou LH₆) et la transferrine (Tr)

Etant donné les conditions de pH dans lesquelles on se place, on la considère comme totale. Le but de cette étude est de savoir si durant l'échange d'ions Fe^{3+} entre les deux ligands différents il y a formation d'un intermédiaire Tr-Fe-Ent.



Pour mesurer la vitesse d'échange entre la transferrine et l'entérobactine, on réalise l'expérience suivante : on mélange à $t=0$ une solution de transferrine saturée en fer avec un large excès d'entérobactine et on enregistre

à différents le spectre UV-Visible entre 400 et 700 nm. On note A_t l'absorbance à 520 nm au temps t . Au bout d'un certain temps le spectre enregistré ne varie plus et l'absorbance à 520 nm est alors notée A_∞ . Le tableau donne les valeurs de A_t pour une concentration initiale en entérobactine $L_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

instants (min)	0	100	200	400	700	1400	
A_t	0,290	0,395	0,485	0,605	0,715	0,805	0,830
$\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$	1,000	0,806	0,639	0,417	0,213	0,046	

1. Rappeler la loi de Beer-Lambert.

2. On supposera pour simplifier qu'à 520 nm la transferrine Tr et l'entérobactine libre n'absorbent pas et que seuls les complexes de Fe^{3+} (c'est à dire FeTr^{3+} et FeL^{3-}) absorbent avec des coefficients d'extinction molaires respectifs ϵ_{FeTr} et ϵ_{FeL} .

Quelle relation lie $\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$, la concentration en FeTr^{3+} et la concentration initiale $[\text{FeTr}^{3+}]_0$?

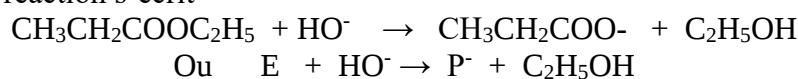
3. Quel est l'ordre apparent de la réaction d'échange? Calculer sa constante apparente k_{obs} . Dans les conditions de l'expérience décrite, quel est le temps de demi-vie de la transferrine FeTr^{3+} ?

Exercice C2

La réaction de saponification est l'hydrolyse basique des esters d'acides carboxyliques

On souhaite déterminer par conductimétrie, l'ordre global de la réaction de saponification du propanoate d'éthyle, ainsi que l'énergie d'activation de la réaction.

L'équation bilan de la réaction s'écrit



Étude théorique

On note :

- ✓ a la concentration initiale en ester et b la concentration initiale en ion hydroxyde ;
- ✓ x l'avancement volumique de la réaction ;
- ✓ α l'ordre partiel en ester et β l'ordre partiel en ion hydroxyde ;
- ✓ n l'ordre global de la réaction ;
- ✓ k la constante de vitesse ;
- ✓ $\lambda_{\text{Na}^+}^0$, $\lambda_{\text{OH}^-}^0$ et $\lambda_{\text{P}^-}^0$ les conductivités ioniques limites molaires des ions sodium, hydroxyde et propanoate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$

1. Établir l'équation différentielle sur x en fonction de k , a , b , α et β .

2. La simplifier en supposant que l'ester et l'ion hydroxyde sont introduits en proportions stœchiométriques. On l'exprimera en fonction de k , a et n .

Cette simplification demeure valable pour la suite des questions

3. En faisant l'hypothèse d'un ordre global de 2, intégrer l'équation différentielle précédente et montrer que

$$\frac{x}{a-x} = a.k.t.$$

4. Exprimer en fonction des conductivités limites molaires, de la concentration initiale a et de l'avancement volumique, la conductivité initiale notée $\gamma(0)$, la conductivité à un instant t notée $\gamma(t)$ et la conductivité finale, en admettant que la réaction soit totale, notée $\gamma(\infty)$.

En déduire l'expression de $\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)}$ en fonction de a , k et t .

Étude expérimentale

5. Dans un ballon équipé d'un thermomètre et d'une cellule de conductimétrie et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit un volume $V_1 = 100$ mL d'une solution de soude obtenue en dissolvant une masse $m = 100$ mg d'hydroxyde de sodium ($M = 40,0$ g.mol⁻¹) dans V_1 . On porte le mélange à la température souhaitée notée θ . On lit alors la conductivité initiale $\gamma(0)$ et on introduit un volume $V_2 = 287$ μ L de propanoate d'éthyle ($M = 102$ g.mol⁻¹, $d = 0,887$). On déclenche le chronomètre et on note toutes les 10 s pendant 3 min la valeur de la conductivité $\gamma(t)$. On laisse ensuite la réaction se poursuivre pendant 1 h et on note la conductivité, qui ne varie plus, $\gamma(\infty)$.

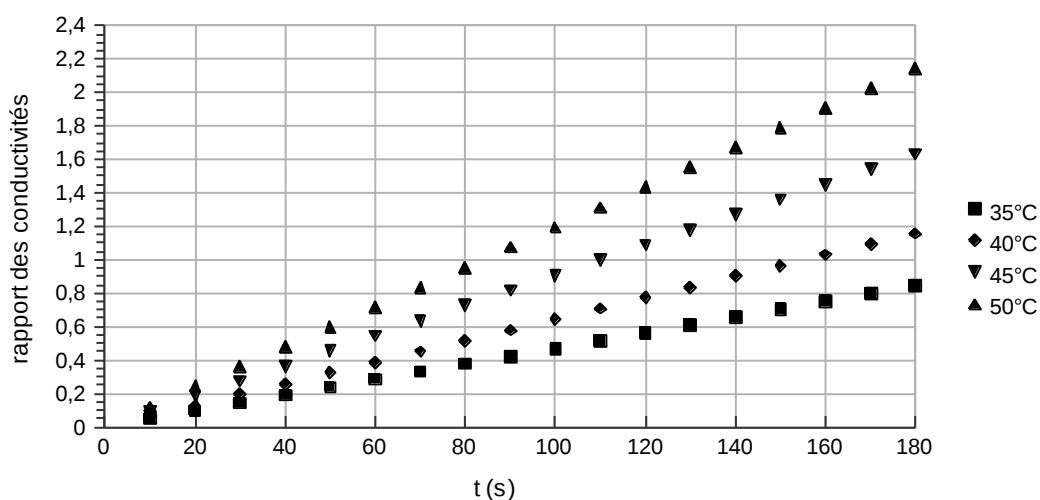
5a. Vérifier que l'ester et l'ion hydroxyde sont introduits en proportions stœchiométriques.

5b. Quel est l'intérêt d'introduire un si petit volume V_2 d'ester pur dans V_1 plutôt que d'utiliser une solution diluée d'ester.

On réalise cette manipulation pour quatre températures différentes : 35°C, 40°C, 45°C et 50°C.

On trace $f(t) = \frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)}$ en fonction de t .

On obtient les courbes suivantes :



5c. Que conclure de l'obtention de droites ?

5d. Calculer la constante de vitesse k de la réaction à 45°C en précisant son unité.

Détermination de l'énergie d'activation

6a. Rappeler l'expression de la constante de vitesse k selon la loi d'Arrhenius.

6b. Quelle signification physique peut-on donner à l'énergie d'activation ?

Les valeurs de la constante de vitesse selon la température sont rapportées dans le tableau suivant, où l'unité de la constante de vitesse k est celle trouvée à la question 13.4. en conservant les unités de l'énoncé.

θ (°C)	35	40	45	50
k	0,188	0,257	cf. 13.4.	0,477

6c. Afin de déterminer l'énergie d'activation, il est commode de tracer $\ln(k)$ en fonction de $1/T$. Préciser pourquoi.

6d. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

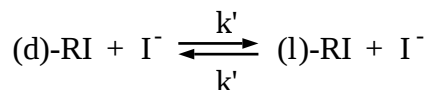
Exercice C 3

On rappelle qu'une substance optiquement active placée dans un polarimètre (tube de longueur l) à la concentration C_i fait tourner le plan de polarisation d'une onde plane monochromatique polarisée rectilignement d'un angle α_i qui vérifie la loi de Biot : $\alpha_i = [\alpha_i]lC_i$.

$[\alpha_i]$ s'appelle le pouvoir rotatoire spécifique de la substance i et est caractéristique de cette substance (pour une température t une longueur d'onde fixées). Si $[\alpha_i]$ est positif, la substance est dite dextogyre, noté (d) ; si $[\alpha_i]$ est négatif, la substance est dite lévogyre, noté (l).

a. Que savez-vous du pouvoir rotatoire spécifique de deux énantiomères?

b. On fait réagir dans la propanone du 2-iodooctane dextogyre, noté (d)-RI avec de l'iodure de sodium. La solution est placée dans un polarimètre et on étudie la variation de α au cours du temps. Dans l'hypothèse d'un mécanisme SN_2 , la réaction est notée :



Indiquer qualitativement comment varie α et sa valeur limite quand t tend vers l'infini.

3) On pose : $[(d)\text{-RI}]_0 = a$; $[(l)\text{-RI}]_0 = b$; $[\text{I}^-]_0 = c$; $[(d)\text{-RI}] = x$; $[(l)\text{-RI}] = y$

Exprimer, à un instant t , α en fonction de x, y, l et $[\alpha]$: pouvoir spécifique de (d)-RI.

Exprimer $d\alpha / dt$ en fonction de α, k' et $[\text{I}^-]$.

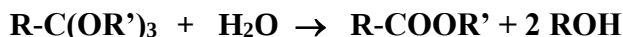
L'expérience est réalisée à 29,6°C avec $a+b = 0,0819 \text{ mol l}^{-1}$ et $c = 0,1600 \text{ mol l}^{-1}$. On obtient :

$t(\text{s})$	0	357	1211	2634	4565	6334
$\alpha(^{\circ})$	1,88	1,63	1,15	0,66	0,30	0,15

Calculer k' .

Exercice C4

II. L'hydrolyse d'une mole d'orthoester conduit à l'obtention d'une mole d'ester et de deux moles d'alcool :



En l'absence de catalyse acide, la réaction est très lente. On étudie la cinétique de la catalyse du triméthylorthoéthanoate (R et R' sont des groupements méthyles).

1 On réalise la réaction dans un solvant approprié, en présence d'un excès d'eau et en présence d'un acide fort en grand excès. On cherche à déterminer les ordres partiels par rapport à R-C(OR')_3 et à H^+ , la vitesse de réaction r s'écrivant $r = k_H [\text{R-C(OR')}_3]^p [\text{H}^+]^q$

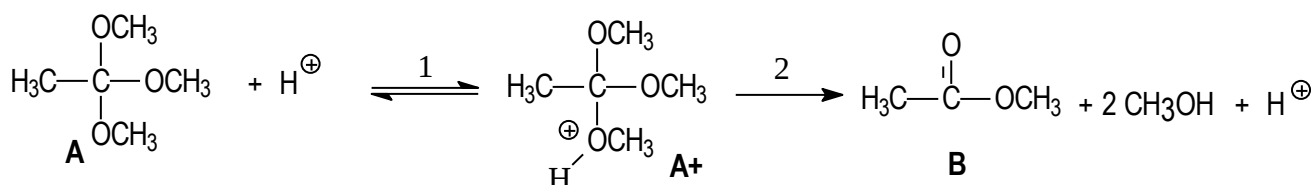
1.a On mesure le temps de demi-réaction pour différentes valeurs de la concentration initiale d'orthoester $[\text{R-C(OR')}_3]_0$. On constate que la valeur du temps de demi-réaction est indépendante de $[\text{R-C(OR')}_3]_0$. Quel est l'ordre partiel par rapport à l'orthoester ? Montrer que l'on peut en déduire simplement la valeur de la constante apparente k_{app} de la réaction.

1.b On détermine la valeur de la constante apparente de la réaction réalisée dans les conditions précédentes, pour différentes valeurs de la concentration en acide fort. On constate que la courbe $\ln(k_{app})$ en fonction de $\ln[\text{H}^+]$ est une droite de pente égale à 1. Montrer que l'on peut en déduire l'ordre partiel par rapport à H^+ et la valeur de k_H .

2) Mécanisme de la catalyse acide.

2.a Donner un argument simple permettant d'affirmer que les ions H^+ se fixent préférentiellement sur R-C(OR')_3 plutôt que sur H_2O .

2.b On peut proposer le mécanisme suivant :



Montrer que si l'équilibre 1 s'installe très rapidement (ce qui se traduit par une concentration de A indépendante du temps) et que l'étape 2 est beaucoup plus lente, on retrouve la loi de vitesse déterminée dans la question 1).

3 Catalyse acide généralisée.

On réalise la catalyse au moyen d'un acide faible HA de constante d'acidité K_a . Il y a alors coexistence de deux mécanismes de catalyse : la catalyse par les ions H^+ et la catalyse par l'acide faible. Dans ce dernier cas, la vitesse de réaction s'écrit : $r' = k_{HA} [R-C(OR')_3]^p [HA]^q$ avec $p'=p$ et $q'=q$

3.a On étudie la réaction avec une concentration d'acide faible $[HA]$ constante.

Montrer que : $d[R-C(OR')_3]/dt = -k_{obs} [R-C(OR')_3]$ et exprimer k_{obs}

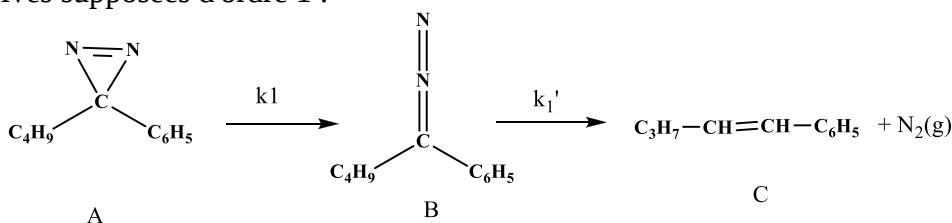
3.b On a relevé les résultats suivants, pour $[HA] = 0,034 \text{ molL}^{-1}$.

$K_{obs} (\text{min}^{-1})$	0.00904	0.0130	0.0204	0.0255	0.0328
$[H^+] \text{ molL}^{-1}$	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$8,79 \cdot 10^{-6}$	$17,5 \cdot 10^{-6}$	$26,1 \cdot 10^{-6}$	$34,8 \cdot 10^{-6}$

Déterminer graphiquement les valeurs des constantes de vitesse k_H et k_{HA} .

Exercice C5

La décomposition thermique à 373K d'une diazirine A dans le DMSO se produit par l'intermédiaire de deux réactions successives supposées d'ordre 1 :



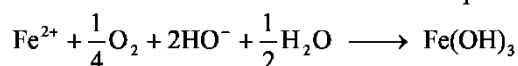
La réaction est réalisée à température et volumes constants. Les espèces A, B, C restent en solution. On pose $[A]_0 = a$

- 1) Déterminer en fonction du temps, $[A]$, $[B]$ par le calcul et $[C]$ sans résolution d'équation différentielle.
- 2) On suppose $k_1' \ll k_1$; décrire qualitativement ce qui se passe.
- 3) On suppose $k_1' \gg k_1$, donner les expressions approchées des différentes concentrations t largement supérieur à $1/k_1'$ mais pas à $1/k_1$.
- 4) En réalité $k_1 = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $k_1' = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Montrer que la concentration de B passe par un maximum au bout d'un temps t que l'on déterminera.

Calculer $[B]_{\text{max}}$.

Exercice C6

On s'intéresse à la cinétique de la réaction d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) par O_2 qui joue un grand rôle dans le cycle du fer dans les eaux des lacs ou les eaux souterraines. L'équation de la réaction sera écrite :

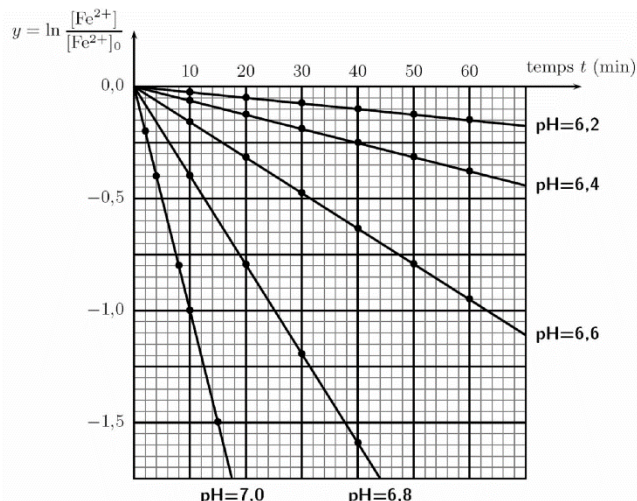


Pour déterminer la vitesse d'oxydation dans les conditions des eaux naturelles, le système tampon des eaux naturelles a été choisi c'est-à-dire qu'un mélange de gaz $O_2/CO_2/N_2$ dont la composition est

fixée barbote dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La température est constante et égale à 25°C . Les concentrations sont choisies de telle sorte que FeCO_3 ne précipite pas et comme la concentration en dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle *fixée* en dioxygène ($[\text{O}_{2(\text{aq})}] = k_H p\text{O}_2$) on cherchera à montrer que la vitesse de disparition de Fe^{2+} peut se mettre sous la forme :

$$v = k [\text{Fe}^{2+}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

Différentes expériences sont menées à différents pH constants et à pression partielle constante en dioxygène ($p\text{O}_2 = 0,2 \text{ bar}$). Les résultats sont présentés dans le graphique ci-après sur lequel on a représenté les courbes $\ln([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]_0)$ en fonction du temps t pour chacune des expériences menées à différents pH. On donne également les modélisations de ces courbes.



Modélisation des courbes
(t en minutes)

A pH = 6,2 $y = -10^{-2,6} t$

A pH = 6,4 $y = -10^{-2,2} t$

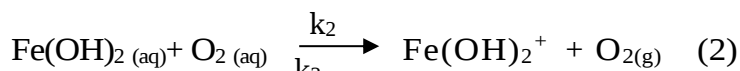
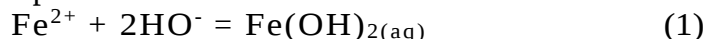
A pH = 6,6 $y = -10^{-1,8} t$

A pH = 6,8 $y = -10^{-1,4} t$

A pH = 7,0 $y = -10^{-1,0} t$

1. Montrer *clairement* que l'examen d'une seule des cinq expériences permet de déterminer un des deux ordres partiels $\square$ ou $\square$. Déterminer cet ordre partiel.
2. À l'aide d'une représentation graphique, déterminer l'ordre partiel manquant. La procédure sera clairement explicitée.
3. Que vaut la constante de vitesse k dans les conditions de l'expérience ($\theta = 25^\circ\text{C}$ et $p\text{O}_2 = 0,2 \text{ bar}$) ?
4. Au laboratoire, les solutions de fer(II) sont conservées en milieu acide. Interpréter ce mode de conservation, en particulier, calculer les temps de demi-réaction à pH = 6 et à pH = 4.
5. Une *partie* du mécanisme de la réaction étudiée est proposée ci-dessous. On précise que la première étape constitue un équilibre rapidement établi de constante d'équilibre K° tandis que la deuxième étape de constante de vitesse k_2 est l'étape cinétiquement déterminante.

$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ représente une espèce solubilisée.



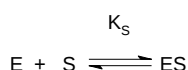
Montrer que cette partie de mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux. Quelle serait l'influence de la pression partielle en dioxygène selon ce mécanisme ?

Exercice C7

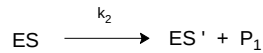
. Le dépeçage du poisson comme le thon est une opération difficile qui peut être rendue plus aisée grâce à des enzymes : les peptidases. Placé dans un bain tiède d'un mélange de peptidases pendant quelques minutes, la peau peut être retirée presque intégralement avec de simples jets d'eau.

La papaïne (E) est une peptidase dont l'action sur un substrat (S) peut-être modélisée par le schéma suivant :

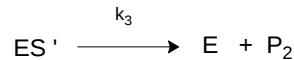
Formation d'un complexe enzyme-substrat ES : Equilibre rapidement établi, constante d'équilibre K_S



Etape de constante de vitesse k_2 :



Etape de constante de vitesse k_3 :

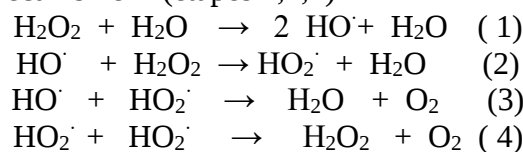


- 1- Donner les principales caractéristiques d'un catalyseur.
- 2- Donner la vitesse v de formation de P_2 en fonction des constantes de vitesse k_i et de certaines concentrations.
- 3- Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à l'espèce ES' . En déduire une relation entre les concentrations en ES , en ES' et les constantes de vitesse k_2 et k_3 .
- 4- Ecrire la conservation de la matière pour l'enzyme. On notera $[E]_0$ la concentration totale en enzyme (sous toutes ses formes).
- 5- Montrer que la vitesse v de formation de P_2 peut se mettre sous la forme $v = \frac{A[S]}{B + [S]}$ où A et B sont des constantes qui dépendent de k_2 , k_3 , K_S , $[E]_0$ et C° . Donner les expressions de A et de B .
- 6- Lorsque la concentration en substrat est très élevée ($[S] \gg B$), la vitesse de formation de P_2 tend vers une valeur limite v_m .
 - 6-a- Exprimer v_m en fonction des données.
 - 6-b- Dans ces conditions de saturation de substrat, exprimer le rapport $[E]_0/[ES']$.
- 7- L'étude expérimentale fournit une valeur de la vitesse pour différentes valeurs de concentration en substrat.
 - 7-a- Proposer un tracé permettant d'exploiter les données et d'accéder aux valeurs de A et B .
 - 7-b- On obtient $B = 2,62 \text{ mol.L}^{-1}$, $A/[E]_0 = 0,096 \text{ s}^{-1}$ et $[E]_0/[ES'] = 2,44$ dans les conditions de saturation de substrat. Calculer les valeurs des constantes k_2 , k_3 et K_S .

Exercice C8

II. Expérimentalement on montre que la décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène en phase vapeur, en présence de vapeur d'eau, est une réaction du premier ordre par rapport à H_2O_2 . L'équation bilan de la décomposition s'écrit : $2 H_2O_{2(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2 H_2O$

Pour rendre compte de ces résultats on a proposé deux mécanismes :
mécanisme A (étapes 1,2,3) et mécanisme B (étapes 1,2,4)



On notera k_i la constante de vitesse de la réaction (i)

1. De quel type de mécanismes s'agit-il ?

2. Montrer que ces deux mécanismes conduisent à la même loi de vitesse.

3. La réaction de décomposition de H_2O_2 en phase vapeur est effectuée à 754 K avec les concentrations initiales suivantes :

$$[H_2O_2] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_2O] = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a déterminé les valeurs des constantes de vitesse :

$$k_1 = 42,9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 3 \cdot 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 2 \cdot 10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_4 = 5 \cdot 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Un échantillon du système en réaction, passé au spectrophotomètre de masse, présente une concentration stationnaire de l'espèce $HO_2^\cdot$ inférieure à la limite de détection de $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quel est le mécanisme que l'on doit retenir ?

Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité

Exercice A1. Le chlore est l'élément halogène le plus commun . il est présent à l'état naturel sous trois isotopes ^{35}Cl , ^{36}Cl et ^{37}Cl .

L'isotope ^{36}Cl est métastable avec une demi vie de 308 000 ans ; il se désintègre principalement par désintégration β^- (émission d'un électron) à 98,1% mais aussi par désintégration ϵ (capture d'un électron) à 1,9 % .

1. Indiquer la position des halogènes dans la classification périodique et en déduire le numéro atomique du chlore sachant qu'il se trouve sur la deuxième période.

2. Donner les équations de désintégrations nucléaires correspondantes à l'isotope ^{36}Cl .

3. *L'étude des isotopes radioactifs apporte des informations concernant la durée du transit souterrain d'une eau c'est-à-dire l'âge de la nappe phréatique. Les ions chlorure Cl^- (aq) sont presque toujours présents dans les eaux minérales naturelles et ne sont que rarement impliqués dans les interactions eaux - rochers. Dans les eaux de surface, le « chlore 36 » est renouvelé et la teneur en « chlore 36 » peut être supposée constante, ce qui n'est pas le cas dans les eaux souterraines des nappes phréatiques. Le « chlore 36 », est donc un traceur particulièrement adapté à l'étude des eaux souterraines anciennes.*

Pour dater des eaux plus récentes, on peut utiliser le « carbone 14 », de demi-vie $5,73 \times 10^3$ ans, présent dans les ions carbonate CO_3^{2-} (aq) dissous par exemple.

On considère un échantillon, de volume V donné, d'eau issue d'une nappe phréatique.

On note :

- N_0 le nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » présents dans cet échantillon à l'instant de date $t_0 = 0$ s de la constitution de la nappe.

- $N(t)$ le nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » dans l'eau extraite aujourd'hui de cette nappe et donc non renouvelée en « chlore 36 ».

a. Exprimer la relation entre $N(t)$, N_0 et $t_{1/2}$.

b. On admet que N_0 est égal au nombre moyen de noyaux de « chlore 36 » présents dans un échantillon de même volume V d'eau de surface.

Déterminer l'âge d'une nappe phréatique dont l'eau non renouvelée ne contient plus que 38 % du nombre de noyaux de « chlore 36 » trouvée dans les eaux de surface.

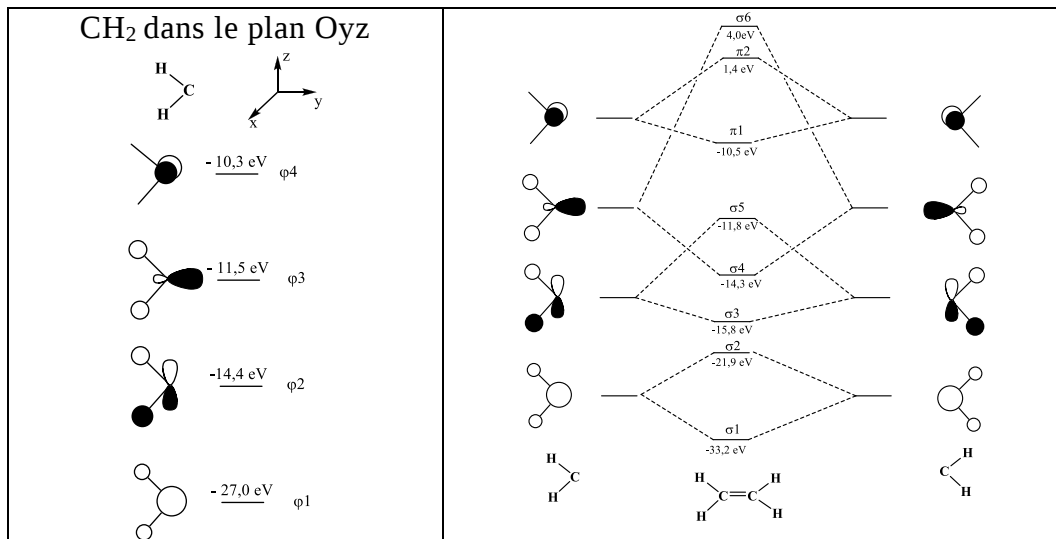
Pourquoi ne pas avoir utilisé le « carbone 14 » pour dater cette nappe phréatique ?

Exercice MQ 1

Afin d'interpréter la réactivité des alcènes dans la cadre du modèle frontalière, ils ont modélisés par l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dont orbitales moléculaires peuvent être déterminées à partir de celles du fragment CH_2 .

Les énergies des OM , la représentation conventionnelle des OM du fragment CH_2 les plus basses en énergie ainsi que le diagramme d'interaction associé à l'éthylène sont indiquées dans le tableau ci-dessous .

OM du fragment CH_2	OM de l'éthylène
------------------------------	------------------



27-Quelles sont les orbitales qui par interaction avec les orbitales du fragment H₂ permettent de construire les orbitales moléculaires du fragment CH₂ représentées ci-dessus ? Proposer une représentation pour les orbitales moléculaires du fragment CH₂ non représentées . Justifier .

28-Donner la configuration électronique du méthylène dans son état singulet le plus bas en énergie et dans son état triplet le plus bas en énergie.

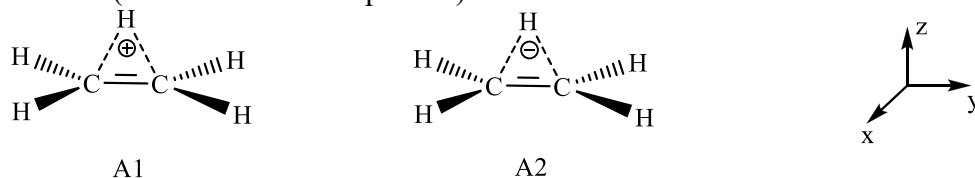
29-Dans les ouvrages , on peut lire que ce sont les orbitales σ₄ et π₁ qui sont responsables de la liaison carbone –carbone dans l'éthylène : justifier .

30- Préciser quelles sont les orbitales frontalières de l'éthylène .

31- Attaques électrophile et nucléophile sur l'éthylène

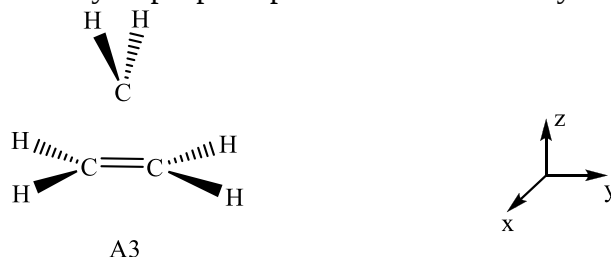
On considère l'interaction d'un électrophile E⁺ (modélisé par H⁺) ou d'un nucléophile Nu⁻ (modélisé par H⁻) avec une molécule d'éthylène pour les approches A1 et A2 représentées ci-dessous .

La molécule d'éthylène est située dans le plan Oxy et le réactif est situé dans le plan médiateur de la double liaison C=C (structures d'ions pontés).



Construire le diagramme d'interaction entre l'orbitale du réactif, modélisé par H⁺ ou H⁻, et les orbitales frontalières de l'éthylène .L'approche verticale A1 peut-elle être favorable ? Même question pour A2.

32-On considère la formation du cyclopropane par addition du méthylène CH₂ sur l'éthylène :



32a.Etudier les interactions frontalières (HO-BV) qui se développent dans la géométrie de l'approche A3 proposée à la figure ci-dessus , l'éthylène est placé dans le plan Oxy (utiliser un élément de symétrie bien choisi). Cette approche est-elle favorable ?

On considèrera le méthylène dans son état singulet le plus bas en énergie .

32b. Proposer une autre approche du méthylène qui serait plus favorable .

Exercice MQ2

Historiquement, les premiers résultats marquants dans le domaine de la catalyse asymétrique sont à replacer dans le cadre des réactions d'hydrogénation. Des exemples de réactions d'hydrogénation sont proposés figure 1.

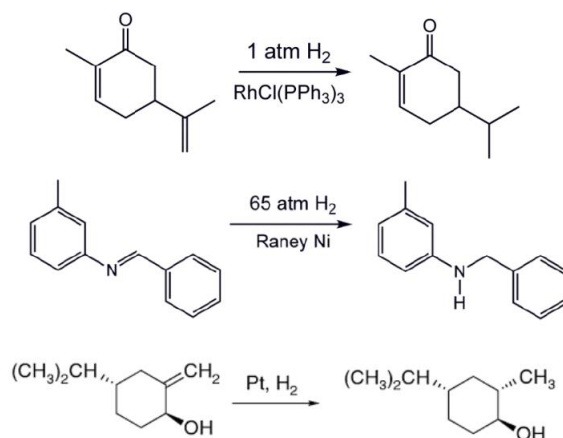


Figure 1 Exemples de réaction d'hydrogénation

Q17. Analyser ces exemples en commentant les conditions de réaction et les résultats obtenus en termes de sélectivité et d'apport dans les stratégies de synthèse.

Orbitales moléculaires d'un complexe de géométrie plan-carré

Le complexe de Wilkinson est un des premiers catalyseurs à avoir été utilisé pour réaliser l'hydrogénation des alcènes. Ce complexe, de formule $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, comprend trois ligands triphénylphosphine et un ligand chlorure.

Cette partie aborde l'étude du diagramme d'orbitales moléculaires, volontairement simplifié, d'un complexe de géométrie plan carré, le complexe tétrahydrurorhodiumate(I) $[\text{RhH}_4]^{3-}$. Ses orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison des orbitales de deux fragments :

- fragment H_4^{4-} , obtenu en disposant quatre ions hydruure aux sommets d'un carré ;
- fragment rhodium, Rh^+ , placé au centre du carré.

Les résultats obtenus pour le complexe modèle $[\text{RhH}_4]^{3-}$ seront supposés généralisables au complexe de Wilkinson, également de géométrie plan-carré. Les orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-} sont représentées figure 2. En figure 3 sont représentées la fragmentation, le système d'axes et le diagramme d'orbitales moléculaires de $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sur lequel les orbitales moléculaires constituant le « bloc d » du complexe sont encadrées.

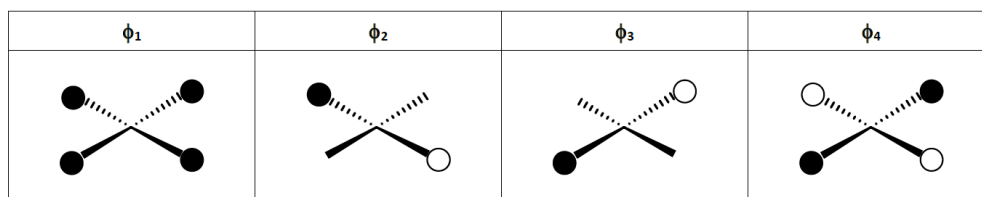


Figure 2 Orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-}

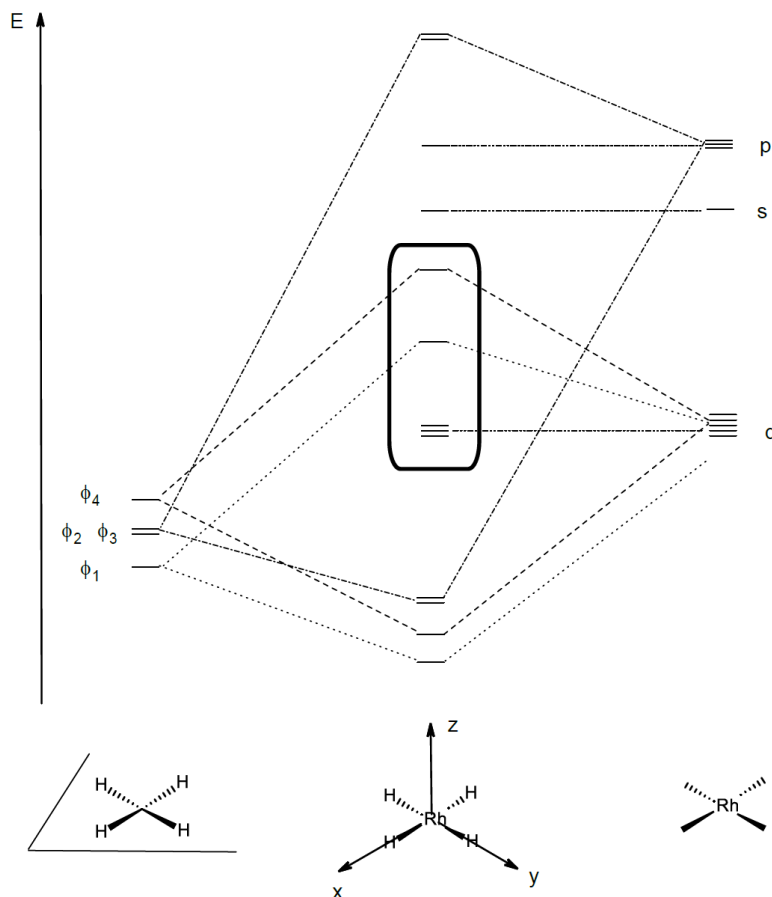


Figure 3 Fragmentation, système d'axes et diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$

Q18. Donner les configurations électroniques externes de l'ion rhodium(I) Rh^+ et de l'ion hydruure H^- dans leur état fondamental.

Q19. En respectant le système d'axes imposé, identifier précisément avec quelles orbitales atomiques du rhodium, chacune des orbitales moléculaires Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 et Φ_4 a été combinée.

Q20. Parmi les orbitales moléculaires du complexe, identifier, en justifiant, une orbitale moléculaire liante, une non-liante et une anti-liante.

Q 21. Les complexes de géométrie plan-carré sont rarement observés dans le cas où le complexe compte 18 électrons de valence. Proposer une explication simple en vous appuyant sur le diagramme d'orbitales moléculaires.

Extension au complexe de Wilkinson

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydruure du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure 4.

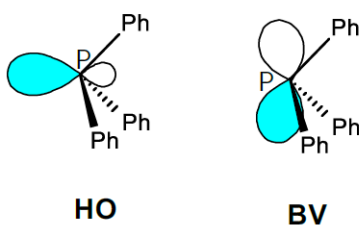


Figure 4 Orbitales frontalières schématiques des ligands triphénylphosphine PPh_3

Q22. Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine. Indiquer la géométrie de la molécule autour de l'atome central de phosphore et préciser l'ordre de grandeur des angles entre les liaisons.

Q23. Les ligands PPh_3 sont qualifiés de σ -donneurs et π -accepteurs. Identifier l'orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser l'interaction orbitalaire illustrant les caractéristiques de ce ligand.

Étude du mécanisme de l'hydrogénation

Le cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation des alcènes est reproduit dans la figure 5.

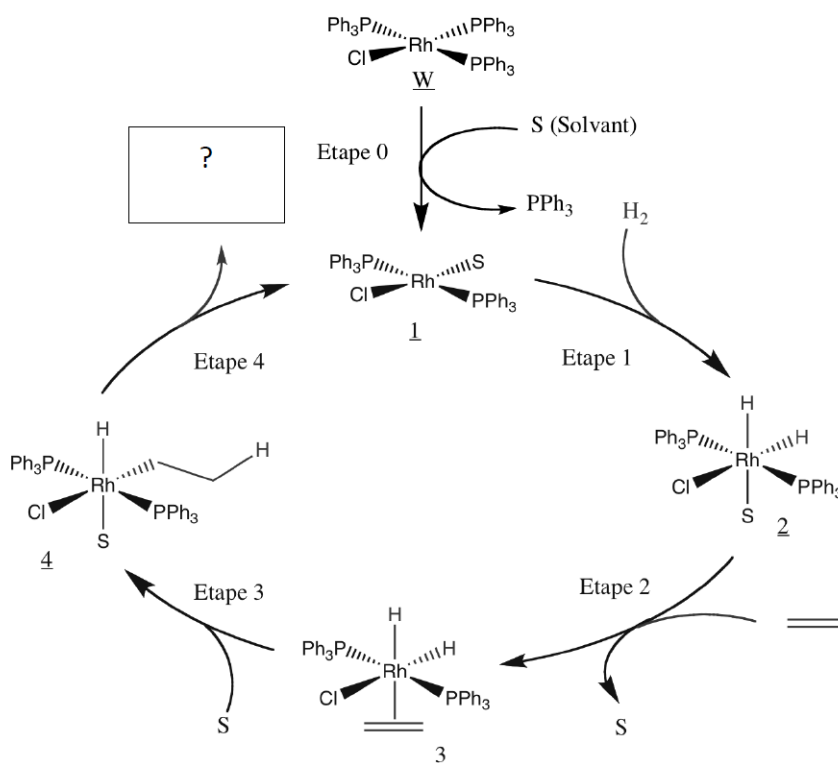


Figure 5 Cycle catalytique de l'hydrogénation des alcènes

Si le complexe de Wilkinson est stable à l'état solide, il subit, dans l'éthanol, la substitution d'un ligand phosphine par une molécule de solvant (notée S dans le cycle catalytique).

Lors de la première étape, le complexe **1** fixe une molécule de dihydrogène. Afin de modéliser l'approche des réactifs, on suppose que la molécule de dihydrogène approche le complexe **1** dans le plan (yz) parallèlement à l'axe des y, comme cela est visualisé figure 6.

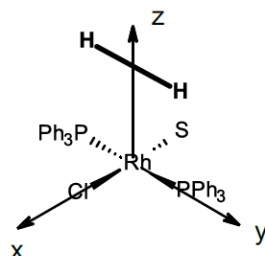


Figure 6 Approche d'un ligand dihydrogène H_2

Q 24. Écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique.

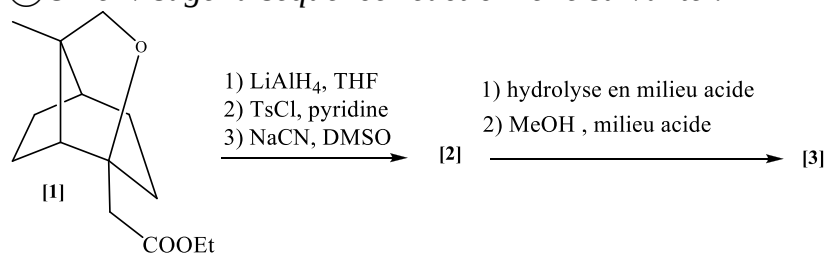
Q 25. Le complexe de Wilkinson est-il le catalyseur de cette réaction ? Justifier.

Q 26. Reconnaître la nature des étapes 1 et 3.

Transformations de la matière en chimie organique

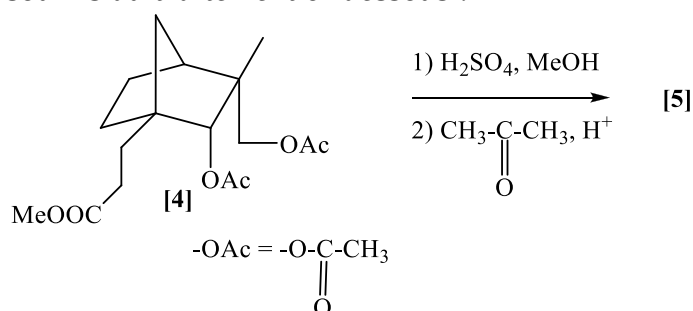
Exercice O1 :

① On envisage la séquence réactionnelle suivante :



Donner les formules des composés [2] et [3] .

Par une étape non étudiée, le composé [4] est synthétisé à partir de la molécule [3]. Il est ensuite soumis au traitement ci-dessous :



Donner la formule du composé [5] ?

Qu'aurait-on obtenu sans le méthanol dans la première étape ?

Exercice O2 : L'un des stéréoisomères du synthon 4, noté 4a, est préparé à partir de l'oxyde de propylène 5 en deux étapes présentées **figure 3** :

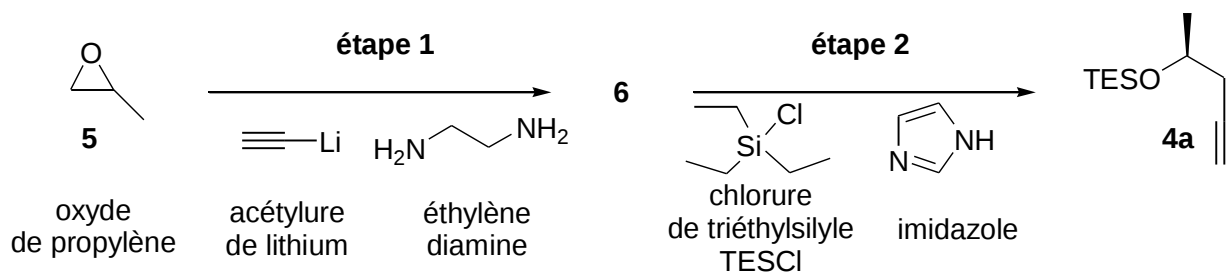


Figure 3 – Préparation de 4a

L'obtention du composé **6** (**étape 1**) se fait selon le protocole opératoire suivant :

À une suspension du complexe acétylure de lithium-éthylènediamine (15,9 g, 0,17 mol) dans 120 mL de diméthylsulfoxyde de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (DMSO) refroidi à 5 °C sous atmosphère de diazote, est ajouté l'oxyde de propylène (5,8 g, 100 mmol). Le milieu réactionnel est laissé 12 heures sous agitation et à température ambiante puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl puis 120 mL de diéthyléther. La suspension alors obtenue est extraite avec du diéthyléther (3 fois 120 mL), les phases organiques regroupées sont lavées avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique refroidie (5 fois 50 mL) et de chlorure de sodium (50 mL), puis séchées. Après élimination des solvants, le composé **6** (10 g, 80 mmol) de formule $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, obtenu sous forme d'huile, est ensuite engagé, sans autre purification, dans la transformation suivante (**étape 2**).

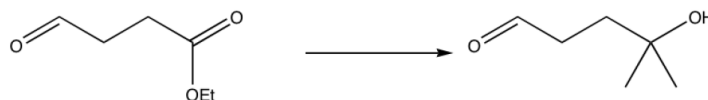
Le spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H du composé **6**, réalisé dans le chloroforme deutéré CDCl_3 , présente les signaux regroupés dans le **tableau 3** :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H_a	1,26	doublet	3 H
H_b	1,98	singulet large	1 H
H_c	2,04	triplet	1 H
H_d	2,29 - 2,39	multiplet	2 H
H_e	3,96	multiplet	1 H

Tableau 3 – Signaux du spectre RMN ^1H du composé **6**

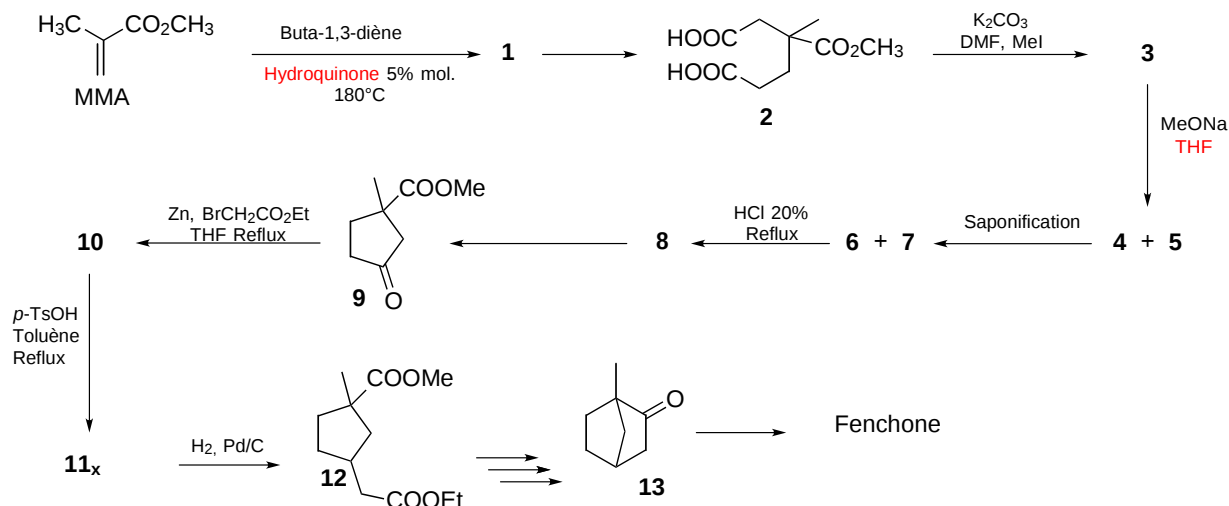
- Proposer une voie de synthèse de l'oxyde de propylène **5**, sous forme racémique, à partir d'un substrat et de tout réactif organique et inorganique de votre choix .
- Quelle est la nature de la réactivité de l'acétylure de lithium ? Pourquoi opérer sous atmosphère de diazote ?
- Proposer, à l'exclusion de dérivés d'éléments de la famille du lithium, un réactif autre que l'acétylure de lithium, de réactivité et de structure analogues, permettant de réaliser la transformation de **5** en **6**. Indiquer une méthode de préparation de ce réactif, à partir entre autres, d'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$ et de tout composé organique ou inorganique de votre choix.
- Donner des éléments de justification à l'utilisation du DMSO, dans le protocole opératoire décrit pour la formation de **6**.
- Écrire la formule topologique du composé **6**. Proposer un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.
- Attribuer les différents signaux, observés en RMN ^1H , aux protons du composé **6** désignés par une lettre indiciaire dans le **tableau 3** en justifiant leur multiplicité.
- Peut-on utiliser un mélange racémique d'oxyde de propylène **5** pour former sélectivement le stéréoisomère **4a** ? Justifier. Représenter, dans le cas contraire, le stéréoisomère de **5a** permettant de former sélectivement **4a** à l'issue de ces deux étapes.

Exercice O3 : Proposer une séquence réactionnelle mettant en œuvre un organomagnésien et permettant de réaliser la transformation suivante :



Exercice O4

On envisage la séquence réactionnelle suivante :



1) Le MMA est synthétisé industriellement en faisant réagir du propanal et du méthanal en milieu basique , ce qui conduit à un produit intermédiaire A .

Le produit A n'est pas stable et s'oxyde rapidement à l'air pour conduire à B . Le MMA est obtenu par estérification de B .

Identifier la réaction conduisant à A . Indiquer la formule de A et B

2) Le produit 1 est un composé cyclique insaturé de formule brute $C_9H_{14}O_2$.

Indiquer sa formule sans se soucier de la stéréochimie .

3) Proposer des conditions réactionnelles permettant de préparer le composé 2 à partir du composé 1 .

4) Pour la transformation de 2 en 3 , on a introduit 5 eq de K_2CO_3 et 2 eq de CH_3I ; le composé 3 ne présente aucune bande IR entre 2500 et 3500cm^{-1} .

Donner la formule de 3

5) Rappeler l'ordre de grandeur du pK_a de ROH / RO^- et de RCH_2COOR' / RCH^-COOR' :

6) Indiquer la formule des composés 4 et 5 et 10

Exercice O5.

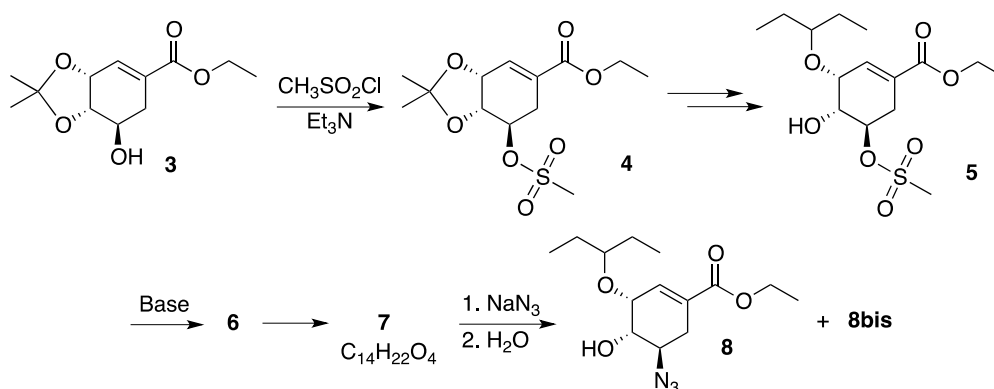


Schéma 3

1. Le mésylate 4 est obtenu par réaction de l'alcool 3 avec le chlorure de mésyle, CH_3SO_2Cl , en présence de triéthylamine, Et_3N . Proposer une équation de réaction permettant de modéliser cette transformation et le rôle de la triéthylamine, que l'on explicitera.

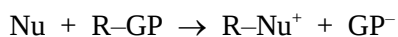
Le composé 5 est traité en milieu basique pour donner l'intermédiaire 6. Celui-ci évolue spontanément en un produit bicyclique 7 de formule brute $C_{14}H_{22}O_4$ obtenu sous la forme d'un seul stéréoisomère.

2.Représenter l'intermédiaire **6**. Proposer une base qui permettrait de former sélectivement l'intermédiaire **6** à partir du composé **5** en justifiant la réponse.

3.Justifier l'intérêt de la formation du mésylate **4** à partir de l'alcool **3**. Indiquer quel(s) autre(s) réactif(s) aurai(en)t pu être *a priori* utilisé(s) à la place du chlorure de mésyle, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Justifier la réponse et proposer une interprétation du choix fait en faveur du chlorure de mésyle.

Document 11 - La substitution nucléophile

En chimie organique, une substitution nucléophile (S_N) est une réaction au cours de laquelle un nucléophile (Nu) remplace un nucléofuge dans une molécule. Le nucléofuge, encore appelé groupe partant (GP), est très souvent un anion :



Un nucléofuge est caractérisé par sa labilité, c'est-à-dire sa capacité à pouvoir se détacher plus ou moins facilement de la molécule. La labilité du nucléofuge est corrélée à la stabilité de celui-ci. Elle est inversement proportionnelle à la force du nucléofuge en tant que base, un bon nucléofuge correspondant toujours à la base conjuguée d'un acide fort.

Lorsque le nucléofuge est porté par un centre stéréogène, sa labilité joue un rôle déterminant dans la stéréosélectivité de la substitution nucléophile. Une trop grande labilité de celui-ci peut en effet conduire à la perte de l'information stéréochimique sur le centre stéréogène, en particulier quand un carbocation secondaire ou tertiaire peut être formé

4. Représenter le composé **7** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Justifier la stéréosélectivité de sa formation.

Le composé bicyclique **7** est ensuite traité par l'azoture de sodium, NaN_3 , pour donner le produit majoritaire **8** accompagné d'un isomère **8bis**.

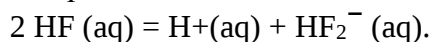
5. Donner les trois structures limites de résonance de l'ion azoture, N_3^- , respectant la règle de l'octet pour tous les atomes. Quelle est la structure limite de résonance la plus contributive à la forme réelle ? Justifier la réponse.

Représenter l'isomère **8bis**.

Transformations chimiques en solution aqueuse

Exercice SA 1 : Solutions aqueuses d'acide fluorhydrique

En solution aqueuse, l'acide fluorhydrique est un acide faible. Par ailleurs, il est susceptible d'interagir avec l'ion fluorure pour former l'ion HF_2^- . Il est donc à la fois donneur et accepteur d'ions fluorure, cette propriété est modélisée par la réaction d'équation :



Un diagramme de prédominance des espèces fluorées est représenté figure 1. La grandeur C représente la concentration totale en élément fluor (C est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Sur une frontière séparant deux domaines, la concentration en élément fluor est la même pour chacune des deux espèces.

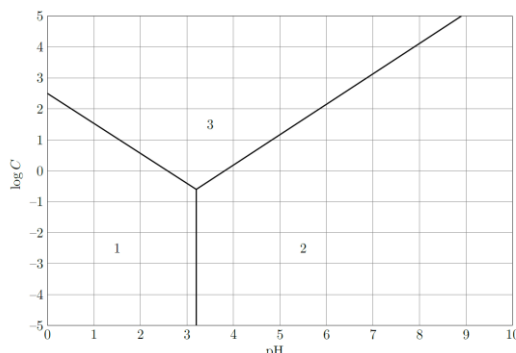


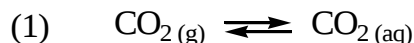
Figure 1 : Diagramme de prédominance des espèces fluorées en solution aqueuse à 298 K

1. Déterminer graphiquement le pK_a du couple HF/F^- en explicitant la méthode suivie.
2. Déterminer, à partir de ce diagramme, la constante d'équilibre de la réaction modélisant les propriétés de donneur et d'accepteur d'ions fluorure de l'acide fluorhydrique.
3. Retrouver par un raisonnement théorique, l'équation de la frontière entre les domaines 2 et 3.

Exercice SA2 : Stockage du dioxyde de carbone dans les océans

Les océans recouvrent plus des deux tiers de la surface de la Terre ce qui leur permet d'être un réservoir de carbone important à l'échelle de la planète malgré la relativement faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau.

La réaction (1) de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau a pour équation :



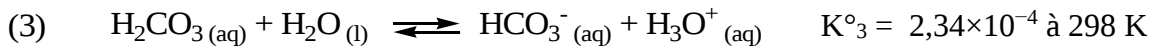
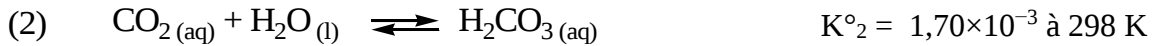
Cette réaction a pour constante d'équilibre K°_1 . La valeur de la constante K°_1 a été déterminée pour différentes températures, les résultats sont rassemblés dans la figure

T (K)	K°_1
278	$6,31 \times 10^{-2}$
283	$5,37 \times 10^{-2}$
288	$4,57 \times 10^{-2}$
293	$3,89 \times 10^{-2}$
298	$3,39 \times 10^{-2}$
303	$2,89 \times 10^{-2}$

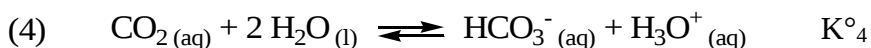
Figure 2 : Variation de K°_1 avec la température

1. La pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre atteint aujourd'hui la valeur de 400 ppm, c'est-à-dire 400×10^{-6} bar. Déterminer l'expression puis donner la valeur de la concentration en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ pour une pression partielle en dioxyde de carbone gazeux $P(\text{CO}_2) = 400 \times 10^{-6}$ bar et une température de 298 K.

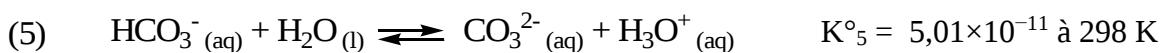
Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau est susceptible de s'hydrater en acide carbonique H_2CO_3 qui est un acide faible dans l'eau, selon les réactions d'équation (2) et (3) :



Les espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ étant très difficiles à distinguer expérimentalement, les deux équilibres (2) et (3) ne sont pas étudiés de manière individuelle. On rassemble généralement les deux équations des réactions (2) et (3) sous la forme d'une unique équation (4) :



L'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ est lui-même un acide faible dans l'eau :



2. Donner l'expression de la constante K°_4 en fonction des constantes K°_2 et K°_3 puis déterminer la valeur numérique de la constante K°_4 à 298 K.

3. Tracer le diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ en fonction du pH de la solution.

4. Prévoir qualitativement l'effet de la dissolution du dioxyde de carbone sur le pH des eaux de surface océaniques.

5. Expliquer quelle espèce parmi $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ est minoritaire lorsqu'on met du dioxyde de carbone gazeux en présence d'eau pure initialement neutre.

6. On considère de l'eau pure initialement neutre mise en contact avec une atmosphère contenant une pression partielle constante en dioxyde de carbone gazeux $P(\text{CO}_2)$ à 298 K. En utilisant des approximations pertinentes, donner l'expression du pH de la solution en fonction de $P(\text{CO}_2)$ puis déterminer la valeur numérique du pH pour $P(\text{CO}_2) = 400 \times 10^{-6}$ bar.

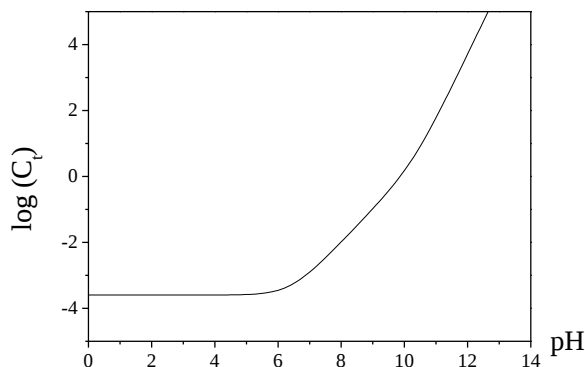
En réalité, l'eau des océans contient de nombreuses autres espèces chimiques dissoutes dont certaines possèdent des propriétés de tampon comme les dérivés de l'acide borique. Le pH des eaux océaniques est actuellement proche de 8,1 mais on estime que cette valeur est le résultat d'une diminution de 0,1 à 0,2 unité de pH depuis le début de l'ère industrielle.

Dans l'eau des océans, les espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ sont en équilibre permanent. La quantité totale de dioxyde de carbone dissous, appelée *quantité totale de carbone inorganique*, est la somme des concentrations molaires de ces trois espèces :

$$C_t = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}] + [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]$$

7. Donner l'expression de la quantité totale de carbone inorganique C_t dans la solution en fonction de K°_1 , K°_4 , K°_5 , $P(\text{CO}_2)$ et de la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ dans la solution. Puis interpréter la courbe représentant $\log(C_t)$ en fonction du pH de la solution (figure 3).

Figure 3 :
 Courbe $\log(C_t) = f(\text{pH})$, pour
 une pression partielle constante
 $P(\text{CO}_2) = 400 \text{ ppm}$



8. Préciser dans quel domaine de pH la quantité de carbone inorganique total est la plus grande. En déduire quel est l'effet d'une diminution du pH des eaux de surface sur la capacité des océans à jouer le rôle de stockage du dioxyde de carbone.

9. En utilisant l'ensemble des résultats obtenus dans cette partie, expliquer pourquoi on parle de boucle de rétroaction complexe lorsqu'on étudie le stockage du dioxyde de carbone dans les océans.

Exercice SA3 : Exprimer puis évaluer la solubilité du bromure d'argent dans l'eau . Proposer une méthode permettant d'augmenter puis de diminuer cette solubilité
 Exprimer puis évaluer la solubilité du bromure d'argent dans une solution de sel cerrique décimolaire .

Données

$$E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = E_1^\circ = 1,11 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = E_2^\circ = 1,4 \text{ V}$$

$$\text{pKs}(\text{AgBr}) = 12,3$$

Exercice SA4

On met en suspension dans un litre d'eau 10^{-2} mole de AgI solide.

On ajoute alors 10^{-1} mole de HCN. On ajoute petit à petit de la soude jusqu'à disparition du précipité AgI(s)

- 1) Ecrire la réaction correspondant à la dissolution du précipité à partir des espèces introduites.
- 2) Calculer la concentration en ions cyanure au moment de la disparition de AgI(s) .
- 3) Quel est alors le pH ?
- 4) Combien de mole de soude a-t-on ajouté ?

Données : $\text{pKs}(\text{AgI}) = 16$ $\text{pKa}(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,3$

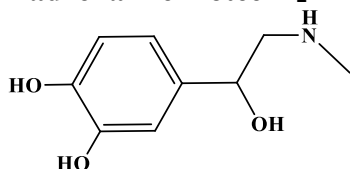
Les ions Ag^+ et CN^- peuvent réagir selon : la réaction : $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\log K^\circ = 21$

Exercice SA5 : L'exocytose correspond à une éjection de neurotransmetteurs par suite d'une stimulation de la cellule. L'éjection de l'adrénaline H_2A , est aisément détectable par une technique électrochimique, après stimulation de la cellule par des ions Ni^{2+} .

La suite porte sur l'étude des solutions aqueuses d'adrénaline en présence de sels de nickel Ni^{2+} .

Données :

Formule de l'adrénaline notée H_2A



Constantes d'acidité à 298 K

$$\text{Ka1}(\text{H}_3\text{A}^+ / \text{H}_2\text{A}) = 10^{-8,7}$$

$$\text{Ka2}(\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-) = 10^{-10,2}$$

$$\text{Ka1}(\text{HA}^- / \text{A}^{2-}) = 10^{-14,2}$$

1. Sachant que la constante d'acidité K_{a2} est associée à une des fonctions phénol, indiquer les formules de toutes les espèces acido basiques mentionnées ci dessus.

Expliquer la différence d'acidité observée entre les deuxième et troisième acidité.

2. Titrage d'une solution d'adrénaline par une solution de soude

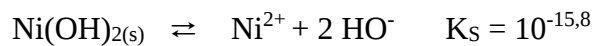
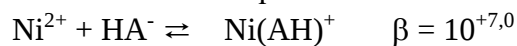
On considère une solution aqueuse d'adrénaline à la concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ introduite sous la forme du sel $\text{H}_3\text{A}^+, \text{Cl}^-$.

Peut-on titrer séparément par la soude les différentes acidités de l'adrénaline ?

Préciser les valeurs du ou des volumes équivalents attendus pour un échantillon de 10 mL de solution d'adrénaline et une solution titrante de soude de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

3 Titrage d'une solution d'adrénaline en présence de sels de nickel (II)

Données : Constantes d'équilibre des réactions mettant en jeu l'ion nickel Ni^{2+}



On négligera toute autre réaction faisant intervenir l'ion Ni^{2+} en solution aqueuse

3a. Soit une solution S de $\text{H}_3\text{A}^+, \text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{Ni}^{2+}, 2\text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. En faisant l'hypothèse que le complexe NiHA^+ se forme quantitativement à partir de cette solution, quelle serait la valeur de pH de cette solution ?

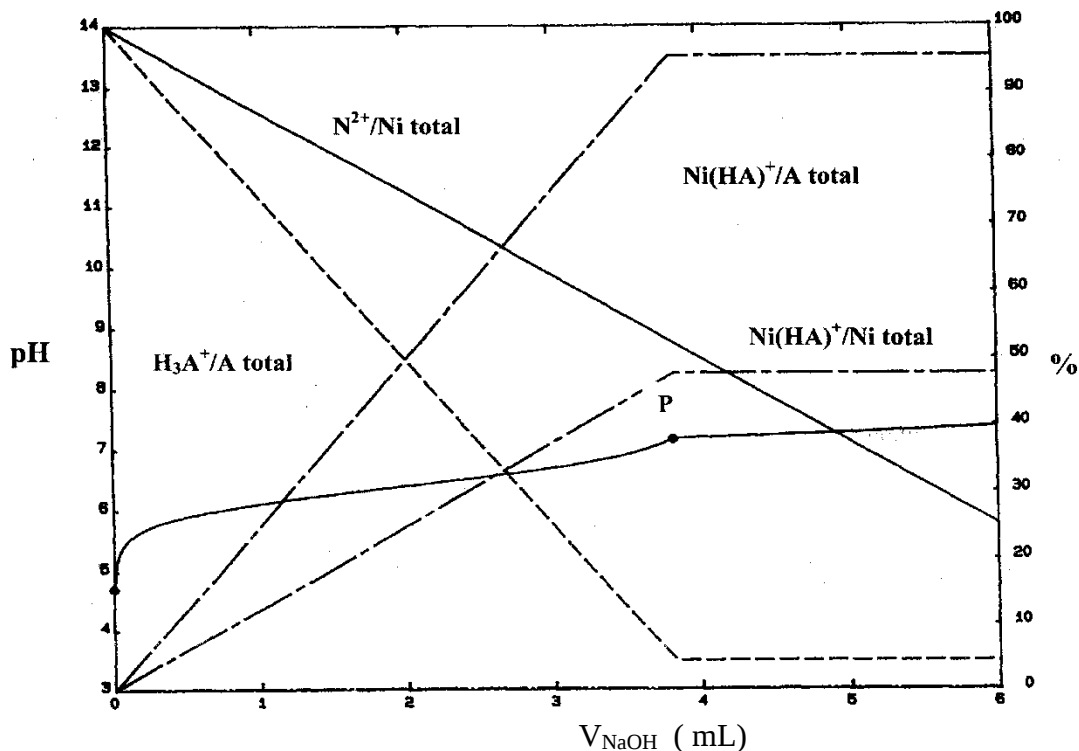
A l'aide d'un logiciel approprié la courbe de tirage de 10 mL de la solution S par la soude NaOH à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a été simulée ainsi que le diagramme de distribution des variations des pourcentages de toutes les espèces solubles en quantité non négligeable (pourcentages rapportés à A total ou Ni total). Le graphe obtenu est fourni.

3b. En exploitant le graphe

- indiquer si l'hypothèse émise en **3a** est à retenir. Justifier votre réponse.
- écrire l'équation bilan de la réaction se produisant jusqu'au point P. Vérifier que cette réaction peut servir de support au titrage.
- écrire l'équation bilan de la réaction se produisant au-delà du point P.

3c. Conclure quant à l'intérêt de cette méthode de titrage.

**Dosage de $\text{H}_3\text{A}^+, \text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{Ni}^{2+}, 2\text{Cl}^-$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
par la soude à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$**



Exercice SA6 : Analyse d'un titrage

Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc, contenant éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Ils renferment de 5% à 45% (en masse) de zinc. On note p_{Cu} le pourcentage massique du cuivre et p_{Zn} le pourcentage massique du zinc dans le laiton.

On cherche à déterminer la composition d'un laiton.

On attaque 10 g d'un alliage en laiton par une solution d'acide sulfurique diluée utilisée en excès. On observe un dégagement gazeux et il reste du métal une fois la réaction complète.

1. Quelle réaction a lieu ? Quel est le gaz formé ? Quel est le métal restant ? Justifier.

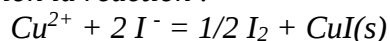
On souhaite réaliser un premier dosage en mesurant la quantité de gaz obtenue.

2. Quelle(s) hypothèse(s) doit-on faire pour que le dosage soit valide ? En déduire p_{Zn} si on récupère 900 mL de gaz pour 10 g de laiton à 300 K. On considèrera que le volume molaire des gaz parfaits est de 25 L à cette température.

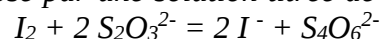
3. Expliquer pourquoi il faudra utiliser de l'acide nitrique si on veut obtenir une mise en solution complète du laiton.

On veut maintenant doser la solution S obtenue par dissolution de 10 g de laiton par l'acide nitrique selon un protocole permettant d'obtenir 500 mL de solution. On réalise le titrage des ions cuivriques Cu^{2+} de cette solution de la façon suivante.

On ajoute à cette solution un excès d'iodure de potassium. On obtient du cuivre au degré d'oxydation (I) sous forme de précipité d'iodure cuivreux selon la réaction :



Le diiode libéré est alors dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ selon la réaction :



A 25 mL de la solution S, on ajoute environ 10 mL de solution d'iodure de potassium KI à 20 %. On titre par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent obtenu est de 12,0 mL. La couleur brune de l'iode apparaît ainsi qu'un précipité beige de CuI.

4. Montrer par un calcul que la réaction entre les ions iodure et cuivrique est quantitative.

5. Le zinc dissous est-il susceptible de perturber le dosage du cuivre ? Justifier.

6. Expliquer pourquoi il n'est pas nécessaire de mesurer exactement la quantité de KI. Quelle est la seule contrainte sur la quantité de KI ajoutée ?

7. Calculer la concentration en mol.L^{-1} de cuivre de la solution S. En déduire le pourcentage massique en cuivre dans le lait.

Données: Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$Z(\text{Cu}) = 29$ $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Potentiels standard à pH = 0 et 25°C :

$E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$

Constantes thermodynamiques à 25°C :

Constantes de solubilité : $\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 18,6$; $\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})) = 14,0$; $\text{p}K_s(\text{CuI}) = 12,0$

Masses molaires :

H : 1 g.mol^{-1} ; N : 14 g.mol^{-1} ; O : 16 g.mol^{-1} K : 39 g.mol^{-1} ; Zn : $65,5 \text{ g.mol}^{-1}$; I : 127 g.mol^{-1}

Exercice SA7

DOSAGE COMPLEXOMÉTRIQUE D'UNE SOLUTION D'IONS ALUMINIUM

De nombreux cations forment des complexes avec la tétrabase (notée Y^{4-}) de l'acide éthylènediamine tétraacétique (H_4Y) représenté ci-dessous.

La complexation est facilitée par un effet chélate du ligand. On peut ainsi doser de nombreux cations, dès lorsqu'on dispose d'un moyen de repérage de l'équivalence. Très souvent, on utilise un indicateur coloré qui donne lui aussi des complexes colorés moins stables avec le cation.

On propose ici un dosage des ions aluminium Al^{3+} par l'EDTA. EDTA désigne, dans ce qui suit, une des formes suivantes : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ou Y^{4-} .

Comme la réaction de formation du complexe $[\text{AlY}]^-$ est lente, on réalise un dosage indirect utilisant les ions zinc.

Données :

_ Constantes d'acidité de H_4Y : $K_{A1} = 10^{-2}$; $K_{A2} = 10^{-2,7}$; $K_{A3} = 10^{-6,2}$; $K_{A4} = 10^{-10,3}$

_ Constantes de formation des complexes $[\text{AlY}]^-$: $\beta_{\text{AlY}} = 10^{16,1}$; $[\text{ZnY}]^{2-}$: $\beta_{\text{ZnY}} = 10^{15,9}$

_ Al^{3+} , Zn^{2+} , $[\text{AlY}]^-$ et $[\text{ZnY}]^{2-}$ sont incolores en solution aqueuse.

1. Dosage de la solution d'EDTA par une solution titrée d'ions Zn^{2+}

1.1. Représenter le diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA en fonction du pH.

1.2. L'indicateur coloré utilisé pour le repérage de l'équivalence est l'orangé de xylénol qui forme un complexe violet avec les ions Zn^{2+} .

1.3. L'orangé de xylénol est un polyacide. Dans le domaine de pH dans lequel les réactions se déroulent, seules 3 espèces peuvent intervenir : In^{4-} de couleur rouge, HIn^{3-} jaune et H_2In^{2-} jaune. Le complexe formé avec Zn^{2+} a pour formule $[\text{ZnIn}]^{2-}$, il est violet.

On donne le diagramme de prédominance des espèces In^{4-} , HIn^{3-} , H_2In^{2-} et $[\text{ZnIn}]^{2-}$ en fonction du pH et de $\text{pZn} = -\log[\text{Zn}^{2+}]$. On considère qu'une espèce est prédominante dès lors que sa concentration est supérieure à celles des autres.

■ Terminer le diagramme en plaçant les frontières verticales manquantes et attribuer les 4 domaines aux différentes espèces, justifier brièvement.

- Déduire du diagramme la valeur de la constante d'acidité du couple $\text{HIn}^{3-} / \text{In}^{4-}$.
- À l'aide du diagramme, retrouver la valeur de la constante de formation β_{ZnIn} du complexe $[\text{ZnIn}]^{2-}$.
- Retrouver, par le calcul, la pente du segment compris entre $\text{pH} = 3,2$ et $\text{pH} = 6,4$.

1.4. Le protocole du dosage de la solution d'ions H_2Y^{2-} par une solution d'ion Zn^{2+} est le suivant.

- Introduire un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} puis un volume d'eau distillée d'environ 110 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine (base notée B, le couple BH^+ / B a une constante d'acidité K_A telle que $\text{p}K_A = 5,1$).
 - Ajuster le pH à une valeur égale à 5 à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
 - Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
 - Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{\text{Zn}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.
- Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 20,1 mL et 20,0 mL.

- Donner le matériel utilisé pour les divers prélèvements et ajouts de solutions.
- Écrire l'équation de la réaction de dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces.

Calculer sa constante de réaction.

- Avant l'équivalence, indiquer la couleur de la solution.
 - Écrire l'équation de la réaction induisant un changement de couleur de la solution à l'équivalence.
- Préciser la couleur de la solution après l'équivalence. Justifier pourquoi le pH est maintenu à la valeur de 5 lors du dosage. Indiquer s'il convient de relever le volume équivalent au début ou à la fin du virage.
- Calculer la concentration de la solution d'EDTA, C_{EDTA} .

2. Dosage de la solution d'ions aluminium

Le protocole du dosage de la solution d'ions Al^{3+} notée S, de concentration C_{Al} , est le suivant.

- Dans un erlenmeyer, introduire successivement une prise d'essai de volume $V_S = 10,0$ mL de la solution S, un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} de concentration C_{EDTA} déterminée précédemment, puis un volume d'eau distillée d'environ 100 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine.
 - Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6.
 - Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
 - Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{\text{Zn}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.
- On précise que l'orangé de xylénol ne forme pas de complexe avec les ions Al^{3+} .
- Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 13,4 mL et 13,6 mL.

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit avant le dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces.
- Écrire l'équation de la réaction de dosage. Dresser la liste des espèces présentes dans l'erlenmeyer avant puis après le virage de la solution.
- Calculer la concentration C_{Al} de la solution S.

