

Capacités expérimentales

CE 1 : L'électrode au calomel saturé ECS : description , condition pour qu'elle puisse être utilisée comme électrode de référence .

CE2 : Rappeler le principe de la spectroscopie UV -Visible et les caractéristiques des grandeurs rattachées à cette méthode .

Préciser les différentes étapes à mettre en œuvre pour utiliser cette méthode pour doser une espèce en solution aqueuse .

CE3 . Distillation fractionnée : indiquer très sommairement son principe , proposer un schéma annoté du montage de distillation fractionnée .

Discuter de l'intérêt de cette méthode dans le cas d'un mélange binaire présentant un homoazéotrope .

CE4 . Détermination d'une enthalpie standard de réaction : proposer au moins deux méthodes

Questions en vrac :

Q1. Justifier , à partir des structures tridimensionnelles , que la solubilité de l'ozone O_3 dans l'eau est nettement supérieure à celle du dioxygène O_2 .

Numéro atomique de O : 8

Q2. Les deux espèces $O_{3(aq)}$ et $O_{2(as)}$ constituent -elles un couple rédox ?

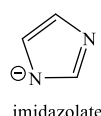
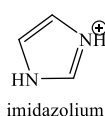
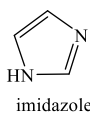
Q3. L'imidazole peut être utilisé pour la fabrication de solutions tampon .

On trouve sur le site d'AAT Bioquest¹ les instructions suivantes pour obtenir une solution tampon de pH 7,0 :

- préparer 800 mL d'eau distillée dans un récipient approprié ;
- ajouter 3,404 g d'imidazole et 886 mg de HCl ;
- compléter à 1 L avec de l'eau distillée.

Vérifier que les instructions données permettent d'obtenir une solution de pH souhaité. On ne cherchera pas à prouver que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

Données :



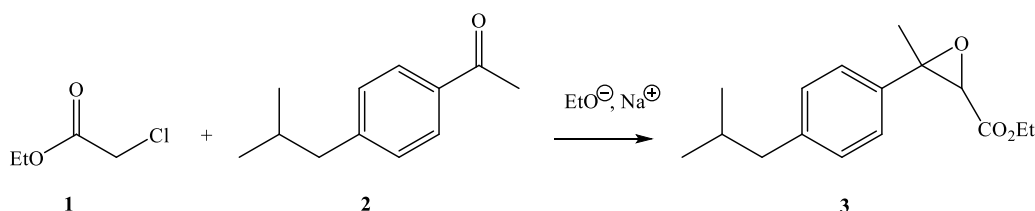
Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: $M(H) = 1,01$; $M(Cl) = 35,45$; $M(imidazole) = 68,08$

Constantes d'acidité à 298 K

pK_a (ion imidazolium/imidazole) = 7,0 ; pK_a (imidazole/ion imidazolate) = 14,5

Q4. Le chloroéthanoate d'éthyle traité par de l'éthanoate de sodium est opposé au composé 2 afin d'obtenir le composé 3.

Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé 3 et justifier le choix de la base utilisée .



Exercices

E1: Le strontium (symbole chimique Sr) est l'élément situé à la 5^{ème} ligne et 2^{ème} colonne de la classification périodique des éléments .

Q1.Déterminer le numéro atomique du strontium ainsi que celui de l'élément situé juste au dessus du strontium dans la classification périodique ? Pourquoi le strontium peut il se substituer au calcium dans les os ?

Le strontium est généralement présent sous forme d'ions Sr^{2+} . Expliquer .

Le strontium 90 (^{90}Sr) est un isotope du strontium qui se transforme en yttrium (symbole chimique Y) par désintégration β (réaction d'ordre 1) avec une demi vie de 30 ans . C'est un produit de fission nucléaire que l'on trouve dans les retombées radioactives et qui présente de sérieux problèmes de santé du fait de son absorption par l'organisme où il se substitue au calcium des os , ce qui empêche son assimilation . La catastrophe nucléaire de Tchernobyl en 1986 a contaminé de très vastes zones au ^{90}Sr : environ 8000 TBq de ^{90}Sr ont été rejetés dans l'atmosphère

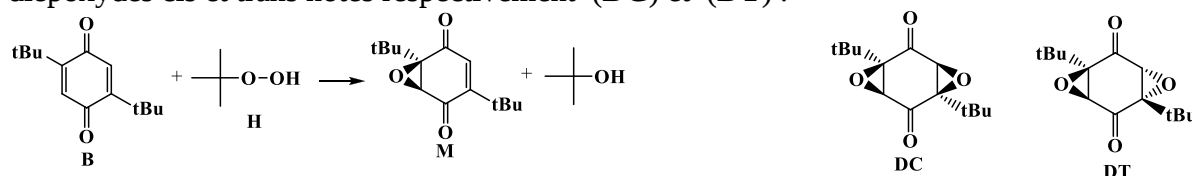
1 Bq correspond à une désintégration par seconde

Q2.Ecrire l'équation de désintégration associée .

Q3.A combien peut on estimer le temps d'activité dû à cet accident en 2016 ?

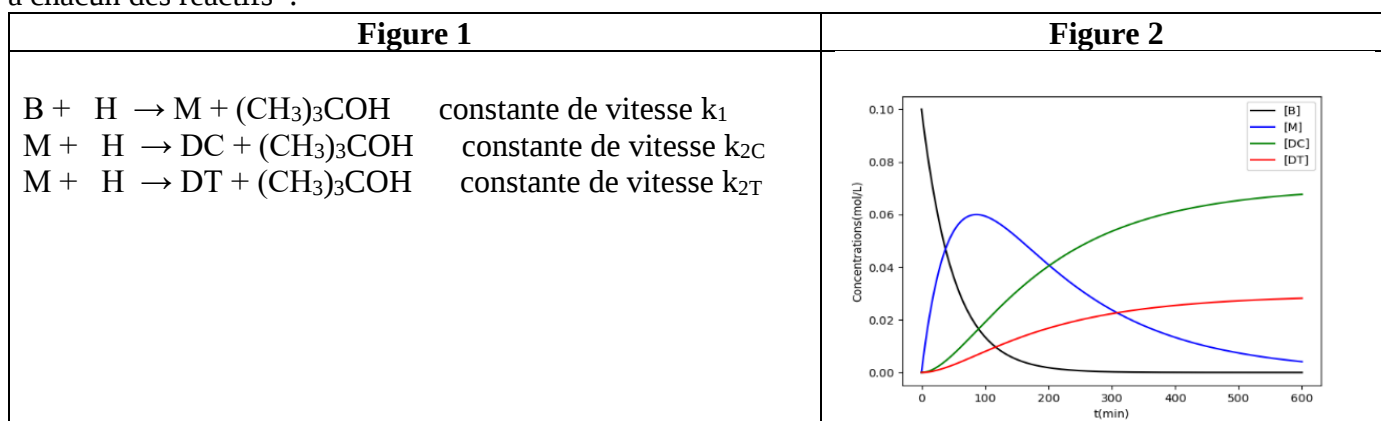
Au bout de combien de temps l'activité sera-t-elle égale à celle du corps humain , c'est-à-dire 8000 Bq ?

E2 : En présence d'un catalyseur , la réaction entre la 2,5-di-tertiobutyl -1,4-benzoquinone (B) et le tertibutylhydroperoxyde (H) introduit en large excès conduit à un mélange de monoépoxyde (M) et de diépoxydes cis et trans notés respectivement (DC) et (DT) .



La réaction se produit en milieu homogène , on note les concentrations initiales de réactifs respectivement $C_0 = 0.1 \text{ molL}^{-1}$ pour la benzoquinone **B** et $C_H = 1 \text{ molL}^{-1}$ pour l'hydroperoxyde H .

On s'intéresse à l'évolution temporelle du système illustrée par les courbes de la figure 2 . La modélisation du système repose sur les trois réactions de la figure 1 ; elles sont supposées totales et d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs .



Q1. A partir des données fournies déterminer l'énergie de la liaison O-O dans le tertibutylhydroperoxyde H que l'on modélisera par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Q2. Préciser la relation de stéréoisomérisie entre les diépoxydes DC et DT .Justifier que les deux espèces H et $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ constituent un couple redox .

Q3. Etablir l'expression de la concentration de la benzoquinone [B] en fonction du temps. Déterminer graphiquement le temps de demi réaction pour ce réactif, en déduire la valeur de la constante de vitesse k_1 .

Q4. A partir de l'expression des vitesses de formation des diépoxydes, établir la relation entre leurs concentrations [DC] et [DT] à un instant t et en déduire graphiquement la valeur du rapport k_{2C} / k_{2T} .

Q5. Etablir l'expression du temps pour lequel la concentration en monoépoxyde est maximale.

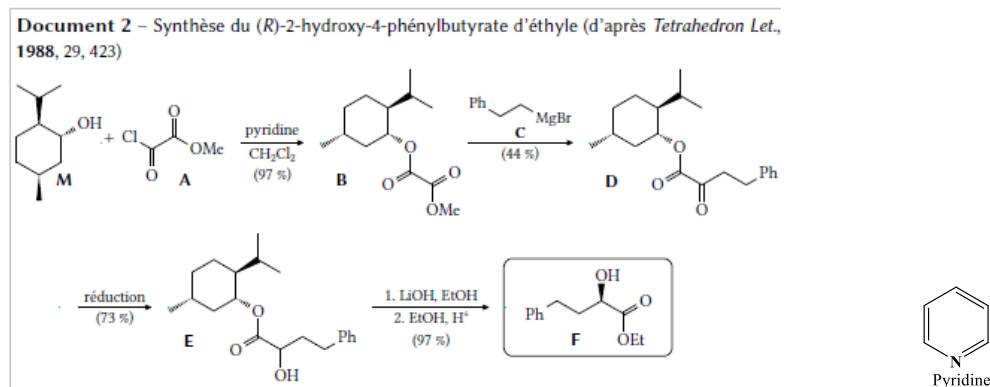
Données à 298 K

Enthalpie standard de formation du peroxyde d'hydrogène gazeux $\Delta_f H^\circ = -136 \text{ kJmol}^{-1}$

Enthalpies standard de dissociation des liaisons

Liaison	O=O	H-H	O-H
$\Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{kJmol}^{-1})$	494	432	460

E3. On se propose dans cette partie d'étudier la synthèse du composé (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle **F**, un intermédiaire d'intérêt pour la synthèse d'inhibiteurs de l'enzyme de conversion, une famille de médicaments utilisés, entre autres, dans le traitement de l'hypertension artérielle. La synthèse du composé **F** à partir du (-)-menthol, noté **M**, est présentée ci-après :



Q1. Proposer un mécanisme pour la transformation $\text{M} + \text{A} \rightarrow \text{B}$ en mettant en évidence le rôle de la pyridine. On précise que la pyridine est une base faible (de $\text{pK}_a = 5,3$) dont la structure est donnée ci-dessus.

Q2. Écrire l'équation de réaction associée à la préparation de l'organomagnésien **C**. Proposer un solvant pour réaliser la préparation de l'organomagnésien **C**; justifier ce choix.

Q3. Rappeler le nom de la fonction chimique couramment obtenue lors de l'addition d'un organomagnésien sur un ester. Commenter.

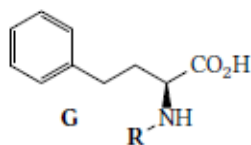
Q4. La fonction cétone de **D** est alors réduite par un borohydrure complexe et grâce à l'environnement chiral apporté par le groupe menthyle (rôle d'inducteur asymétrique), le stéréoisomère **E** est obtenu très majoritairement.

Représenter l'autre stéréoisomère **E'** formé lors de cette réaction puis comparer les propriétés des stéréoisomères **E** et **E'** (solubilité, températures de changement d'état). On précisera également si leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont identiques (en valeur absolue et en tenant compte du signe); justifier brièvement.

Q5. Enfin l'hydroxyester **E** est mis à réagir en présence d'hydroxyde de lithium (Li^+ , HO^-) dans l'éthanol puis traité dans l'éthanol en présence de traces d'acide fort pour conduire au (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle.

Donner la structure du produit intermédiaire obtenu après traitement de **E** par l'hydroxyde de lithium. Écrire le mécanisme de sa formation et nommer cette transformation chimique.

Q6. Proposer une voie de synthèse permettant de synthétiser à partir de l'hydroxyester **F** et d'une amine primaire **R NH₂** (**R** désignant une chaîne carbonée quelconque) l'acide aminé **G** ci-dessous :



E4 : Les laboratoires de lycées utilisent des quantités importantes de sels d'argent (par exemple dans le dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr) qui peuvent être collectés dans des bidons récupérateurs. L'argent peut être recyclé selon une méthode que nous étudions ici .

Le bidon récupérateur contient du nitrate d'argent, du chlorure d'argent AgCl(s), ainsi que du chromate d'argent Ag₂CrO₄(s). Ces sels précipités sont filtrés sur Büchner puis séchés : on supposera dans un premier temps que l'on dispose d'un solide constitué de AgCl et de Ag₂CrO₄.

La première opération consiste à utiliser une solution de sulfure de sodium pour transformer ces sels en sulfure d'argent précipité Ag₂S(s) que l'on récupérera par filtration.

Pour cela, on utilise une solution (S) de sulfure de sodium Na₂S.

Q1. Calculer le pH d'une solution de sulfure de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ . Indiquer le matériel nécessaire permettant de mesurer ce pH .

Q2. On introduit le solide que l'on supposera être formé de 8,00 g de chlorure d'argent AgCl(s) et de 2,00 g de chromate d'argent Ag₂CrO₄(s) dans la solution (S) de sulfure de sodium.

Ecrire les équations des réactions attendues lors de l'introduction du solide dans la solution. Ces réactions sont-elles quantitatives ?

Quel volume minimum de (S) faut-il utiliser pour transformer tout le chlorure d'argent et tout le chromate d'argent en sulfure d'argent ?

Obtention de l'argent métallique

Le sulfure d'argent préparé précédemment est introduit dans un four en présence de dioxygène. Il se produit la réaction (2) : Ag₂S + O₂(g) = 2 Ag + SO₂(g)

Q3. On désire récupérer l'argent contenu dans 9,607 g de sulfure d'argent. Cette masse est introduite dans un four à 1060 °C avec une quantité suffisante d'air, la pression totale étant fixée à 1,00 bar.

Indiquer la nature de la réaction (2) .

Déterminer la masse maximale d'argent que l'on peut espérer récupérer dans ces conditions et le volume d'air minimal nécessaire en supposant que la réaction est quantitative .

Il est conseillé d'aérer convenablement le four : pourquoi ?

Comment pourrait-on piéger le dioxyde de soufre dégagé ?

Données :

■ masses molaires (g.mol⁻¹)

Elément	H	O	S	Cl	K	Cr	Ag
Masse molaire	1,0	16,0	32,1	35,5	39,1	52,0	107,9

■ Produits de solubilité à 298 K

$$\text{AgCl} : K_{s1} = 10^{-9,8} \quad \text{Ag}_2\text{CrO}_4 : K_{s2} = 10^{-11,9} \quad \text{Ag}_2\text{S} : K_s = 10^{-49,2}$$

■ Constantes d'acidité

$$\begin{array}{ll} \text{Acide sulfhydrique H}_2\text{S} : & \text{p}K_{a1} = 7,0 ; \text{p}K_{a2} = 13,0 \\ \text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-} & \text{p}K_a = 6,5 \end{array}$$

■ L'air est constitué à 80% de N₂ et à 20% de O₂