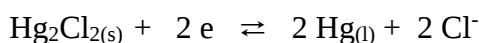
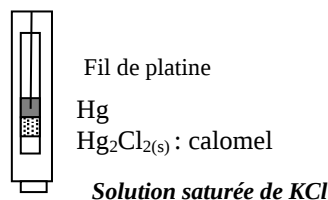
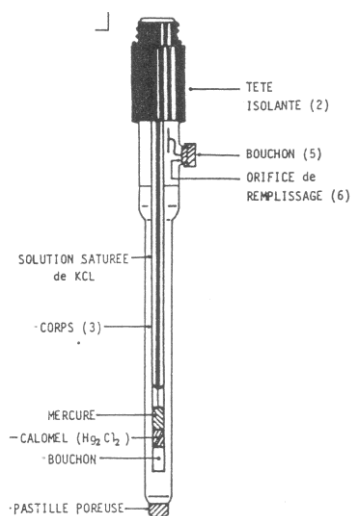


Capacités expérimentales

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



$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]} \right)^2$$

$$\text{A } 25^\circ \text{C}, E = 0,245 \text{ V}$$

L'ECS constitue une électrode de référence à condition que son potentiel soit connu et reste invariable lors de son utilisation .

Une condition pour que le potentiel ait une valeur fixe est que $[\text{Cl}^-]$ ait une valeur fixe , c'est pour cela que l'on introduit une solution **saturée** de KCl .

Précaution : Si l'ECS doit être plongée dans une solution de nitrate d'argent , il est préférable de la placer au préalable dans une allonge de protection (remplie de KNO_3) : on cherche à éviter la diffusion des ions Ag^+ à l'intérieur de l'électrode via les joints poreux qui pourraient modifier $[\text{Cl}^-]$ suite à la réaction $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$



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

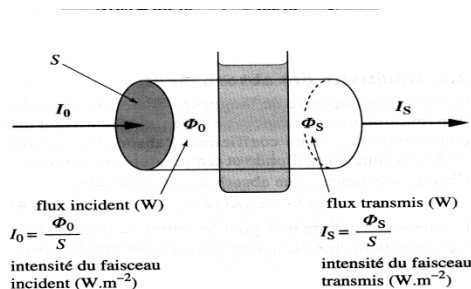
Préciser les différentes étapes à mettre en œuvre pour utiliser cette méthode pour doser une espèce en solution aqueuse .

■ Méthode spectroscopique basée sur une interaction matière -rayonnement associée à la relation

$$\text{fondamentale : } \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

■ Spectroscopie d'absorption

- Soit une cuve de largeur l contenant une solution d'une **substance colorée** à la concentration c . Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse cette solution. Soit I_0 l'intensité lumineuse de ce faisceau à l'entrée de la cuve et I l'intensité à la sortie. L'absorption de cette lumière par cette solution peut être caractérisée par deux grandeurs : la transmittance et l'absorbance :



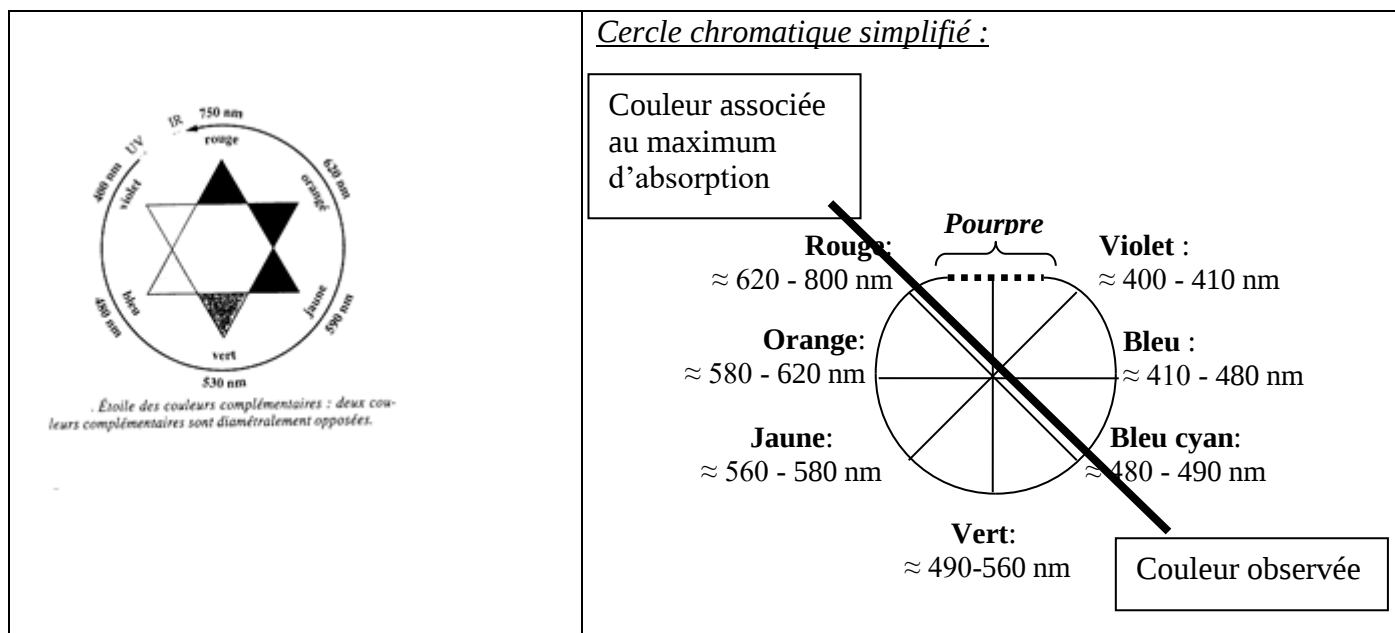
Transmittance

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \frac{I}{I_0}$$

Absorbance (ou Densité optique) : $A = DO = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{I_0}{I}$

Grandeur sans dimension

- Une **substance colorée** absorbe dans le domaine du visible du spectre électromagnétique. Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée.



- L'expérience montre que pour une solution **peu concentrée en** substance colorante, l'absorbance A est, à une température donnée, proportionnelle à la largeur de la cuve et la concentration C de l'espèce : il s'agit de la **loi de Beer- Lambert** :

$$A = \epsilon_{\lambda} l c$$

ϵ_{λ} : coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de l'espèce considérée.

Unité : $\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ (les cuves utilisées ont une largeur de 1 cm)

Il dépend de la nature de cette substance, de la température, de la longueur d'onde de la lumière utilisée, de la nature du solvant.

- L'absorbance est une grandeur additive : si une solution contient plusieurs espèces absorbantes :

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \varepsilon_i l c_i$$

- Réalisation pratique d'une mesure d'absorbance

Les échantillons utilisés étant généralement des solutions, si on veut déterminer l'absorbance liée à une seule espèce, il faut réaliser au préalable « le zéro » :

- Fixer la longueur d'onde à laquelle on veut travailler.
- Remplir la cuve avec le solvant (et toute autre espèce autre que celle étudiée), la placer dans le spectrophotomètre et régler à 0 (touche « zéro » sur le spectrophotomètre)
- vider la cuve, la rincer, puis la remplir avec la solution de l'espèce étudiée, la placer dans le spectrophotomètre et lire la valeur affichée.

☞ **Le « zéro » doit être refait chaque fois que la longueur d'onde est modifiée**

- Application au dosage d'une solution : on procède à un dosage par étalonnage basé sur une courbe d'étalonnage.

1. Recherche de la longueur de travail

tracé du spectre d'absorption d'une solution de l'espèce que l'on cherche à doser : $\lambda_{\text{travail}} \simeq \lambda_{\text{max}}$

2. Préparer des solutions de l'espèce à doser avec des concentrations différentes et mesurer pour chacune des solutions l'absorbance afin de tracer la courbe d'étalonnage $A(C)$

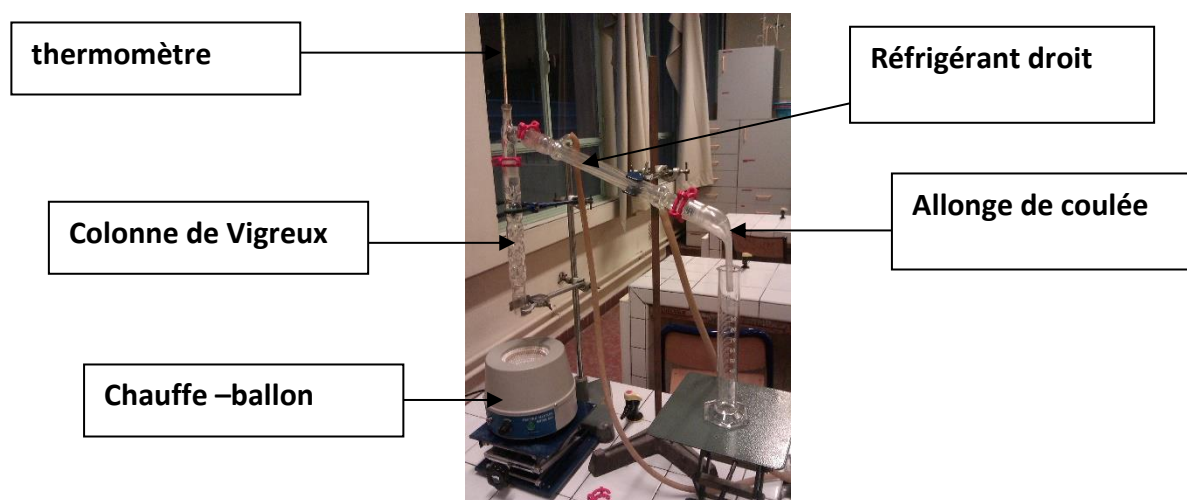
3. Mesurer l'absorbance de la solution de concentration inconnue et reporter sur la courbe précédente la valeur, lire en abscisse la valeur de la concentration.

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.

- La distillation est une méthode de séparation des constituants d'un mélange liquide basée sur la différence de leurs températures d'ébullition.

- Schéma du montage :



■ Cas d'un mélange liquide avec homoazéotrope

La distillation ne permet pas dans ce cas s'isoler la quantité TOTALE des deux espèces pures : il ne s'agit pas d'une méthode de séparation efficace .

Distillat	Mélange azéotrope	Mélange azéotrope	Mélange azéotrope
Résidu de distillation	A₂	A₁	
Distillat	A₂	A₁	Mélange azéotrope
Résidu de distillation	Mélange azéotrope	Mélange azéotrope	Mélange azéotrope

Rappel : pour déterminer la nature du distillat , matérialiser les paliers ou plateaux de distillation .

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

①**Calorimétrie** : la réaction dont on souhaite déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ doit être réalisée à l'intérieur d'un calorimètre .

Sa valeur se déduit de la différence de température entre le début et la fin de la réaction , la relation à **établir** admet la forme générale

$C (T_s - T_E) = \xi \Delta_r H^\circ$ où C est la capacité thermique de l'ensemble (calorimètre + contenu du calorimètre)

②**Mesure de la fem d'une pile électrochimique en fonction de la température** : la réaction dont on souhaite déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ doit s'identifier à la réaction de fonctionnement d'une pile électrochimique .

Sa valeur se déduit des valeurs mesurées de fem de la pile pour différentes températures :

$$\Delta_r G (T) = - n F e(T) \quad \Delta_r S(T) = n F \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right) \text{ et}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G(T) - T \Delta_r S(T) = -nFe(T) - n F T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)$$

Cas particulier : $Q_r = 1$ alors $\Delta_r G (T) = \Delta_r G^\circ (T)$

Si de plus on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham , le tracé de e en fonction de T conduira à une droite d'ordonnée à l'origine $-\Delta_r H^\circ / nF$

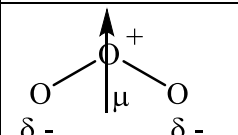
Questions en vrac :

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

- La solubilité doit être reliée à l’existence d’interactions intermoléculaires attractives entre l’eau et les espèces oxygénées .
 - Interactions intermoléculaires au programme : interactions de Van der Waals et interactions de type liaison H
 - Pas de liaison H pouvant se développer à partir de O_3 ou de O_2 et interactions de Van der Waals liées au moment dipolaire (permanent ou induit) des molécules .
- L’eau est une molécule polaire : les molécules les plus solubles sont des molécules polaires (interaction de Keesom de forte intensité)
- Moment dipolaire des molécules oxygénées :

Pour une molécule $\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i$, somme vectorielle $\Rightarrow$ nécessité de connaître la géométrie .

O_2	O_3
$\underline{\underline{O}}=\underline{\underline{O}}$	$\underline{\underline{O}}=\overset{+}{O}-\overset{-}{O} \longleftrightarrow \overset{-}{O}-\overset{+}{O}=\underline{\underline{O}}$
Molécule apolaire	Pour O central : AX_2E : géométrie coudée
	 molécule polaire

Conclusion : la polarité de O_3 permet d’interpréter sa solubilité dans l’eau .

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

1° On pourrait envisager d’utiliser le nombre d’oxydation de l’élément oxygène . Deux espèces constituent un couple redox si au moins un élément commun présente des do différents dans les deux espèces ...
Les règles simples conduisent à un do nul pour l’oxygène puisque les deux espèces sont des corps simples et alors la conclusion serait : non

2° Pour avoir un couple redox il faut pouvoir envisager un transfert d’électrons entre les deux espèces : on cherche à écrire une demi réaction électronique :



Conclusion : O_3 et O_2 constituent un couple redox

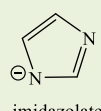
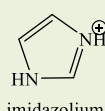
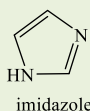
Q3. L’imidazole peut être utilisé pour la fabrication de solutions tampon .

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

Constantes d'acidité à 298 K

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

S'appropriier – Analyser

■ Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pratiquement pas lors de l'ajout modéré d'un acide ou d'une base ni lors d'une dilution .

Usuellement une solution tampon est constituée d'un mélange d'acide et de base conjugués . Si le mélange est équimolaire , $\text{pH} = \text{pK}_a$.

■ En solution aqueuse , l'imidazole a un comportement de base faible associé à $\text{pK}_a = 7,0$

(le comportement acide associé à l'ion imidazolate ($\text{pK}_a = 14,5$) ne se manifeste pas en solution aqueuse)

Réaliser : déterminer la composition finale de la solution réalisée

A partir des espèces introduites Imd (notation de l'imidazole) et H_3O^+ , la réaction prépondérante à considérer est



Cette réaction est quantitative : on détermine le nouveau système obtenu à l'issue de cette réaction .

Or $n(\text{Imd})_0 = 3,404 / 68,08 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 0,886 / 36,46 = 0,0243 \text{ mol}$

Après la réaction (1) le nouveau système est constitué de

0,050 – 0,024 = 0,026 mole de Imd

et de 0,024 mole de ImdH⁺

Pour ce nouveau système , la réaction prépondérante est



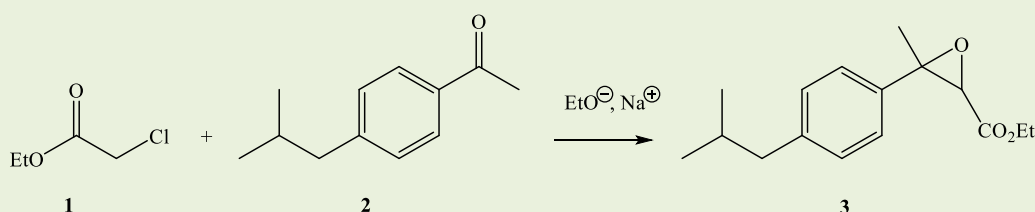
Cette réaction est équilibrée et ne modifie pas les quantités de matière , on en déduit que la solution est finalement constituée d'un mélange d'imidazole et de son acide conjugué , ce qui correspond bien à une solution tampon .

$$\text{Et } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{Imd}]}{[\text{ImdH}^+]} \right) = 7,0 + \log \left(\frac{0,026}{0,024} \right) = 7,03$$

Le pH étant donné avec une décimale , la solution réalisée a bien un pH de 7,0

Q4. Le chloroéthanoate d'éthyle traité par de l'éthanolate 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 .



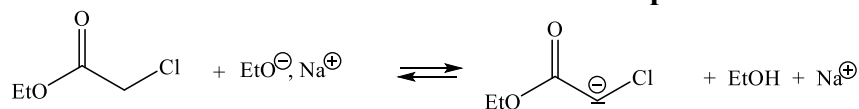
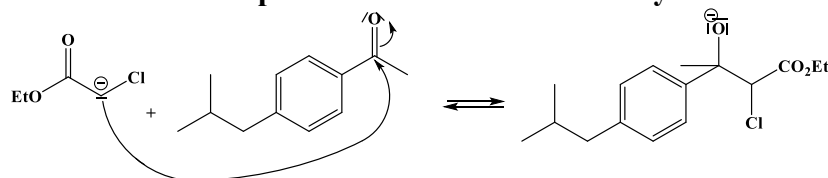
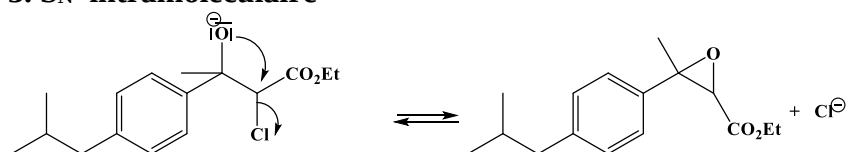
S'appropriier – Analyser

■ Formation de l'époxyde : en l'absence des conditions spécifiques (m-CPBA + NaHCO₃), on doit envisager une réaction de formation d'un étheroxyde intramoléculaire .

Etheroxyde : méthode de Williamson , soit $\text{RCl} + \text{RO}^-$

■ Comparaison des formules des réactifs et du produit : nécessité d'une réaction d'addition sur le groupe carbonyle , ce qui suppose un agent nucléophile

■ EtO^- : base et le chloroéthanoate d'éthyle présente des hydrogène acide (en alpha du groupe COOEt , groupe à effet - M)

Réaliser**1. Réaction acide -base / formation d'un nucléophile carboné****2. Addition nucléophile de l'énolate sur l'aldéhyde****3. S_N intramoléculaire****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 (⁹⁰Sr) 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 ⁹⁰Sr : environ 8000 TBq de ⁹⁰Sr ont été rejetés dans l'atmosphère

1 Bq correspond à une désintégration par seconde

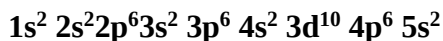
Q2.Ecrire l'équation de désintégration associée .

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 ?

A partir de la position donnée , on écrit la structure de la couche de valence : $5s^2$.

Pour déterminer la configuration électronique , il suffit d'écrire toutes les sous couches remplies précédant la précédente selon la règle de Kleschkowski.



On en déduit $Z(\text{Sr}) = 38$

Pour l'atome situé juste au dessus, on a la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

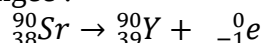
On a $Z = 20$, il s'agit du calcium.

Le strontium est dans la même colonne que le calcium : ils présentent la même réactivité chimique d'où la substitution possible.

Même
structure de
valence

2. En perdant 2 électrons on obtient une structure électronique pour laquelle toutes les sous couches sont remplies, ce qui est un critère de stabilité.

3. Lors d'une désintégration de type β^- , un neutron est remplacé par un proton, le numéro atomique augmente d'une unité, le nombre de masse reste échangée :



4. L'activité à un instant t est par définition le nombre de désintégrations par seconde, sachant qu'on a des processus d'ordre 1, on a

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = kN(t) \quad \text{avec} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad \text{et} \quad N(t) = N(0) \exp(-kt)$$

$N(t)$: nombre de noyaux présents à l'instant t

Par conséquent $A(t) = A(0) \exp(-kt)$ et $A(t_2) = A(t_1) \exp[-k(t_2 - t_1)]$

$$A.N. A(2016) = A(1986) \exp\left[-\frac{\ln 2}{30}(2016 - 1986)\right] = A(1986) \exp[-\ln 2]$$

$$A(2016) = 4000 \text{ TBq}$$

Remarque T ou préfixe Téra = 10^{12}

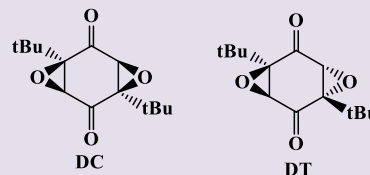
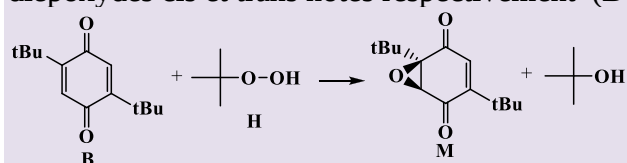
5. En adoptant la même démarche que ci-dessus, le temps t cherché vérifie :

$$A(t) = A(1986) \exp\left[-\frac{\ln 2}{30}(t - 1986)\right] = 8000 \text{ Bq}$$

$$\text{Soit : } 8000 \cdot 10^{12} \exp\left[-\frac{\ln 2}{30}(t - 1986)\right] = 8000$$

$$t : \text{année } 3181 !!!$$

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.

Figure 1

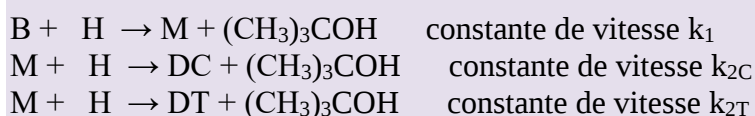
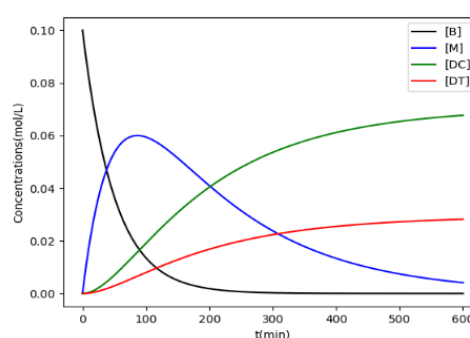


Figure 2



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 .

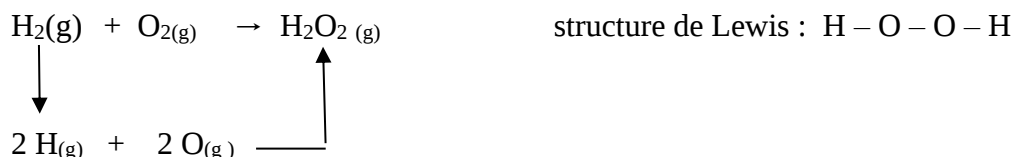
Données à 298 K

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

Q1. On considère la réaction de formation standard de H_2O_2 gazeux , par convention son équation bilan s'écrit :



A partir du cycle décrit ou en faisant le bilan des liaisons rompues et formées , on obtient :

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{H-H}) + \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-O}) - 2 \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-H}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-O})$$

$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-O}) = \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{H-H}) + \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-O}) - 2 \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-H}) - \Delta_f H^\circ$$

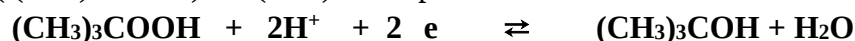
$$\Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-O}) = 142 \text{ kJmol}^{-1}$$

On remarque que $\Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O-O}) < \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{O=O})$, ce qui est cohérent .

Q2. Les diépoxydes se différencient seulement par la configuration de certains atomes de carbone asymétriques : ils ne peuvent pas être énantiomères et par conséquent

DC et DT sont diastéréoisomères

La conversion de H ($(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$) en $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ peut être modélisée selon



Il y a un transfert d'électrons donc c'est bien un couple redox

On peut aussi utiliser le do de l'oxygène : - I dans H et - II dans l'alcool

Q3. L'évolution temporelle de la concentration en benzoquinone suppose en premier lieu d'établir l'équation différentielle vérifiée par [B] .

D'après le mécanisme proposé : $-\frac{d[B]}{dt} = k_1[B][H]$

Or H est introduit en excès , on peut appliquer la méthode de dégénérescence , on pose $k_1' = k_1[H]_0 = k_1 C_H$

Soit $-\frac{d[B]}{dt} = k_1'[B]$ et après résolution : $[B] = C_0 \exp(-k_1't)$

Le temps de demi réaction est défini par $[B]_{t_{1/2}} = [B]_0 / 2$, on lit sur le graphe $t_{1/2} = 35 \text{ minutes}$
 Par ailleurs pour une réaction d'ordre 1, il s'exprime selon $t_{1/2} = \ln 2 / k_1$, d'où

$$k_1 [H]_0 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$k_1 = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{Lmin}^{-1} \text{ ou } 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{Ls}^{-1}$$

Q4. D'après le mécanisme fourni : $\frac{d[DC]}{dt} = k_{2C}[M][H]$ et $\frac{d[DT]}{dt} = k_{2T}[M][H]$

$$\text{Soit } \frac{d[DC]}{dt} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}} \frac{d[DT]}{dt}$$

Par intégration :

$$\frac{[DC]}{[DT]} = \frac{k_{2C}}{k_{2T}}$$

En utilisant par exemple les valeurs pour un temps long $\frac{k_{2C}}{k_{2T}} = 2,4$

Q5. L'équation différentielle vérifiée par $[M]$ s'écrit : $\frac{d[M]}{dt} = k_1[B][H] - k_{2C}[M][H] - k_{2T}[M][H]$

H introduit en excès : $[H] \simeq C_H$ d'où $\frac{d[M]}{dt} + C_H(k_{2C} + k_{2T})[M] = k_1 C_H[B]$

La condition $[M]$ maximale s'écrit $\frac{d[M]}{dt} = 0$ soit $C_H(k_{2C} + k_{2T})[M] = k_1 C_H[B]$

Détermination de l'expression de $[M]$ en fonction du temps : résolution de l'équation différentielle qui est une équation du 1^{er} ordre avec second membre.

Par exemple $[M] = [M]_{\text{homogène}} + [M]_{\text{particulière}}$

$$[M]_{\text{homogène}} = A e^{-C_H(k_{2C}+k_{2T})t} \quad \text{et} \quad [M]_{\text{particulière}} = \frac{k_1 C_0}{k_{2C}+k_{2T}-k_1} e^{-C_H k_1 t}$$

$$\text{A } t = 0, [M] = 0 \quad \text{d'où} \quad A + \frac{k_1 C_0}{k_{2C}+k_{2T}-k_1} = 0$$

$$\text{En conclusion : } [M] = \frac{k_1 C_0}{k_{2C}+k_{2T}-k_1} [e^{-C_H k_1 t} - e^{-C_H(k_{2C}+k_{2T})t}]$$

La condition $C_H(k_{2C} + k_{2T})[M] = k_1 C_H[B]$ s'écrit :

$$C_H(k_{2C} + k_{2T}) \frac{k_1 C_0}{k_{2C} + k_{2T} - k_1} [e^{-C_H k_1 t_{\max}} - e^{-C_H(k_{2C}+k_{2T})t_{\max}}] = k_1 C_H C_0 e^{-C_H k_1 t_{\max}}$$

$$-C_H(k_{2C} + k_{2T}) \frac{k_1 C_0}{k_{2C} + k_{2T} - k_1} [e^{-C_H(k_{2C}+k_{2T})t_{\max}}] = e^{-C_H k_1 t_{\max}} \left[k_1 C_H C_0 - C_H(k_{2C} + k_{2T}) \frac{k_1 C_0}{k_{2C} + k_{2T} - k_1} \right]$$

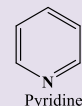
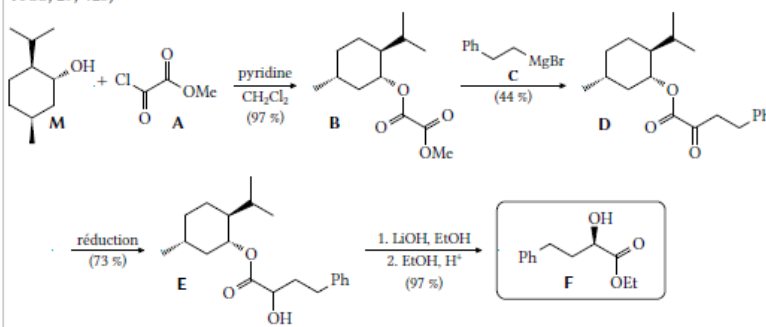
$$-(k_{2C} + k_{2T}) [e^{-C_H(k_{2C}+k_{2T})t_{\max}}] = -k_1 e^{-C_H k_1 t_{\max}}$$

$$\ln(k_{2C} + k_{2T}) - C_H(k_{2C} + k_{2T})t_{\max} = \ln k_1 - C_H k_1 t_{\max}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_{2C} + k_{2T}) - \ln k_1}{C_H(k_{2C} + k_{2T}) - C_H k_1}$$

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 :

Document 2 – Synthèse du (R)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle (d'après *Tetrahedron Let.*, 1988, 29, 423)



Q1. Proposer un mécanisme pour la transformation $M + A \rightarrow B$ en mettant en évidence le rôle de la pyridine. On précise que la pyridine est une base faible (de $pK_a = 5,3$) 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 .

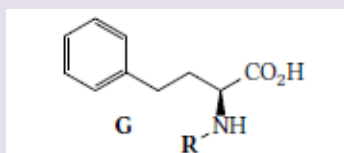
Q4. La fonction cétone de **D** est alors réduite par un borohydrure complexe et grâce à l'environnement chiral apporté par le groupe menthyle (rôle d'inducteur asymétrique), le stéréoisomère **E** est obtenu très majoritairement.

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.

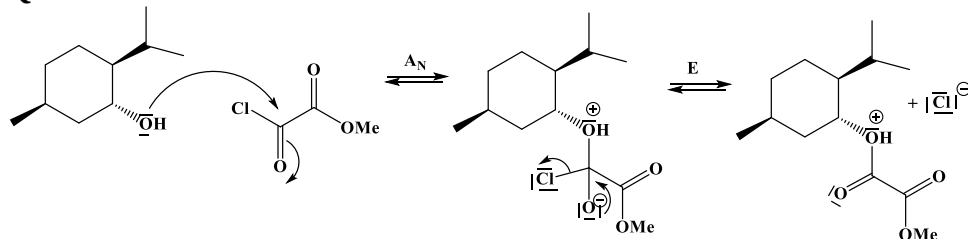
Q5. Enfin l'hydroxyester **E** est mis à réagir en présence d'hydroxyde de lithium (Li^+ , HO^-) dans l'éthanol puis traité dans l'éthanol en présence de traces d'acide fort pour conduire au (R)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle.

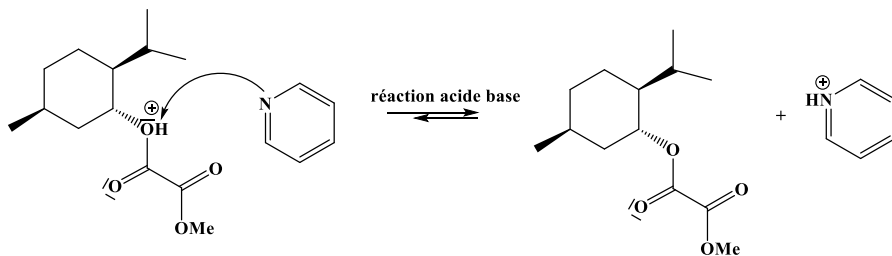
Donner la structure du produit intermédiaire obtenu après traitement de **E** par l'hydroxyde de lithium. Écrire le mécanisme de sa formation et nommer cette transformation chimique.

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 :



Q1. Mécanisme d'estérification entre un alcool et un chlorure d'acide



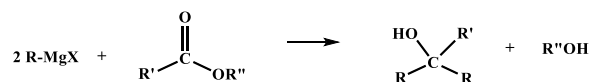


Remarque : l'erreur à ne pas commettre est $\text{ROH} + \text{pyridine} \rightarrow \text{RO}^- + \text{pyridineH}^+$ en toute première étape, cette réaction a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{5,3-15}$: réaction non favorisée.

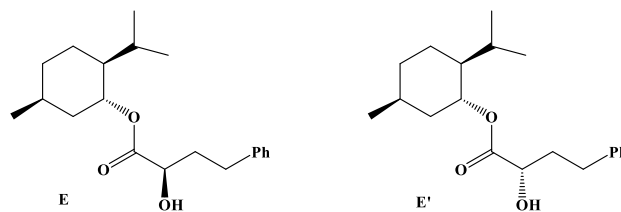
Q2. $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{Mg} \rightarrow \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-MgBr}$

Solvant : il doit être polaire, aprotique et base de Lewis / Exemples classiques : THF ou Et_2O

Q3. L'addition nucléophile d'un organomagnésien sur un ester conduit à un alcool tertiaire selon le bilan général :



Q4. Le stéréoisomère E doit présenter la même stéréochimie que celle du produit final attendu, on en déduit les structures de E et E' :

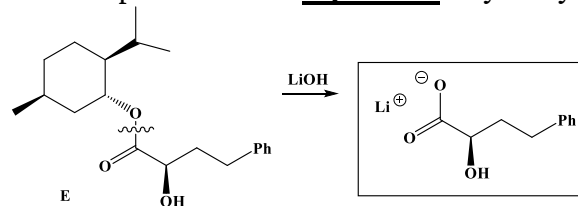


E et E' sont des diastéréoisomères : leurs propriétés physico-chimiques telles que la solubilité ou les températures de changement d'état sont différentes.

Chaque diastéréoisomère n'est pas superposable à son image dans un miroir : il est chiral.

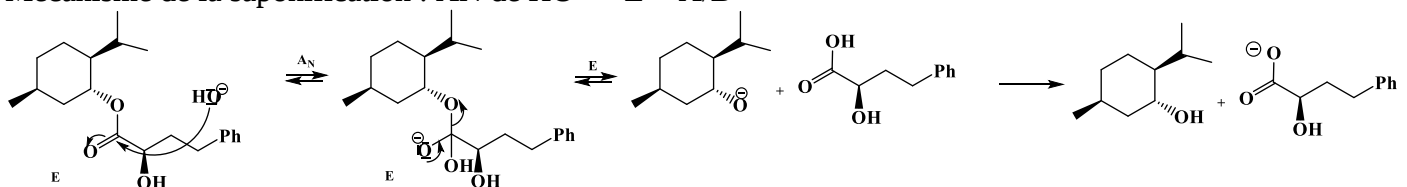
E et E' sont pas conséquent doués d'activité optique mais il n'existe aucune relation entre leurs pouvoirs rotatoires spécifiques. On n'a pas $[\alpha](E) = -[\alpha](E')$

Q5. Les conditions opératoires retenues permettent de saponifier l'hydroxyester E

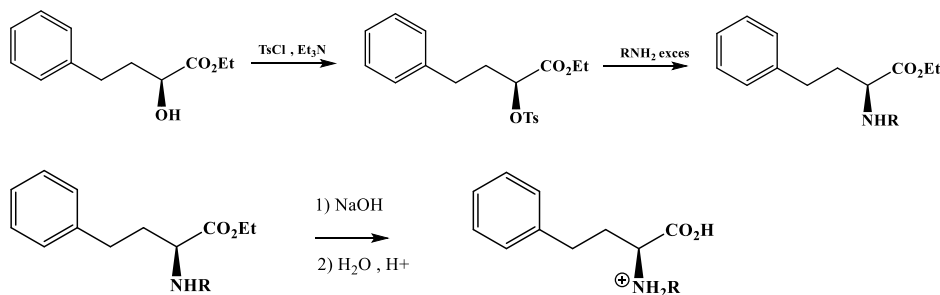


Un estérification de Fischer permet de former l'ester final.

Mécanisme de la saponification : AN de HO^- - E - A/B



Q6. Obtention de l'acide aminé : formellement cela suppose la substitution de OH par NHR , or un alcool. Or le groupe hydroxyle est un mauvais groupe partant : on active l'électrophilie de l'alcool en le transformant en ester sulfonique.



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 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$. 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 Ag_2CrO_4 .

La première opération consiste à utiliser une solution de sulfure de sodium pour transformer ces sels en sulfure d'argent précipité $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ que l'on récupérera par filtration.

Pour cela, on utilise une solution (S) de sulfure de sodium Na_2S .

Q1. Calculer le pH d'une solution de sulfure de sodium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer le matériel nécessaire permettant de mesurer ce pH .

Q2. On introduit le solide que l'on supposera être formé de $8,00 \text{ g}$ de chlorure d'argent AgCl(s) et de $2,00 \text{ g}$ de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ 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) : $\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{Ag} + \text{SO}_2\text{(g)}$

Q3. On désire récupérer l'argent contenu dans $9,607 \text{ g}$ 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 $1,00 \text{ bar}$.

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

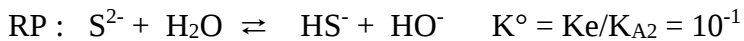
$$\text{AgCl} : K_{s1} = 10^{-9,8} \quad \text{Ag}_2\text{CrO}_4 : K_{s2} = 10^{-11,9} \quad \text{Ag}_2\text{S} : K_s = 10^{-49,2}$$

■ Constantes d'acidité

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

■ L'air est constitué à 80% de N_2 et à 20% de O_2

Q1. On adopte la démarche classique en utilisant les propriétés basiques de S^{2-}



A l'équilibre $K^\circ = \frac{x^2}{C-x}$

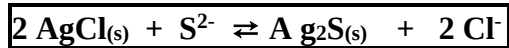
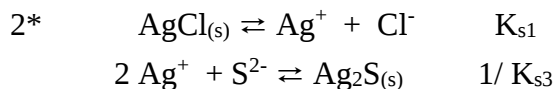
La résolution conduit à $x = 0,06$ et $pH = 14 + \log x$

pH = 12,8

Pour mesurer le pH il faut relier une **électrode de verre et une électrode de référence** (ou une **électrode de verre combinée**) à un **pH-mètre** .

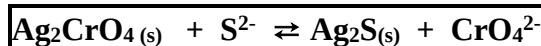
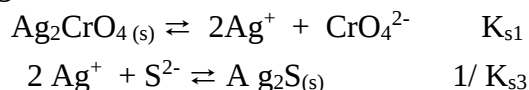
Q2. Formation de sulfure d'argent

A partir de AgCl



$K^\circ = \frac{K_{s1}^2}{K_{s3}} = 10^{29,6}$

A partir de Ag_2CrO_4



$K^\circ = \frac{K_{s2}}{K_{s3}} = 10^{37,3}$

Pour les deux réactions , leur constante d'équilibre vérifie bien (!) la condition $K^\circ \gg 10^4$: les deux réactions sont **quantitatives** .

Les deux réactions étant quantitatives , la quantité de matière d'ions sulfure peut s'exprimer simplement selon :

$n_{\min}(S^{2-}) = 0,5 n(AgCl) + n(Ag_2CrO_4)$

Et par ailleurs $n_{\min}(S^{2-}) = C V_{\min}$ d'où $CV = 0,5 n(AgCl) + n(Ag_2CrO_4)$

A.N. $M(AgCl) = 143,4 \text{ g mol}^{-1}$

$n(AgCl) = 8,00/143,4 = 0,056 \text{ mol}$

$M(Ag_2CrO_4) = 331,8 \text{ g mol}^{-1}$

$n(Ag_2CrO_4) = 2,00 / 331,8 = 0,006 \text{ mol}$

$V_{\min} = 340 \text{ mL}$

Obtention de l'argent métallique

Q3

■ **Nature de la réaction** : Dans le sulfure d'argent , le degré d'oxydation de l'argent est le même que celui de l'ion Ag^+ : +I

Dans l'argent métallique , le degré d'oxydation de l'argent est 0

La transformation chimique envisagée est donc une réaction redox.

(l'argent est réduit et parallèlement le soufre est oxydé du degré -II au degré + IV)

■ **Volume d'air nécessaire** :

La quantité minimale de dioxygène vérifie $n_{\min}(\text{O}_2) = n(\text{Ag}_2\text{S})$

Et compte tenu de la composition de l'air $n_{\min}(\text{air}) = 5 n_{\min}(\text{O}_2)$

Enfin en assimilant l'air à un mélange idéal de gaz parfaits : $PV_{\text{air}} = n_{\min}(\text{air}) RT$

A.N. $M(\text{Ag}_2\text{S}) = 247,9 \text{ g mol}^{-1}$ $n(\text{Ag}_2\text{S}) = 0,039 \text{ mol}$ $n(\text{air}) = 0,195 \text{ mol}$

$V_{\text{air}} = 21,6 \text{ L}$

■ *Masse d'argent récupérée*

$n(\text{Ag})_{\max} = 2 n(\text{Ag}_2\text{S})$

$m(\text{Ag})_{\max} = 8,4 \text{ g}$

■ En aérant le four, on introduit de l'air et donc du dioxygène : ainsi on est sûr que O_2 ne se retrouve en défaut.

■ Le dioxyde de soufre est connu pour avoir des propriétés acides en solution aqueuses. Pour le piéger on peut le faire barboter dans solution basique. On déplace l'équilibre de dissolution ($\text{SO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})}$) vers la droite : le dioxyde de soufre est éliminé du mélange gazeux.