

Question ouverte

Lorsque l'homme cultive de manière intensive les végétaux, le sol ne peut plus fournir assez d'élément azote pour une croissance efficace. Un apport d'engrais (apport extérieur de nutriments) est alors nécessaire.

On s'intéresse ici à la détermination de la composition d'un engrais solide riche en éléments azote et soufre. Cet engrais contient entre autres du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ et du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$.

Le protocole expérimental suivi est décrit ci-dessous :

Étape 1 : préparation d'une solution de l'engrais, notée S_0 , en ajoutant une masse m_0 de 0,200 g d'engrais solide dans un volume V_0 de 100 mL d'eau.

Étape 2 : introduire dans un erlenmeyer un volume V_1 égal à 10,0 mL de solution S_0 ;

Étape 3 : introduire une masse m_1 précise de 400 mg de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} . La masse m_1 choisie est telle que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions NO_3^- . Sous hotte, ajouter environ 10 mL d'acide sulfurique concentré ;

Étape 4 : porter le mélange à ébullition sous agitation pendant cinq minutes ;

Étape 5 : une fois la solution refroidie, titrer le contenu de l'erlenmeyer par une solution de permanganate de potassium de concentration en quantité de matière C égale à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à un changement de couleur. Le volume versé à l'équivalence V_E est égal à 13,0 mL.

Données :

Masse molaire du sel de Mohr : $M(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

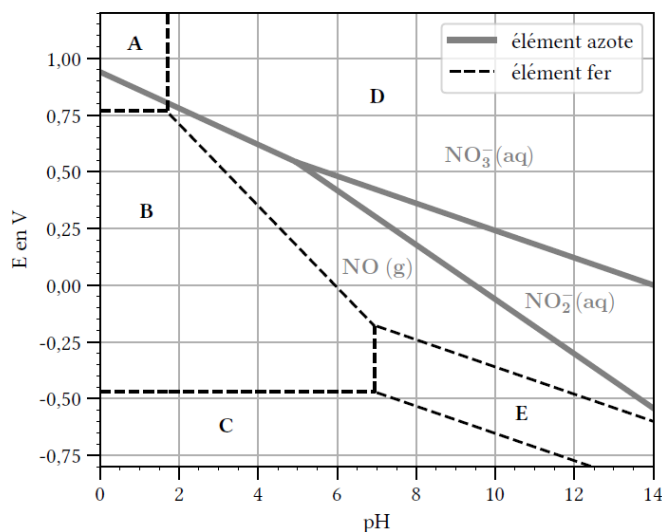
Masse molaire des ions nitrate : $M(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 :

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,51 \text{ V}$

Superposition des diagrammes E-pH de l'élément fer ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de l'élément azote ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

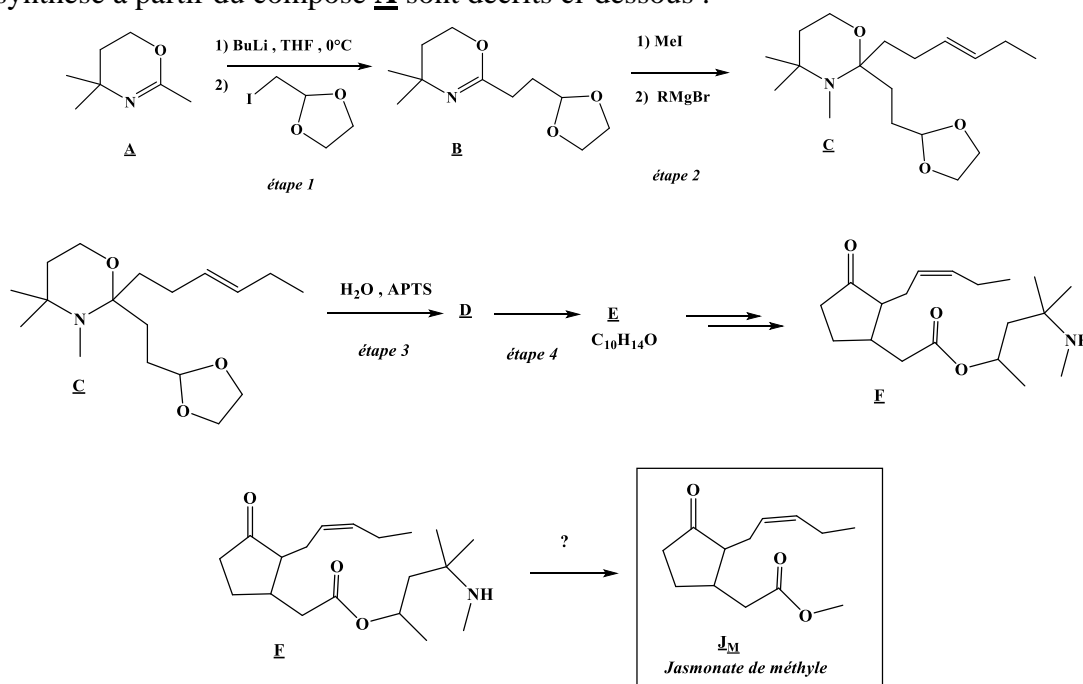
Le diagramme E-pH de l'élément fer comporte des zones repérées par les lettres A à E. Les espèces à considérer sont : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{s})$.



En utilisant les données fournies analyser le protocole et déterminer la fraction massique en élément azote sous forme de nitrate de l'engrais .

Exercice

Le jasmonate de méthyle (**J_M**) est impliqué dans la stratégie de défense des plantes. Sa structure et un schéma de synthèse à partir du composé **A** sont décrits ci-dessous .



Q1. Etape 1 : préciser le rôle joué par le butyllithium BuLi, justifier le choix du THF comme solvant et interpréter la formation du composé **B** (*L'écriture de mécanisme réactionnel n'est pas attendue*).

Q2. Etape 2 : déterminer la formule de l'organomagnésien . Une des précautions à respecter lors de sa préparation est de se placer en milieu anhydre . Justifier et expliquer comment cette précaution peut être satisfaite .

Q3. Le composé **C** présente une fonction N-O acétal dont la réactivité est similaire à celle d'un acétal . En déduire la structure du composé **D** qui conduit en milieu basique conduit à un composé cyclique **E** de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Proposer une base permettant de réaliser la transformation de **D** en **E** , décrire son mécanisme et déterminer la structure **E** .

Q4. Proposer un réactif et des conditions permettant d'optimiser la transformation de **F** en jasmonate de méthyle . Dénombrer les stéréoisomères de configuration du jasmonate de méthyle . Représenter un de ces stéréoisomères et son énantiomère ; indiquer une propriété physique permettant de les différencier .

Q5. Indiquer la position des éléments azote et oxygène dans la classification périodique . Ils se combinent pour donner l'ion nitrosium NO^+ . Tracer le diagramme des OM de cet ion sachant que les orbitales s et les orbitales p peuvent interagir . Préciser la symétrie de la HO , orbitale moléculaire liante . Déterminer l'indice (ou l'ordre) de liaison et le confronter à la structure de Lewis .

Q6. Donner une estimation de l'énergie de liaison N-O dans l'ion nitrosonium à partir des données fournies .

Données :


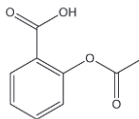
Numéros atomiques N : 7 O : 8

Énergie de liaison (dissociation) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: Cl-Cl : 239 ; $\text{N}\equiv\text{N}$: 945 ; $\text{O}=\text{O}$: 495 ; N-Cl : 181

Enthalpie standard de formation à 298 K $\text{NOCl}_{(g)}$: $51,7 \text{ kJmol}^{-1}$

Exemple 2 :

Exercice : L'aspirine est l'un des médicaments les plus consommés au monde (autour de 40 000 tonnes par an). Il possède des propriétés antalgiques et antipyrétiques. Le principe actif de l'aspirine est l'acide acétylsalicylique (noté AH dans la suite du sujet) dont la formule topologique est donnée figure 1. Cette molécule est présente à l'état naturel dans un certain nombre de plantes comme le saule (*salix alba*, qui est à l'origine du nom acide acétylsalicylique) ou la reine-des-prés .

	Substance active acide acétylsalicylique 500 mg par comprimé Excipients amidon de maïs, mannitol, arôme orange	 M = 180 gmol ⁻¹ formule topologique de l'acide acétylsalicylique (noté AH)
---	--	---

Q1. Un comprimé d'aspirine ne se dissout pas facilement dans l'eau distillée, proposer une interprétation.

Q2. Afin de vérifier la teneur en acide salicylique dans un comprimé d' « Aspirine 500 », on réalise un titrage pH-métrique d'une solution S selon le protocole suivant :

- Broyer soigneusement un comprimé d'aspirine dans un mortier en présence d'un peu d'eau distillée.
- Introduire la solution, le solide non dissous et les eaux de rinçage du mortier dans une fiole jaugée de volume $V_{\text{fiole}} = 500,0 \text{ mL}$. Ajouter un peu d'eau distillée puis agiter.
- Compléter jusqu'au trait de jauge et agiter la solution sur un agitateur magnétique jusqu'à la dissolution complète du solide qui peut être longue. On obtient la solution S.
- Prélever à la pipette jaugée $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S et les verser dans un bécher.
- Effectuer le titrage pH-métrique de cette solution d'acide acétylsalicylique AH de concentration C_A par une solution de soude ($\text{Na}^+ ; \text{HO}^-$) de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de soude versé est noté V_B .

On se limite à la partie du dosage avant l'équivalence obtenue pour un volume $V_{BE} \text{ mL}$ de solution de soude ajoutée.

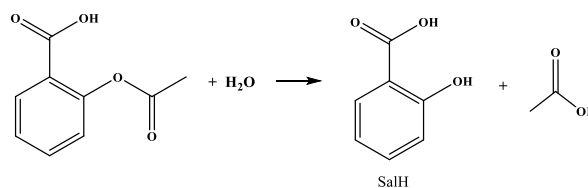
Quelques valeurs de pH ont été collectées et on représente les variations de la fonction $f(V_B) = 10^{-\text{pH}} V_B$ en fonction de V_B : il s'agit d'une droite de coefficient directeur $a = -1,78 \cdot 10^{-4}$ et d'ordonnée à l'origine $b = 1,97 \cdot 10^{-3}$.

Q2. Etablir une relation entre la fonction $f(V_B)$ et la constante d'acidité K_a . En déduire deux méthodes permettant de déterminer la valeur du volume équivalent

Q3. Déterminer la masse d'acide salicylique contenue dans le comprimé. Conclure .

Q4. Déterminer la valeur de $\text{p}K_a$.

L'efficacité d'un médicament dépend de sa stabilité chimique. L'hydrolyse d'un médicament peut être une raison majeure de son instabilité. Lorsque l'aspirine subit une réaction d'hydrolyse, les produits de dégradation sont l'acide salicylique



La cinétique de la réaction d'hydrolyse est étudiée expérimentalement à une température $T = 39^\circ\text{C}$ et à pH fixé. Pour cela on dissout de l'aspirine dans un litre d'eau. On mesure ensuite par spectrophotométrie l'évolution de la concentration en acide acétylsalicylique AH au cours du temps. Les résultats sont collectés dans le tableau 2.

Temps (s)	0	600	1200	1800	2400	3000	3600
[AH] molL ⁻¹	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-3}$

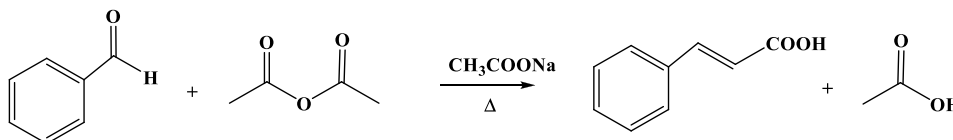
Q5. Ces résultats permettent de montrer que la réaction d'hydrolyse est d'ordre 1 par rapport à l'acide acétylsalicylique ; les utiliser pour déterminer le temps nécessaire à la dégradation par hydrolyse de 90 % de l'aspirine .

Q6. Indiquer comment choisir le pH pour défavoriser la réaction d'hydrolyse et proposer dans ces conditions un mécanisme .

Exemple 3 :

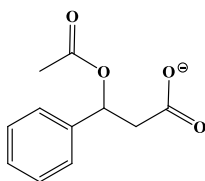
Question ouverte

La réaction de Perkin est utilisée pour la synthèse d'acides α,β -insaturés. Elle met en jeu un aldéhyde aromatique, un anhydride d'acide en présence d'une base, à haute température. Un exemple est décrit dans le schéma réactionnel suivant :



Proposer un mécanisme pour cette réaction et analyser les conditions expérimentales retenues.

Indication : l'intermédiaire suivant a été décelé dans le milieu réactionnel.



Exercice :

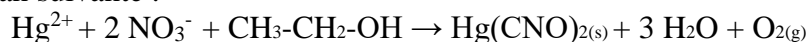
Le fulminate de mercure de formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ est un explosif très sensible aux chocs. Il a été employé dans les amorces des cartouches jusqu'à la 2^e guerre mondiale.

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

Document 2 : Préparation du fulminate de mercure

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

Tout d'abord, on fait réagir du mercure liquide avec une solution d'acide nitrique (H^+ ; NO_3^-) en excès. Après réaction complète du métal, on introduit de l'éthanol à la solution obtenue. Il se produit la réaction d'équation-bilan suivante :



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

Q1. Déterminer l'équation de la réaction modélisant la première étape de la synthèse notée (1). Exprimer en fonction des données puis évaluer sa constante thermodynamique notée K°_1 . Conclure quant au caractère quantitatif ou non de cette réaction.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Données :

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

couple	H ⁺ / H _{2(g)}	NO ₃ ⁻ / NO _{2(g)}	Hg ²⁺ / Hg(l)	O _{2(g)} / H ₂ O
Potentiel standard à pH = 0 et 298 K	0,00 V	0,80 V	0,85 V	1,23 V

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

masse volumique du fulminate de mercure Hg(CNO)_{2(s)} : $\rho = 4,43 \text{ gcm}^{-3}$
 constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Exemple 4 :

Question ouverte

Pour éviter le grippage de certaines pièces métalliques frottantes , on utilise souvent des coussinets anti-friction constitués d'une lame d'acier revêtue d'un matériau à base de plomb. Ce matériau peut être déposé par traitement électrolytique .

On réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb de concentration $C = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, à pH = 0 entre le coussinet à revêtir, placé en cathode, et une électrode de plomb , placée en anode.

On obtient les résultats réunis dans le tableau ci-dessous .

Tension aux bornes de la cellule (V , volts)	0	0,11	1,03	2,07	3,12	3,94
Courant traversant la cellule I (ampère)	0	0,015	0,147	0,292	0,433	0,575
Durée de l'électrolyse t(seconde)		900	900	900	900	900
masse de plomb déposée m(milligramme)	0	14,5	135,1	211,9	297,4	383,9

Analyser ces résultats , discuter du choix du matériau d'anode et des valeurs optimales de l'intensité et de tension aux bornes de la cellule .

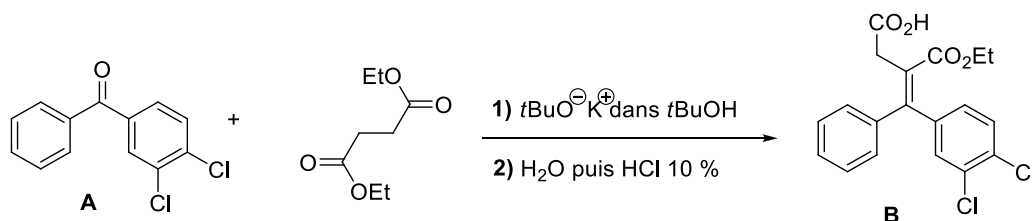
Données :

Masse molaire du plomb : $207,2 \text{ gmol}^{-1}$

Potentiel standard du couple Pb²⁺ / Pb : $E^\circ = -0,13$

Exercice :

La réaction du composé **A** avec le butanedioate de diéthyle est réalisée dans le tertiobutanol (*t*-BuOH) en présence de tertiobutanolate de potassium (*t*-BuOK). Après hydrolyse, cette réaction conduit au monoester **B**.

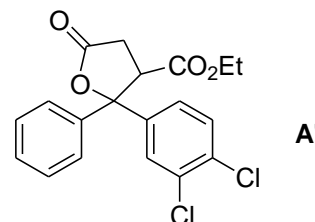


1. Rappeler l'ordre de grandeur du pKa associé au couple acido-basique (*t*-BuOH/*t*-BuO⁻). Proposer une méthode de formation de l'ion *t*BuO⁻ à partir de l'alcool *t*BuOH.

La potasse aurait-elle pu être utilisée à la place du tertiobutanolate de potassium (*t*-BuOK) ?

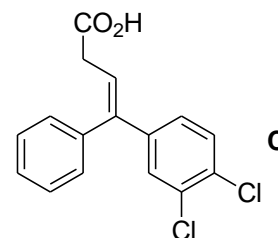
2. Dans la publication dont est extraite cette réaction, on peut lire «*L'obtention du monoester B en fin de réaction peut paraître surprenante* » ; commenter.

Afin d'interpréter la formation du monoester **B**, des études complémentaires ont été réalisées. Ainsi au cours de la première phase de la réaction (avant l'addition d'eau), la lactone intermédiaire **A'** représentée ci-après a pu être détectée



3. Proposer un mécanisme permettant d'interpréter la formation de **A'** à partir de **A** puis de **B** à partir de **A'**

Après un reflux pendant 36h du composé **B** en milieu acide (mélange d'acides éthanoïque et bromhydrique), on isole le composé **C** représenté ci-contre.



Le composé **C** est dissous dans de l'acétate d'éthyle. On ajoute dans cette solution du palladium sur charbon, et on y fait barboter du dihydrogène. Après traitements on isole le composé **D**.

4. Proposer un schéma annoté du montage ayant servi lors de la formation du composé **C** et préciser son intérêt.

5- Représenter le composé **D** en formule topologique.

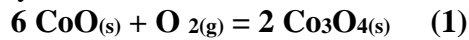
La réaction de formation de **D** est-elle stéréosélective ? Justifier.

6- Par action sur **D** d'un léger excès de chlorure de thionyle SOCl₂ on obtient un composé **E** ; indiquer sa formule.

Exemple 5

Question ouverte :

L'oxyde de cobalt CoO peut être oxydé en Co_3O_4 selon la réaction d'équation bilan :



Afin d'étudier cette transformation, on introduit dans un récipient de volume V_0 $n_1 = 1,00$ mol de monoxyde de cobalt solide, CoO (s), et $n_2 = 0,300$ mol de dioxygène gazeux.

Le récipient est maintenu à la température de 1150 K.

On observe en particulier une évolution différente du système chimique selon le volume initial du récipient V_0 .

Interpréter et indiquer la composition du système en fonction du volume V_0

Données

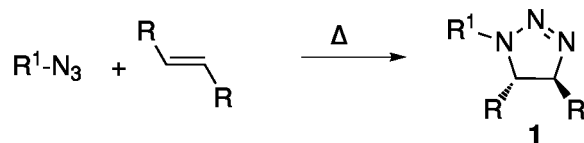
Constante d'équilibre de la réaction (1) $K^\circ(1150\text{K}) = 0,31$

Le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$ sera considéré comme un gaz parfait.

Les deux solides CoO (s), et Co_3O_4 (s) sont non miscibles.

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Exercice : La réaction de Huisgen consiste en une cycloaddition dipolaire-1,3 impliquant un dipôle-1,3 (espèce chimique possédant un enchaînement de 3 atomes avec une charge positive sur un atome et une charge négative sur un autre, soit 4 électrons π délocalisés sur 3 atomes) et un alcène . Un exemple est décrit ci-dessous



Dans la suite , on considère la réaction entre l'azidobenzène ($R^1 = C_6H_5$) et le propène.

1. Donner la structure des produits susceptibles d'être formés lors de la réaction entre l'azidobenzène et le propène . Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre eux?

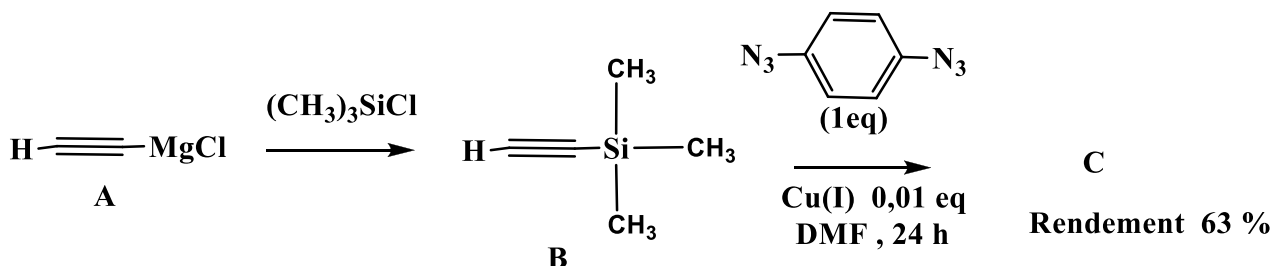
2. Par analogie avec la réaction de Diels-Alder, proposer un mécanisme de formation de ces produits.

Afin d'interpréter la réactivité on se place dans le cadre du modèle frontalier .

Les caractéristiques des orbitales frontalières du propène et de l'azidobenzène sont données en annexe.

3. Prévoir quel est l'isomère majoritaire attendu lors de la réaction entre le propène et l'azido benzène .

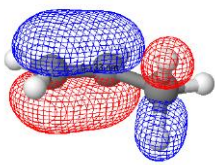
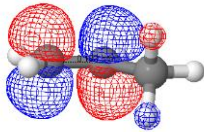
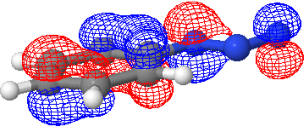
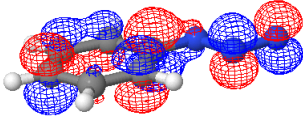
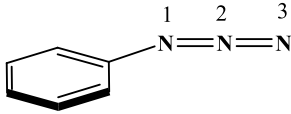
En 2002 , la réaction de Huisgen a été observé pour l' alcyne **B** et il a été montré que l'utilisation de sels de cuivre (I) augmente la sélectivité et la vitesse :

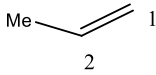


4. Indiquer la nature de la transformation $A \rightarrow B$ et proposer une voie de synthèse de l'organomagnésien A à partir du 1-chlorobutane et d'acétylène (éthyne). On précisera le type de réaction mise en jeu ainsi que les conditions expérimentales pour chacune des étapes.

5. Le spectre RMN 1H ($(CD_3)_2SO$, 250 MHz) du composé **C** présente un singulet à 0,32 ppm (9H), un doublet à 7,34 ppm (2H, $J = 9,0$ Hz), un doublet à 7,95 ppm (2H, $J = 9,0$ Hz) et un singulet à 8,84 ppm (1H). Proposer une structure pour le composé **C** et interpréter au mieux les signaux RMN.

6. Cette dernière réaction a été mise à profit dans la synthèse d'un polymère semi cristallin thermoplastique . Rappeler la signification du terme « thermoplastique » et donner l'allure de la courbe donnant les variations du module de Young du polymère en fonction de la température . On précisera l'état du polymère dans chaque partie de la courbe .

Propène	 Energie : -13,6 eV	 Energie : 4,9 e V	$\begin{matrix} & 2 & \\ 1 & \text{CH}_2=\text{CH}- & 3 \\ & & \text{CH}_3 \end{matrix}$
Azido benzene	 Energie : -11,1 eV	 Energie : 3,1 eV	

Molécule	 propène		Ph-N ₃ azidobenzène		
Orbitale					
Energie (eV)	-13,6	4,4	Energie (eV)	-11,1	3,1
C(1)	0,71	- 0,68	N(1) N terminal	0,42	-0,50
C(2)	0,61	0,71	N(2)	0	0,53
			N(3) N lié au phényle	-0,60	-0,17

Exemple 6 – Exercice

Le bleu de Prusse a été mis en évidence par hasard en 1708 et a longtemps été considéré comme le premier pigment synthétique avant la découverte du bleu égyptien de l'époque antique.

Le bleu de Prusse peut être préparé par réaction entre une solution aqueuse de nitrate de fer(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Il se forme alors un solide bleu, le bleu de Prusse de formule : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Q1. Indiquer les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans leur état fondamental, indiquer quel est a priori l'ion le plus stable et préciser s'il est diamagnétique ou paramagnétique.

Q2. Une représentation des surfaces d'isodensité des orbitales et les énergies des orbitales frontalières de l'ion cyanure CN^- sont données ci contre.

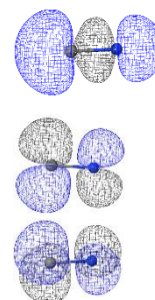
Préciser leur symétrie (σ ou π), leur caractère liant, anti-liant ou non liant. Prévoir le site nucléophile de l'ion.

Energie

- 3,1 eV

10,2 eV

Représentation



Q3 Selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) la valeur limite légale admissible des ions cyanure dans les eaux potables vaut : $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Une solution aqueuse d'hexacyanoferrate (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, de concentration $C = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ respecte-t-elle cette valeur limite ?

Q4. Après avoir écrit l'équation bilan de la dissolution du bleu de Prusse en ses deux ions constitutifs, exprimer puis évaluer sa solubilité dans l'eau.

Il existe un autre type de bleu de Prusse de formule $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, soluble dans l'eau et dont la structure cristalline a pu être déterminée. Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées pour les ions $\text{Fe}(\text{II})$ où les ions $\text{Fe}(\text{III})$ occupent tous les sites octaédriques. Les ions CN^- se situent entre les ions fer (II) et fer (III) sur les segments de la structure où la distance $d(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+})$ est la plus courte, les ions fer (III) étant liés aux ions cyanure par l'atome d'azote. Les ions potassium occupent quant à eux la moitié des sites tétraédriques.

Q5. Faire un schéma correspondant à cette structure en ne représentant que les cations et en justifiant leurs positions respectives. Sur un deuxième schéma représenter une face de la structure en faisant apparaître les ions CN^- . Vérifier que cette structure est compatible avec la formule $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Q6. Le rayon maximal pour un cation occupant les sites tétraédriques, déterminé à partir des rayons ioniques des ions du fer, vaut 182 pm. En déduire le paramètre de maille du bleu de Prusse de type A puis évaluer la masse volumique de ce type de bleu de Prusse.

Données :

Élément	C	N	K	Fe
Numéro atomique	6	7	19	26
Masse molaire / g.mol^{-1}	12,0	14,0	39,1	55,8

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Produit de solubilité : $pK_s(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3) = pK_{s2} = 40$

Constantes globales de dissociation : $pK_d(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 35$

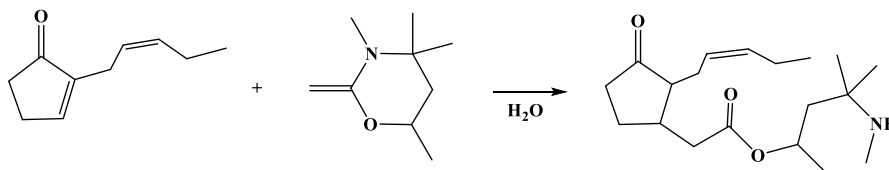
Rayons ioniques selon Pauling : $\text{Fe}^{2+} : 76 \text{ pm}$; $\text{Fe}^{3+} : 64 \text{ pm}$; $\text{K}^+ : 151 \text{ pm}$

Exemple 7 :

Question ouverte .

Le jasmonate de méthyle est impliqué dans la stratégie de défense des plantes.

Une des étapes de la synthèse du jasmonate de méthyle proposée par A.I.Meyers 1 et N.Nazarenko est schématisée ci-dessous .



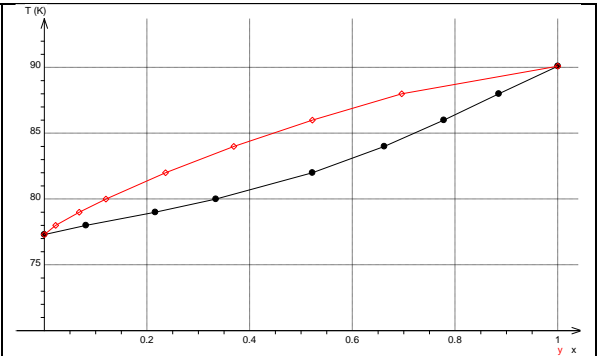
Hormis l'eau , aucun autre composé chimique n'est introduit dans le milieu .

Proposer un mécanisme réactionnel pour cette étape

Exercice : Obtention de dioxygène

La source principale de dioxygène est l'air qui est assimilé à un mélange idéal $O_2 - N_2$ dans les proportions 20/80. Après liquéfaction de l'air, une distillation fractionnée permet de séparer les deux constituants.

Q1. On donne ci contre le diagramme binaire isobare ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$) du mélange binaire $O_2 - N_2$.
Ordonnée : T (K) Abscisse : fraction molaire en O_2
Indiquer quelle est l'espèce la plus volatile
Déterminer sur ce diagramme la température à laquelle l'air doit être porté pour qu'il soit totalement liquéfié.



La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique correspondante :



Q2. Définir puis déterminer la variance du système chimique considéré.

Q3. A partir des données fournies ; indiquer quel est le signe attendu pour l'enthalpie standard de la réaction (R1). Proposer une méthode de calcul permettant de déterminer sa valeur (les calculs ne sont pas attendus).

Q4. Dans un récipient indilatable, vide d'air, de 2,4 L on introduit 8,45 g de $\text{BaO}_{2(s)}$. la température est portée à 727°C .

a-Déterminer la composition du système à l'équilibre.

b -Au système dans l'état d'équilibre précédent on ajoute du dioxygène gazeux : quelles en sont les conséquences ?

Q5. Le baryum est un élément alcalino-terreux dont le cation le plus stable est utilisé pour titrer les ions sulfate des eaux minérales. Il s'agit d'un titrage par précipitation usuellement suivi par conductimétrie. Indiquer la position du baryum dans la classification et donner un autre exemple d'élément se trouvant dans la même colonne.

Indiquer l'équation bilan de la réaction support du titrage et préciser à quelle condition sur les conductivités molaires ioniques la conductimétrie est une méthode de suivi pertinente.

Q6. Exprimer et évaluer la solubilité du sulfate de baryum dans l'eau et dans une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Données :

- Les gaz sont supposés parfaits. On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- Masse molaire du peroxyde de baryum $M = 169 \text{ gmol}^{-1}$
- Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression d'oxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO_2 , BaO et O_2 :

T $^\circ\text{C}$	727	794	835	927
P (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

- Les deux acidités de l'acide sulfurique seront supposées fortes.
- Produit de solubilité du sulfate de baryum $K_S = 10^{-10}$

Exemple 8 : extrait d'un sujet de Centrale

On établit une stratégie de synthèse pour lier les atomes α et β des deux fragments présentés figure 1.

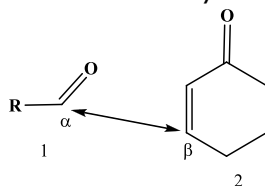


Figure 1 : Fragments à lier

1. En donnant sa formule de Lewis, justifier rapidement que l'atome de carbone de l'ion cyanure NC^- soit nucléophile.

2. L'aldéhyde 1 est mis à réagir en présence de cyanure de potassium KCN dans l'acide acétique. Donner la formule topologique de l'espèce chimique 3 obtenue.

3. L'espèce 3 est mise en présence d'éthoxyéthène 4 (figure 2) et en milieu acide. On isole alors un acétal 5. Proposer un mécanisme pour la formation de 5.



Figure 2 : Ethoxyéthène 4

4. L'espèce chimique 5 est placée en présence d'un équivalent de diisopropylamide de lithium (LDA). On ajoute ensuite lentement un équivalent d'espèce chimique 2, puis on réalise une hydrolyse en milieu acide. On isole une espèce 6 dont le spectre infrarouge ne présente aucune bande d'absorption caractéristique de la présence d'une double liaison C = C. Donner la formule topologique de 6.

5. L'espèce 6 est chauffée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Lors de cette réaction, on forme l'espèce 7 ($R - \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$) contenant le groupe R—, deux espèces organiques ainsi qu'un gaz très toxique qui doit être piégé. Donner la formule topologique de 7.

6. Analyse de la séquence : attribuer un caractère nucléophile ou électrophile aux atomes de carbone a et b des espèces 1 et 2. Conclure sur l'intérêt de la synthèse proposée.

7. Rétrosynthèse : proposer une méthode de synthèse de l'espèce 8 présentée ci-dessous à partir d'alcool benzylique $\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ et de propanone.

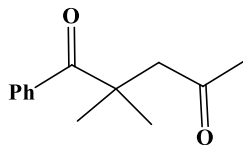


Figure 3 : Espèce 8

Deuxième partie

Données

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad F = 96,485 \cdot 10^3 \text{ Cmol}^{-1}$$

1 A quoi correspond l'état standard des deux premières espèces du tableau suivant ?

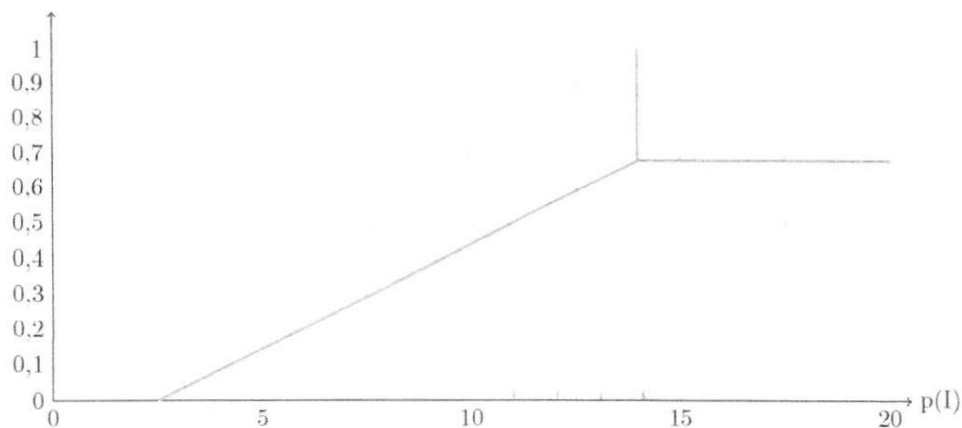
A 25°C	Ag(s)	Ag ⁺ _(aq)	AgI _(s)	I _(aq)
$\Delta_f H^\circ$ (kJmol ⁻¹)	0	105,6	-61,8	-55,2
$\Delta_f G^\circ$ (kJmol ⁻¹)	0	77,1	-66,2	-51,6
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	42,6	72,7	115,5	111,3
C_p °	25,4	21,8	56,8	142,3

2. On donne la valeur absolue de l'enthalpie standard de dissolution de l'iodure d'argent dans l'eau à 25°C : 91,7 kJmol⁻¹

a. A-t-on une idée de son signe sans calcul ? Proposer deux méthodes de calcul de cette valeur avec les tables ci-dessus .

b. Montrer que cette valeur est en accord avec le diagramme potentiel —pI de l'argent ci-dessous .

c. Comment est modifié qualitativement ce diagramme lorsque la température augmente ?



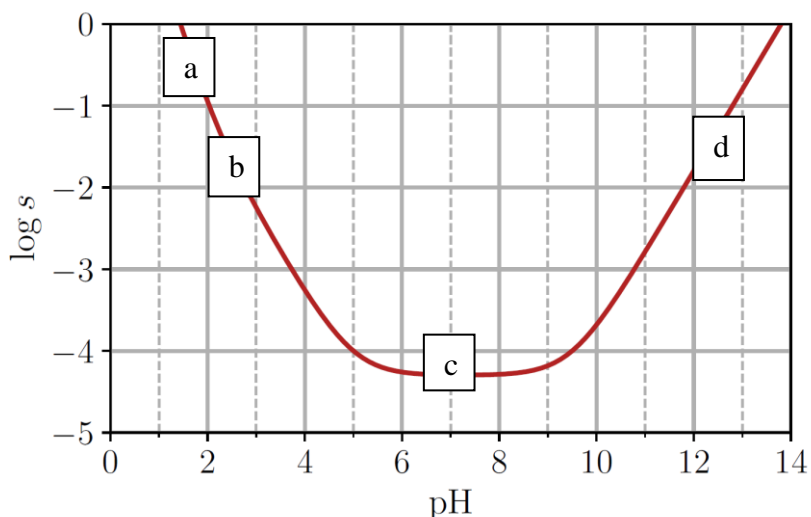
Simulation du diagramme potentiel-pI de l'argent à 25°C (espèces Ag_{aq}⁺, Ag_(s), AgI_(s)). Concentration de travail : $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Partie A – Solubilité de $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$

Données : $\text{p}K_{\text{A}}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(\text{OH})^+) = 2,1$; $\text{p}K_{\text{S}}(\text{Sn}(\text{OH})_2) = 25,2$; $Z(\text{Sn}) = 50$.

1. On dispose d'une solution de Sn^{2+} à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

2. Les différentes espèces où l'étain Sn a un n.o. = +II sont : $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Sn}(\text{OH})^+(\text{aq})$, $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{aq})$, et un complexe $\text{Sn}(\text{OH})_n^{(n-2)-}(\text{aq})$. Le diagramme de solubilité de Sn(+II) en solution aqueuse en fonction du pH est fourni ci-dessous.



a. Expliquer qualitativement l'allure de la courbe.

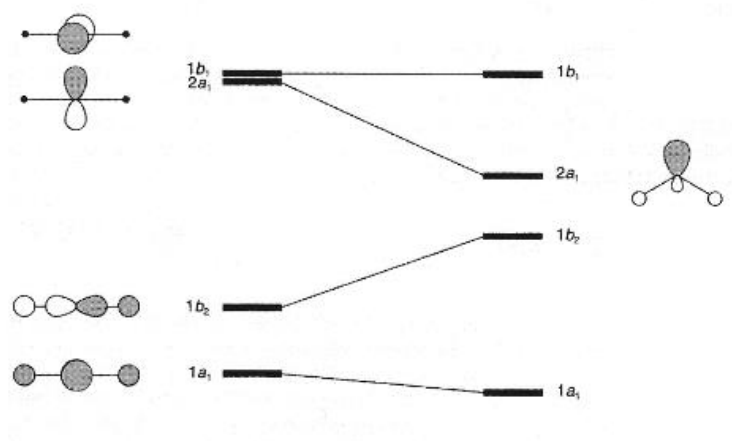
b. Trouver la pente du segment (a)

c. Déterminer la stœchiométrie n du complexe $\text{Sn}(\text{OH})_n^{(n-2)-}(\text{aq})$.

d. A partir du graphique déterminer la constante d'équilibre entre $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{aq})$.

Partie B : Étude de SnH_2

Le diagramme des OM à partir des OA de valence de Sn et des OM de H_2 linéaire est représenté ci-dessous.



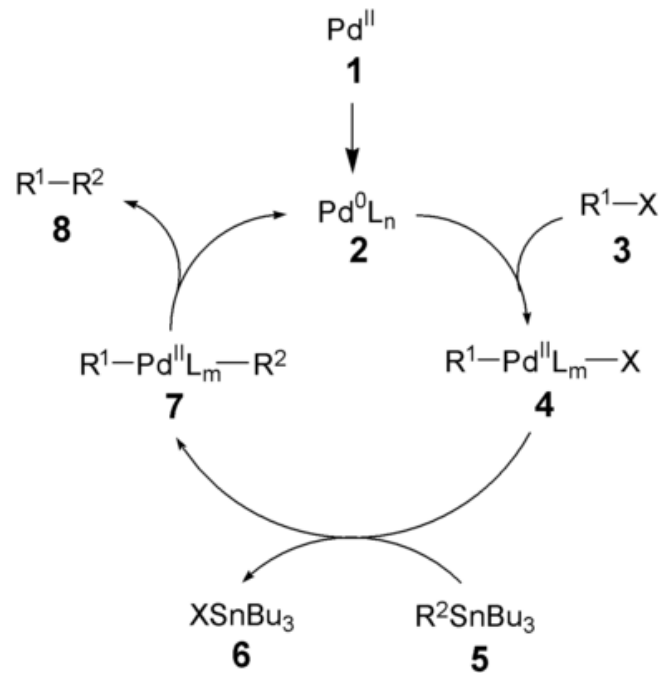
3. Dessiner les OM absentes sur la figure.

4. Expliquer qualitativement le passage linéaire coudée.

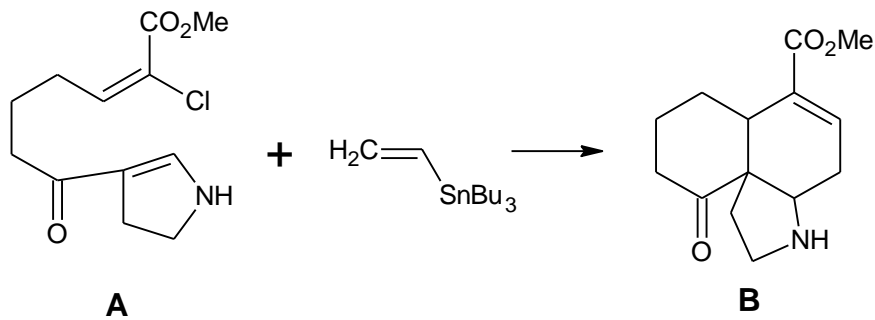
5. SnH_2 est-elle linéaire ou coudée ?

Partie C : Cycle catalytique de Stille

Le cycle catalytique de Stille permet de former des liaisons carbone-carbone (C-C) entre deux fragments organiques. Deux molécules organiques (souvent un halogénure organique et un composé organostannique) sont assemblées pour construire des structures plus complexes, notamment en synthèse de médicaments ou de matériaux.

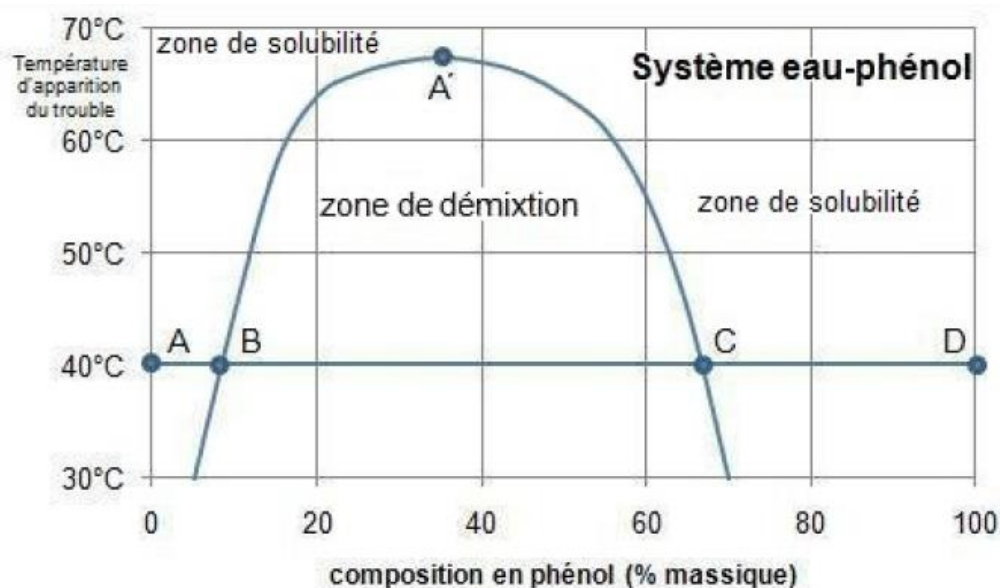


- Donner le bilan de cette synthèse.
- Donner le nom de chaque étape du cycle.
- Lors de l'étape 5 → 6, le n.o. de Sn varie-t-il ?
- Expliquer le passage de A à B.



Partie A – Solubilité eau-phénol

On donne à droite la courbe de démixtion de l'eau et du phénol à l'état liquide.



1. a. Indiquer à quoi correspondent les deux domaines du diagramme.
- b. Pourquoi a-t-on miscibilité partielle entre l'eau et le phénol ?
- c. La dissolution du phénol dans l'eau est-elle endo ou exothermique ?
2. Déterminer la solubilité du phénol dans l'eau à 40 °C.

Données : $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

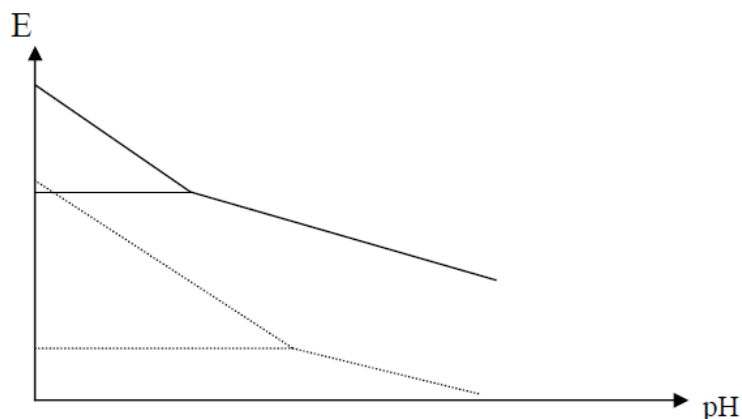
3. Déterminer le pH d'une solution de phénol à $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis à $C_0' = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $pK_A = 10,0$ pour le couple phénol/phénolate.
4. Pour $m(\text{phénol}) = 40 \text{ g}$ et $m(\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ g}$ à 40°C, déterminer la masse de phénol dans chaque phase.

Partie B – Dosage du phénol

5. À l'aide du protocole opératoire et des diagrammes E-pH ci-dessous, expliquer le principe du dosage et déterminer la valeur de C_0 en supposant $V_E = 9,0 \text{ mL}$.

Document 1 : Diagrammes E-pH

Les allures des diagrammes E-pH du brome (traits pleins) et de l'iode (tirets) sont représentées ci-dessous. Les espèces y figurant sont $X_2(\text{aq})$, XO_3^- et X^- avec $X = \text{Br}$ ou I . Les points de d'intersection ont des pH voisins de 4 et 8.



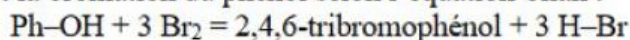
Couple	S ₄ O ₆ ²⁻ (tétrathionate)/S ₂ O ₃ ²⁻ (thiosulfate)	I ₂ /I ⁻	Br ₂ /Br ⁻	BrO ₃ ⁻ /Br ₂
E° (V)	0,10	0,62	1,09	1,50

Document 2 : Dosage du phénol

DOSAGE PAR OXYDO-RÉDUCTION

1° OBJECTIF

On se propose de titrer une solution aqueuse de phénol de concentration C₀ inconnue. La réaction choisie est la bromation du phénol selon l'équation-bilan :



Le 2,4,6-tribromophénol est un composé solide.

2° MANIPULATIONS

Dans un erlenmeyer de 200 mL, mélanger dans l'ordre :

* 10,0 mL = V₀ de solution de Phénol (pipette)

* 20 mL de solution de bromure de potassium à 10% (éprouvette)

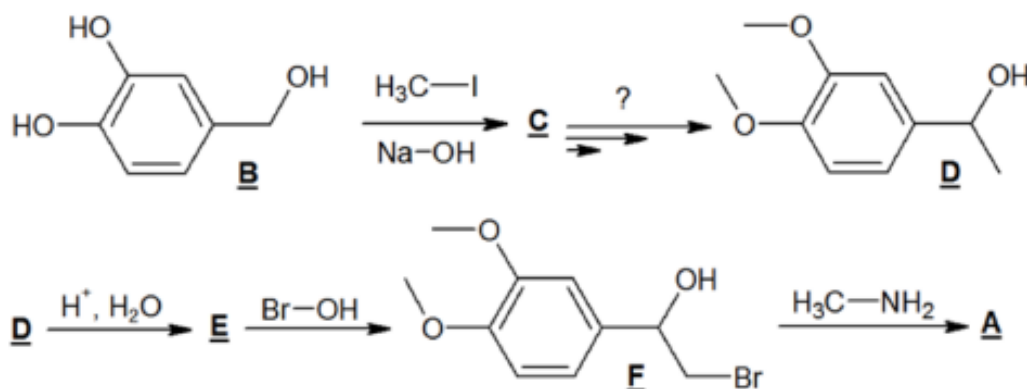
* 20,0 mL = V_L de solution de bromate de potassium de concentration C_L = 0,020 mol.L⁻¹ (pipette)

Additionner lentement, sous agitation, 10 mL d'acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹ (éprouvette) ; **boucher** ; laisser sous agitation 5 minutes puis laisser reposer 5 minutes.

Ajouter 10 mL de solution d'iodure de potassium à 10% (éprouvette) ; **boucher** ; agiter pendant 2 minutes.

Titrer par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C = 0,10 mol.L⁻¹ en repérant l'équivalence par une méthode appropriée.

Partie C : Synthèse de l'adrénaline



Synthèse de l'adrénaline A

6. Donner les structures des composés C, E et A. indiquer la nature du mécanisme de chaque réaction. Combien de stéréo-isomères de A a-t-on formé ? S'il y en a plusieurs peut-on les séparer facilement ?

7. Proposer une synthèse de D à partir de C.

