

Préparation à l'oral / Correction

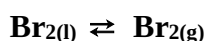
Exercice T1 :

C1-1 .Pour que l'enthalpie standard de formation soit nulle , il faudrait que le, dibrome gazeux représente , à 25°C , l'état standard de référence de l'élément brome . Or en général , l'état standard de référence d'un élément est l'état standard du corps simple associé à l'élément dans son état le plus stable à la température considérée .

Or , **à 25°C , le dibrome est liquide .**

Donc le dibrome gazeux ne représente pas l'état standard de référence de l'élément brome

C1-2 On considère , à 25°C, la vaporisation du dibrome associée à l'équation bilan :



Pour cette réaction , on a $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2(l)}) = \Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2(g)})$

D'autre part $\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$ et

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ (\text{Br}_{2(g)}) - \Delta_f G^\circ (\text{Br}_{2(l)}) = \Delta_f G^\circ (\text{Br}_{2(g)})$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ (\text{Br}_{2(g)}) - S^\circ (\text{Br}_{2(l)})$$

D'où

$$\Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2(g)}) = \Delta_f G^\circ (\text{Br}_{2(g)}) + T [S^\circ (\text{Br}_{2(g)}) - S^\circ (\text{Br}_{2(l)})]$$

A.N. $\Delta_f H^\circ (\text{Br}_{2(g)}, 25^\circ\text{C}) = 30,86 \text{ kJmol}^{-1}$

C2- Pour la réaction (1) , on a de même

$$\Delta_r G_1^\circ = 2\Delta_f G^\circ (\text{NOBr}) - 2\Delta_f G^\circ (\text{NO}) - \Delta_f G^\circ (\text{Br}_{2(g)})$$

Et la constante d'équilibre vérifie $\Delta_r G_1^\circ (T) = - RT \ln K^\circ(T)$

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

A.N. $\Delta_r G_1^\circ (25^\circ\text{C}) = - 11 424 \text{ Jmol}^{-1}$

$$K^\circ (25^\circ\text{C}) = \exp (4,61) = 100,6$$

C3- Equilibre à 333K

Le monoxyde d'azote étant assimilé à un gaz parfait , on a $P_1 V = n (\text{NO}) RT_1$ d'où $n (\text{NO}) =$

Le nombre de moles de Br_2 se déduit de la masse introduite $n (\text{Br}_2) = m / M$

$$n (\text{NO}) = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ mole} = n_1 \quad n (\text{Br}_2) = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ mole} = n_2$$

Pour déterminer les pressions partielles à l'équilibre , il faut déterminer les nombres de moles de chacune des espèces gazeuses présentes .

La température ayant été portée à $T_2 = 333 \text{ K}$, valeur supérieure à la température d'ébullition du dibrome , ce dernier se trouve initialement à l'état vapeur .

On peut dresser le bilan de matière :

	2 NO	Br_2	2 NOBr	ntotal gaz
initial	n_1	n_2		
Equilibre	$n_1 - 2x$	$n_2 - x$	$2x$	$n_1 + n_2 - x$

Soit n le nombre total de moles de gaz présentes à l'équilibre , on a $P_2 V = n RT_2$, soit

$$N = n_1 + n_2 - x \quad \text{d'où} \quad x =$$

Et enfin les pressions partielles

$$\begin{aligned} P(\text{NO}) &= \frac{n_1 - 2x}{n - x} P_2 = 0,55 P_2 = 4521 \text{ Pa} & P(\text{Br}_2) &= \frac{n_2 - x}{n - x} P_2 = 0,19 P_2 = 1552 \text{ Pa} \\ P(\text{NOBr}) &= \frac{2x}{n - x} P_2 = 0,25 P_2 = 2107 \text{ Pa} \end{aligned}$$

D'après la loi d'action des masses, la constante d'équilibre s'exprime selon : $K^\circ = \frac{P_{\text{NOBr}}^2 P^\circ}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Br}_2}}$

$$\text{A.N.} \quad K^\circ = \frac{2107^2 10^5}{4521^2 1552} \quad \boxed{K^\circ(333 \text{ K}) = 13,99} \quad \dots\dots \text{d'où l'importance du } P^\circ$$

C4) Il suffit d'intégrer la relation de Van't Hoff, en considérant que $\Delta_r H^\circ$ est indépendant de T :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \Delta_r H^\circ = R \frac{\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad T_1 = 298 \text{ K}$$

, $T_2 = 333 \text{ K} \quad \underline{\Delta_r H^\circ = -46\,504 \text{ Jmol}^{-1}}$

L'enthalpie standard de réaction peut d'autre part s'exprimer selon :

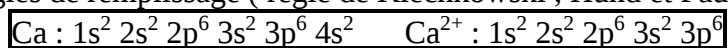
$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NOBr}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}) - \Delta_f H^\circ(\text{Br}_{2(g)})$$

On en déduit

$$\boxed{\Delta_f H^\circ(\text{NOBr}) = 0,5 \Delta_r H^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{NO}) + 0,5 \Delta_f H^\circ(\text{Br}_{2(g)}) = +82\,552 \text{ Jmol}^{-1}}$$

Exercice T 2

IV1. En appliquant les règles de remplissage (règle de Klechkowski, Hund et Pauli), on obtient



-1. Par définition, la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants dont il faut se fixer la valeur pour pouvoir caractériser le système à l'équilibre.

-2 On a $N = 5 (T, P, 3x)$ $R : K^\circ(T, x_i)$, $x=1$ pour les deux solides, $x_{\text{CO}_2} = 1:4$ **variance = 1**

Les deux solides ne sont pas miscibles et constituent chacun une phase

3. D'après la relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, soit après intégration :

$$\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT,$$

$\Delta_r H^\circ$ étant supposé indépendant de T, on obtient

$$\boxed{\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\text{A.N.} \quad T_1 = 1093 \text{ K} ; K^\circ = 0,2 \quad T_2 = 1373 \text{ K} ; K^\circ = 10,2$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = 175,2 \text{ kJmol}^{-1}}$$

On a $\frac{d \Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$, soit après intégration et dans l'hypothèse où $\Delta_r S^\circ$ est indépendant de T :

$$\Delta_r G^\circ(T_2) - \Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r S^\circ (T_1 - T_2)$$

$$\text{Et } \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ$$

$$\text{Finalement } \boxed{-RT_2 \ln K^\circ(T_2) + RT_1 \ln K^\circ(T_1) = \Delta_r S^\circ (T_1 - T_2)}$$

A.N. $\Delta_r S^\circ = 146,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

4- la réaction étant endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), une élévation de température provoque un déplacement dans le sens de dissociation de CaCO_3

5) D'après la loi d'action des masses $K^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}$

$P_{\text{CO}_2} = 1$ équivaut à $K^\circ = 1$, soit $\Delta_r G^\circ(T) = 0$, d'où

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = 1192 \text{ K}$$

6- On suppose que l'état d'équilibre est atteint alors $P_{\text{CO}_2} = K^\circ P^\circ$

Or à $T = 820^\circ\text{C}$ (soit 1093 K), $K^\circ = 0,2$ **$P_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ bar}$** .

De plus $P_{\text{CO}_2} V = n_{\text{CO}_2} RT$

$n_{\text{CO}_2} = 0,091 \text{ mole}$

Enfin un bilan de matière conduit à

	CaCO_3	CaO	CO_2
initial	n_0	-	-
équilibre	$n_0 - n$	n	n

Et n_0 s'évalue à partir des 0,25 g : $M(\text{CaCO}_3) = 40,1 + 12 + 3 \cdot 16 = 100,1 \text{ g mol}^{-1}$ d'où $n_0 = 0,25 / 100,1$
 $n_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$

On constate que $n_{\text{CO}_2}(\text{eq}) > n_0$: ce qui n'est pas physiquement acceptable.

On en déduit que l'état final n'est pas un état d'équilibre. Il y a eu rupture d'équilibre : le carbonate de calcium s'est totalement dissocié.

Dans l'état final, le système n'est constitué que de CaO ($n_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$) et de CO_2 ($n_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$)

7. la condition cherchée se traduit par $n(\text{CO}) = 2n(\text{CO}_2)$ ou $P_{\text{CO}} = 2 P_{\text{CO}_2}$

Or $K_2^\circ = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^\circ}$ soit $K_2^\circ = \frac{4P_{\text{CO}_2}^2}{P^\circ} = 4n_{\text{CO}_2} \frac{RT}{VP^\circ}$

Un bilan de matière à l'équilibre conduit par ailleurs à $n_{\text{CO}_2} = 1 - \xi$ et $n_{\text{CO}} = 2\xi$

La condition cherchée a pour conséquence $2\xi = 2(1 - \xi)$, soit $\xi = 0,5$ et $n_{\text{CO}_2} = 0,5$

Finalement $K_2^\circ = 2 \frac{RT}{VP^\circ}$

En égalant les deux expressions de $\ln K_2^\circ$, on obtient

$$-\frac{20544}{T} + 21,0 = \ln\left(\frac{2RT}{VP^\circ}\right) = \ln\left(\frac{2R}{VP^\circ}\right) + \ln T \quad \text{ou} \quad -\frac{20544}{T} + 21,0 - \ln\left(\frac{2R}{VP^\circ}\right) = \ln T$$

La droite tracée doit donc représenter

$$-\frac{20544}{T} + 21,0 - \ln\left(\frac{2R}{VP^\circ}\right) = -\frac{20544}{T} + 26,5$$

8-. Equilibres simultannés

A l'équilibre, la loi d'action des masses est vérifiée pour les deux réactions ; soit

$$K_1^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \quad \text{et} \quad K_2^\circ = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} P^\circ}$$

On en déduit $P_{CO_2} = K_1^\circ P^\circ$ et $P_{CO} = \sqrt{K_1^\circ K_2^\circ P^\circ}$

Les nombres de moles des deux espèces se déduisent de l'équation d'état des gaz parfaits

$$K_1^\circ = 0,2 \quad , \quad P_{CO_2} = 0,2 \text{ bar} \quad n_{CO_2} = \mathbf{0,049 \text{ mole}}$$

$$K_2^\circ = \exp(2,20) = 9,1 \quad P_{CO} = 1,35 \text{ bar} \quad n_{CO} = \mathbf{0,33 \text{ mole}}$$

Enfin , en utilisant un bilan de matière , on détermine le nombre de mole de toutes les espèces

$$n(CO) = 2 \xi_2 \quad \underline{\xi_2 = 0,17} \quad n(CO_2) = \xi_1 - \xi_2 \quad \underline{\xi_1 = 0,22}$$

$$n(C) = 1 - \xi_2 = \mathbf{0,83 \text{ mole}}$$

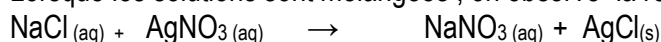
$$n(CaCO_3) = 1 - \xi_1 = 0,78 \text{ mole}$$

Exercice T3 :

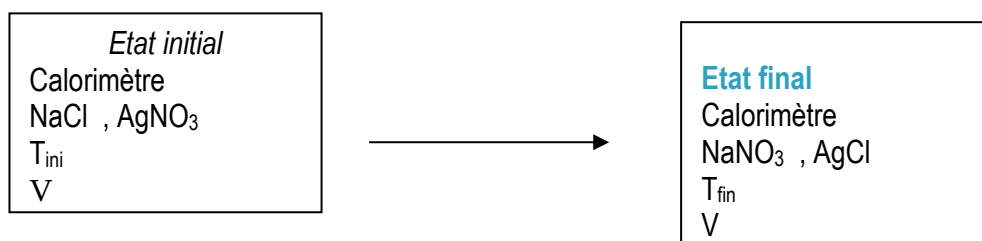
Le système considéré ici est constitué

- d'une part du calorimètre
- d'autre part des solutions de NaCl et de AgNO₃

Lorsque les solutions sont mélangées , on observe la réaction :



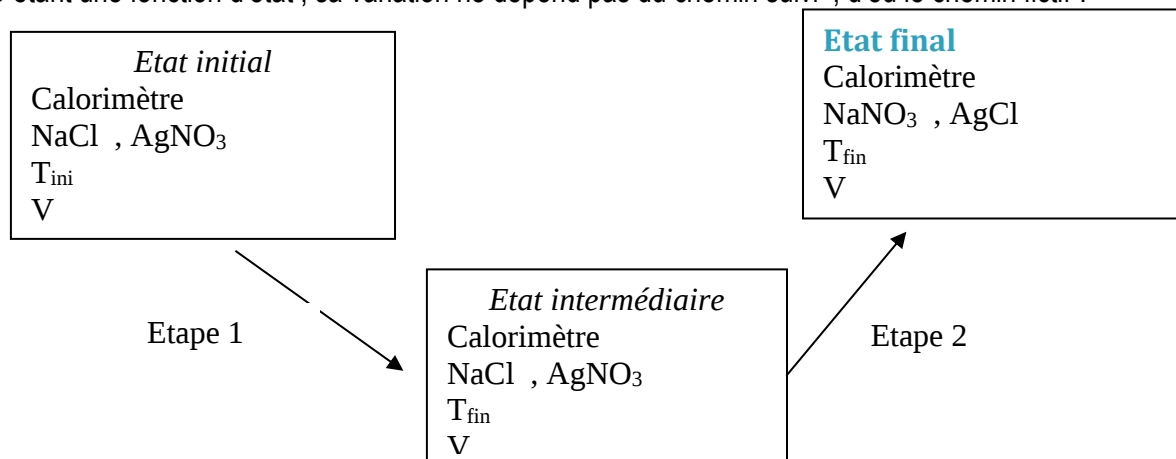
Enfin le volume du calorimètre reste inchangé : la transformation envisagée sera isochore ; elle correspond à



On a $T_{fin} - T_{ini} = 1,423 \text{ K}$

Soit Q la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur. En vertu du premier principe , le volume étant constant : $Q = \Delta U$

U étant une fonction d'état , sa variation ne dépend pas du chemin suivi , d'où le chemin fictif :



$$\Delta U = \Delta U(\text{étape 1}) + \Delta U(\text{étape 2}) = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

Au cours de l'étape 1 , seule la température varie :

$$\Delta U_1 = \int C_V dT \quad \text{avec } C_V = C_{\text{calorimètre}} + n_{NaCl} C_{V, NaCl} + n_{AgNO_3} C_{V, AgNO_3}$$

Compte tenu des conditions expérimentales , on a $n_{NaCl} = n_{AgNO_3}$, soit $n_{NaCl} = n_{AgNO_3} = n$

$$\Delta U_1 = C_{\text{calorimètre}} \Delta T + n \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} (C_{NaCl} + C_{AgNO_3}) dT$$

au cours de la deuxième étape, il se produit la réaction à la température T_2 , seule la variable ξ évolue

$$\Delta U_2 = \int \Delta_r U^*(T_2) dT$$

En faisant l'approximation $\Delta_r U^*(T_2) \approx \Delta_r U^\circ(T_2)$ et $\Delta_r U^\circ(T_2)$ étant indépendant de ξ , on obtient :
 $\Delta U_2 \approx \xi \Delta_r U^\circ(T_2)$ soit $\Delta U_2 \approx n \Delta_r U^\circ(T_2)$ puisque la réaction est totale

Enfin le calorimètre permettant une transformation adiabatique $Q = 0$, soit

$$\Delta_r U^\circ(T_2) = \frac{1}{n} \cdot C_{\text{calorimètre}} \Delta T - n \int_{T_{\text{ini}}}^{T_{\text{fin}}} (C_{\text{NaCl}} + C_{\text{AgNO}_3}) dT$$

Si on peut négliger la valeur de l'intégrale par rapport à l'autre terme :

$$\Delta_r U^\circ(T_2) = - \frac{1}{n} C_{\text{calorimètre}} \Delta T$$

Enfin, pour le système considéré, il n'y a que des phases condensées : $\Delta_r H^\circ(T_2) \approx \Delta_r U^\circ(T_2)$

$$\Delta_r H^\circ(T_2) \approx - \frac{1}{n} C_{\text{calorimètre}} \Delta T$$

application numérique :

$$n = 500 \cdot 10^{-6} \cdot 200 = 0,1 \text{ mole} \quad \Delta_r H^\circ(T_2) = -65,5 \text{ kJmol}^{-1} \quad \text{réaction exothermique}$$

2) En adoptant un raisonnement analogue au précédent, on obtient :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ \approx - \frac{1}{n(\text{octane})} C_{\text{calorimètre}} \Delta T$$

$$n(\text{octane}) = m/M = 1 / (8 \cdot 12 + 18) = 1/114$$

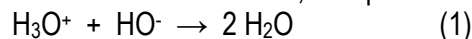
La valeur de $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ calculée ci-dessus correspond à la chaleur dégagée par la combustion de 1 mole

Pour 1 kg d'octane $Q_{\text{comb}} = 1000/114 \cdot Q_{\text{comb}}(1 \text{ mole})$

$$Q_{\text{comb}}(1 \text{ mole}) = \Delta_{\text{comb}} H^\circ = -457,9 \text{ J}$$

$$Q_{\text{comb}}(1 \text{ kg}) = -52,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

3) Lors du mélange des solutions de soude et d'acide, il se produit la réaction totale :



Si C désigne la capacité thermique du calorimètre, on a

$$\Delta_r H^\circ \approx - \frac{1}{n} C_{\text{calorimètre}} \Delta T$$

avec $n = n(\text{HCl}) = 5 \cdot 10^{-4}$; HCl est le réactif en défaut.

D'autre part la chaleur dégagée par la résistance s'exprime selon $Q_{\text{res}} = Ri^2t$

En supposant qu'il n'y a aucune perte, c'est-à-dire que toute la chaleur dégagée par la résistance est utilisée pour le réchauffement de l'ensemble (calorimètre + solution), on a

$$C \Delta T + \int_{T_{\text{ini}}}^{T_{\text{fin}}} C_p(\text{solution}) dT = - Ri^2t$$

En se plaçant toujours dans l'hypothèse où la valeur de l'intégrale est négligeable $C \Delta T = - Ri^2t$

On en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R i^2 t}{n} \frac{\Delta T}{\Delta T'}$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = (27,9/5 \cdot 10^{-4}) \cdot (0,104 / 0,110) = 52,8 \text{ kJmol}^{-1}$

Exercice T4 :

On considère un échantillon de solide S anhydre de masse connue $m_0 = n_0 M_S$

On laisse s'établir l'équilibre, on pèse la totalité du solide à l'équilibre :

$$m = m_S + m_{\text{hydrate}} = (n_0 - \xi) M_S + \xi M_{\text{hydrate}} = (n_0 - \xi) M_S + \xi (M_S + n M_{\text{H}_2\text{O}}) = m_0 + n \xi M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$n\xi$ représente le nombre de moles d'eau fixées, il se déduit de la pression partielle en eau, nombre de moles qui peut se déduire de la pression partielle en eau.

Le dispositif expérimental se limite à une balance de précision et à double pesée.

1. Par définition, la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants dont l'expérimentateur peut fixer arbitrairement la valeur sans modifier l'état d'équilibre du système.

Si N désigne le nombre de paramètres intensifs caractéristiques du système et R le nombre de relations entre ces paramètres à l'équilibre, la variance v peut se calculer selon

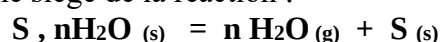
$$V = N - R$$

Application :

	1 ^{er} cas Existence d'un composé défini	2 ^{ème} cas Existence d'une solution solide
Paramètres intensifs	T, P $X_S, X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}), X_{\text{hydrate}}$ N = 5	T, P $X_S, X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{solide}), X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})$ N = 5
Relations à l'équilibre	$K^\circ(T)$ $X_S = 1,$ $X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = 1,$ $X_{\text{hydrate}} = 1$ R = 4	$K^\circ(T)$ $X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = 1$ $X_S + X_{\text{H}_2\text{O}}(\text{solide}) = 1$ R = 3
Variance	1	2

2. La courbe fournie montre qu'à température fixée, la valeur de e est indépendante de la pression partielle en H_2O : cela correspond au cas **d'existence du composé défini**.

3. Soit $\Delta_r G$ l'enthalpie libre du système siège de la réaction :



Les différents solides étant supposés non miscibles, on a

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) = n RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}} \right)$$

Par ailleurs, la coexistence des 3 phases (état d'équilibre) ne peut être envisagée que si $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}$.

Enfin la condition d'évolution s'écrit : $\Delta_r G d\xi < 0$

Si $P_{\text{H}_2\text{O}} > P_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}$, $\Delta_r G > 0$, le système évolue dans le sens $d\xi < 0$, c'est-à-dire vers l'hydrate solide de formule $[\text{S}, n\text{H}_2\text{O}]$.

D'après la courbe $n = 1$.

En conclusion, le système sera constitué de **$[\text{S}, n\text{H}_2\text{O}]$ et de vapeur d'eau**.

Si $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{H}_2\text{O},\text{eq}}$, $\Delta_r G < 0$, le système évolue dans le sens $d\xi < 0$, c'est-à-dire vers le solide S.

le système est constitué de **S et de vapeur d'eau** , il n'y a pas d'hydrate solide .

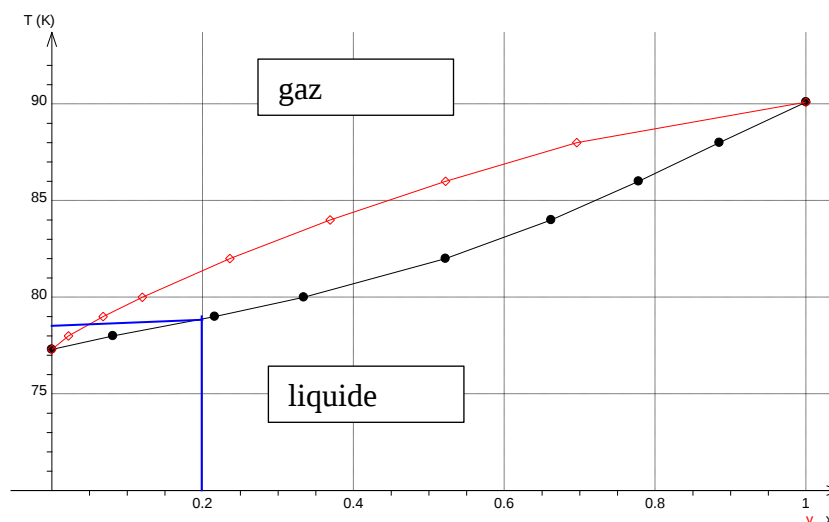
Si $P_{H_2O} = P_{H_2O}^{eq}$, le système est constitué de **S , vapeur d'eau et d'hydrate [S , H₂O]**

Exercice T5

1. la température de liquéfaction de l'air est lue sur la courbe d'ébullition pour une abscisse égale à 0,80 .

⇒ on trace le diagramme à partir des données .

La courbe $T(x)$ est la courbe d'ébullition . La courbe $T(y)$ est la courbe de rosée .



On lit $T_{liq} = 78,5 \text{ K}$ ou $-194,5 \text{ °C}$

A la température utilisée , la totalité de l'air n'est pas liquéfiée .

2. Le premier réflexe doit être de positionner sur le diagramme le point représentatif du système ; il s'agit du point de coordonnées : ($x = 0,2$ et $T = 80 \text{ K}$) : il se trouve à l'intérieur du fuseau .

Il y a coexistence d'une phase vapeur et d'une phase liquide .

Application du théorème de l'horizontale : $x^{liquide} = 0,334$ et $x^{vapeur} = 0,120$ pour O_2

Application du théorème des segments inverses $\frac{n^{vapeur}}{n_{tot}} = \frac{0,334 - 0,20}{0,334 - 0,120} = 0,63$

Conclusion : $n^{vapeur} = 0,63 * 5 = 3,15 \text{ mol}$, $n_{N_2}^{vapeur} = x_{N_2}^{vapeur} n^{vapeur} = (1 - 0,120) n^{vapeur}$

$$n_{N_2}^{vapeur} = 2,77 \text{ mol}$$

3. Distillation fractionnée de l'air liquide : il suffit de tracer les plateaux pour déterminer le distillat .

Il s'agit ici de N_2 .

Le résidu est alors composé de O_2

Exercice T6

1°) Nature et composition qualitative des systèmes se trouvant dans les différents domaines :

Domaine	Nature et composition des phases en présence
A	1 phase vapeur contenant HCl et H ₂ O

B	1 phase vapeur contenant HCl et H ₂ O 1 phase liquide contenant HCl et H ₂ O
D	1 phase vapeur contenant HCl et H ₂ O 1 phase liquide contenant HCl et H ₂ O
C	1 phase liquide contenant HCl et H ₂ O

Courbe D B A : Courbe de rosée

Courbe D B C : Courbe d'ébullition

Point E : point azéotrope

Pour un mélange ayant la composition de l'azéotrope, le changement d'état liquide – vapeur se produit à température, pression et composition constantes.

2°) La composition de la phase liquide est lue sur la courbe d'ébullition ; la composition de la phase vapeur est lue sur la courbe de rosée pour la température $t = 25^\circ \text{C}$.

On lit sur le diagramme

Fraction massique en HCl de la phase liquide	Fraction massique en HCl de la phase vapeur
0,37	0,98

La solubilité du chlorure d'hydrogène est la quantité maximale de HCl gazeux que l'on peut dissoudre dans l'eau, elle s'identifie à la quantité de HCl pour laquelle est réalisé l'équilibre $\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{HCl}_{(aq)}$. Il s'agit donc de la quantité de HCl présente dans le liquide en équilibre avec la vapeur, c'est-à-dire une quantité correspondant à un titre massique de 37 %

$$\text{Or } w = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{HCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{d'où } m_{\text{HCl}} = \frac{wm_{\text{H}_2\text{O}}}{1-w} = \frac{0,37 \cdot 1}{1-0,37} \approx 0,59 \text{ kg},$$

ce qui correspond à un nombre de moles de HCl de $590 / 336,5 = 16,2$ moles

Si on considère HCl comme un gaz parfait, ce nombre de moles correspond à un volume $V = nRT / P$; soit à 25°C et sous $P = 1 \text{ bar}$, $V = 16,2 \cdot 8,314 \cdot 298 / 10^5 = 0,40 \text{ m}^3$, soit

Solubilité de HCl dans l'eau : 400 Litres / kg d'eau

3) a) La température d'ébullition se trouve à l'intersection de la courbe d'ébullition et de la verticale $w = 0,33$; on lit sur le diagramme :

$$T_{\text{eb}} = 40^\circ \text{C}$$

b) Pour une température de 90°C , le système est décrit par un point situé dans le domaine B ; il est donc composé

♦ d'une phase liquide dont la composition est lue sur la courbe d'ébullition (abscisse du point d'intersection de l'horizontale $t = 90^\circ \text{C}$ et de la courbe d'ébullition) : $w^L = 0,25$

♦ d'une phase vapeur dont la composition est lue sur la courbe de rosée (abscisse du point d'intersection de l'horizontale $t = 90^\circ \text{C}$ et de la courbe de rosée) : $w^V = 0,85$

Soient m^V et m^L les masses respectives de la phase vapeur et de la phase liquide et m la masse totale du système

Par application du théorème des segments inverses, on obtient :

$$\frac{m^L}{m} = \frac{0,85 - 0,33}{0,85 - 0,25} = \frac{0,52}{0,60} \approx 0,87 \quad \text{ou} \quad \frac{m^V}{m} = \frac{0,33 - 0,25}{0,85 - 0,25} = \frac{0,08}{0,60} \approx 0,13$$

Soit **$m^L = 0,87 \text{ kg} = 870 \text{ g}$ et $m^V = 0,13 \text{ kg} = 130 \text{ g}$**

En utilisant les fractions massiques, on obtient

$m(\text{HCl}, \text{liquide}) = 0,25 \text{ m}^{\text{L}}$ et $m(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = \text{m}^{\text{L}} - m(\text{HCl}, \text{liquide}) = 0,75 \text{ m}^{\text{L}}$
 $m(\text{HCl}, \text{vapeur}) = 0,85 \text{ m}^{\text{V}}$ et $m(\text{H}_2\text{O}, \text{vapeur}) = \text{m}^{\text{V}} - m(\text{HCl}, \text{vapeur}) = 0,15 \text{ m}^{\text{V}}$
 Soit

$m(\text{HCl}, \text{liquide}) = 217,5 \text{ g}$ et $m(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 652,5 \text{ g}$
 $m(\text{HCl}, \text{vapeur}) = 110,5 \text{ g}$ et $m(\text{H}_2\text{O}, \text{vapeur}) = 19,5 \text{ g}$

Cinétique

Exercice C1 :

9a. Loi de Beer Lambert $A = \varepsilon l C$ 1 seule espèce qui absorbe

Rappels :

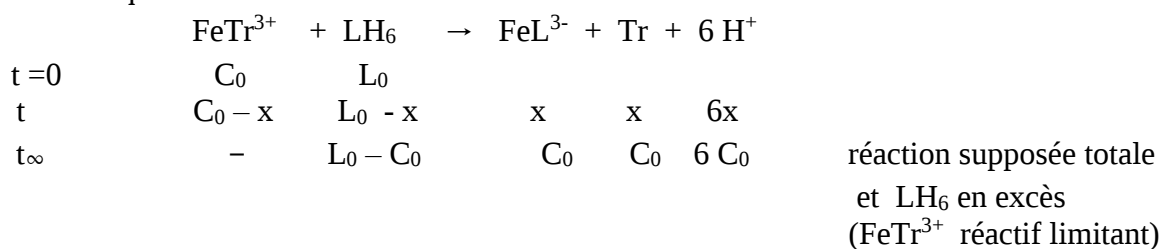
Définition : $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \geq 0$

Relation de Beer Lambert valable uniquement pour les solutions très diluées

A : absorbance , *grandeur additive*

ε dépend de l'espèce et de la longueur d'onde de travail

9b. Système chimique étudié :



Expression de l'absorbance

Dans les conditions de mesure : 2 espèces absorbent FeTr^{3+} et FeL^{3-} :

$$A = \varepsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}] + \varepsilon_{\text{FeL}} l [\text{FeL}^{3-}]$$

$$A_0 = \varepsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}]_0 = \varepsilon_{\text{FeTr}} l C_0$$

$$A_t = \varepsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}]_t + \varepsilon_{\text{FeL}} l [\text{FeL}^{3-}]_t = \varepsilon_{\text{FeTr}} l (C_0 - x) + \varepsilon_{\text{FeL}} l x$$

$$A_\infty = \varepsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}]_\infty + \varepsilon_{\text{FeL}} l [\text{FeL}^{3-}]_\infty = \varepsilon_{\text{FeL}} l C_0$$

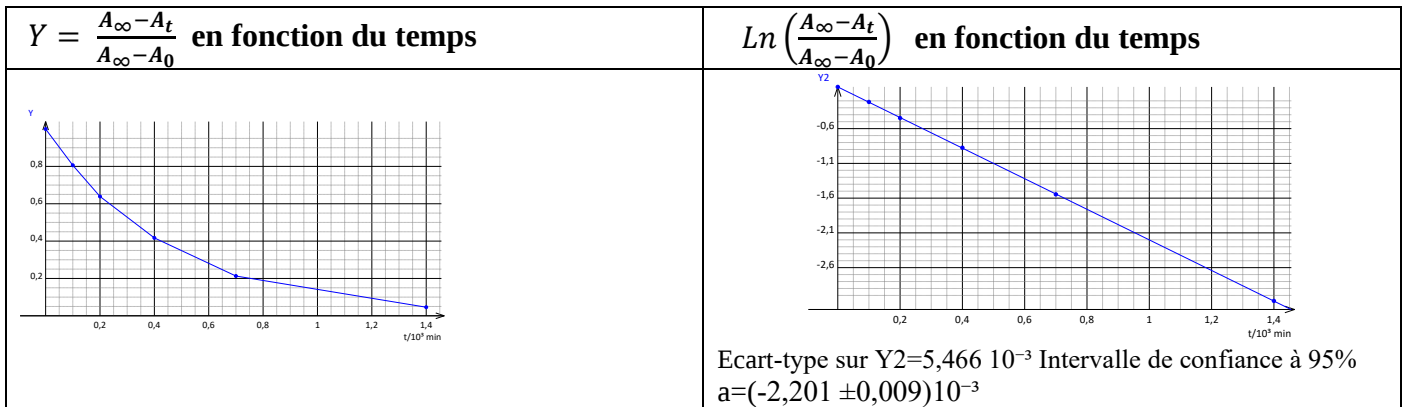
$$\text{D'où } A_\infty - A_t = \varepsilon_{\text{FeL}} l (C_0 - x) - \varepsilon_{\text{FeTr}} l (C_0 - x) = [\varepsilon_{\text{FeL}} l - \varepsilon_{\text{FeTr}} l] (C_0 - x)$$

$$A_\infty - A_0 = \varepsilon_{\text{FeL}} l C_0 - \varepsilon_{\text{FeTr}} l C_0 = [\varepsilon_{\text{FeL}} l - \varepsilon_{\text{FeTr}} l] C_0$$

Conclusion :

$$\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = \frac{C_0 - x}{C_0} = \frac{[\text{FeTr}^{3+}]}{[\text{FeTr}^{3+}]_0}$$

9c. On suppose que dans les conditions décrites la réaction admet un ordre 1 par rapport à la transferrine ,
 alors $[\text{FeTr}^{3+}] = [\text{FeTr}^{3+}]_0 \exp(-k_{\text{obs}} t)$: $\ln([\text{FeTr}^{3+}]/[\text{FeTr}^{3+}]_0)$ doit être une fonction linéaire du temps



On observe bien une droite : **ordre = 1** et **k_{obs} = 2,2 . 10⁻³ min⁻¹**

Temps de demi réaction : $t_{1/2} = \ln 2 / k_{obs}$ **t_{1/2} = 315 min**

Exercice C2

I1) D'après les indications fournies $v = k [\text{ester}]^a [\text{HO}^-]^b$

Or un bilan de matière conduit à $[\text{ester}] = a - x$ et $[\text{HO}^-] = b - x$

D'où **$v = k (a-x)^a (b-x)^b$**

I2. Par définition $v = \frac{dx}{dt}$, soit $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^a (b-x)^b$

I3. Si les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, on a $a=b$, d'où

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{a+b} = k(a-x)^n$$

I4. Pour $n = 2$, ; on obtient $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$

D'où, après intégration : $\int_{t=0}^{t=t} \frac{dx}{(a-x)^2} dt = \int_{t=0}^{t=t} k dt \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$ (pour $t=0, x=0$)

Soit $\frac{x}{a-x} = akt$

I5. Rappel : la conductivité d'une solution s'exprime en fonction de la concentration des **IONS** présents .

	Ions présents	Conductivité
Initialement	$\text{Na}^+ (a) \quad \text{HO}^- (a)$	$\gamma(0) = a(\lambda_{\text{Na}}^{\circ} + \lambda_{\text{HO}}^{\circ})$
En cours de réaction	$\text{Na}^+ (a) \quad \text{HO}^- (a-x) \quad \text{P}^- (x)$	$\gamma(t) = \lambda_{\text{Na}}^{\circ} a + \lambda_{\text{HO}}^{\circ} (a-x) + \lambda_{\text{P}}^{\circ} x$
En fin de réaction (supposée totale)	$\text{Na}^+ (a) \quad \text{HO}^- \quad \text{P}^- (a)$	$\gamma(\infty) = \lambda_{\text{Na}}^{\circ} a + \lambda_{\text{P}}^{\circ} a$

I6. On en déduit

$$\gamma(0) - \gamma(t) = -x (\lambda_{\text{P}}^{\circ} - \lambda_{\text{HO}}^{\circ})$$

$$\gamma(t) - \gamma(\infty) = a(\lambda_{\text{Na}}^{\circ} + \lambda_{\text{HO}}^{\circ}) + x (\lambda_{\text{P}}^{\circ} - \lambda_{\text{HO}}^{\circ}) - a(\lambda_{\text{Na}}^{\circ} + \lambda_{\text{P}}^{\circ}) = (a-x) (\lambda_{\text{HO}}^{\circ} - \lambda_{\text{P}}^{\circ})$$

I7. On en déduit : $\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)} = \frac{x}{a-x} = akt$

I8a-On a

$$n(\text{HO}^-) = n(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{40} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n(\text{ester}) = \frac{V_2 \cdot d \cdot \mu_{\text{eau}}}{M} = \frac{2,87 \cdot 10^{-6} \cdot 0,887 \cdot 1000}{102} = 2,49 \cdot 10^{-3}$$

I8b On peut ainsi négliger la variation de volume liée à l'introduction de l'ester et donc considérer que le volume reste constant et égal à V_1 .

I8c. L'observation de droite est conforme au modèle utilisé dans la première partie ; on en déduit que

L'ordre global est égal à 2

I8d. d'après les calculs précédents, le coefficient directeur s'identifie à k .

On détermine, sur le graphe coefficient directeur = $\frac{1,6}{180} = 8,89 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Avec $a = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-2}$; on obtient **$k = 0,356 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$**

I9. La relation d'Arrhénius s'écrit $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

I9b-L'énergie d'activation E_a représente l'énergie minimale qu'il faut fournir au système pour que la réaction ait lieu.

I9c-La relation précédente se réécrit : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$; autrement dit $\ln k$ est une fonction affine de $1/T$.

I9d-. le tracé des variations de $\ln k$ en fonction de $1/T$ conduit bien à une droite.

On mesure un coefficient directeur de -6206 , d'où

$$\boxed{E_a = 8,314 \cdot 6206 \approx 51,6 \text{ kJmol}^{-1}}$$

Exercice C4 :

IV1. Le temps de demi-réaction étant indépendant de la concentration initiale en orthoester, on peut en déduire que

L'ordre partiel par rapport à l'orthoester est égal à 1

De plus, on a la relation $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}}$; ainsi si on connaît la valeur de $t_{1/2}$ il est possible de déterminer celle de k_{app}

IV.1.b. Les mesures permettant de déterminer k_{app} ont été réalisées en présence d'un excès d'acide, ce qui permet d'exprimer la constante k_{app} selon

$$k_{\text{app}} = k_H [\text{H}^+]_{\text{initial}}^q$$

D'où : $\ln(k_{\text{app}}) = \ln(k_H) + q \ln([\text{H}^+])$

Les variations de $\ln(k_{\text{app}})$ en fonction de $\ln([\text{H}^+])$ sont alors représentées par une droite de pente q et d'ordonnée à l'origine $\ln(k_H)$.

On en déduit :

$$\boxed{q=1 \quad \ln(k_H) = \text{ordonnée à l'origine}}$$

IV.2. Mécanisme de la catalyse acide.

Pour la réaction étudiée (hydrolyse acide de l'orthoester), la vitesse peut s'exprimer selon $r = \frac{d[\text{B}]}{dt}$

D'après le mécanisme, $\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2 [\text{A}^+]$

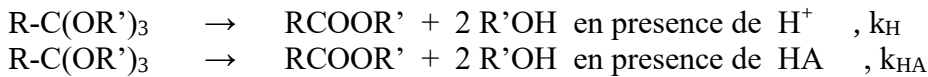
D'autre part, si K° désigne la constante d'équilibre de la première étape, (équilibre rapide), on a

$$K^\circ = \frac{[A^+]}{[A][H^+]}$$

On obtient finalement $r = k_2 K^\circ [A][H^+]$, ce qui est compatible avec les résultats expérimentaux précédents.

IV.3. Catalyse acide généralisée

Lorsqu'on utilise un acide faible, on en fait deux mécanismes parallèles



$$\text{Alors } \frac{d[RC(OR')_3]}{dt} = -k_H[RC(OR')_3][H^+] - k_{HA}[RC(OR')_3][HA]$$

Si la concentration en HA est constante, on pose : $k_{obs} = k_H[H^+] + k_{HA}[HA]$

$$\frac{d[RC(OR')_3]}{dt} = -k_{obs}[RC(OR')_3]$$

A partir des résultats expérimentaux on trace k_{obs} en fonction de $[H^+]$:

Coefficient directeur = 765 donc $k_H = 765 \text{ min}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$ Ordonnée à l'origine : 0,006 donc $k_{HA} = 0,006 / 0,034 = 0,17 \text{ min}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$

$$\text{On a } K_a = [A^-][H^+] / [HA] \text{ soit } [A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}$$

$[H^+] \text{ molL}^{-1}$	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$8,79 \cdot 10^{-6}$	$17,5 \cdot 10^{-6}$	$26,1 \cdot 10^{-6}$	$34,8 \cdot 10^{-6}$
$[A^-] \text{ molL}^{-1}$	$6,75 \cdot 10^{-2}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$

Exercice C5

Il s'agit d'un exemple de réactions successives $A \xrightarrow[k_1]{} B \xrightarrow[k_1']{} C + N_2$

En notant v_1 et v_2 les vitesses respectives des 2 réactions, on a, par hypothèse (ordre 1)

$$v_1 = k_1[A] \text{ et } v_2 = k_1'[B]$$

Or

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 \quad \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 \quad \frac{d[C]}{dt} = v_2$$

On en déduit les équations différentielles :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_1'[B] \quad \frac{d[C]}{dt} = k_1'[B]$$

Pour déterminer les expressions des concentrations au cours du temps il faut résoudre ces équations différentielles :

Expression de $[A]$ en fonction de t

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \text{ ou } \frac{d[A]}{dt} + k_1[A] = 0 : \text{équation du premier ordre sans second membre ; la}$$

solution est alors

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Expression de [B] en fonction de t

$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k'_1[B]$ ou $\frac{d[B]}{dt} + k'_1[B] = k_1[A] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$: équation du premier ordre avec second membre.

La solution générale se met sous la forme : $[B] = [B]_h + [B]_p$ avec

♦ $[B]_h$ solution de l'équation $\frac{d[B]}{dt} + k'_1[B] = 0$; à nouveau équation du premier ordre sans second membre, soit $[B]_h = A \exp(-k'_1 t)$; A constante

♦ $[B]_p$ solution particulière de l'équation différentielle initiale ; on la cherche sous la forme du second membre, c'est-à-dire sous la forme $A \exp(-k_1 t)$. Alors

$$\frac{d[B]_p}{dt} = -k_1 A \exp(-k_1 t)$$

$$k'_1 [B]_p = k'_1 A \exp(-k_1 t)$$

$$\text{Et } \frac{d[B]_p}{dt} + k'_1 [B]_p = -k_1 A \exp(-k_1 t) + k'_1 A \exp(-k_1 t) = A(k'_1 - k_1) \exp(-k_1 t)$$

$$\text{Or } \frac{d[B]_p}{dt} + k'_1 [B]_p = k_1 [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$\text{On en déduit } A(k'_1 - k_1) \exp(-k_1 t) = k_1 [A]_0 \exp(-k_1 t) \quad \text{soit} \quad A = \frac{k_1 [A]_0}{(k'_1 - k_1)}$$

$$\text{D'où } [B] = A \exp(-k'_1 t) + \frac{k_1 [A]_0}{(k'_1 - k_1)} \exp(-k_1 t) ; \text{ or } [B]_0 = 0 :$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k'_1 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)]$$

Expression de [C] en fonction de t

On pourrait résoudre l'équation différentielle :

$$\frac{d[C]}{dt} = k'_1 [B] \quad \text{soit} \quad \frac{d[C]}{dt} = \frac{k'_1 k_1 [A]_0}{(k'_1 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)] \dots$$

On peut, plus simplement, utiliser les avancements de réaction :

$$[A] = [A]_0 - x_1 \quad [B] = x_1 - x_2 \quad \text{et} \quad [C] = x_2$$

$$\text{D'où : } [A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad \text{et} \quad [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

En introduisant $[A]_0 = 0$, on obtient finalement :

$$[A] = a \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = \frac{k_1 a}{(k'_1 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)]$$

$$[C] = a - a \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 a}{(k'_1 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)] \quad \text{ou} \quad [C] = a + \frac{k_1 a}{(k'_1 - k_1)} \left[\exp(-k'_1 t) - \frac{k'_1}{k_1} \exp(-k_1 t) \right]$$

2) Hypothèse : $k'_1 \ll k_1$

Qualitativement : Si la deuxième réaction est moins facile que la première, le produit B formé aura du mal à disparaître :

Le produit intermédiaire B s'accumule dans le milieu et la quantité de C sera négligeable

Quantitativement la condition $k'_1 \ll k_1$ peut se traduire par $k_1 - k'_1 \approx k_1$ ou $\frac{k'_1}{k_1} \ll 1$

Sans aucune approximation :
$$[B] = \frac{k_1 a}{(k'_1 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)]$$

On introduit ces conditions dans l'expression de [B] :
$$[B] \approx \frac{k_1 a}{(-k_1)} \exp(-k_1 t) [1 - \exp(k_1 t)]$$

$$[B] \approx \frac{k_1 a}{(-k_1)} [\exp(-k_1 t) - 1] \quad \text{soit} \quad \boxed{[B] \approx a[1 - \exp(-k_1 t)]}$$

On retrouve l'expression que l'on obtiendrait si on considérait seulement la première réaction .

Et $[C] = a - [A] - [B] \approx a - a \exp(-k_1 t) - a(1 - \exp(-k_1 t))$: [C] tend vers 0

3) Hypothèse $k'_1 \gg k_1$

Qualitativement : dans ce cas le composé B est consommé beaucoup plus facilement qu'il n'apparaît : B n'est pratiquement pas présent dans le milieu . En fait ceci est aussi lié à l'instant auquel on se place ; d'où les hypothèses sur t.

Quantitativement la condition $k'_1 \gg k_1$ peut se traduire par $k'_1 - k_1 \approx k'_1$ ou $\frac{k_1}{k'_1} \ll 1$

Sans aucune approximation :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k'_1 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)]$$

On introduit l'hypothèse
$$[B] \approx \frac{k_1 a}{k'_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)]$$

Par ailleurs si $t \gg \frac{1}{k'_1}$ ce qui revient à $k'_1 t \gg 1$, on peut faire l'approximation

$$\exp(-k'_1 t) \rightarrow 0 \quad . \text{ D'où } [B] \approx \frac{k_1 a}{k'_1} [\exp(-k_1 t)]$$

Et alors pour t très grand [B] tend bien vers 0 : on retrouve la prévision .

4) les valeurs des constantes ne vérifient aucune des hypothèses précédentes .

Pour qu'une valeur x soit négligeable par rapport à une valeur y , il faut au moins un rapport 10 entre les deux , c'est-à-dire $x < y / 10$

Il faut alors considérer l'expression obtenue sans aucune approximation .

Mathématiquement la condition [B] passe par un extrêum se traduit par une dérivée nulle , soit $\frac{d[B]}{dt} = 0$

Or la fonction [B] vérifie
$$\frac{d[B]}{dt} + k'_1 [B] = k_1 [A] = k_1 a \exp(-k_1 t) .$$

Le temps pour lequel [B] passe par un extrêum vérifie donc $k'_1 [B] = k_1 a \exp(-k_1 t)$

Soit
$$\frac{k'_1 k_1 a}{(k'_1 - k_1)} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)] = k_1 a \exp(-k_1 t)$$

$$k'_1 k_1 a [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)] = (k'_1 - k_1) k_1 a \exp(-k_1 t)$$

$$-k'_1 k_1 a [\exp(-k'_1 t)] = (k'_1 - k_1) k_1 a \exp(-k_1 t) - k'_1 k_1 a [\exp(-k_1 t)]$$

$$-k'_1 k_1 a [\exp(-k'_1 t)] = -k_1 k_1 a \exp(-k_1 t)$$

$$k'_1 [\exp(-k'_1 t)] = k_1 \exp(-k_1 t)$$

$$\text{Ln} k'_1 - k'_1 t = \text{Ln} k_1 - k_1 t$$

$$t = \frac{\text{Ln}(k'_1) - \text{Ln}(k_1)}{k'_1 - k_1}$$

$$\text{A.N : } t_{\max} = \frac{\text{Ln}(6,8 \cdot 10^{-4}) - \text{Ln}(2,2 \cdot 10^{-4})}{6,8 \cdot 10^{-4} - 2,2 \cdot 10^{-4}} \quad \underline{t_{\max} = 2453 \text{ s}}$$

Pour déterminer la concentration de B à cet instant on introduit $t_{\max}$ dans l'expression de [B] :

$$\underline{[B]_{\max} = 0,583 \text{ a}}$$

Exercice C6 : Cinétique de la réaction entre le dioxygène et Fe^{2+}

II15. Les expériences sont réalisées à pH constant, par conséquent $[\text{HO}^-] = \text{constante}$. on peut poser $k_{\text{app}} = k [\text{HO}^-]^\alpha$

On est alors ramené à une loi de vitesse à un seul réactif $v = k_{\text{app}} [\text{Fe}^{2+}]^\alpha$

Les représentations fournies montrent que $\ln ([\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]_0)$ est une fonction linéaire de t , ce qui est caractéristique d'une réaction d'ordre 1 on peut donc en déduire que

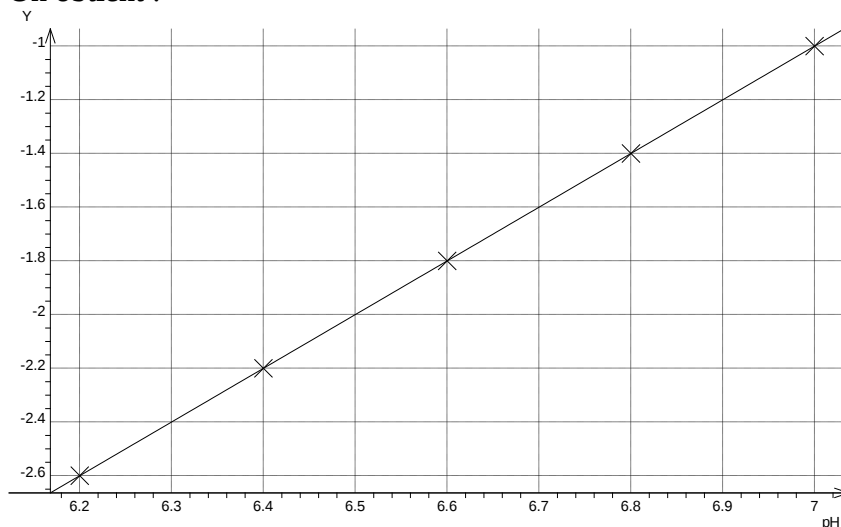
$$\underline{\alpha = 1}$$

II16. Le coefficient directeur de la droite s'identifie à $-k_{\text{app}}$, c'est-à-dire à $-k [\text{HO}^-]^\alpha$; on a donc

$$\text{Log}(k_{\text{app}}) = \text{log } k + \beta \text{ log}([\text{HO}^-]) = \text{log } k + \beta \text{ log}(K_e) + \beta \text{ pH}$$

Ainsi pour déterminer β , on trace les variations de $\text{log } k_{\text{app}}$ (valeurs données par les modélisations) en fonction du pH; β s'identifie au coefficient directeur de la droite observée

On obtient :



Modélisation
Log $k_{\text{app}} = -15 + 2 \text{ pH}$

$$\underline{\beta = 2}$$

II17. La valeur de k se déduit de la valeur de l'ordonnée à l'origine :

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \text{log } k + \beta \text{ log}(K_e) \text{ soit } -15 = \text{log } k + 2 \text{ log}(10^{-14})$$

$$\underline{k = 10^{13} \text{ mol}^{-2} \text{L}^2 \text{ min}^{-1}}$$

II18. Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction s'exprime selon $t_{1/2} = \frac{\text{Ln} 2}{k}$, soit ici $t_{1/2} =$

$$\frac{\text{Ln} 2}{k_{\text{app}}}$$

Les valeurs de k_{app} se déduisent du graphe précédent

pH	4	6
Log k_{app}	$-15 + 2 \cdot 4 = -7$	$-15 + 2 \cdot 6 = -3$
$t_{1/2}$	$\ln 2 / 10^{-7} = 6,9 \cdot 10^6 \text{ min}$	$\ln 2 / 10^{-3} = 6,9 \cdot 10^2 \text{ min}$

A pH = 4 , la transformation est donc nettement plus lente !!

I19. A partir du bilan macroscopique donnée en début d'énoncé , la vitesse de la réaction s'exprime d'après la définition selon :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn(Fe(OH)_3)}{dt}$$

D'après le mécanisme $\frac{1}{V} \frac{dn(Fe(OH)_3)}{dt} = v_3 = k_3 [Fe(OH)_2^+][HO^-]$

D'autre part , l'étape 2 étant cinétiquement déterminante , sa vitesse est nettement inférieure à celle de sautes étapes et donc à celle de l'étape 3 . Ainsi l'intermédiaire $Fe(OH)_2^+$ disparaît plus vite qu'il n'est formé ; on peut lui appliquer l'AEQS , ce qui conduit à

$$v_2 = v_3 \quad , \text{ soit } v = v_3 = v_2 = k_2 [Fe(OH)_2(aq)] [O_{2(aq)}]$$

$$\text{Enfin à partir de l'équilibre rapidement atteint } K^\circ = \frac{[Fe(OH)_2(aq)]}{[Fe_{2+}][HO^-]^2}$$

$$\text{Il vient alors } v = k_2 K^\circ [HO^-]^2 [Fe^{2+}] [O_{2(aq)}]$$

La concentration en dioxygène étant fixée , on peut poser $k = k_2 K^\circ [O_{2(aq)}]$

Et finalement on retrouve la loi de vitesse $v = k [HO^-]^2 [Fe^{2+}]$

Une augmentation de pression de O_2 entrainerait une augmentation de la vitesse .

Exercice C7

IV1) Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse . Il doit se retrouver inaltéré lorsque la réaction est terminée ; il n'apparaît dans l'équation bilan

IV2) Par définition , la vitesse de formation de P_2 s'exprime selon $v = \frac{d[P_2]}{dt}$

Et d'après le mécanisme $\frac{d[P_2]}{dt} = k_3 [ES']$ soit $v = k_3 [ES']$

IV3) D'après le mécanisme proposé $\frac{d[ES']}{dt} = v_2 - v_3 = k_2 [ES] - k_3 [ES']$

L'application de l'AEQS à ES' ($\frac{d[ES']}{dt} \approx 0$) conduit à $k_2 [ES] \approx k_3 [ES']$

IV4) L'enzyme peut se trouver soit sous forme libre E , soit sous forme du complexe ES , soit sous forme du complexe ES' . la conservation de l'enzyme s'écrit

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ES']$$

IV5) D'après les résultats précédents on a $v = k_3 [ES'] = k_2 [ES]$

D'autre part la formation du complexe ES est un équilibre rapidement atteint , donc $K_s = \frac{[ES]}{[E][S]}$ et v

$$= k_2 K_s [E] [S]$$

Mais on cherche une expression en fonction de $[E]_0$ et non de $[E]$ on cherche à relier les deux ;

Conservation de l'enzyme : $[E]_0 = [E] + [ES] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)$

Expression de K_s : $[ES] = K_s [E][S]$

D'où $[E]_0 = [E] + K_s [E][S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)$ et $[E] = \frac{[E]_0}{1 + K_s [S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)}$

D'où $v = k_2 K_s \frac{[E]_0}{1 + K_s [S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)} [S] = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{1}{K_s} + [S] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)} = \frac{\frac{k_3 k_2 [E]_0}{(k_2 + k_3)} [S]}{\frac{k_3}{K_s (k_2 + k_3)} + [S]}$

On retrouve la relation de l'énoncé à condition de poser :

$$A = \frac{k_3 k_2 [E]_0}{(k_2 + k_3)} \quad \text{et} \quad B = \frac{k_3}{K_s (k_2 + k_3)}$$

IV6a) En introduisant la condition $[S] \gg B$, on obtient $v \approx \frac{A[S]}{[S]}$ soit $v_m = A = \frac{k_3 k_2 [E]_0}{(k_2 + k_3)}$

On considère à nouveau la conservation de l'enzyme :

$$[E]_0 = [E] + [ES] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) = \frac{[ES]}{K_s [S]} + [ES] \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)$$

$$[E]_0 = [ES] \left(\frac{1}{K_s [S]} + \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \right) = \frac{k_3}{k_2} [ES'] \left(\frac{1}{K_s [S]} + \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \right)$$

$$[E]_0 = \frac{k_3}{k_2 K_s} [ES'] \left(\frac{1}{[S]} + K_s \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) \right) \quad [E]_0 = \frac{k_3}{k_2 K_s} [ES'] \left(\frac{1}{[S]} + \frac{1}{B} \right)$$

On introduit $[S] \gg B$: $[E]_0 \approx \frac{k_3}{k_2 K_s B} [ES']$ ou $[E]_0 \approx \left(\frac{k_3 + k_2}{k_2} \right) [ES']$

IV7) A partir de l'expression de v , on obtient $\frac{1}{v} = \frac{B}{A[S]} + \frac{1}{A}$

Il apparaît ainsi que $1/v$ est une fonction affine de $1/[S]$: on trace $1/v$ en fonction de $1/[S]$; on doit trouver une droite de coefficient directeur B/A et d'ordonnée à l'origine $1/A$

IV7b) Application numérique :

$$1 + \frac{k_3}{k_2} = 2,44 \quad \frac{[A]}{[E]_0} = 0,096 s^{-1} \quad B = 2,62 \text{ molL}^{-1}$$

$$\frac{[A]}{[E]_0} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} = \frac{k_3}{1 + \frac{k_3}{k_2}} \Rightarrow \frac{[A]}{[E]_0} = \frac{k_3}{2,44} \quad \text{et} \quad k_3 = 0,23 \text{ s}^{-1} \quad \text{puis} \quad k_2 = 0,16 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Et } B = \frac{k_3}{K_s (k_2 + k_3)} \Rightarrow K_s = 0,22$$

Exercice C8

II3. Que ce soit le mécanisme A ou le mécanisme B, ils sont constitués d'étapes successives, les intermédiaires créés au cours d'une étape sont consommés dans les suivantes et ne sont pas régénérés. Enfin on retrouve le bilan de la décomposition en sommant les bilans (1+2+3 ou 1+2+0,5 x4) : il s'agit de

Mécanismes à séquence ouverte ou par stades

v la réaction de disparition du peroxyde d'hydrogène s'exprime par définition selon $v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$

D'après le mécanisme A : $\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[H_2O_2][H_2O] - k_2[HO^\circ][H_2O_2]$

Or $\frac{d[HO^\circ]}{dt} = 2k_1[H_2O_2][H_2O] - k_2[HO^\circ][H_2O_2] - k_3[HO^\circ][HO_2^\circ]$

$$\frac{d[HO_2^\circ]}{dt} = k_2[HO^\circ][H_2O_2] - k_3[HO^\circ][HO_2^\circ]$$

On applique l'AEQS aux espèces radicalaires, on obtient $2k_1[H_2O_2][H_2O] = 2k_2[HO^\circ][H_2O_2]$

D'où $v = 2k_1[H_2O_2][H_2O]$

D'après le mécanisme B :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[H_2O_2][H_2O] - k_2[HO^\circ][H_2O_2] + k_4[HO_2^\circ]^2$$

Or $\frac{d[HO^\circ]}{dt} = 2k_1[H_2O_2][H_2O] - k_2[HO^\circ][H_2O_2]$

$$\frac{d[HO_2^\circ]}{dt} = k_2[HO^\circ][H_2O_2] - 2k_4[HO_2^\circ]^2$$

On applique l'AEQS aux espèces radicalaires, on obtient

$$2k_1[H_2O_2][H_2O] = k_2[HO^\circ][H_2O_2]$$

$$2k_4[HO_2^\circ]^2 = k_2[HO^\circ][H_2O_2] = 2k_1[H_2O_2][H_2O]$$

D'où $v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][H_2O] + 2k_1[H_2O_2][H_2O] - k_1[H_2O_2][H_2O] : v = 2k_1[H_2O_2][H_2O]$

On retrouve bien la même expression pour les deux mécanismes.

II3c. Exprimons la concentration en HO_2° :

Mécanisme A :

$$[HO_2^\circ] = \frac{k_2}{k_3}[H_2O_2]$$

Numériquement :

$$[HO_2^\circ] = \frac{3 \cdot 10^9}{2 \cdot 10^{10}} 3,2 \cdot 10^{-5}$$

$$[HO_2^\circ] = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

mécanisme B

$$[HO_2^\circ] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [H_2O_2][H_2O]$$

$$[HO_2^\circ] = \sqrt{\frac{42,9}{510^9}} 3,2 \cdot 10^{-5} * 6,4 \cdot 10^{-4}$$

$$[HO_2^\circ] = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$$

La concentration en HO_2° n'est inférieure à celle de la limite de détection que pour le mécanisme B, c'est donc ce dernier qu'il faut retenir.

Mécanisme à retenir : B

Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité

Exercice 1 : voir dernière page (p42)

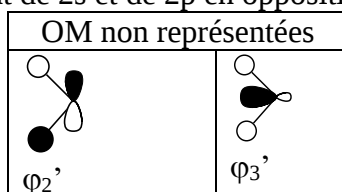
Exercice MQ1 :

27. Les OM de CH_2 résultent des interactions des orbitales s et s^* du fragment H_2 et des orbitales de valence du carbone, 2s et 2p.

Ainsi initialement on dispose de $2 + (1+3) = 6$ orbitales, dans le cadre du modèle CLOA, on devrait donc obtenir 6 OM.

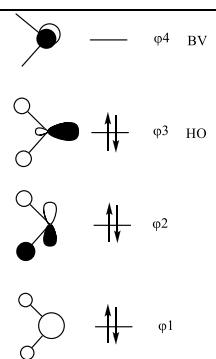
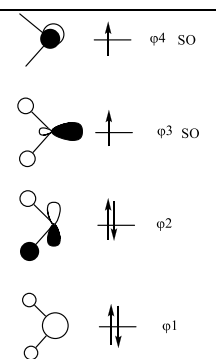
Par ailleurs l'OM φ_2 résulte du recouvrement en phase des OM σ^* et $2p_z$; il faut aussi qu'on trouve une OM résultant du recouvrement en opposition de phase, d'où la première OM non représentée (φ_2')

Et l'OM φ_3 montre les OM 2s, $2p_y$ et σ peuvent interagir : cette interaction conduit à 3 OM, seules 2 sont représentées (φ_1 et φ_3) ; la deuxième orbitale non représentée est alors la 3ème orbitale résultat de cette interaction, elle résulte du recouvrement de 2s et de 2p en opposition de phase avec σ .



28. Pour le méthylène on compte $2 + 4 = 6$ électrons de valence.

La répartition de ces électrons sur les OM conduit à

Etat singulet $2S + 1 = 1$, soit $S = 0$ Tous les électrons sont appariés	Etat triplet $2S + 1 = 3$ soit $S = 1$ 2 électrons célibataires à spin parallèles
 φ_4 BV φ_3 HO φ_2 φ_1	 φ_4 SO φ_3 SO φ_2 φ_1

29. L'OM σ_4 résulte du recouvrement axial en phase des OM φ_3 , elle est principalement développée dans l'espace internucléaire entre les 2 C : les électrons décrits par cette orbitale participent bien à la liaison entre les deux C ; ils décrivent la liaison simple C-C

De même, l'OM π_1 résulte du recouvrement latéral en phase des OM φ_4 , elle est principalement développée dans l'espace internucléaire entre les 2 C. Les électrons décrits par cette orbitale participent bien à la liaison entre les deux C ; ils décrivent la « deuxième » liaison C-C.

Globalement, on retrouve la liaison double.

30. Pour l'éthylène on compte $4 + 2 \times 4 = 12$ électrons de valence, on en déduit la configuration électronique et les orbitales frontalières :



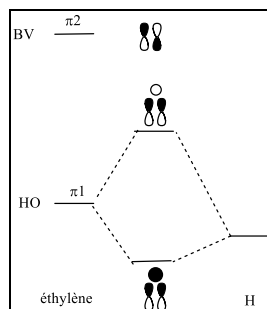
31. Pour le réactif H^+ ou H^- , la seule orbitale à considérer est l'orbitale atomique 1s.

Pour construire le diagramme d'interaction, il faut d'abord s'interroger sur les interactions possibles... on utilise les conditions classiques : recouvrement non nul et écart énergétique faible.

Si on considère le plan médiateur de l'éthylène (plan Oxz), on a les propriétés de symétrie suivantes pour les orbitales

	1s	HO	BV
			
Oxz	S	S	A

En conclusion, on ne peut envisager une interaction qu'entre 1s et la HO de l'éthylène d'où le diagramme d'interaction :

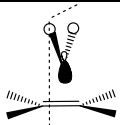
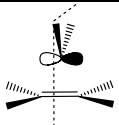
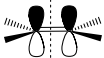
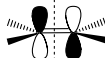


● Pour le réactif électrophile (H^+), l'orbitale 1s est vide et donc l'interaction possible par symétrie est une interaction à 2 électrons : **elle est donc favorable**.

● Par contre, pour le réactif nucléophile (H^-), l'orbitale 1s est doublement occupée et alors l'interaction possible par symétrie est une interaction à 4 électrons : **elle n'est pas favorable**.

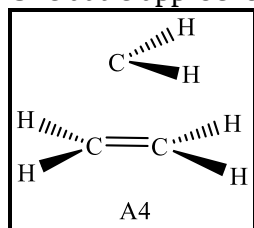
Le modèle du contrôle frontalier conduit à la conclusion qu'une espèce nucléophile ne peut pas réagir avec l'éthylène.

32. Pour le méthylène singulet, les orbitales frontalières ont été indiquées à la question 29 ci-dessus. De même qu'à la question précédente, on s'interroge d'abord sur la possibilité ou non d'interaction entre les OF en utilisant les propriétés de symétrie. On considère ici le plan Oxz, plan médiateur de l'éthylène et contenant le groupe méthylène.

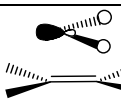
	CH ₂		Ethylène	
	HO	BV	HO	BV
				
Oxz	S	A	S	A

Les seules interactions possibles sont alors du type HO-HO ou BV-BV et ces interactions ne sont pas favorables : l'approche A3 ne permet pas d'interpréter la formation du cyclopropane.

Une autre approche possible est



Alors :

	CH ₂		Ethylène	
	HO	BV	HO	BV
				
Oyz	S	S	S	S

Les interactions de type HO-BV sont possibles, d'où la possibilité de réaction.

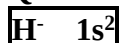
Exercice MQ2**Q17. Conditions :**

Dans les trois cas l'hydrogénation est réalisée en présence d'un catalyseur : le complexe $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (catalyse homogène) ou un métal de transition tel que le platine ou le nickel (catalyse hétérogène). La comparaison des deux premiers cas montrent que les conditions sont plus douces en présence du complexe (1 atm contre 65 atm)

Sélectivité :

La premier cas illustre la **régiosélectivité**, le deuxième la **chimiosélectivité** et le troisième la **stéréosélectivité**.

Q18. La réponse à cette question doit se limiter à la structure de la couche de valence (« externe »).



Pour le rhodium, cette couche de valence se déduit directement de sa position dans la classification périodique fournie (5^{ème} période et 7^{ème} colonne du bloc d) : $5s^2 4d^7$, soit pour l'ion $\boxed{\text{Rh}^+ : 5s^1 4d^7}$

Q19. La question étant « indiquer », il faut éviter une étude exhaustive des symétries qui serait synonyme de perte de temps. Cependant, il faut un minimum de justification comme le suggère le terme « précisément ».

Deux orbitales ne peuvent « se combiner » que si leur recouvrement n'est pas nul, ce qui suppose qu'elles présentent les mêmes symétries.

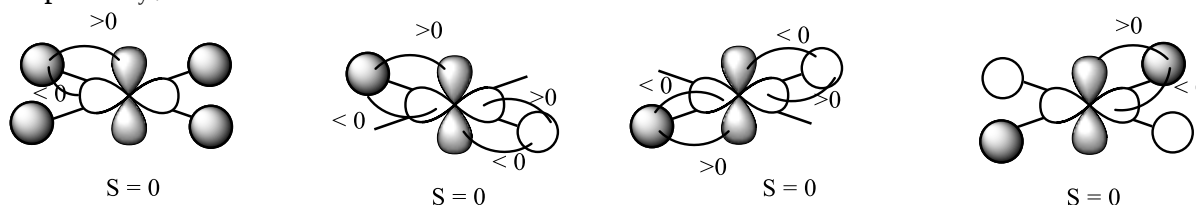
Les orbitales du fragment étant développées uniquement dans le plan xy, seules les orbitales développées dans ce plan pourront se combiner :

▪ **Pour les orbitales p**, on ne peut envisager que des recouvrements avec p_x ou p_y : p_z sera une orbitale non liante, ce qui est bien conforme au digramme fourni.

Les orbitales p_x et p_y se combinent respectivement avec les orbitales Φ_3 et Φ_2

▪ **Pour les orbitales d**, on ne peut envisager des recouvrements qu'avec d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} .

Or pour d_{xy} :



Chaque fraction de recouvrement positif est compensé par une fraction de recouvrement négatif.

Quelle que soit l'orbitale du fragment H4, elle conduit à un recouvrement nul avec l'orbitale d_{xy} :

l'orbitale d_{xy} ne peut donc se combiner avec aucune des orbitales du fragment.

Par ailleurs on exploite les pointillés qui indiquent les orbitales de fragment dont sont issues les orbitales moléculaires du complexe.

Ainsi on observe uniquement des interactions à 2 orbitales et :

-3 orbitales d sont non liantes, autrement dit elles ne peuvent se combiner avec aucune des orbitales du fragment H4 : il s'agit des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} :

-une orbitale d se combine avec l'orbitale Φ_1 , il faut que la phase de l'orbitale soit la même dans tout le plan xy comme pour Φ_1 : il s'agit de l'orbitale d_{z^2}

-une orbitale d se combine l'orbitale Φ_4 et le recouvrement doit être plus grand que dans le cas précédent . Autrement dit , l'orbitale d doit être particulièrement développée dans le plan xy avec des phases opposées selon l'axe x et l'axe y : il s'agit de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$

Conclusion :

Orbitale de H_4	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4
Orbitale du rhodium avec laquelle elle se combine	d_{z^2}	p_y	p_x	$d_{x^2-y^2}$

Remarque : Si le recouvrement entre l'orbitale 5s du rhodium et les orbitales Φ_2 , Φ_3 et Φ_4 est effectivement nul , ce n'est pas le cas pour l'orbitale Φ_1 : on devrait donc envisager une interaction entre 5s et Φ_1 et l'orbitale 5s ne peut pas être non liante comme le suggère le diagramme de la figure 3 .On aurait alors une interaction à 3 orbitales . *Le diagramme de la session 2018 serait-il simplifié pour n'avoir que des interactions à 2 orbitales ?.....*

Cette interaction était bien prise en compte dans le sujet de Centrale 2015 (cf exercice d'entraînement)

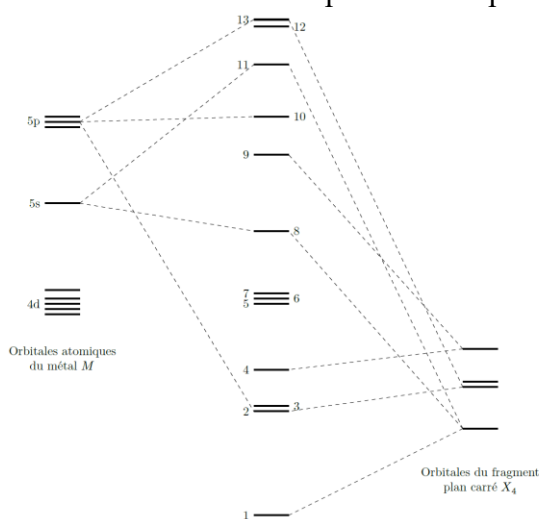


Diagramme des OM dans le sujet
Centrale PC , 2015

Q20. Les orbitales liantes (resp. antiliantes) sont plus basses (resp. hautes) en énergie que les orbitales dont elles sont issues.

Les orbitales non liantes s'identifient à des orbitales initiales d'un fragment .

Ainsi ;

Les 4 orbitales moléculaires du complexe les plus basses en énergie sont liantes .

Dans le « bloc d » , on trouve par ordre d'énergie croissante 3 orbitales non liantes et 2 orbitales anti-liantes .

Q21. La répartition de 18 électrons sur les orbitales moléculaires du complexe conduit à l'occupation de 2 orbitales anti-liantes du bloc d , ce qui contribue à une forte déstabilisation énergétique .

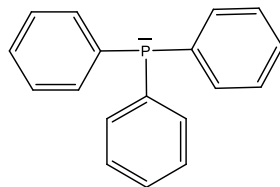
On peut ajouter que le peuplement des orbitales anti-liantes a pour effet d'affaiblir la liaison Métal-ligand , ce qui n'est pas favorable au complexe.

Extension au complexe de Wilkinson

Q22. Le schéma de Lewis correct (faisant apparaître TOUS les doublets liants et non liants) n'est sûrement pas la réponse attendue. L'intérêt de cette question est de préciser la répartition électronique autour de l'atome de phosphore .

On en peut que regretter le manque de rigueur dans le libellé de cette question .

Le phosphore a 5 électrons de valence ; on en déduit la « structure » suivante :



La géométrie se déduit de la structure VSEPR du phosphore : AX_3E .

Il s'agit d'une géométrie pyramidale , conforme aux représentations des orbitales frontalières .

La présence d'un doublet non liant sur le phosphore , plus répulsif que les doublets liants a pour effet de diminuer les angles de liaison : $\alpha < 109,5^\circ$

Q23 . Le caractère σ -donneur suppose que PPh_3 présente au moins une orbitale occupée de plus basse énergie que celle du rhodium et qui puisse donner lieu à un recouvrement axial .

Seule la HO est occupée et peut donc être associée à ce caractère.

Le caractère π -accepteur suppose que PPh_3 présente au moins une orbitale vide de plus haute énergie que celle du rhodium et qui puisse donner lieu à un recouvrement latéral ; il s'agit de la **BV** .

Aucune indication n'étant fournie que la position énergétique des orbitales frontalières ; on supposera qu'elles vérifient bien les conditions précisées ci-dessus ...

Dans le complexe plan carré , un ligand triphénylphosphine « approche » selon l'axe O_x ou l'axe O_y .
Un recouvrement axial impliquant la HO ne peut être envisagé qu'avec l'orbitale dx^2-y^2

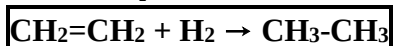
Un recouvrement latéral impliquant la HO peut être envisagé soit avec l'orbitale d_{xz} , soit avec l'orbitale d_{yz}

Etude du mécanisme d'hydrogénation

Q24. La réponse à cette question suppose la détermination de la formule du produit obtenu lors de l'étape 4 .

Il s'agit d'une élimination réductrice et donc le produit est l'éthane : $CH_3 - CH_3$

En faisant le bilan des espèces qui « entrent » et qui « sortent » , on obtient



Q25. L'espèce qui est régénérée au cours du cycle est $RhSCl(PPh_3)_2$, c'est cette espèce qui est le catalyseur

Le complexe de Wilkinson n'est que le précurseur du catalyseur .

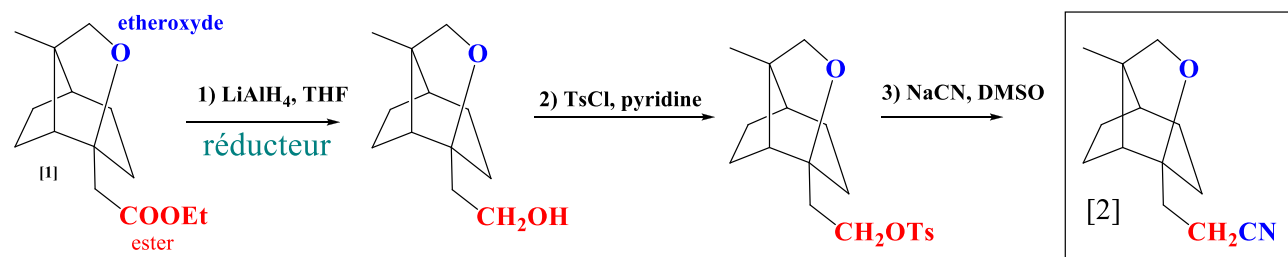
Q26. Les étapes 1 et 3 peuvent être identifiées à partir de leurs caractéristiques

Etape	Caractéristiques	identification
1	Augmentation de 2 unités de la coordinence $\Delta n_o(Rh) = + II$ $\Delta N_{EV}(Rh) = + II$	Addition oxydante
3	Diminution de 1 unité de la coordinence compensée par la fixation de S $\Delta n_o(Rh) = 0$ Insertion de CH_2-CH_2 dans la liaison $Rh-H$.	Insertion 1,2 de l'éthylène + Coordination de S

Transformations de la matière en chimie organique

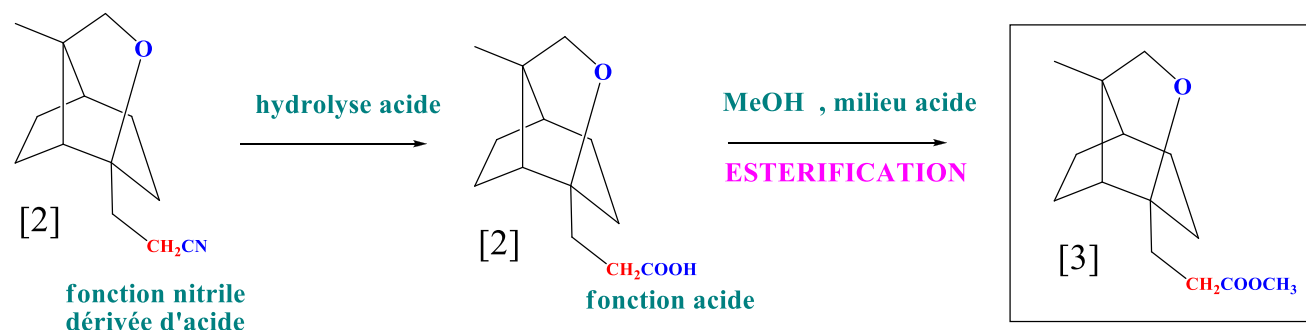
Exercice O1 :

① Analyser les fonctions présentes dans le réactif et les propriétés chimiques des réactifs :

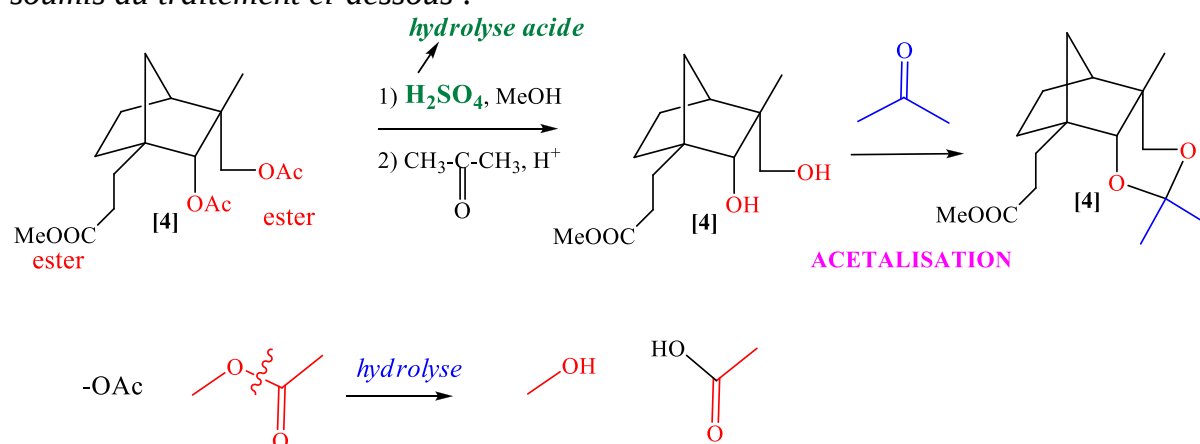


Tosylate : activation électrophile de l'alcool
- CN : nucléophile carboné

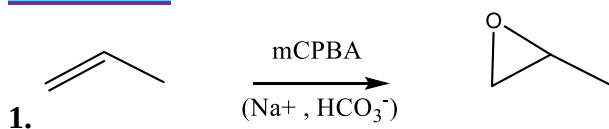
⇒ SN



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



MeOH permet de conserver l'ester méthylé présent

Exercice O2

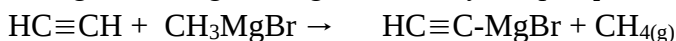
2. L'acétylure de lithium est un composé organométallique : il peut intervenir en synthèse organique en tant que nucléophile carboné ou en tant que base .

L'atmosphère inerte permet d'éviter la présence de O_2 , CO_2 ou H_2O , espèces susceptibles de réagir sur l'organométallique . (*analogie avec $RMgX$*)

3. Les exemples usuels de nucléophile carboné sont les organomagnésiens mixtes

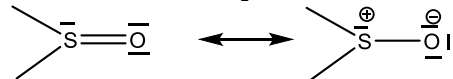
On peut donc proposer comme réactif $HC\equiv C-MgBr$

Il s'agit d'un organomagnésien acétylénique qui est préparé selon la réaction acide base d'équation bilan



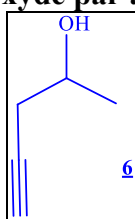
4. Le DMSO est un solvant polaire *aprotique* .

Justification de la polarité :

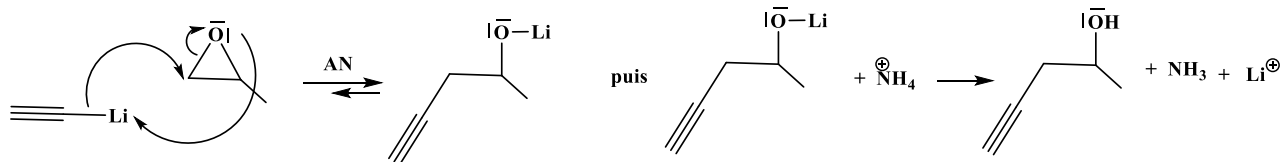


L'encombrement du au deux groupes méthyle au niveau du soufre rend la solvation des anions très difficiles, ce qui renforce leur propriétés nucléophiles

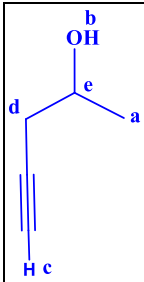
5. Le composé 6 résulte de l'ouverture de l'époxyde par addition nucléophile de l'organolithien :



Mécanisme :



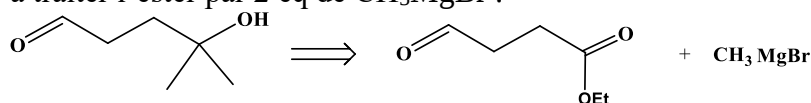
6. L'attribution des signaux RMN¹H se fait en utilisant les trois informations : intégration , déplacement chimique (phénomènes de blindage , déblindage) et multiplicité (phénomènes de couplage)

Protons	δ (ppm)	Multiplicité	Argument permettant l'attribution	
H _a	1,26 ppm	Doublet Couplage avec	Intégration : 3H	
H _b	1,98 ppm	Singulet large Pas de couplage pour H lié à un hétéroatome	Intégration + singulet large	
H _c	2 04 ppm	Triplet : couplage avec 2H _d	Intégration 1H + multiplicité	
H _d	2,29 – 2,39 ppm	Multiplet Couplages avec H _c et avec H _e		
H _e	3,96 ppm	Multiplet Couplages avec H _a et avec H _d	Intégration + valeur de δ	

7. La configuration absolue du carbone de l'époxyde n'est pas affectée par la réaction : si on part d'un mélange racémique d'oxyde de propylène, on obtiendra un mélange racémique de **4**.

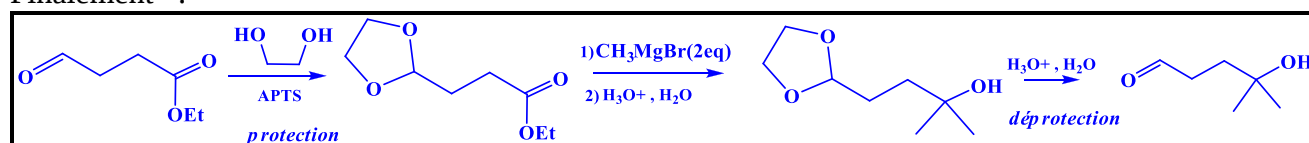
Exercice O3 :

Analyse : Synthèse d'un **ALCOOL TERTIAIRE** avec **2 fois le même groupe méthyle (CH₃)** : la voie la plus directe consiste à traiter l'ester par 2 eq de CH₃MgBr :



...mais un aldéhyde est plus réactif qu'un ester vis-à-vis d'une addition nucléophile : **il est nécessaire de protéger au préalable l'aldéhyde**.

Finalement :

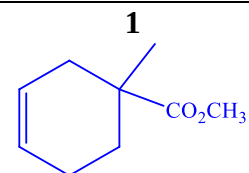


Exercice O4

1)

Identifier la réaction conduisant à A :	Réaction d'aldolisation croisée suivie de crotonisation ou condensation aldolique	
Indiquer la formule de A et B Le méthanal n'étant pas énoalisable, on ne peut envisager que la réaction entre l'énolate du propanal et le méthanal	A	B
Il faut ensuite envisager la crotonisation pour obtenir la double liaison C=C		

2) Le produit **1** est un composé cyclique insaturé de formule brute C₉H₁₄O₂.
Indiquer sa formule sans se soucier de la stéréochimie.
Réaction de Diels Alder



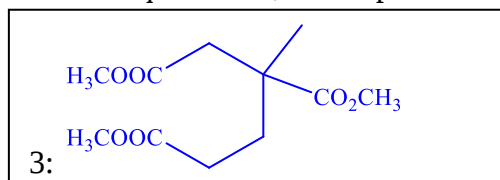
3) Proposer des conditions réactionnelles permettant de préparer le composé **2** à partir du composé **1**.

1- Oxydation de Lemieux Jonsson : OsO₄ cat + NaIO₄

2- Oxydation des aldéhydes obtenus par coupure oxydante : Cr₂O₇²⁻, milieu acide aqueux

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' :

$pK_a = 16$	$pK_a = 25$
-------------	-------------

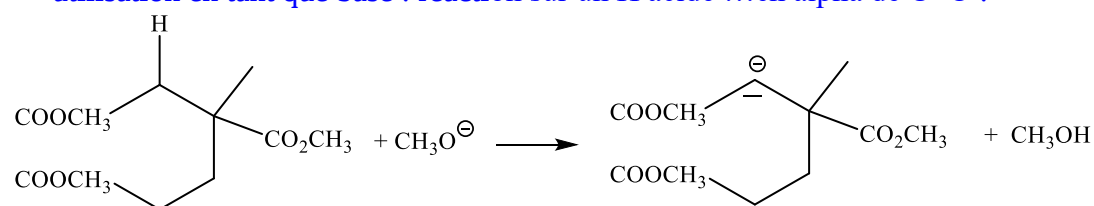
6) Indiquer la formule des composés 4 et 5 et 10

Composé 4 et 5 :

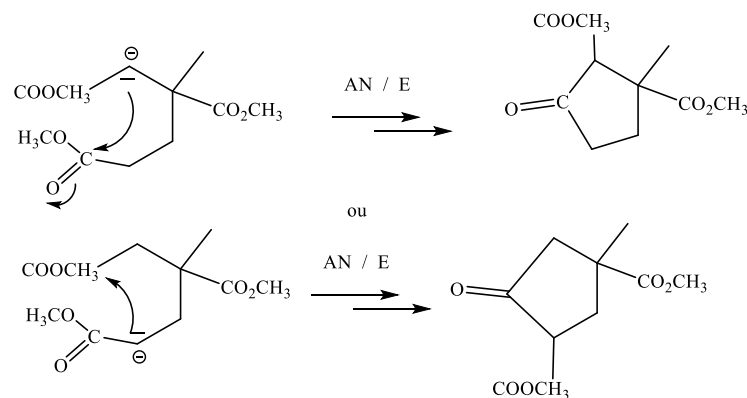
MeO^- : base forte et aussi nucléophile

Si on l'utilise comme nucléophile, on ne peut envisager que des transestérifications ...qui ne modifient pas la structure des espèces ..

$\Rightarrow$ utilisation en tant que base : réaction sur un H acide ...en alpha de $C=O$:



L'énolate d'ester est un nucléophile potentiel : Addition nucléophile sur une fonction ester :

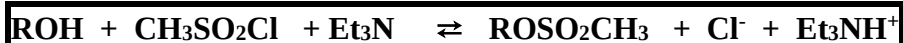


Composé 10 : addition nucléophile d'un organozincique, cétone plus réactive qu'ester

4	5	10

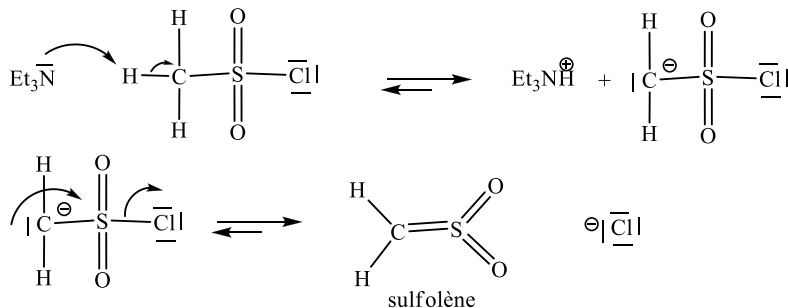
Exercice 05

1. La formation de l'ester sulfonique peut être modélisée par l'équation bilan :

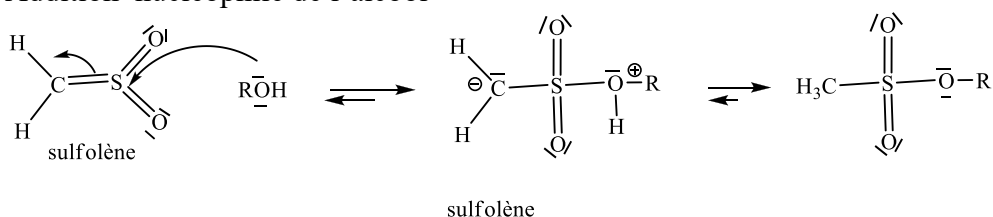


Mécanisme :

1- Réaction acide base



2- Addition nucléophile de l'alcool



2. En milieu basique, le groupe hydroxyle du composé 5 évolue vers l'alcoolate 6

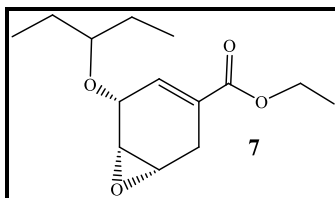
6	La transformation 5 → 6 est modélisée par la réaction acide base $\text{ROH} + \text{B}^- \rightarrow \text{RO}^- + \text{BH}$ Cette réaction admet pour constante d'équilibre $K^\circ = \frac{K_a(\text{ROH} / \text{RO}^-)}{K_a(\text{BH}^+ / \text{B})}$ Ou $\log K^\circ = \text{pKa}(\text{BH}^+ / \text{B}) - \text{pKa}(\text{ROH} / \text{RO}^-)$ La réaction est quantitative si $\text{pKa}(\text{BH}^+ / \text{B}) \geq 4 + \text{pKa}(\text{ROH} / \text{RO}^-) = 20$ Les bases à privilégier sont les deux plus hautes dans le tableau, c'est à dire BuLi ou LDA ... On peut ajouter que pour ne pas avoir une compétition avec les propriétés nucléophiles, LDA est le bon choix.
-------------------------------------	---

3. Le groupe mésylate constitue un bon groupe partant (un bon nucléofuge), ce qui facilite la formation de l'époxyde 7 par réaction de substitution nucléophile.

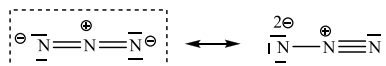
A la place du toylate, on pourrait envisager le triflate, Br⁻, Cl⁻ ou le tosylate : bases plus faibles que le mésylate (cf table des valeurs de pKa)

Le triflate et le tosylate sont des nucléofuges particulièrement labiles ; conformément à ce qui est indiqué dans le document 11, on peut craindre une perte de la stéréochimie : à éviter.

4. Le composé 7 est l'époxyde :

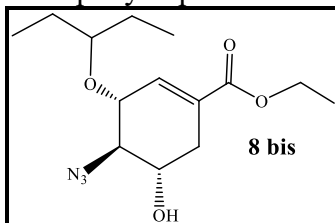


5. $(3 \times 5 + 1)/2 = 8$ doublets à répartir soit



La forme la plus représentative est celle associée à la meilleure répartition des charges , elle est encadrée ci-dessus .

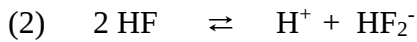
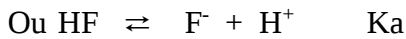
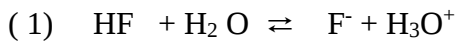
6. Les produits 8 résultent de l'ouverture de l'époxyde par addition nucléophile de l'azoture , soit



Solutions aqueuses

Exercice SA1 . Equilibre en solution aqueuse (Centrale PC 2021)

Q2. Compte tenu des indications de l'énoncé , les réactions susceptibles de se produire dans une solution d'acide fluorhydrique sont :



Les espèces contenant du fluor peuvent être classées en deux groupes :

-celles ne contenant qu'un atome de fluor : HF et F⁻

-celle contenant 2 atomes de fluor : HF₂⁻

La concentration totale en fluor , s'exprime alors selon $C = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + 2 [\text{HF}_2^-]$

Qualitativement , lorsque la quantité totale en fluor (C) augmente , on peut prévoir que la quantité de HF₂⁻ augmente : le domaine 3 est associé à l'espèce HF₂⁻ .

Par ailleurs , les domaines 1 et 2 se différencient par la valeur du pH et donc le caractère acide-base des espèces : à pH élevé on trouve majoritairement l'espèce basique .

Conclusion **1 : HF 2 : F⁻ 3 : HF₂⁻**

D'autre part le pK_a s'identifie au pH tel que [HF] = [F⁻] , c'est-à-dire au pH de la frontière entre les domaines 1 et 2 .

Ainsi **pK_a = 3,2**

Q3. On considère la réaction $2 \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$.

Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = \frac{[\text{HF}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]^2}$

On s'intéresse alors à la frontière entre les espèces HF et HF₂⁻ , c'est-à-dire la frontière entre les domaines 1 et 3.

Sur cette frontière , d'après les conventions imposées , on a $2 [\text{HF}_2^-] = [\text{HF}]$

D'où $C = 4 [\text{HF}_2^-] + [\text{F}^-] = 2 [\text{HF}] + [\text{F}^-]$ et $K^\circ = \frac{[\text{HF}][\text{H}^+]}{2[\text{HF}]^2} = \frac{[\text{H}^+]}{2[\text{HF}]}$

Or dans le domaine 1 $[\text{F}^-] \ll [\text{HF}]$: $C \approx 2 [\text{HF}]$

On en déduit $\log K^\circ = \log ([\text{H}^+]) - \log (2[\text{HF}]) = \log ([\text{H}^+]) - \log C$

L'équation de la frontière s'écrit : $\log C = -\text{pH} - \log K^\circ$

$-\log K^\circ$ s'identifie à l'ordonnée à l'origine de la droite frontière entre les domaines 1 et 3

$$\boxed{\text{Log } K^\circ = -2,5 \quad \text{et } K^\circ = 10^{-2,5} = 3,2 \cdot 10^{-3}}$$

Q4. En adoptant une démarche analogue à celle de la question précédente , on obtient

Convention à la frontière : $2 [\text{HF}_2^-] = [\text{F}^-]$

$C = [\text{HF}] + 4 [\text{HF}_2^-] = [\text{HF}] + 2 [\text{F}^-]$

Or $K^\circ = \frac{[\text{HF}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]^2}$ et $K_a^\circ = \frac{[\text{F}^-][\text{H}^+]}{[\text{HF}]}$ d'où $[\text{HF}_2^-] = \frac{K^\circ [\text{HF}]^2}{[\text{H}^+]} = \frac{K^\circ}{[\text{H}^+]} \left(\frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_a^\circ} \right)^2 = \frac{K^\circ}{K_a^{\circ 2}} ([\text{H}^+][\text{F}^-]^2)$

Soit $\frac{[\text{F}^-]}{2} = \frac{K^\circ}{K_a^{\circ 2}} ([\text{H}^+][\text{F}^-]^2)$ ou $2[\text{F}^-] = \frac{K_a^{\circ 2}}{K^\circ [\text{H}^+]}$

Enfin dans le domaine 2 $[HF] \ll [F^-]$: $C \approx 2 [F^-]$

Equation de la droite frontière entre les domaines 2 et 3

$$\log C = -2pK_a - \log K^\circ + pH = -3,9 + pH$$

Exercice SA2

1 Par application de la loi d'action des masses à la réaction (1) : $K_1^\circ = \frac{[CO_{2(aq)}]/C^\circ}{P_{CO_2}/P^\circ}$ $[CO_{2(aq)}] = C^\circ K_1^\circ \frac{P_{CO_2}}{P^\circ}$

Avec $K_1^\circ(298\text{ K}) = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ $[CO_2] = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

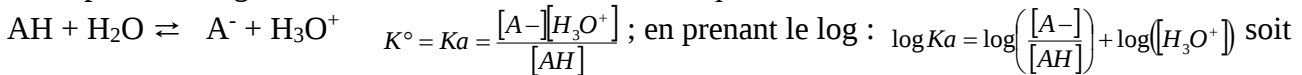
2 (4) = (2) + (3) d'où $K_4^\circ = K_2^\circ K_3^\circ$

$K_4^\circ(298) = 3,98 \cdot 10^{-7}$

3.

Rappel : les valeurs des pH aux frontières et la position relative des espèces par rapport à ces frontières ne sont qu'une conséquence de l'expression de la constante d'équilibre impliquant les 2 espèces et l'espèce associée à l'abscisse portée sur l'axe.

Ainsi pour les diagrammes acide-base, on utilise l'expression des constantes d'acidité

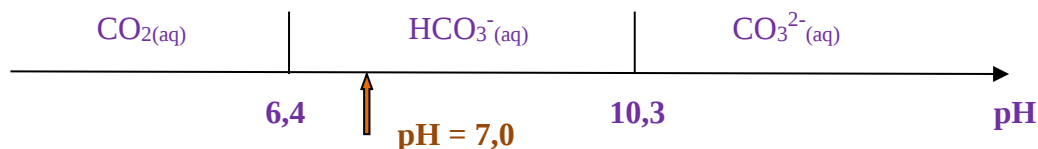


$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad [A^-] > [AH] \quad \text{si } pH > pK_a : \text{ la base est à droite de la frontière}$$

A^- prédomine devant AH

En solution aqueuse CO_2 a un comportement de diacide caractérisé par

$$pK_a = -\log K_4^\circ = 6,4 \quad \text{et } pK_a = -\log K_5^\circ = 10,3$$



4. CO_2 étant un acide, si sa quantité augmente, le milieu devient plus acide : pH diminue

5. Pour l'eau pure neutre ; $pH = 7$: CO_3^{2-} est minoritaire

Remarque : HCO_3^- prédomine devant CO_2 mais n'est pas majoritaire

6. Bilan des espèces : H_2O , $CO_{2(g)}$, $CO_{2(aq)}$

Réactions possibles à envisager : (1), (4) et (5)et autoprotolyse de l'eau

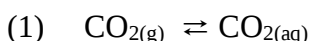
en toute rigueur, système à 4 réactions

Hypothèses :

- CO_2 ayant des propriétés acides, on néglige les H_3O^+ apportés par l'eau devant ceux apportés par CO_2 , ce qui revient à négliger l'autoprotolyse de l'eau

- on ne considère que la première acidité, ce qui revient à négliger la deuxième acidité, c'est-à-dire la réaction (5) ; on néglige $[CO_3^{2-}]$ devant $[HCO_3^-]$

On est alors ramené à un système à 2 équations



On a alors $[H_3O^+] = [HCO_3^-]$

Il ne reste plus qu'à appliquer la loi d'action des masses

$$K_1^0 = \frac{[CO_{2(aq)}]/C^\circ}{P_{CO_2}/P^\circ} \quad \text{et} \quad K_4^0 = \frac{[HCO_{3(aq)}][H_3O^+]}{[CO_{2(aq)}]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[CO_{2(aq)}]}$$

Conclusion : $pH = \frac{1}{2} \left(pK_4 - \log \left(K_1^0 P_{CO_2} \frac{C^\circ}{P^\circ} \right) \right)$ A. N. **pH = 5,6**

A ce pH, les hypothèses sont bien validées.

7.L'expression « les espèces $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} sont en équilibre permanent » indique que pour le système considéré, toutes les réactions (1), (4) et (5) doivent être prises en compte.

A l'équilibre, les concentrations de ces espèces sont liées par les constantes d'équilibre.

On en déduit : $C_t = [CO_{2(aq)}] \left(1 + \frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]} + \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_{2(aq)}]} \right)$: $C_t = C^\circ \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} K_1^0 \left(1 + \frac{K_4^0}{[H_3O^+]} + \frac{K_4^0 K_5^0}{[H_3O^+]^2} \right)$

► Pour $pH < 6,4-1$, CO_2 est l'espèce majoritaire : $C_t \approx [CO_2]$ et $\log(C_t) = \log(K_1^0) + \log(P_{CO_2}/P^\circ) = \text{cte}$

► Pour $6,4+1 < pH < 10,3-1$, HCO_3^- est l'espèce majoritaire : $C_t \approx [HCO_3^-]$ et

$$\log(C_t) = \log(K_1^0) + \log(P_{CO_2}/P^\circ) + \log(K_4^0) + pH \quad \text{droite de coeff directeur 1}$$

► Pour $pH > 10,3+1$, CO_3^{2-} est l'espèce majoritaire : $C_t \approx [CO_3^{2-}]$ et

$$\log(C_t) = \log(K_1^0) + \log(P_{CO_2}/P^\circ) + \log(K_5^0) + 2pH \quad \text{droite de coeff directeur 2}$$

8.

La concentration en CO_2 augmente avec le pH : la quantité de CO_2 est plus grande en milieu basique.

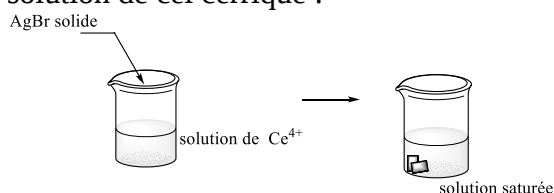
9. En utilisant l'ensemble des résultats obtenus dans cette partie, expliquer pourquoi on parle de boucle de rétroaction complexe lorsqu'on étudie le stockage du dioxyde de carbone dans les océans.

On parle de boucle de rétroaction complexe lorsqu'on étudie le stockage du dioxyde de carbone dans les océans car on a mis ici en évidence trois effets opposés de l'augmentation de $P_{CO_2(g)}$:

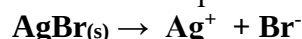
- augmentation de l'effet de serre donc diminution de la capacité de stockage selon B.2
- augmentation de $[CO_{2(aq)}]$ donc de la capacité de stockage selon B.4
- acidification des eaux de surface océaniques et donc diminution de la capacité de stockage

Exercice SA3

....Avant tout bien poser le problème. On réalise une solution saturée en introduisant du $AgBr$ solide dans la solution de Ce^{4+} :



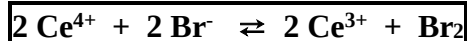
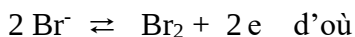
Le système chimique ainsi obtenu est caractérisé d'abord par la réaction de solubilisation



Ensuite, la question à se poser est de savoir si Ag^+ ou Br^- évoluent dans le milieu

Les ions cerriques Ce^{4+} présentent des propriétés oxydantes et $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) > E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$: les ions cerriques peuvent oxyder les ions Br^- . **Ainsi les ions Br^- peuvent évoluer**

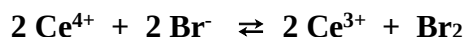
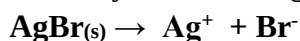
► Equation bilan de la réaction d'oxydation



La constante d'équilibre de cette réaction, à 25°C, vérifie $0,06 \log K^\circ = 2 [E^\circ_{\text{Ce}} - E^\circ_{\text{Br}}]$

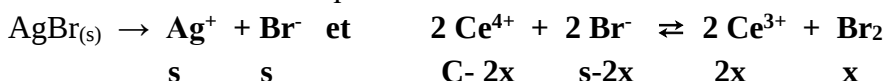
Soit $\log K^\circ = 10$: la réaction est quantitative

En conclusion, le système hétérogène est caractérisé par les deux réactions



On note x l'avancement volumique de la réaction redox.

Un bilan de matière à l'équilibre conduit à



Dans ces conditions, la solubilité s'exprime selon

$$\boxed{s = [\text{Ag}^+] \quad \text{et} \quad s = [\text{Br}^-] + 2 [\text{Br}_2]}$$

La détermination de s suppose la résolution du système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} Ks = s(s - 2x) \\ K^\circ = \frac{4x^3}{(C - 2x)^2(s - 2x)^2} \end{array} \right.$$

Ce système n'est pas forcément simple à résoudre ... on cherche à introduire des hypothèses simplificatrices.

① Compte tenu du caractère quantitatif de la réaction redox et de la valeur élevée de C (concentration initiale des ions cerrique ; $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$), on peut faire **l'approximation $[\text{Br}^-] \ll 2 [\text{Br}_2]$**

Ainsi $\boxed{s = [\text{Ag}^+] \quad \text{et} \quad s \approx 2 [\text{Br}_2] \quad \text{ou} \quad s \approx 2x}$

Le système se réécrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} Ks = s(s - 2x) \\ K^\circ \approx \frac{s^3}{2(C - s)^2(s - 2x)^2} \end{array} \right.$$

On obtient alors l'équation vérifiée par s :

$$K^\circ = \frac{s^3}{2(C - s)^2 \left(\frac{Ks}{s}\right)^2} = \frac{s^5}{2(C - s)^2 K s^2}$$

....

② la valeur de la concentration C permet aussi d'envisager l'hypothèse $2x \ll C$ ou $s \ll C$ (valeurs de solubilité généralement faible), ce qui conduit finalement à

$$K^{\circ} \approx \frac{s^5}{2(C)^2 K_s^2} \quad \text{ou} \quad s = \sqrt[5]{2(C)^2 K_s^2 K^{\circ}}$$

A.N. $\boxed{s = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}}$

Vérification des hypothèses $[Ag^+] = s = 5,5 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [Br^-] = K_s/[Ag^+] = 9,10 \cdot 10^{-10} \text{ molL}^{-1}$

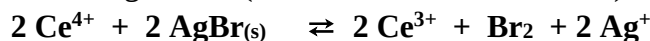
$$s = [Br^-] + 2 [Br_2] \Rightarrow [Br_2] = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

On a bien $[Br^-] \ll 2 [Br_2]$ et $2 [Br_2] \ll C$

Conclusion $\boxed{s = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}}$

Remarque :

La réaction redox étant quantitative, les ions bromure sont très minoritaires dans la solution ; on peut se ramener à une réaction prépondérante globale (somme des deux réactions) :



Cette réaction admet pour constante d'équilibre $K^{\circ} = K_s^2 * K^{\circ}_{redox}$ soit $K^{\circ} = 10^{-14,6}$

Dans ces conditions, la solubilité s'exprime selon $s = [Ag^+]$ ou $s = 2 [Br_2]$

On a aussi $[Ce^{3+}] = [Ag^+] = s$ et $[Ce^{4+}] = C - 2 [Br_2]$

A l'équilibre l'application de la LAM conduit à

$$K^{\circ} = \frac{[Br_2][Ce^{3+}]^2[Ag^+]^2}{[Ce^{4+}]^2} \quad \text{soit} \quad K^{\circ} = \frac{(s/2)s^2s^2}{[C-s]^2}$$

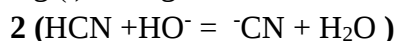
Vu la valeur de K° , l'hypothèse de RP peu avancée est tout à fait légitime, soit $[Ce^{4+}] \approx C$

D'où $\boxed{K^{\circ} = \frac{s^5}{2C^2}}$ A.N. $s = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \dots$

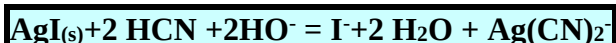
Exercice SA4 : Le mot suspension signifie que le solide a été introduit en excès et qu'il en reste sous forme solide ; autrement dit initialement on a une solution saturée en présence de $AgI_{(s)}$.

Par réaction entre l'acide cyanhydrique et la soude, on forme des ions cyanure qui peuvent être à leur tour engagés dans une réaction de complexation avec les ions Ag^+ issus du précipité. Suite à la consommation des ions Ag^+ par cette réaction de complexation, le système va réagir en en formant davantage c'est à dire en dissolvant de plus en plus de solide. On alors effectivement envisager la disparition du solide.

Le bilan de la réaction de dissolution traduit les phénomènes décrits ci-dessus :



En faisant « la somme » :



La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime selon

$$\boxed{K^{\circ} = K_s^{\circ} (K_a^{\circ} / K_e^{\circ})^2 \beta = 10^{14,4}}$$

Cette réaction est quantitative.

2) Si on se place juste à la limite de disparition du précipité, on peut écrire $[Ag^+][I^-] = K_s$ et $[I^-] \approx 0,01 \text{ molL}^{-1}$ d'où : $[Ag^+] \approx 10^{-14} \text{ molL}^{-1}$

D'autre part, toujours à la limite de disparition du précipité, on a

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \approx 0,01 \text{ molL}^{-1}$$

A partir de l'expression de la constante de formation du complexe, on en déduit l'expression de la concentration en ions cyanure :

$$[\text{CN}]^2 = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] / [\text{Ag}^+] \beta \quad \text{soit } [\text{CN}] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

3) D'après la stoechiométrie de la réaction de dissolution $[\text{HCN}] = [\text{HCN}]_{\text{initiale}} - 2x = [\text{HCN}]_{\text{initiale}} - 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$

$$\text{d'où } [\text{HCN}] = 0,1 - 0,02 = 0,08 \text{ molL}^{-1}$$

Et enfin, à partir de l'expression de la constante d'acidité du couple HCN / CN^- :

$$\text{pH} = 9,3 + \log (3,2 \cdot 10^{-5} / 0,08) \quad \text{soit } \text{pH} = 5,9$$

4) La réaction étant quantitative, la quantité minimale de soude à ajouter est $n = 2x = 0,02 \text{ mole}$

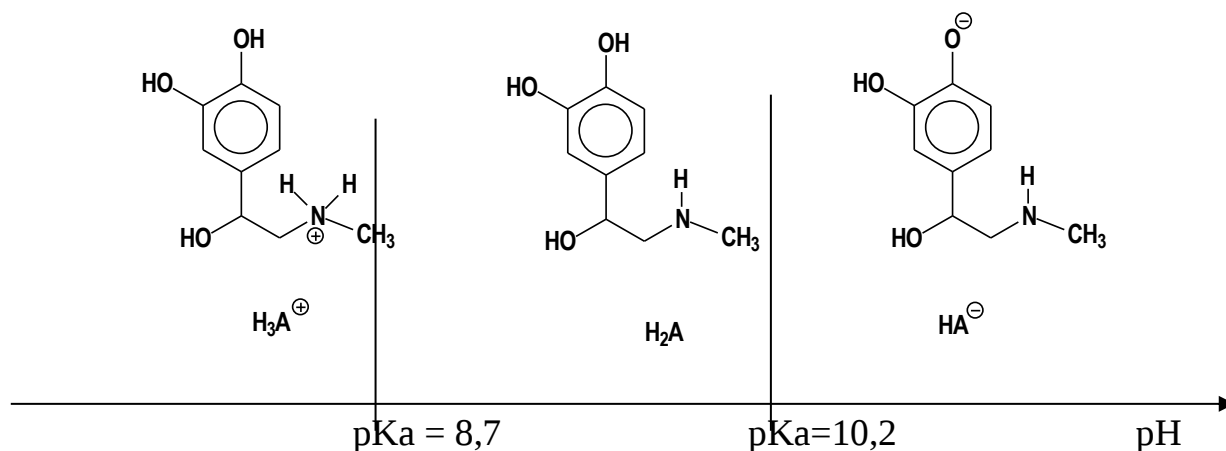
Exercice SA5

III. La formule de l'adrénaline fait apparaître trois fonctions alcool dont deux sont plus particulièrement des phénols. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène présentent un caractère acide. Cependant, pour les alcools aliphatiques non aromatiques, on observe un pK_a de l'ordre de 15 à 16 ; autrement dit le caractère acide des atomes d'hydrogène correspondant ne peut pas être révélés en solution aqueuse.

En conclusion, on ne retiendra que les atomes d'hydrogène correspondant aux groupes de **type phénol**.

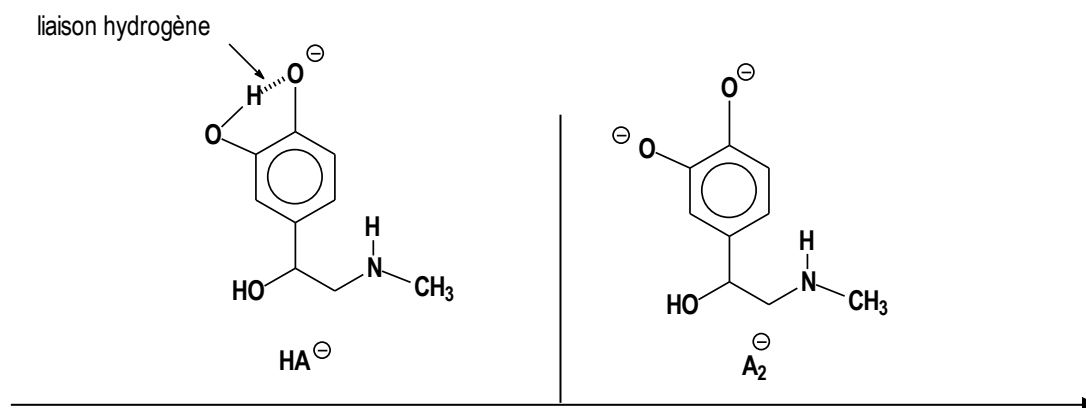
Par ailleurs l'adrénaline présente une **fonction amine secondaire** qui lui confère des propriétés basiques.

On en déduit les formes acido basiques de l'adrénaline :



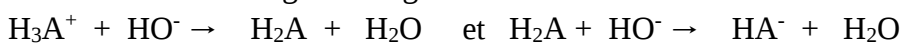
La première acidité ($\text{pK}_a = 8,7$) est liée au couple $\text{H}_3\text{A}^+ / \text{H}_2\text{A}$ (ammonium / amine)

La deuxième et la troisième acidité sont liées aux deux fonctions phénol. Par ailleurs pour la forme HA^- , il s'établit une **liaison hydrogène intramoléculaire** entre l'hydrogène du deuxième groupe phénol et l'oxygène du premier phénate. Cette liaison hydrogène stabilise la forme HA^- et donc elle ne cèdera pas facilement l'hydrogène. En d'autres termes la deuxième acidité de type phénol est nettement moins forte que celle du premier, on lui associe la valeur de pK_a la plus élevée : 14,2



II2. On est ramené au titrage d'un diacide caractérisé par $\text{pK}_{a1} = 8,7$ et $\text{pK}_{a2} = 10,2$

Les réactions de dosage envisageables sont :



Pour ces deux réactions, la constante d'équilibre vaut respectivement $K^\circ = 10^{14-8,7} = 10^{5,3}$ et $K^\circ = 10^{14-10,2} = 10^{3,8}$

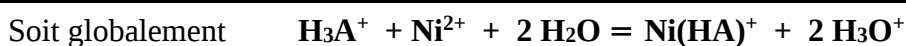
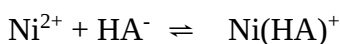
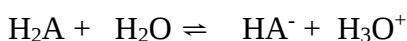
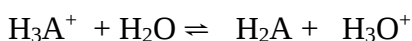
Elles peuvent alors être considérées quantitatives : les deux acidités seront bien dosées

D'autre part, les deux constantes (d'acidité) étant proches, on peut prévoir que les 2 acidités ne peuvent pas être dosées indépendamment.

On n'observera qu'une seule équivalence correspondant au dosage des 2 acidités ; la relation à 'équivalence s'écrit : $n(\text{HO}) = n(\text{H}_3\text{A}^+)_0 + n(\text{H}_2\text{A})$ soit $0,5 V_e = 2 \times 0,1 \times 10$ $V_e = 4 \text{ mL}$

Titrage d'une solution d'adrénaline en présence de sels de nickel Ni^{2+}

I3a- La formation du complexe suppose la présence de l'espèce HA^- . On doit alors envisager les équilibres suivant :



L'hypothèse « formation du complexe » se traduit par « réaction précédente quantitative ». Dans ces conditions $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 C_0 = 0,2 \text{ molL}^{-1}$. On en déduit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2 - \log (0,1) = 1-0,3 \approx \mathbf{0,7}$

$\text{pH} = 0,7$

II3b- Pour $v=0 \text{ mL}$, le pH est différent de 0,7 : l'hypothèse d'existence du complexe n'est pas correcte.

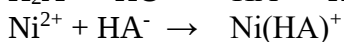
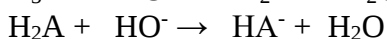
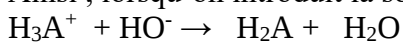
On peut noter que la valeur de pH lue sur la courbe pour $V=0 \text{ mL}$ est compatible avec celle calculée au I2a.

L'examen des courbes de distribution des espèces avant le point P montre que

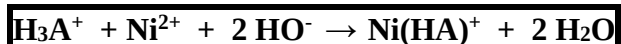
- la quantité de H_3A^+ diminue : cette espèce est donc consommée par la soude
- la quantité de complexe $\text{Ni}(\text{HA})^+$ augmente : cette espèce est donc formée au fur et à mesure que l'on introduit la soude.

Enfin il ne faut pas perdre de vue que les deux acidités de l'adrénaline sont dosées simultanément.

Ainsi, lorsqu'on introduit la soude, il se produit les réactions



Soit globalement



Remarque : L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé suffisamment de soude pour consommer la totalité de H_3O^+ selon la réaction précédente ; soit $n(\text{OH}) = 2 n(\text{H}_3\text{A}^+)$. On en déduit le volume équivalent : $0,5 V_e = 2 * 0,1 * 10 = 4 \text{ mL}$. Cette valeur est compatible avec celle de l'abscisse de P.

I 3c- Le point P est un point anguleux ; ceci est **caractéristique de l'apparition d'un précipité**. A priori il ne peut s'agir ici que de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Après le point P on peut donc envisager la réaction $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{solide})$

Cette hypothèse est confirmée par la courbe de distribution des ions Ni^{2+} qui continue à décroître après le point P.

Remarque : le précipité ne peut apparaître que si $[\text{Ni}^{2+}] [\text{HO}]^2 > K_s$.

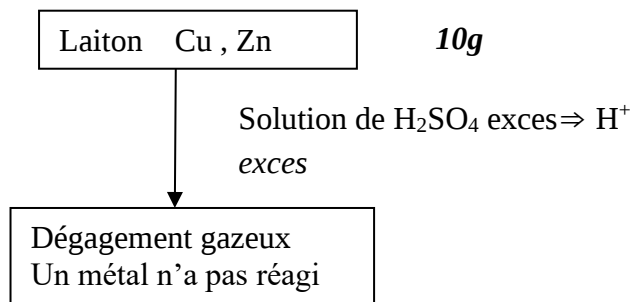
Or au point P, il reste environ 50 % des ions nickel introduits, soit $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1 / 2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

La condition de précipitation s'écrit $\text{pH} = 14 - \text{pOH} > 14 + 0,5 \log(K_s / 5 \cdot 10^{-2}) = 14 + 0,5 * (-13,8 - \log 5) =$.

Cette condition est effectivement vérifiée au point P.

Exercice SA6

1. « S'approprier -Analyser »....



Ensuite, on s'interroge sur les réactions possibles à partir des espèces introduites ; réactions liées aux propriétés chimiques des espèces.

La principale propriété connue des métaux est qu'ils sont de bons réducteurs et H^+ est un oxydant vis-à-vis du couple redox $\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$

(Dans les données, on trouve des potentiels standard redox associés aux métaux)

on peut alors envisager comme réaction l'oxydation d'un métal par H^+ .
Cette oxydation conduit bien à un gaz : $\text{H}_{2(\text{g})}$

Par ailleurs d'un point de vue thermodynamique, une réaction rédox est favorisée si le potentiel standard du couple impliquant l'oxydant est supérieur à celui du couple impliquant le réducteur. Or par convention, $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$

A partir des données fournies $E^\circ(\text{Cu}^{x+} / \text{Cu}) > 0$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) < 0$, on conclut que

Seul le zinc est oxydé

2-Pour pouvoir utiliser cette méthode de dosage, il faut que la réaction conduisant à la formation du gaz soit **totale (ou quantitative)** et que **l'acide soit introduit en excès** (pour que le métal que l'on cherche à doser soit totalement consommé)

Pour aborder l'aspect quantitatif, il est nécessaire de connaître l'équation bilan de la réaction et surtout sa stoechiométrie : $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})}$

Si les deux conditions précédentes sont réalisées, on peut alors écrire

$$n(\text{H}_2 \text{ formé}) = n(\text{Zn dans l'échantillon}) \quad \text{A.N. } n(\text{H}_2) = 900 \cdot 10^{-3} / 25 = \mathbf{0,036 \text{ mol}}$$

Par ailleurs, par définition le pourcentage massique en Zn s'exprime selon $p_{\text{Zn}} = 100 \frac{\text{masse de Zn}}{\text{masse laiton}}$

$$\text{Soit } p_{Zn} = 100 \frac{n(H_2)M(Zn)}{\text{masse échantillon}}$$

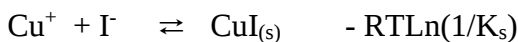
$$\text{A.N : } p_{Zn} = 23,6\%$$

$$\text{masse de zinc dans l'échantillon} = 2,358g$$

3. La solution d'acide nitrique contient l'ion nitrate NO_3^- , oxydant potentiel caractérisé par $E^\circ (\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96V$ et donc $E^\circ (\text{NO}_3^- / \text{NO}) > E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$: **le cuivre pourra alors aussi être oxydé**

4. Pour la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions cuivriques, la constante d'équilibre à 298 K, vérifie $0,06 \log K^\circ = E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}) - E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-)$

► Nécessité de déterminer $E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{CuI})$:



$$\text{A } 25^\circ\text{C : } E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}) = E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) + 0,06 \text{ p}K_s = 0,89 V$$

► Valeur de $K^\circ = 10^6$ $K^\circ > 10^4$: on peut donc considérer que la réaction est quantitative

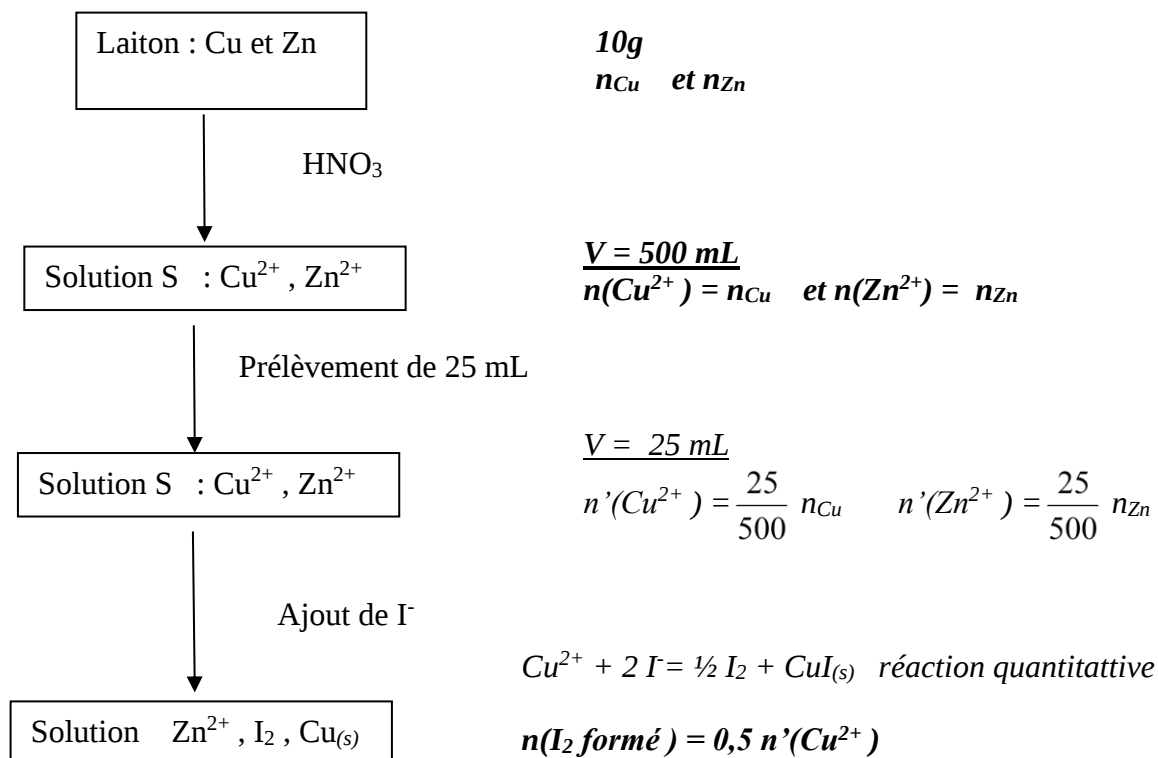
5. Le zinc dissous se trouve sous la forme oxydée Zn^{2+} et $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) < E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-)$:

les ions iodure ne peuvent pas être oxydés par les ions Zn^{2+} . Le diiode libéré ne peut provenir que de la réaction avec Cu^{2+} .

6. L'objectif est la quantité d'ions Cu^{2+} : on cherche donc à consommer la totalité de ces ions par la réaction fournie de sorte que l'avancement de cette réaction et donc la quantité des produits formés soit reliés simplement à la quantité de Cu^{2+} cherchée.

Pour cela on a besoin simplement d'un **EXCES d'ions iodure**, pas de la quantité de matière précise de I^-

7. La principale difficulté est de décrire correctement les différentes phases de ce dosage :



Et enfin dosage de I_2 par le thiosulfate : $n(S_2O_3^{2-})_0 \rightarrow v_e = 2 n(I_2)_0$ soit $n(I_2) = CV_e / 2$

► Expression de $[Cu^{2+}]$ dans la solution S :

$$[Cu^{2+}] = \frac{n(Cu^{2+})}{V} = \frac{500}{25} \frac{n'(Cu^{2+})}{V} = \frac{500}{25} \frac{2n(I_2)}{V} = \frac{500}{25} \frac{CV_e}{V}$$

$$[Cu^{2+}] = 0,24 \text{ molL}^{-1}$$

► pourcentage massique : $p_{Cu} = 100 \frac{m(Cu)}{\text{masse laiton}} = 100 \frac{n_{Cu} M(Cu)}{\text{masse laiton}} = 100 \frac{n(Cu^{2+}) M(Cu)}{\text{masse laiton}}$

$$p_{Cu} = 76 \%$$

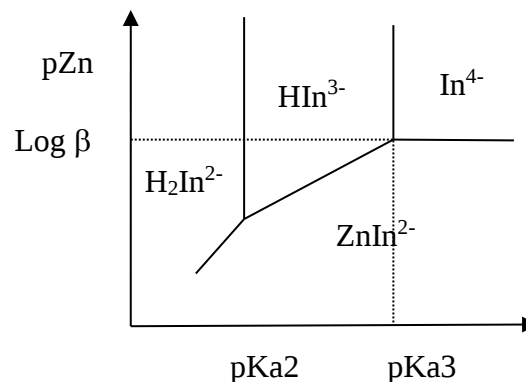
Exercice SA 7

IV1. Si on considère la réaction de formation du complexe, à l'équilibre : $\beta = \frac{[ZnIn^{2-}]}{[Zn^{2+}][In^{4-}]}$

D'où $\log \beta = \log \frac{[ZnIn^{2-}]}{[In^{4-}]} + pZn$: $ZnIn^{2-}$ prédominant devant le ligand si $pZn < \log \beta$.

Ainsi le complexe est prédominant en dessous de la frontière.

Pour les formes acido basiques du ligand, on doit retrouver le diagramme classique en fonction du pH : les frontières verticales manquantes sont précisément celles associées à ce diagramme classique.



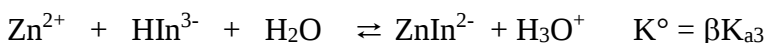
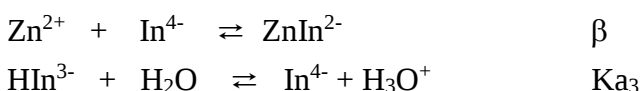
IV2. D'après ce qui précède ,

■ le pK_a du couple (HIn^{3-} / In^{4-}) se déduit de l'équation de la frontière verticale la plus à droite $pH = pK_{a3}$.

On lit sur le diagramme : $pK_{a3} = 6,4$

■ La valeur de β_{ZnIn} se déduit de l'équation de la frontière horizontale $pZn = \log \beta_{ZnIn}$: $\log \beta_{ZnIn} = 6,1$

■ Pour $3,2 < pH < 6,4$; le ligand est sous la forme HIn^{3-} , la réaction globale à considérer est alors



Par application de la LAM : $K^\circ = \frac{[ZnIn^{2-}][H_3O^+]}{[Zn^{2+}][HIn^{3-}]}$ ou $\log K^\circ + pH = pZn + \log \left(\frac{[ZnIn^{2-}]}{[HIn^{3-}]} \right)$

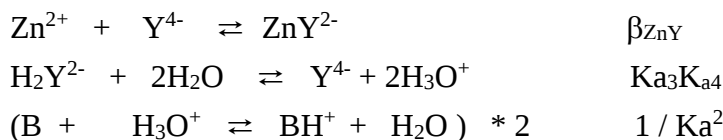
A la frontière $[ZnIn^{2-}] = [HIn^{3-}]$, d'où son équation $pZn = \log K^\circ + pH$

$$\text{Coefficient directeur} = 1$$

IV3. La solution à doser (EDTA) doit être prélevée précisément : avec de la verrerie jaugée .
Le volume d'eau ajouté n'a pas à être connu précisément : une éprouvette graduée suffira.
Pour la solution d'acide chlorhydrique , une grande précision n'est pas nécessaire : on utilise une pipette pour pouvoir introduire progressivement .

La réaction de dosage est la réaction de complexation réalisée à pH = 5-6 fixé par le couple acide base BH^+ / B

A ce pH , l'EDTA se trouve majoritairement sous la forme H_2Y^{2-} (cf pKa de l'EDTA)

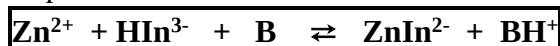


$$K^\circ = \frac{\beta_{\text{ZnY}} K_{a3} K_{a4}}{K_a^2} = 10^{9,6}$$

3c. Avant l'équivalence , les ions Zn^{2+} réagissent préférentiellement sur l' EDTA et non sur l'indicateur coloré (en première approximation $\beta_{\text{ZnY}} > \beta_{\text{ZnIn}}$) : la coloration ne peut être donnée que par l'indicateur coloré non complexé c'est-à-dire sous la forme HIn^{3-} compte tenu du pH imposé :

Coloration jaune de la solution avant l'équivalence

3d. Le changement de couleur à l'équivalence est liée à la formation du complexe ZnIn^{2-} selon :



Après l'équivalence , la coloration est donnée par le complexe ZnIn^{2-} :

Coloration violette de la solution avant l'équivalence

On doit relever le volume équivalent à l'apparition de la couleur violette , soit au début du virage .

3 e. En se basant sur la stoechiométrie de la réaction de dosage $n(\text{Zn}^{2+})_0 \rightarrow_{\text{VE}} n(\text{EDTA})_0$

Soit $\boxed{C_{\text{Zn}} V_e = C_{\text{EDTA}} * V_0}$

Pour V_e , on prend la valeur moyenne des deux : $V_e = 20,05 \text{ mL}$

$\boxed{C_{\text{EDTA}} = 1,00. 10^{-2} \text{ molL}^{-1}}$

IV- Dosage de la solution d'ions aluminium

La solution réalisée dans l'ermeneyer contient des ions Al^{3+} (solution S) et de l'EDTA ; on peut donc envisager la réaction dans les conditions de pH



$$K^\circ = \frac{\beta_{\text{AlY}} K_{a3} K_{a4}}{K_a^2} = 10^{9,8}$$

4b. La réaction de dosage se déduit des phénomènes observés lorsqu'on introduit des ions Zn^{2+} dans la solution précédente .

..... Les ions Zn^{2+} ne pouvant réagir que sur l'EDTA , il faut faire l'hypothèse que l'EDTA a été introduit en excès . On retrouve alors la réaction de dosage précédente



Avant l'équivalence	Après l'équivalence
AlY^- HIn^{3-} EDTA libre sous la forme H_2Y^{2-} ZnY^{2-}	AlY^- ZnHIn^{2-} Zn^{2+} en excès ZnY^{2-}

4c. Le titrage permet de déterminer l'excès d' EDTA , la réaction avec l'aluminium étant quantitative , on en déduit la quantité d'aluminium

$$n(\text{Al}^{3+}) = n_0(\text{EDTA}) - n(\text{EDTA dosé})$$

$$\text{Soit } C_{\text{Al}} V_S = C_{\text{EDTA}} V_0 - C_{\text{Zn}} V_E$$

$$C_{\text{Al}} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

Remarque : l'énoncé est incorrect ; il s'agit d'un dosage en retour et non d'un dosage indirect ...

Préparation à l'oral 2019.

Atomes, molécules, complexes / modèle quantique

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 ?

1. Les halogènes se trouvent dans la 17^{ème} colonne, leur couche de valence admet donc pour structure $ns^2 np^5$. (7 électrons de valence)

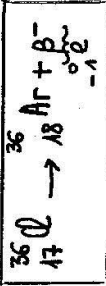
Pour le chlore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $Z = 17$

2. Désintégration β^- : émission d'un électron ;

Au cours d'une réaction nucléaire, la charge globale doit se conserver.

Initialement $^{36}_{17}\text{Cl}$ neutre, la libération d'un électron, il faut une charge $\oplus$

supplémentaire (c'est un proton) pour retrouver la neutralité :



(Un neutron est transformé en proton)

Désintégration ε : cela revient à émettre un positon qui par réaction avec l'électron capture conduit à une charge nulle.

Il faut donc un noyau avec un proton de moins.

Au cours d'une réaction nucléaire, il y a conservation du nombre de nucléons.

Sont $^{36}_{17}\text{Cl} + ^0_{-1}e \rightarrow ^{36}_{16}\text{S}$ à comparer à la radioactivité β^+

Au cours d'une transformation nucléaire, il y a conservation du nombre de nucléons et de la charge électrique.

Les particules α :

① Radioactivité α : le noyau se désintègre en émettant un noyau d'hélium ^4_2He

② Radioactivité β^- : le noyau ayant trop de neutrons émet un électron par la transformation d'un neutron en proton $^A_Z\text{X} \rightarrow ^A_{Z+1}\text{Y} + ^0_{-1}e$

③ Radioactivité β^+ : le noyau insuffisant ayant trop de neutrons émet un positon (particule β^+ de charge de $+1$ équiv. à un électron) et un positon s'annihile avec un électron (se transforment) $^A_Z\text{X} \rightarrow ^A_{Z-1}\text{Y} + ^0_{+1}e$

3. La désintégration radioactive suit une cinétique du 1^{er} ordre.

(L'activité c'est le nombre de noyaux qui se désintègrent par seconde et proportionnelle au nombre de noyaux : $\frac{dN}{dt} = -\lambda N$)

d'où $N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$ avec $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$:

$$N(t) = N_0 \exp\left[-\ln 2 \frac{t}{t_{1/2}}\right]$$

• La condition cherchée s'écrit $N(t) = 0,38 N_0$

d'où $0,38 = \exp\left[-\ln 2 \frac{t}{t_{1/2}}\right]$ ou $t = -\frac{\ln 0,38}{\ln 2} t_{1/2} = 429,946 \text{ ans}$.

$t_{1/2}(^{36}\text{Cl}) = 3,08 \times 10^5 \text{ ans}$, $t_{1/2}(\text{C}) = 5730 \text{ ans} < t_{1/2}(\text{Cl})$: le C me paraît plus intéressant.