

Préparation des oraux de chimie :

Oraux type CC INP :

Page 1 à 12 : questions ouvertes de chimie générale

Page 13 à 18 : questions ouvertes de chimie organique

Page 19 à 46 : exercices de chimie générale

Page 47 à 79 : exercices de chimie organique

Oraux type Centrale :

Page 80 à 90 : exercices de chimie organique

Exemples de sujets de TP :

Page 91 à 101 : TP de chimie générale

Page 102 à 106 : TP de chimie organique

Quelques exemples de questions ouvertes :

Exemple n°1 :

Commenter et expliquer le protocole suivant.

Dans le ballon bicol, introduire avec précaution les 13,0 mL de pentanol (ou alcool amylique), les 8,0 mL d'acide éthanoïque et 20 ml de cyclohexane. Ajouter 0,5 g d'APTS et un barreau aimanté.

Réaliser un montage de type Dean-Stark.

Porter doucement le mélange à reflux sous agitation pendant environ 45 min.

Arrêter le chauffage et descendre le chauffe-ballon. Laisser refroidir le ballon à l'air quelques minutes en laissant la circulation d'eau.

Récupérer la phase organique du décanteur et la reverser dans le ballon.

Exemple n°2 :

Le dioxyde de carbone CO_2 sous forme libre sur Terre est essentiellement présent soit gazeux dans l'atmosphère $CO_{2(g)}$, soit dissous dans l'eau $CO_{2(aq)}$.

Il est dit que dans certaines zones du globe terrestre, l'océan joue le rôle de pompe à CO_2 .

Expliquer et déterminer de quelles zones il s'agit.

On donne :

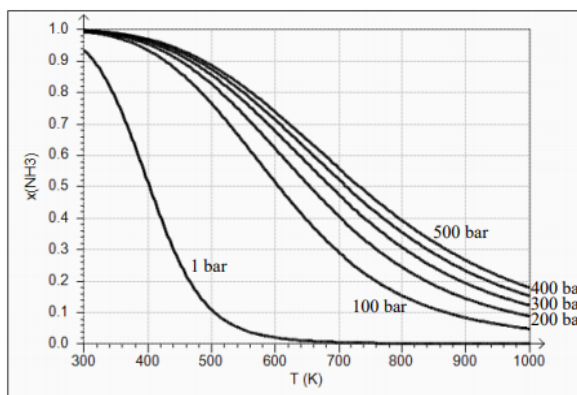
$$\Delta_f H^\circ(CO_{2(aq)}) = - 413,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) = - 393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

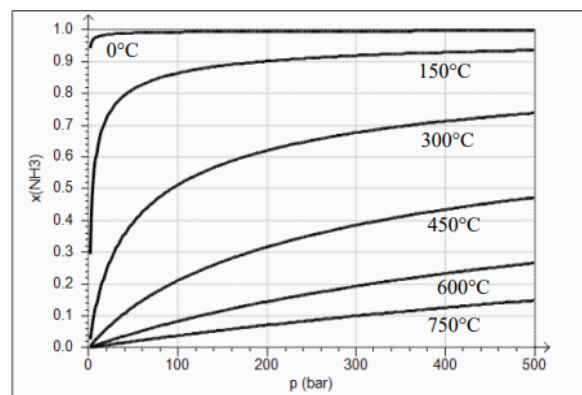
Exemple n°3 :

Industriellement, l'ammoniac NH_3 gazeux est obtenu à partir de diazote et de dihydrogène, à une température de $500^\circ C$ et à une pression adéquate.

Expliquer les conditions opératoires permettant une bonne production de NH_3 .



Réseau d'isobares
Évolution de la fraction molaire
en ammoniac dans le mélange à l'équilibre
en fonction de la température à diverses pressions.



Réseau d'isothermes
Évolution de la fraction molaire
en ammoniac dans le mélange à l'équilibre
en fonction de la pression à diverses températures.

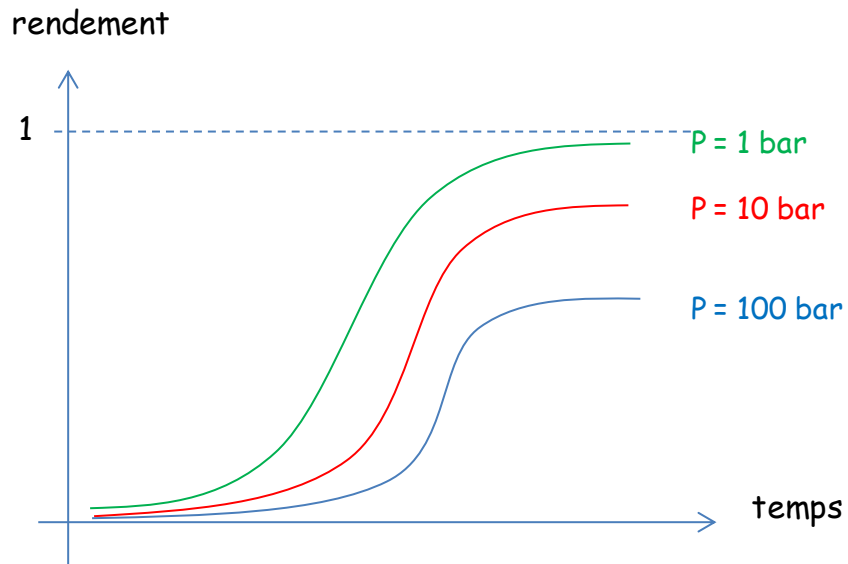
Exemple n°4 :

Soit la réaction de dissociation d'un gaz en deux autres gaz selon le bilan :



L'enthalpie standard de réaction à 298 K vaut $\Delta_r H^\circ = 52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le rendement de cette réaction au cours du temps, pour différentes pressions, est fourni sur le diagramme suivant :



Quelles sont les conditions opératoires à choisir pour optimiser la réaction ?

Exemple n°5 :

Les acides α -aminés constituent les matières de base des polypeptides et des protéines qui interviennent dans les systèmes de régulation et jouent le rôle d'enzymes (catalyseurs biologiques). Ce sont des molécules qui interagissent avec un milieu ayant un certain pH.

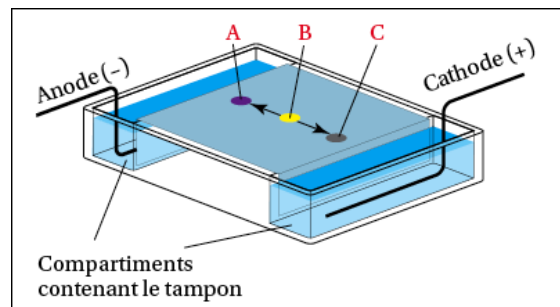
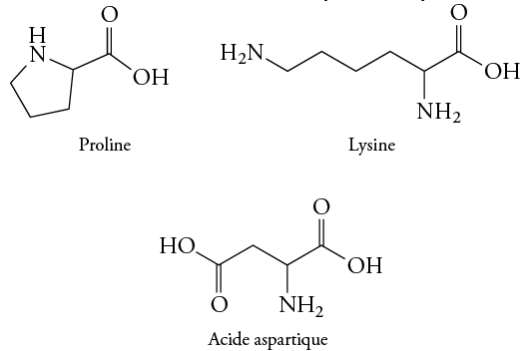
C'est le pH du milieu des acides aminés qui va déterminer leur forme ionique. En fait, les acides aminés ne sont jamais sous la forme NH_2/COOH , mais plutôt sous trois types différents : la forme acide, la forme basique ou la forme isoélectrique, ou zwitterion.

Des particules ayant une charge électrique et soumises à l'action d'un champ électrique se déplacent dans la direction du champ vers le pôle de signe opposé à leur charge, à une vitesse proportionnelle à cette charge.

Le pKa du couple $\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$ est usuellement autour de 4-5. Le pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vaut 10.

On cherche à séparer par électrophorèse sur papier les acides aminés d'un mélange de proline (pKa : 2,0 et 10,6), de lysine (pKa : 2,1 et 9,1 et 10,7) et d'acide aspartique (pKa : 2,0 et 4,0 et 10,0) dont les formules semi-développées sont présentées ci-dessous.

On réalise cette expérience dans une solution tampon de pH = 6,3.



Le mélange est déposé au centre du papier. Les deux extrémités sont au contact d'un compartiment contenant une solution tampon. Chaque compartiment est relié à une électrode. Un générateur applique une tension pendant une heure.

Ensuite, on vaporise le papier avec de la ninhydrine, ce qui permet de révéler la présence des acides aminés par l'apparition de taches colorées.

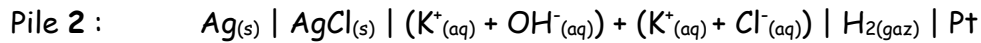
Expliquer pourquoi, avec cette solution tampon, on arrive à séparer les trois acides aminés.

Exemple n°6 :

On cherche à déterminer la valeur du pK_e de l'eau pure, supposée inconnue. On construit pour cela deux piles :



La pression en dihydrogène est de 1 bar et la concentration en acide chlorhydrique vaut $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



La pression en dihydrogène est de 1 bar, les concentrations en hydroxyde de potassium et en chlorure de potassium valent $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact. L'électrode d'argent est le pôle positif de ces deux piles.

Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent, la mesure de la force électromotrice de la pile double donne $E = 0,472 \text{ V}$ à 25°C ;

En déduire la valeur du pK_e de l'eau à cette température et comparer à la valeur connue à 25°C .

Exemple n°7 :

On considère une électrode de fer et une électrode de platine plongeant dans un bécher contenant une solution de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de l'orthophénantroline. On relie les deux électrodes entre elles par un fil électrique.

On observe :

- la solution devient basique au voisinage de l'électrode de platine
- une coloration rose au voisinage de l'électrode de fer
- un dégagement gazeux sur l'électrode de platine.

En remplaçant l'électrode de Pt par du Zn on observe :

- un précipité blanc de $\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{s})$
- que la solution devient basique et qu'il y a un dégagement gazeux autour de l'électrode de fer
- absence de coloration rose.

Comparer les deux piles.

Données :

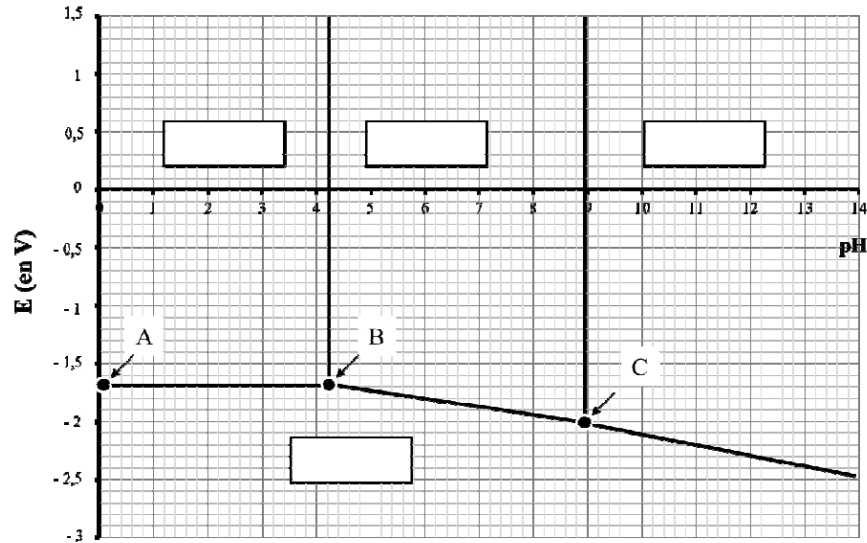
- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$
- L'orthophénantroline devient rose en présence d'ions Fe^{2+} .

Exemple n°8 :

L'aluminium mis dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (pH = 0) ne donne aucune réaction alors que dans une solution aqueuse basique (pH = 12), on observe un dégagement gazeux. Expliquer

Données : dans le diagramme E-pH, on considère les espèces Al, Al³⁺, Al(OH)₃ et Al(OH)₄⁻

Diagramme E-pH de l'aluminium à 298 K
Concentration de trace : $C_T = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

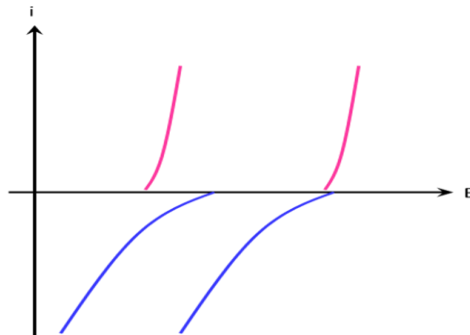


Coordonnées des points : A : (0,0 ; -1,72) B : (4,3 ; -1,72) C : (9,0 ; -2,05)

Pour le couple O_2/H_2O : $E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

Pour le couple H^+/H_2 : $E(H^+/H_2) = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$

Courbes intensité-potentiel associées aux réactions se déroulant en milieu acide ou basique:



Exemple n°9 :

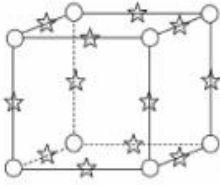
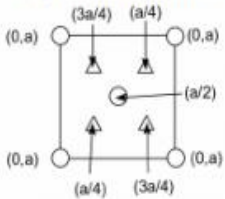
On présente ci-dessous 4 structures différentes d'oxydes. Associer chaque oxyde à sa structure. Oxyde de béryllium : BeO ; Oxyde cuivreux : Cu_2O ; Oxyde chromique : CrO_3 ; Oxyde de manganèse : MnO

Données :

- Rayons ioniques :

Ions	O^{2-}	Be^{2+}	Cu^+	Cr^{6+}	Mn^{2+}
R (pm)	125	41	74	58	81

- Structures :

Structure 1	Structure 2	Structure 3	Structure 4
O^{2-} en structure CFC et ions métalliques dans les sites octaédriques.	O^{2-} en structure CFC et ions métalliques dans la moitié alternée des sites tétraédriques.		Projection sur une face : 

Exemple n°10 :

On mélange une solution d'iodure de potassium KI et de chlorure de fer (III) FeCl_3 . On obtient un précipité jaune-brun. Ensuite on introduit du toluène et on obtient un mélange biphasé. Une qui est violette, l'autre qui est incolore.

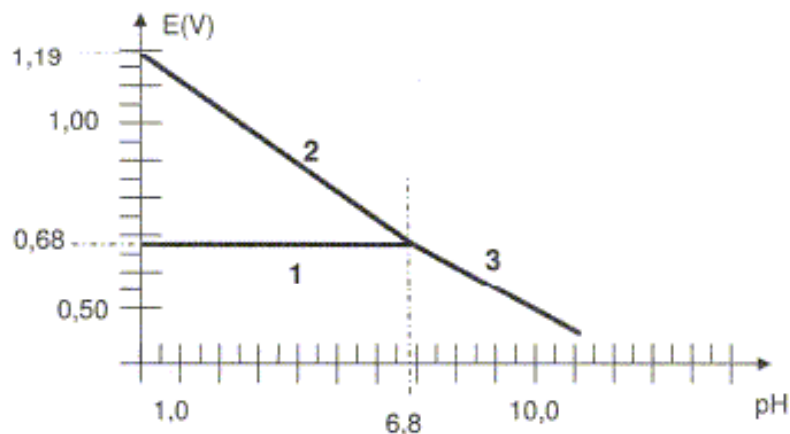
On ajoute de la soude. Un précipité vert se forme dans la phase inférieure.

Expliquer.

Données :

- densité du toluène : 0,87
- couleur du diiode I_2 dans le toluène : violet
- couleur du diiode I_2 dans l'eau : brun-jaune
- $\text{Fe}(\text{OH})_2$: précipité vert

On donne le diagramme E-pH simplifié de l'élément iode (il contient les espèces I_2 , I^- et IO_3^-).

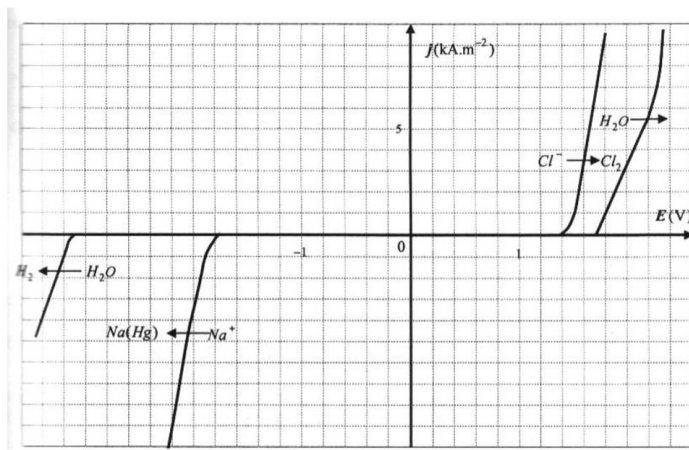
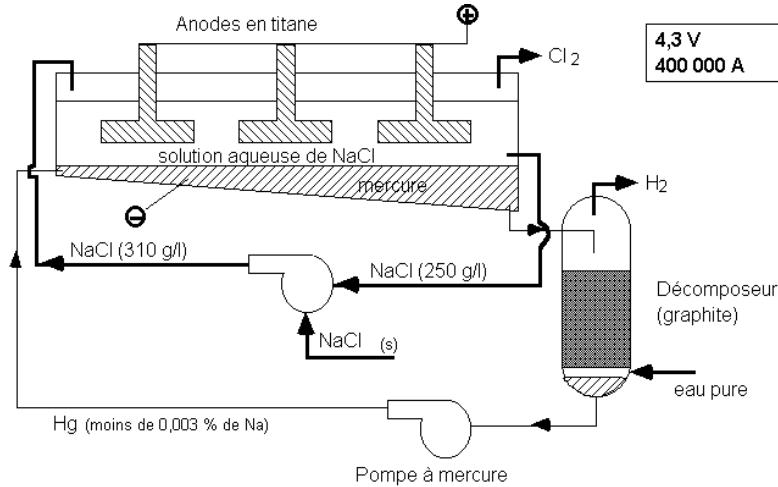


Exemple n°11 :

Le dichlore est produit industriellement par une réaction d'électrolyse d'eau salée.

Le « procédé au mercure » utilise une anode en titane et une cathode en mercure liquide, le fond cathodique étant incliné de manière à extraire les dépôts cathodiques. Na(Hg) représente le sodium amalgamé par le mercure.

Quelle est la réaction de cette électrolyse, et discuter de l'intérêt du choix des électrodes.



Données : $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,70 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = -1,70 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$
 $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$ $\eta_c(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,70 \text{ V sur graphite}$

Exemple n°12 :

Soit un morceau d'étain de masse $m = 1$ kg comportant des impuretés : de l'argent (à 1% en masse) et du fer (à 1% en masse).

Proposer un montage pour effectuer la purification de ce morceau d'étain.

Données :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,45 \text{ V} ; E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = - 0,14 \text{ V}$$

$$\text{Masse molaire : } M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$$

Matériel disponible :

- électrodes diverses (Pt, au calomel saturé, en étain ultra pur)
- générateur de tension
- multimètres
- câbles

Le couple H^+/H_2 présente un surpotentiel cathodique seuil importante sur une électrode d'étain.

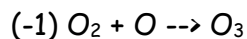
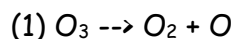
Exemple n°13 :

Expliquer les valeurs expérimentales des longueurs de liaisons

Espèce chimique	O_2^{2-}	O_2^-	O_2	O_2^+ ,
d (en pm)	149	126	121	112

Exemple n°14 :

On s'intéresse à la réaction de décomposition de l'ozone, donc le mécanisme se décompose en 3 actes élémentaires :



Plus on monte en altitude, plus cette décomposition est facile. Pourquoi ?

Données thermodynamiques :

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_{3(g)}) = 143 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_{3(g)}) = 239 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ et } S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exemple n°15 :

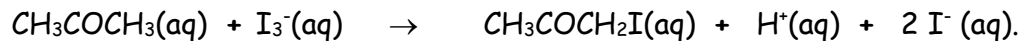
Une colle sèche en 2 minutes à 30°C et en 5 minutes à 20°C.

Trouver la température qu'il faut pour avoir un temps de séchage de 1 minute.

On supposera que la réaction de séchage est d'ordre un.

Exemple n° 16 :

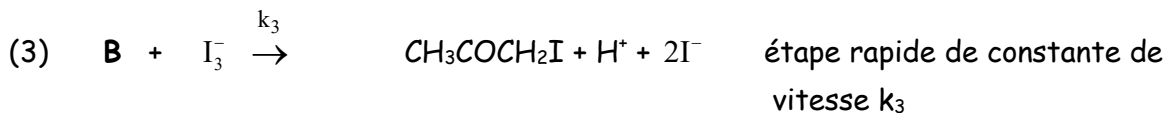
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone, menée en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique et d'équation suivante :



On suppose que la loi expérimentale de vitesse de cette réaction est de la forme :

$$v = k.[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^a.[\text{I}_3^-]^b.[\text{H}^+]^y.$$

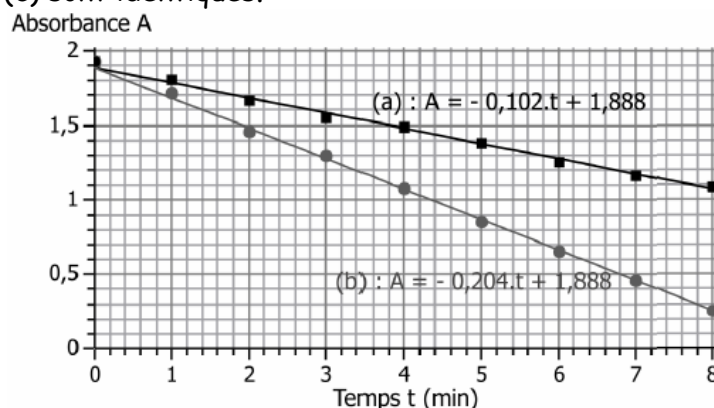
Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant, la propanone étant notée **A** :



Trois expériences de suivi de l'absorbance des ions I_3^- en fonction du temps ont été menées. Les concentrations initiales des différentes espèces sont données dans le tableau ci-dessous.

Expérience	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{H}^+]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[\text{I}_3^-]_0$ (mol·L ⁻¹)
(a)	1,3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
(b)	2,6	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
(c)	1,3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous. Les courbes obtenues pour les expériences (b) et (c) sont identiques.



Ces expériences permettent-elles de valider le mécanisme proposé ?

Exemple n° 17 : CC INP 2023

On dispose d'un solide bleu de formule $[K_a Cu(C_2O_4)_b, c H_2O]$ où a, b et c sont des entiers naturels.

Expérience 1

On réalise le titrage d'une solution S (obtenue par dissolution d'une masse $m = 94 \text{ mg}$ de solide bleu dans 50 mL d'eau acidifiée à $\text{pH} = 0$) par une solution de permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-) à $C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

On obtient un volume à l'équivalence $V_{E1} = 11,2 \text{ mL}$.

Expérience 2

On rajoute de l'iodure de potassium $KI(s)$ en excès dans le bécher précédent. On observe l'apparition d'un précipité et une coloration brune. On titre cette solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+, S_2O_3^{2-}$) à $C' = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et on obtient à l'équivalence $V_{E1} = 5,6 \text{ mL}$.

Déterminer a, b, et c à l'aide des données et des expériences réalisées.

Données (à 25°C) :

- Potentiels redox standard

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16 \text{ V}$$

$$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(CO_2(g)/H_2C_2O_4) = -0,43 \text{ V}$$

$$E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

- Constantes thermodynamiques

$$pK_A(H_2C_2O_4/HC_2O_4^-) = 1,2$$

$$pK_A(HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}) = 4,3$$

$$pK_S(CuI) = 11,9$$

- Masses molaires (en g mol^{-1})

$$K : 39,1$$

$$Cu : 63,5$$

$$C : 12,0$$

$$O : 16,0$$

$$H : 1,0$$

Exemple n°18 : CC INP 2023

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule $Al_xNi_yTi_z$. Le titane est présent sous sa forme β : son système cristallographique est le système cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques et ceux de nickel occupent tous les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille vaut alors $a = 0,589 \text{ nm}$.

- Déterminer la formule de cet alliage.
- Comparer cet alliage à un acier courant : $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg m}^{-3}$, compacité = 0,70.
- À qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente un intérêt dans le domaine aéronautique.

Tableau de données

Atome	Rayon atomique (nm)	Masse molaire (g mol^{-1})
Ti	0,147	47,90
Al	0,143	26,98
Ni	0,124	58,70

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Exemple n°19 :

Deux expériences ont fourni les résultats suivants :

1) Le passage de l'alcool à travers la paroi stomacale dans le sang :

$\text{EtOH}_{\text{estomac}} \rightarrow \text{EtOH}_{\text{sang}}$ suit une loi d'ordre 1 et de constante de vitesse $k_1 = 0,17 \text{ min}^{-1}$

2) L'oxydation de l'alcool dans le sang : $\text{EtOH}_{\text{sang}} \rightarrow \text{produits}$ suit une loi d'ordre 0 et de constante de vitesse $k_2 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

La concentration maximale d'alcool dans le sang est fixée en France à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

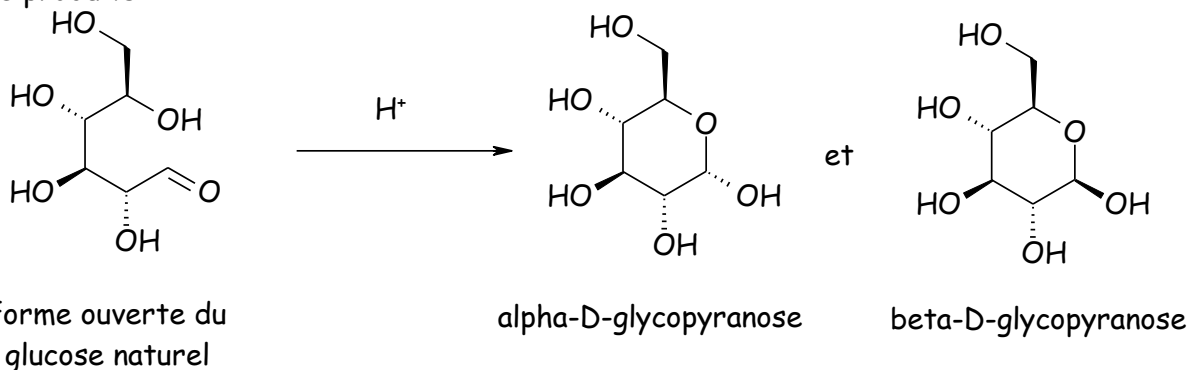
Pour simplifier on considèrera que le volume considéré est fixe tout au long des réactions, et qu'un homme ayant consommé plusieurs boissons alcoolisées a une concentration initiale dans le sang $[\text{EtOH}]_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée : $M(\text{EtOH}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Quand pourra-t-il conduire ?

Exemple n°20 :

Le glucose subit naturellement une réaction d'hémiacétalisation aboutissant à un mélange de produits :



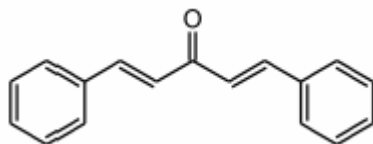
Ces deux produits sont isolables, et sont des solides. Ils ont un pouvoir rotatoire spécifique très différent ($[\alpha] : +112^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ et $[\beta] : +18,7^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$).

Dans un polarimètre, on introduit dans un tube de longueur 10 cm une solution de β -D-glycopyranose à la concentration de 100 g/L. Le pouvoir rotatoire vaut environ 2° .

Après avoir laissé reposer le tube, la valeur du pouvoir rotatoire est de $5,3^{\circ}$. **Expliquer.**

Exemple n°21 :

arôme de cannelle



Pour synthétiser cet arôme de cannelle, on procède de la façon suivante :

(a) On dissout 5 g (0,125 mol) de soude en pastille dans 50 mL (2,8 mol) d'eau et 40 mL (0,7 mol) d'éthanol, dans un ballon tricol, avec reflux sous agitation. Un thermomètre contrôle la température.

(b) Dans une ampoule de coulée isobare, on mélange 5 mL (0,05 mol) de benzaldéhyde et 3 mL (0,04 mol) de propanone.

(c) Verser goutte à goutte le mélange sous agitation, puis laisser sous agitation pendant 30 minutes à $20-25^{\circ}\text{C}$

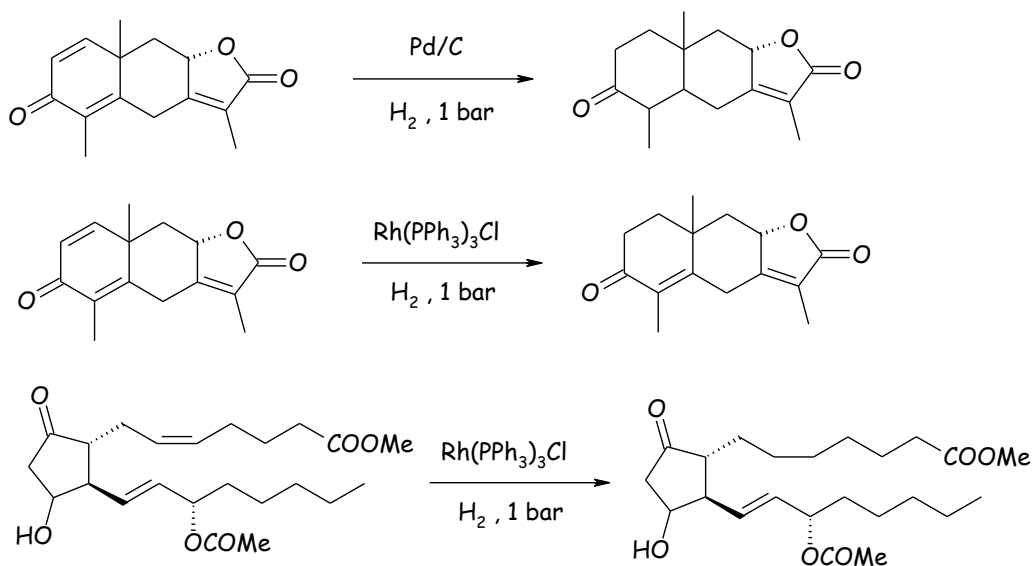
Discuter du protocole.

Exemple n°22 :

Commenter les pKa des couples acido-basiques suivants en mettant en évidence les similitudes et les différences :

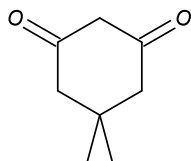
$\text{CH}(\text{CN})_3 / ^-\text{C}(\text{CN})_3$	pKa = - 5
$\text{H}_2\text{C}(\text{COCH}_3)_2 / ^-\text{HC}(\text{COCH}_3)_2$	pKa = 9
$\text{H}_3\text{CNO}_2 / ^-\text{H}_2\text{CNO}_2$	pKa = 10,2
$\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2 / ^-\text{HC}(\text{CN})_2$	pKa = 11
$\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2 / ^-\text{HC}(\text{CO}_2\text{R})_2$	pKa = 13
$\text{RCOCH}_2\text{R} / \text{RCOCH}^-\text{R}$	pKa = 20
$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{R} / \text{RCH}^-\text{CO}_2\text{R}$	pKa = 25
$\text{C}_2\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_5^-$	pKa = 50

Exemple n°23 :



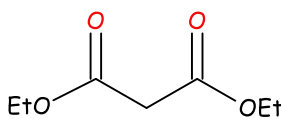
Quel est le type de réaction ? Commenter la sélectivité de ces réactions.

Exemple n°24:

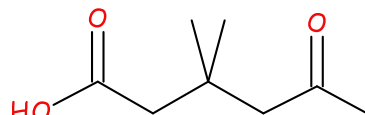
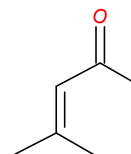


On souhaite synthétiser
(et de tout autre réactif courant en chimie organique).
Proposer un enchaînement réactionnel.

à partir de



et



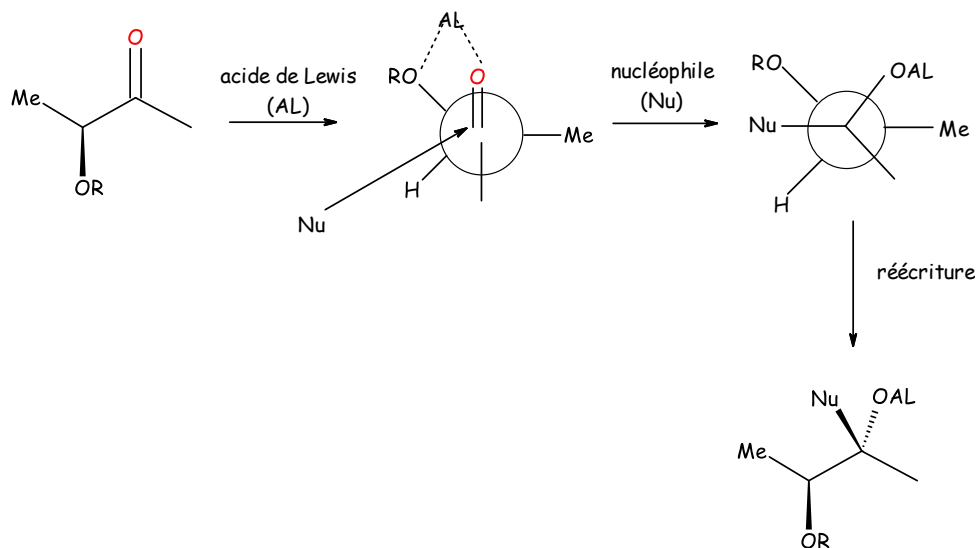
Aides : - on cherchera à synthétiser

- en présence de faible quantité d'acide sulfure H_2SO_4 et avec un chauffage,
il est possible d'éliminer, à partir d'un diacide carboxylique, une des deux fonctions acide
carboxylique selon le bilan : $RCOOH \rightarrow RH + CO_2$

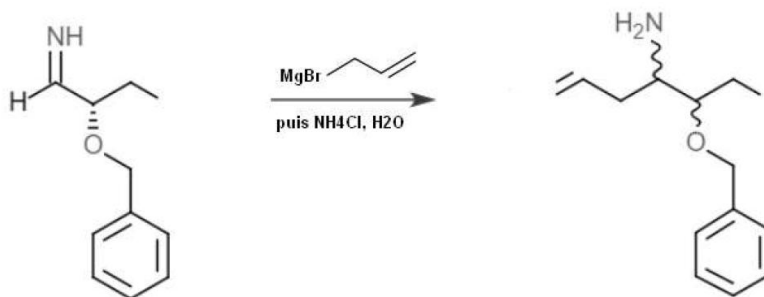
Exemple n°25 :

Document : en présence d'un acide de Lewis, certains carbonyles vont subir une addition nucléophile stéréosélective. Pour l'expliquer, on peut utiliser le modèle de Cram chélate, qui fait intervenir un intermédiaire réactionnel cyclique à cinq centres. Le nucléophile attaque cet intermédiaire selon sa face la moins encombrée.

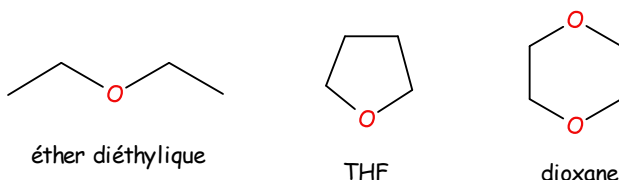
Illustration :



En utilisant le modèle précédent, expliquer quel sera le **stéréoisomère majoritairement obtenu** lors de l'alkylation de l'imine suivante :



Trois solvants sont a priori envisageable : l'éther diéthylique, le THF et le dioxane.

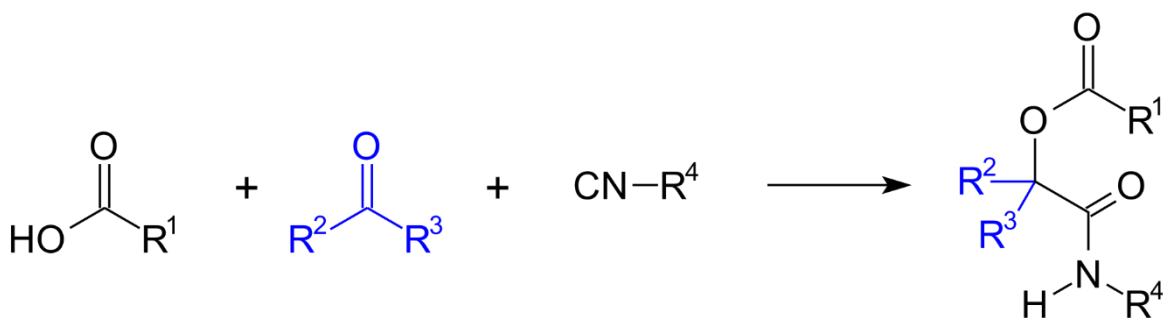


Une meilleure sélectivité est obtenue avec l'éther diéthylique. **Expliquer.**

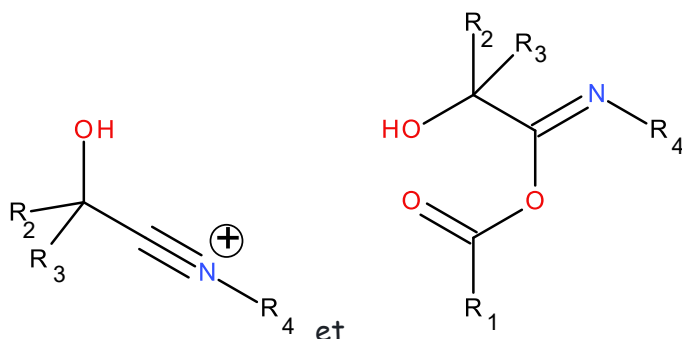
Exemple n°26 : (CC INP 2024)

On s'intéresse à la réaction de Passerini, qui nécessite l'utilisation d'un acide carboxylique, d'un aldéhyde ou d'une cétone et d'un isonitrile. Cette réaction permet de former un acyloxyamide.

Cette réaction organique a été découverte par Mario Passerini en 1921 à Florence, en Italie. Il s'agit de la toute première réaction multi composants à base d'isocyanure développée et joue actuellement un rôle central dans la chimie combinatoire.



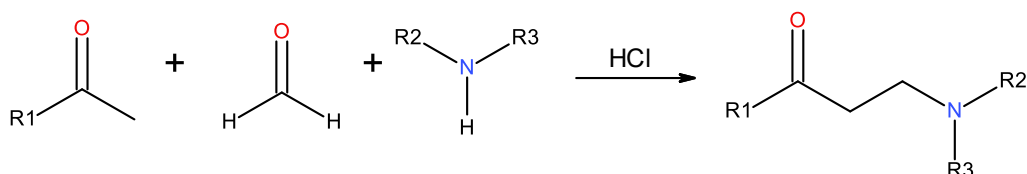
Proposer un mécanisme réactionnel sachant qu'au cours de la réaction, les intermédiaires



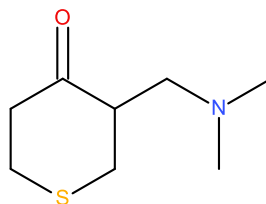
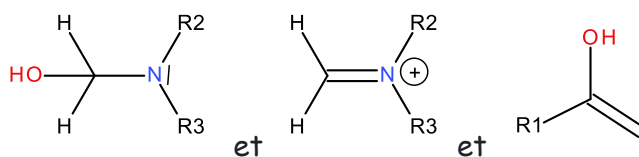
Exemple n°27 : (CC INP 2024)

C'est Karl Mannich qui, au 19^{ème} siècle, mit en évidence l'importance de la réaction d'aminométhylation de composés à H acides. C'est une étape clé dans la synthèse de nombreux produits pharmaceutiques et naturels.

La réaction de Mannich fait intervenir un aldéhyde ou une cétone énolisable, une amine secondaire, du formaldéhyde CH_2O , en solution aqueuse d'acide chlorhydrique comme catalyseur. Le produit obtenu est une aminocétone :



Au cours de la réaction, les intermédiaires réactionnels sont, entre autres, formés :



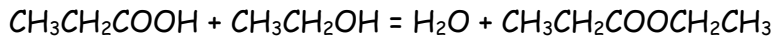
On souhaite former le composé **A** suivant :

Identifier les réactifs nécessaires.

Proposer un mécanisme réactionnel permettant de former le produit **A**, en présence d'un catalyseur acide.

Quelques exercices de chimie générale :

Exercice 1 :

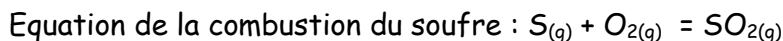


A T=298K

On met une mole de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ et de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

- 1) Calculer le rendement de la réaction sachant que l'on obtient 0,667 mol d'eau.
- 2) Calculer la constante K_1 de la réaction.
- 3) Sachant que la réaction est athermique calculer l'entropie standard de la réaction.
- 4) On ajoute de l'eau. Le rendement évolue-t-il et si oui dans quel sens et expliquer pourquoi ?
- 5) On met une mole de chaque réactif et 3 moles de chaque produit. Calculer la composition du système à l'équilibre.

Exercice 2 : étude de la combustion du soufre



La combustion est considérée comme totale avec du dioxygène en excès de sorte qu'à la fin, la moitié du dioxygène soit consommée.

On pose n_0 la quantité de dioxyde de soufre finale

- 1) Exprimer en fonction de n_0 les quantités initiales et finales des espèces présentes.
- 2) Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Dans la suite, on supposera que ces grandeurs sont indépendantes de la température.
- 3) Calculer K° à 298 K. Commenter.
- 4) Comment optimiser cette réaction (influence de T, de P) ?

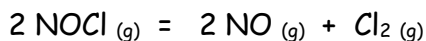
On effectue la réaction de combustion avec de l'air (80% N_2 , 20% O_2), on suppose la réaction adiabatique et isobare, sous $P_0 = 1$ bar.

- 5) Calculer la température maximale atteinte lors de la combustion, également appelée température de flamme.

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{S}_{(g)}$	278,8	167,8	23,7
$\text{SO}_{2(g)}$	-296,8	248,2	39,9
$\text{O}_{2(g)}$		205,1	29,3
$\text{N}_{2(g)}$		191,6	29,1

Exercice 3 : thermodynamique

Le chlorure de nitrosyle NOCl(g) se décompose en fournissant du monoxyde d'azote selon l'équation :



- 1) Proposer une structure de Lewis pour NOCl et étudier la géométrie de l'édifice par la méthode VSEPR (N est l'atome central).
- 2) En considérant les données thermodynamiques fournies indépendantes de la température, calculer la température T_1 pour laquelle la constante d'équilibre $K(T_1) = 0,2$.
- 3) On se place à cette température T_1 . En supposant que l'on parte de n_0 moles de NOCl(g) pur, établir la composition à l'équilibre pour une pression totale $P = 0,2$ bar.
- 4) Quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre K ?
- 5) A T fixée, comment jouer sur les conditions opératoires pour augmenter le rendement ?
- 6) Pouvait-on prévoir ce résultat de manière qualitative ?

Données thermodynamiques à 298 K :

$$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Enthalpies standard de formation :

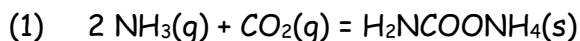
$$\Delta_f H^\circ(\text{NOCl(g)}) = 51,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta_f H^\circ(\text{NO(g)}) = 90,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Entropies molaires standard :

$$S^\circ_m(\text{NOCl(g)}) = 262 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, S^\circ_m(\text{NO (g)}) = 211 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, S^\circ_m(\text{Cl}_2\text{(g)}) = 222 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Exercice 4 : thermodynamique

La réaction est réalisée en réacteur fermé, sous forte pression (140 - 160bar) et à température élevée (160 -180°C), on obtient du carbamate d'ammonium solide. La réaction en jeu est la suivante :



- 1) Calculer la variance de l'équilibre physicochimique entre $\text{NH}_3\text{(g)}$, $\text{CO}_2\text{(g)}$ et $\text{H}_2\text{NCOONH}_4\text{(s)}$. Commenter.
- 2) Étudier l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur l'équilibre. Justifier le choix de la pression choisie pour la synthèse.
- 3) Étudier l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur l'équilibre. Justifier le choix de la température choisie pour la synthèse.
- 4) Dans un réacteur fermé initialement vide, de volume constant $V = 8,0\text{L}$, on introduit un mélange stœchiométrique d'ammoniac et de dioxyde de carbone gazeux : $n_1 = 2,0$ mol de $\text{NH}_3\text{(g)}$ et $n_2 = 1,0$ mol de $\text{CO}_2\text{(g)}$. L'enceinte est maintenue à une température $T = 400$ K pour laquelle la constante de la réaction (1) est $K^\circ = 1,6 \cdot 10^{-2}$. Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles en NH_3 et en CO_2 et les quantités de matière de tous les constituants présents.
- 5) On augmente la quantité d'ammoniac. Comment évolue l'équilibre ?

données page suivante

Données : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45,9
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s})$	-316

Exercice 5 : thermodynamique

Soit la réaction : $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{NH}_2\text{-COO}^-\text{,NH}_4^+(\text{s})$

La réaction est menée vers 140-160°C sous une pression forte (20 bars).

- 1) Préciser la variance de cet équilibre et le nombre de degrés de liberté dans ces conditions expérimentales.
- 2) Pourquoi travailler à pression élevée ?
- 3) Calculer le $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction.
- 4) Thermodynamiquement parlant, devons-nous travailler à basse ou haute température ? Pourquoi travaille-t-on à ces températures là (140-160°C) ?
- 5) On se place à $T=400 \text{ K}$, K° vaut alors $3,38\cdot 10^{-4}$, dans un volume $V = 10 \text{ L}$. On introduit à l'état initial 2 moles de NH_3 et 1 mole de CO_2 . Quelles sont les pressions partielles à l'état final, de même que les nombres de moles finales.
- 6) Calculer l'entropie standard de la réaction. Commenter le signe.

Composé	$\text{NH}_2\text{-COO}^-\text{,NH}_4^+(\text{s})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (en kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-645	-46,1	-393,5

Données :

Exercice 6 : thermodynamique

Soit la réaction (1) : $4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

- 1) Calculer la valeur numérique de $\Delta_r G_1^\circ$ en fonction de la température.
- 2) Calculer la température T_e à l'équilibre dans les conditions atmosphériques.
- 3) Dans quel domaine de température peut on former $\text{Ag}(\text{s})$ à l'air libre à partir de $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$?
- 4) Calculer le nombre de degrés de liberté de la réaction (1) à P fixée et commenter.

Soit la réaction (2) : $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$

$\Delta_r H_2^\circ = -265,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 5) Comment optimiser la réaction (2) en modifiant la température ?
- 6) La réaction se fait à 800°C dans l'industrie, justifier.
- 7) On dispose de 9,4 kg de Ag_2S . Combien de grammes de Ag peut-on obtenir au maximum ?

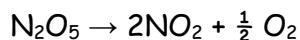
Données :

Masses molaires : $\text{O} : 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{S} : 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{Ag} : 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Composé	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (en kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$			-31,05
$S_m^\circ \text{ (en J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	42,55	205,14	121,3

Exercice 7 : décomposition du pentaoxyde de diazote

La décomposition thermique du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène suivant une réaction totale dont l'équation bilan est :



On introduit une mole de N_2O_5 dans un récipient de volume constant maintenu à $T = 140^\circ\text{C}$ à l'instant $t = 0$. La pression initiale P_i dans le récipient vaut $P_i = 0,5$ bar.

1- Proposer une formule de Lewis pour N_2O_5 ($Z(\text{N}) = 7$ et $Z(\text{O}) = 8$). Quel est la géométrie autour de l'atome central O ? Angle ?

2- Quelle sera la pression dans le récipient pour un temps t infini ?

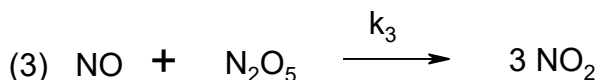
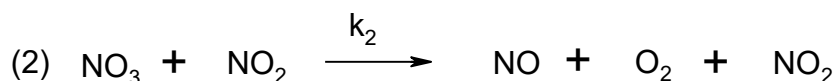
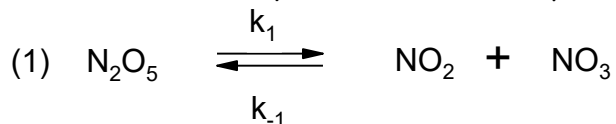
On suit la cinétique de cette réaction en traçant la courbe $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5}/P^0)$ en fonction du temps, où $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ est la pression partielle en N_2O_5 dans le récipient et P^0 la pression standard. Cette courbe est une droite.

On constate d'autre part qu'il reste 0,5 mol de N_2O_5 dans le récipient au temps $t = 7\text{s}$.

3- On suppose que la loi cinétique se met sous la forme $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^a$. Déterminer l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k .

4- Etablir la loi donnant la pression totale P dans le récipient en fonction du temps.

Afin de rendre compte des résultats expérimentaux, on propose le mécanisme suivant :

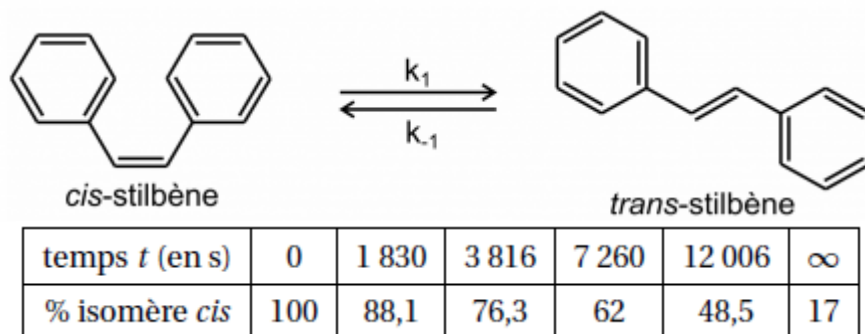


L'équilibre (1) est rapide tandis que l'étape (2) est lente.

5- On suppose que l'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante. Montrer que le mécanisme est compatible avec l'ordre expérimental déterminé et exprimer la constante de vitesse k en fonction des constantes de vitesse k_i des réactions élémentaires.

Exercice 8 : cinétique d'isomérisation du stilbène

On étudie dans ce problème la cinétique d'isomérisation du stilbène.

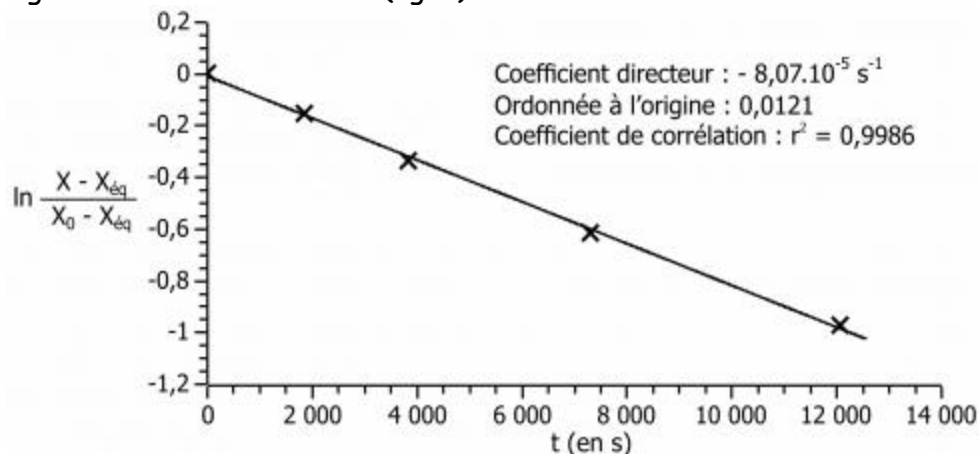


La concentration initiale en isomère *cis* est notée $[cis]_0$ et à un instant t quelconque elle vaut $[cis]_t$. La concentration initiale en isomère *trans* est nulle.

- 1) Il est possible, en milieu acide, d'effectuer une transformation réversible du *cis*-stilbène au *trans*-stilbène. Ecrire le mécanisme de cette réaction.
- 2) A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la loi de vitesse de disparition de l'isomère *cis* en fonction de k_1 , k_{-1} , $[cis]_0$ et $[cis]_t$. Les deux réactions (1) et (-1) sont d'ordre 1.
- 3) Définir le pourcentage X en isomère *cis*.

Établir l'équation différentielle suivante : $\frac{dX}{dt} + (k_1 + k_{-1})X = 100 \cdot k_{-1}$

- 4) Quel est le pourcentage $X_{\text{éq}}$ en isomère *cis* à l'équilibre ? Quel est celui en isomère *trans* ?
- 5) On donne ci-dessous l'évolution de $\ln((X - X_{\text{éq}})/(X_0 - X_{\text{éq}}))$ en fonction du temps (croix) et la régression linéaire associée (ligne).



Ces résultats sont-ils en accord avec la question 2 ?

- 6) Quelle grandeur thermodynamique peut-on mettre en évidence ici ?
- 7) En déduire les valeurs de k_1 et de k_{-1} .

Exercice 9 : le silicium

- 1) $Z(\text{Si}) = 14$. Donner la structure électronique du silicium dans son état fondamental.
- 2) a) Définir un isotope.
- 2) b) On observe dans la nature trois isotopes du silicium : le 28, le 29, et le 30. Les isotopes 28 et 29 représentent 97% du silicium de la planète. Les isotopes 29 et 30 représentent 5% du silicium de la planète. Quelle est le pourcentage de chaque isotope ?
- 2) c) Quelle est la masse molaire globale du silicium ?
- 3) La structure du silicium est analogue à celle du diamant (empilement cfc + moitié des sites tétraédriques de façon alternée).
- 3) a) Dessiner la maille correspondante.
- 3) b) Quelle est la coordinence du silicium ?
- 3) c) Quelle est la population de la maille ?
- 3) d) Quel est le rayon covalent ?
- 3) e) Quelle est la compacité du silicium ?

Données : le paramètre de maille $a = 543,1 \text{ pm}$.

Exercice 10 :

Un cristal est constitué d'ions fluor et d'ions calcium. Ce cristal a une structure comparable à la fluorine, les cations formant un réseau cfc et les anions remplissant tous les sites tétraédriques. Le paramètre de maille est a .

- 1-a) Donner la formule des deux ions constitutifs du cristal. Combien trouve-t-on d'ions fluor et d'ion calcium dans une maille ? En déduire la formule du cristal.
- 1-b) Donner la relation entre le rayon des ions et le paramètre de la maille.
- 2)a) Calculer la solubilité s de ce cristal dans un litre d'eau pure
- 2)b) Comment peut-on augmenter la solubilité ?
- 2)c) On ajoute $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique HCl (sans variation de volume). Calculer la nouvelle valeur de la solubilité s' .
- 2)d) Comparer s et s' . Commenter.

Données : $K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$, $\text{p}K_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$, HCl est un acide fort

Exercice 11 :

1) Donner la configuration électronique attendue de Cu ($Z = 29$) et de O ($Z=8$). Expliquez les règles permettant d'obtenir ces configurations. En ce qui concerne le cuivre, celui présente une irrégularité par rapport aux règles énoncées. Proposez une nouvelle configuration électronique.

2) Dessiner une structure cubique à faces centrées. Calculer la population de la maille. Le cuivre cristallise selon un empilement cfc. Sachant que sa masse volumique vaut $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$, déterminer le paramètre de maille a et le rayon d'un atome de cuivre.

3) On s'intéresse à présent à l'oxyde Cu_2O .

On trouve les atomes d'oxygène au centre du cube et aux sommets et ceux de Cu au centre de la moitié des cubes d'arête $a/2$. On connaît $a = 427 \text{ pm}$.

Dessiner la maille. Calculer les coordinences, la compacité. Calculer sa masse volumique.

Données : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 12 :

- 1) On a $^{197}_{79}\text{Au}$, donner le nombre de protons et le nombre de neutrons ainsi que sa configuration électronique.
- 2) Situer alors Au dans la classification périodique.
- 3) Le paramètre de maille est $a = 404.8 \text{ pm}$ et la maille est organisée selon une structure cubique faces centrées. Dessiner la maille conventionnelle
- 4) Calculer le volume V de l'atome d'or.
- 5) Exprimer littéralement la masse volumique. Et donner sa valeur.
- 6) Placer les sites octaédriques sur la maille dessinée précédemment. Trouver R_o . Expliquer où se situent les sites tétraédriques. Trouver de même R_t .
- 7) L'or blanc des joailliers est un alliage d'or et de nickel. Le nickel a un rayon métallique $R' = 124,6 \text{ pm}$. Cet alliage est-il un alliage de substitution ou d'insertion ?
- 8) On remplace un atome d'or situé à un des sommets du cube par un atome de nickel. Trouver le nouveau paramètre de maille a' sachant que la masse volumique est de $17,63.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Données : $M(\text{Au}) = 197,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Ni}) = 51,7 \text{ g.mol}^{-1}$
 $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 13 :

ZnO est un cristal ionique qui peut exister selon la pression, sous trois structures cristallines différentes : l'hexagonale Würtzite stable à pression atmosphérique, la cubique Blende existant à des pressions élevées et la cubique Rocksalt existant à des pressions très élevées.

- 1) Quels sont les éléments constitutifs du solide ZnO ? Type de liaison ? Energie ?
- 2) $T_{\text{fus},1} = 465^\circ\text{C}$; $T_{\text{fus},2} = 4565^\circ\text{C}$. Attribuer à $\text{Zn}_{(s)}$ et à $\text{ZnO}_{(s)}$.
- 3) On s'intéresse par la suite à la structure Rocksalt :
 - O occupe les sommets du cube et le centre de chaque face ;
 - Zn occupe tous les sites octaédriques du cube.
- 3) a) Représenter la maille. Respecte-t-elle l'électroneutralité ?
- 3) b) Faire une hypothèse pour trouver a , le paramètre de maille.
- 3) c) Calculer la masse volumique de ZnO. Quelle est la coordinence autour de Zn ?
- 4) A pression plus faible se forme la structure Blende :
 - O occupe les sommets du cube ;
 - Zn occupe le centre du cube.

Cette nouvelle maille est-elle plus ou moins dense que la précédente ?

- 5) Définir ce qu'est un empilement compact ? Quelle est sa coordinence ?

Données numériques générales

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : Zn : 65,4 ; O : 16,0
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Rayons ioniques : $r(\text{Zn}^{2+}) = 72 \text{ pm}$; $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$

Exercice 14 :

Le titane existe sous deux formes cristallines : Ti_{α} et Ti_{β} .

Ti_{α} correspond à un mode d'empilement compact, stable à basse température.

Ti_{β} correspond au mode d'empilement (cc), structure cubique avec un atome au centre.

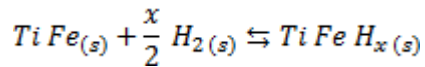
1- Dessiner la maille de Ti_{β} .

2- Calculer sa compacité.

3- Le paramètre de la maille est $a=332$ pm. Quelle est la masse volumique Ti_{β} ?

4- À une température donnée, on a un équilibre $Ti_{\alpha} \rightleftharpoons Ti_{\beta}$. Comment évolue cet équilibre si la pression augmente ?

On peut stocker de l'hydrogène dans les sites octaédriques d'un alliage $TiFe_{(s)}$. L'alliage $FeTi$ a une maille cubique simple avec un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube. Le paramètre de maille vaut $a' = 298$ pm.



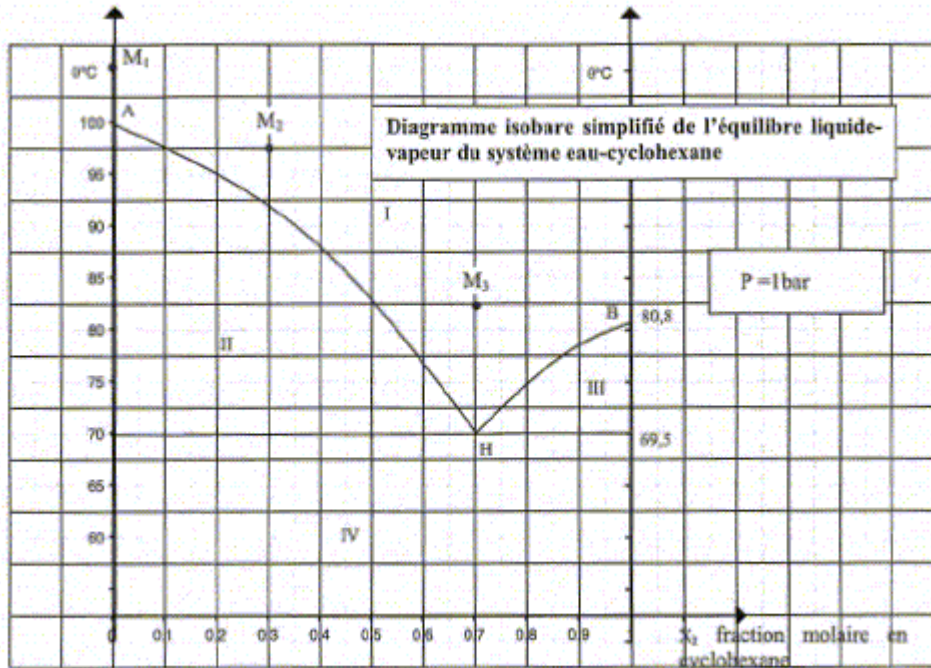
5- Combien y-a-t-il d'atomes d'hydrogène par maille ?

6- Quelle masse d'hydrogène peut-elle être stockée dans un m^3 de $TiFe_{(s)}$?

Données : $M(Ti) = 47,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 15 :

On étudie le diagramme binaire liquide-vapeur eau-cyclohexane.

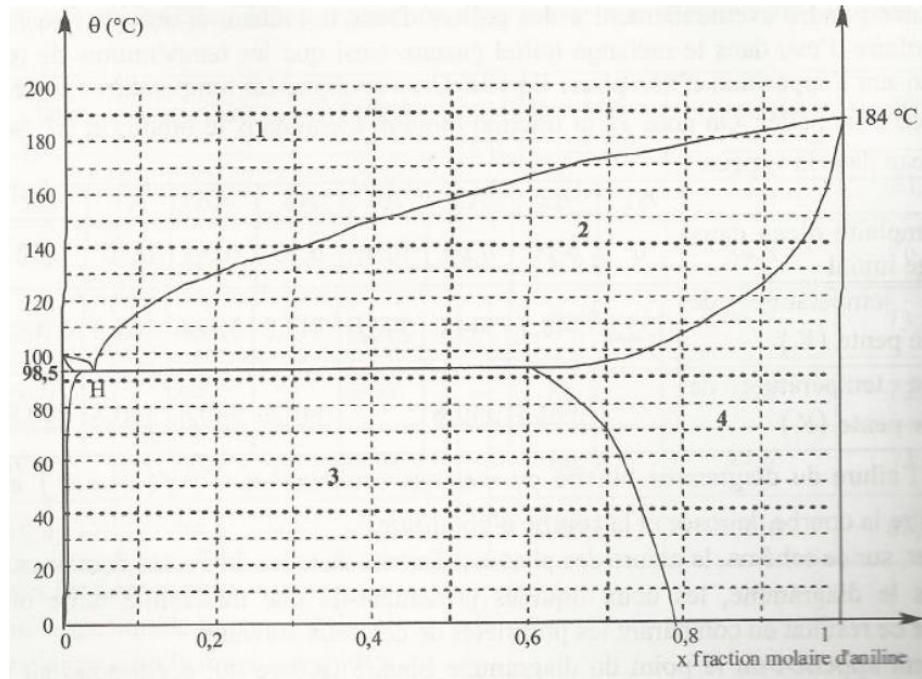


- 1) Quel est le nom de la courbe AHB ?
- 2) Que contiennent les domaines I à IV ?
- 3) Quel est le nom du point H ? Calculer la variance du système en ce point.
- 4) Dessiner l'allure des courbes de refroidissement pour une composition M_1 , M_2 ou M_3 .
- 5) On mélange 7 moles d'eau et 3 moles de cyclohexane à 75°C . Calculer les quantités de chaque phase.
- 6) On réalise une réaction entre l'acide éthanoïque et le pentan-1-ol en présence d'APTS et de cyclohexane.
 - a) Dessiner un montage de distillation fractionnée.
 - b) Quel est le rôle de l'APTS ?
 - c) Préciser à partir du diagramme, comment évolue la composition du ballon et celle du distillat lors de distillation fractionnée. Quels intérêts présente une telle expérience ?
 - d) Citer le nom d'un autre montage qui aurait pu être utilisé pour atteindre le même but.

Exercice 16 : diagramme binaire eau-aniline à P_{atm}

Données : masse molaire de l'eau : 18 g.mol^{-1} masse molaire de l'aniline : 93 g.mol^{-1}

formule brute de l'aniline : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$



- 1) La miscibilité de l'eau et de l'aniline est-elle totale, nulle ou partielle à l'état liquide ? Proposer une explication à ceci à partir de la structure des molécules.
- 2) Nommer le point H ainsi que la courbe séparant le domaine 1 du domaine 2. Donner le nombre de phases et la composition des domaines 1 à 4.
- 3) On refroidit un gaz composé d'un mélange équimolaire eau-aniline : tracer la courbe d'analyse thermique correspondante, donner les températures de ruptures de pente et donner sur chaque segment les phases en présence.
- 4) Donnée : à saturation à 25°C , on a 3,6g d'aniline dans 100g d'eau. Calculer $x_{2,sat}$ d'aniline à saturation. Commenter le résultat.
Par lecture graphique, trouver $x_{1,sat}$ correspondant à la fraction d'eau dans l'aniline à saturation à 25°C .
- 5) On mélange à 25°C 2,78 moles d'eau avec 2,78 moles d'aniline : donner les quantités de matière de chaque phase + la quantité d'aniline dans chaque phase.

Exercice 17 :

On considère le métal monovalent M (c'est à dire donne le cation M^+).

On introduit MCl dans une solution aqueuse de NH_3 en excès. Le complexe $(M_m(NH_3)_n)^{m+}$ se forme, sa constante de formation est β , grande devant 1.

On réalise 2 piles de fem différentes : $E_1 = 0.1204$ V et $E_2 = 0.118$ V

Composition de la pile 1 :

$M_{(s)} | MCl\ 3,78 \cdot 10^{-2}\ mol.L^{-1}, NH_3\ 1\ mol.L^{-1} || MCl\ 3,78 \cdot 10^{-4}\ mol.L^{-1}, NH_3\ 1\ mol.L^{-1} | M_{(s)}$

Composition de la pile 2 :

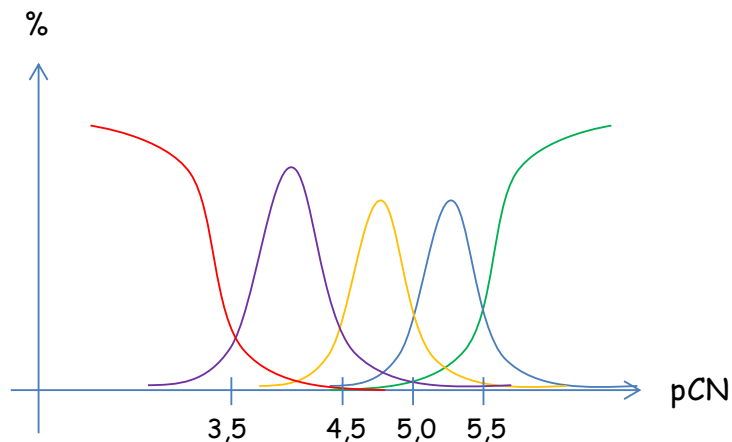
$M_{(s)} | MCl\ 3,78 \cdot 10^{-3}\ mol.L^{-1}, NH_3\ 1\ mol.L^{-1} || MCl\ 3,78 \cdot 10^{-3}\ mol.L^{-1}, NH_3\ 0,1\ mol.L^{-1} | M_{(s)}$

Questions :

- 1) donner l'équation de la réaction de formation du complexe $(M_m(NH_3)_n)^{m+}$
- 2) déterminer les indices m et n

Exercice 18 :

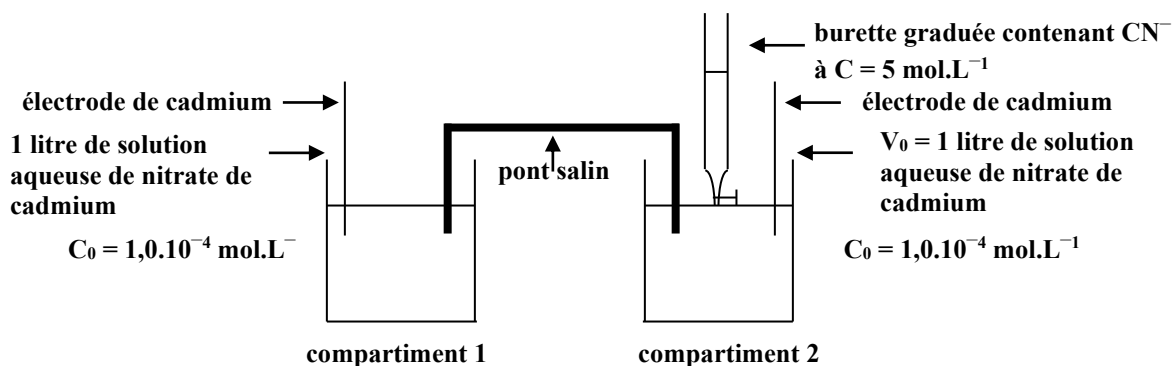
Soit le diagramme de distribution, gradué en $pCN = -\log[CN^-]$, dans un milieu contenant du cadmium (II).



- 1) Déterminer la valeurs des constantes de dissociations successives $K_{d,i}$ pour $i = 1$ à 4.

On rappelle qu'une constante successive de dissociation $K_{d,i}$ correspond à la constante thermodynamique associée à l'équilibre : $ML_i = ML_{i-1} + L$

- 2) On réalise une pile formée de deux compartiments reliés par un pont salin :



Dans le compartiment (2), on verse des volumes V_{CN^-} de solution de cyanure de potassium de concentration molaire $C = 5\ mol.L^{-1}$. On pourra négliger l'effet de dilution dû à l'addition de

la solution de cyanure et, la concentration des ions CN^- dans cette solution étant très élevée, on pourra considérer que pour toutes les valeurs de V_{CN^-} indiquées, CN^- est en large excès, après formation du complexe, dans le compartiment (2).

Quelle est la réaction ayant lieu dans le compartiment 2, dans l'hypothèse où un large excès d'ions CN^- sont versés ? Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre K° associée.

Montrer que $[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C_0}{K^\circ \left(\frac{C.V}{V_0}\right)^4}$.

3) On mesure la fem de la pile $e = E_1 - E_2 > 0$. Déterminer quelle électrode est l'anode, quelle électrode est la cathode.

4) Exprimer E_1 , E_2 , et e en fonction de $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$, C , V , C_0 , V_0 et K° .

5) Expliquez comment on pourrait déterminer K et le nombre de ligands fixés sur l'ion Cd^{2+} expérimentalement.

Exercice 19 :

On réalise le dosage potentiométrique de 100mL d'une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de peroxodisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à la concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation de la réaction de titrage.

2) Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° associée à cette réaction.

3) Calculer le volume à l'équivalence.

4) Exprimer le potentiel en fonction du volume versé

a) avant équivalence

b) après équivalence

5) Tracer l'allure de la courbe du dosage

6) Quel montage expérimental proposez-vous pour mener à bien cette manipulation ?

Données : potentiels standards à 25°C : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

$E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,05 \text{ V}$

$RT \cdot \ln 10 / F = 0,060 \text{ V}$ à 25 °C

Exercice 20 : oxydation de l'or par des solutions acides

- 1) Ecrire la réaction d'oxydation de l'or par H^+ . Calculer sa constante d'équilibre.
- 2) L'or est-il oxydable par une solution d'acide chlorhydrique (sans tenir compte des ions Cl^-) ? Comment qualifie-t-on alors un tel métal ?
- 3) L'or est-il oxydable par une solution d'acide nitrique ?
- 4) Calculer le potentiel standard du couple : $[AuCl_4]^-/Au$ (E°_4).
- 5) L'expérience montre que l'or est oxydable par un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide chlorhydrique dans les proportions respectives 1/3 et 2/3. Quelles sont les deux propriétés de cette solution qui justifient cette oxydation ? Citer les ions responsables de ces deux propriétés. En utilisant les résultats de la question 1), préciser sous quelle forme se trouve l'élément or dans ce milieu.

Données : $RT \ln(10)/F = 0,06$ V à $T = 298$ K

$F = 96485$ C.mol⁻¹

$E^\circ(H^+/H_2) = E^\circ_1 = 0,00$ V ; $E^\circ(Au^{3+}/Au) = E^\circ_2 = 1,50$ V ; $E^\circ(NO_3^-/NO_{(g)}) = E^\circ_3 = 0,96$ V

Constantes associées aux complexes : $\log \beta_4 = 30$

On rappelle qu'une constante globale de formation β_n correspond à la constante thermodynamique associée à l'équilibre : $M + n L = ML_n$

Exercice 21 : (CC INP 2024)

On réalise le titrage d'une solution aqueuse S_2 de sulfate de fer ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$).

Pour cela, on trouve dans le laboratoire une solution aqueuse S_1 de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$) dont on ignore la concentration.

Afin de la déterminer, on réalise un premier titrage de la solution S_1 par une solution aqueuse S_0 d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4_{(\text{aq})}$) de concentration connue $C_0 = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$.

On réalise le titrage suivant :

Prélever $V_0 = 5,00 \text{ mL}$ de la solution aqueuse d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) notée S_0 que l'on introduit dans un erlenmeyer, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Mettre sous agitation et porter la solution à une température de 60°C .

Introduire dans la burette graduée une solution aqueuse de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$) de concentration en quantité de matière C_1 inconnue. Introduire lentement la solution titrante en attendant que la décoloration se produise car la réaction est lente à se réaliser en tout début de titrage. Continuer à verser la solution titrante jusqu'à l'apparition d'une couleur **rose pâle** persistante. On obtient comme volume à l'équivalence $V_E = 12,6 \text{ mL}$.

- 1) Ecrire la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} , en expliquant votre démarche.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique.
- 3) Calculer la concentration C_1 en ion permanganate de la solution S_1 .
- 4) A quoi est due l'apparition de la couleur rose persistante lors du titrage.

On réalise désormais un second titrage.

Dans un bécher, on introduit $10,0 \text{ mL}$ de la solution aqueuse S_2 de sulfate de fer, de concentration en quantité de matière C_2 . On la titre par la solution aqueuse S_1 de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$) de concentration C_1 déterminée précédemment.

- 5) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions permanganate et les ions fer(II).
- 6) Comment peut-on qualifier cette réaction d'un point de vue thermodynamique. Justifier.

Données :

Potentiels standard :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Masse molaire :

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Numéro atomique :

$$Z(\text{Fe}) = 26$$

Exercice 22 : (CC INP 2024)

En milieu acide, les ions fer forment avec les ions thiocyanate plusieurs complexes : $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, etc. Lorsque la concentration en ions thiocyanate est très faible par rapport à celle des ions fer on considérera que seul le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ se forme. Celui-ci est de couleur rouge-orange.

1) Pour l'ion thiocyanate SCN^- , donner deux représentations de Lewis qui ne diffèrent que par la répartition des doublets d'électrons mais qui conservent l'enchaînement des atomes indiqué dans la formule brute. Montrer que cet ion est un ligand bidentate.

2) Prévoir le site permettant d'établir une liaison entre l'ion Fe^{3+} et le ligand SCN^- .

3) Evaluer la longueur d'onde permettant de mesurer la concentration en complexe à l'aide d'un spectrophotomètre.

4) On souhaite déterminer la constante de dissociation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ notée K_d par spectrophotométrie (on supposera que seul ce complexe se forme). Pour cela, on prépare différentes solutions filles de volume total égal à 20 mL et contenant d'ions fer et d'ions thiocyanate à partir des solutions mères suivantes :

- nitrate de fer de concentration égale à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acide nitrique : solution A,
- thiocyanate de potassium de concentration égale à $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$: solution B.

On réalise dans des tubes à essais, à l'aide de 3 burettes graduées les solutions suivantes :

Volume de solutions mères à prélever								
tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution A	10	8	6	5	4	3, 2	2, 5	2
Solution B	10	10	10	10	10	10	10	10
eau distillée	0	2	4	5	6	6, 8	7, 5	8

Écrire l'équation-bilan correspondant à la dissociation du complexe.

Donner l'expression littérale de K_d associée à cet équilibre.

5) On travaille maintenant à 460 nm et on mesure l'absorbance, notée A , des différentes solutions (1 à 8). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
A	0, 290	0, 280	0, 270	0, 260	0, 250	0, 235	0, 220	0, 205

La cuve a un trajet optique $l = 1 \text{ cm}$, on désigne par ϵ le coefficient d'absorption molaire du complexe à 460 nm. Calculer pour les tubes n° 1 à 8 les concentrations initiales en ions Fe^{3+} et en ions SCN^- notées $[\text{Fe}^{3+}]_i$ et $[\text{SCN}^-]_0$; Conclure.

6) Établir un bilan de matière sur la réaction de formation du complexe. On notera x_e l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre exprimé en mol.L^{-1} .

Exprimer l'absorbance de la solution en fonction de x_e puis établir la relation :

$$\frac{[\text{SCN}^-]}{A}_0 = \frac{K_d}{\epsilon \cdot l \cdot [\text{Fe}^{3+}]_i} + \frac{1}{\epsilon \cdot l}$$

7) En déduire par une méthode numérique la valeur de la constante de dissociation K_d et la valeur de ϵ . Préciser les unités.

8) L'ion Fe^{3+} peut également former des complexes avec l'ion cyanure CN^- . L'axe internucléaire passant par les noyaux des différents éléments est l'axe z. La figure 2 donne le diagramme d'OM de CN^- , les OM étant numérotées de 1 à 8. Indiquer parmi ces 8 OM quelles sont les OM σ et les OM π et représenter conventionnellement les OM 3 (ou 4) et 6 (ou 7).

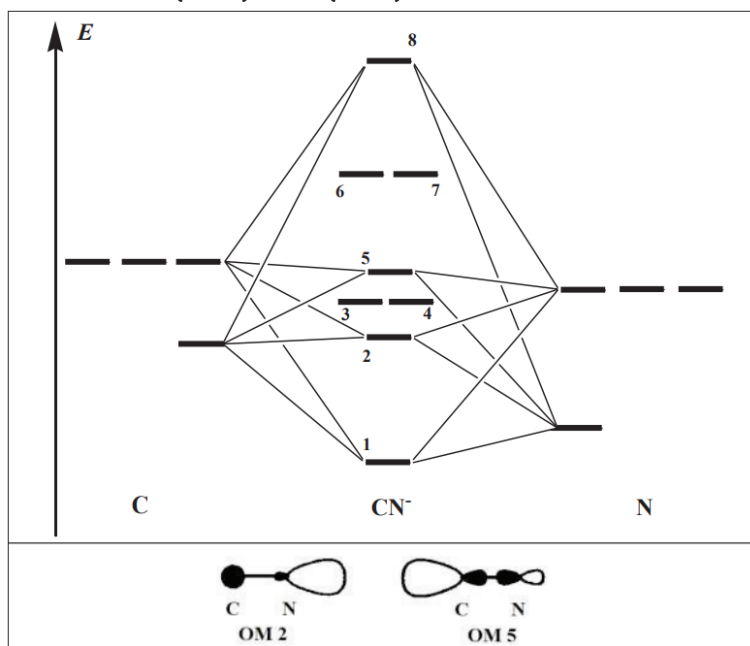
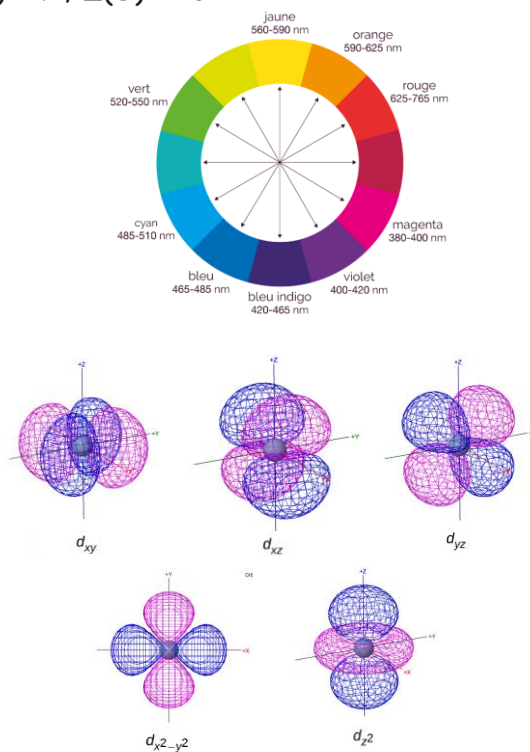


Figure 2 : Diagramme d'OM de l'ion cyanure et représentations conventionnelles des OM 2 et 5

9) Préciser quelles sont les orbitales frontalières de l'ion cyanure.

10) Le ligand CN^- est σ -donneur. Définir ce terme puis donner un exemple d'interaction orbitaire qui explique cet effet. Schématiser cette interaction et justifier la position spatiale du centre métallique Fe par rapport aux atomes C et N du ligand.

Données : $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{S}) = 16$



Orbitales d de l'ion Fe^{3+} :

Exercice 23 : autour du calcium

- 1) a) Sachant que le calcium est un alcalinoterreux dans la 4^{ème} période de la classification périodique, quel va être son numéro atomique ?
- 1) b) Quelle est sa configuration électronique ?
- 2) On étudie la réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 2) a) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante ?
- 2) b) Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante ?
- 3) a) Sachant que CaO cristallise comme NaCl (anions en cfc, cations dans tous les sites octaédriques), dessiner une maille de CaO, d'arête $a = 481 \text{ pm}$. Le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut 140 pm .
- 3) b) Quelle est la population de chacun des deux éléments de cette maille ?
- 3) c) Calculer le rapport $R(\text{Ca}^{2+})/R(\text{O}^{2-})$ en faisant une hypothèse que l'on explicitera.
- 3) d) Y a-t-il tangence entre les anions ?
- 4) Calculer la solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure.

Données thermodynamiques à 298 K :

	Capacité calorifique molaire ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Entropie molaire standard S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{CaCO}_3 (\text{s})$		- 1207	92,9
$\text{CaO} (\text{s})$		- 633	40,3
$\text{CO}_2 (\text{g})$	36,9	- 393	213,8

$$K_s(\text{CaCO}_3) = 10^{-8,4} \text{ et } K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 10^{-22,8}$$

Exercice 24 :

Soit la réaction effectuée à 300K : $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{-CO-COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

On donne $\Delta_r H^\circ = 12,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -7,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

1) Calculer $\Delta_r G^\circ$ à 300 K.

2) Calculer le pK_A du couple acide/base.

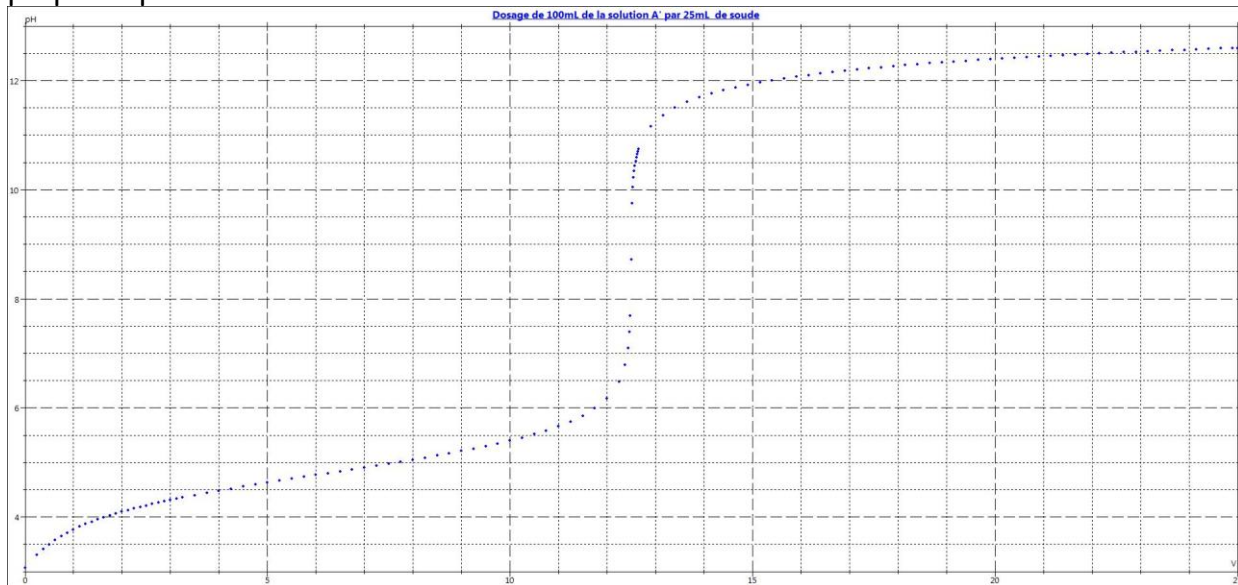
3) On met 4,4 g d'acide ($M = 88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 100 mL d'eau. Déterminer la concentration de cette solution.

4) On réalise le dosage de la solution précédente avec de la soude.

4) a) Ecrire la réaction de dosage.

4) b) On appelle la solution initiale A. On réalise une dilution au dixième et on obtient la solution A' (100 mL). Expliquer le matériel utilisé.

4) c) La courbe obtenue pour le dosage de 100 mL de la solution A' par la solution de soude préparée précédemment a l'allure suivante :



Déterminer le volume équivalent. Déterminer la concentration de la soude utilisée.

5) Si on réalise un dosage colorimétrique, quel indicateur coloré est le plus adapté ?

Indicateur coloré	Zone de virage	Teinte acide → Teinte basique
Bleu de thymol	1,2 à 2,8 8,0 à 9,6	Rouge → Jaune Jaune → Bleu
Hélianthine	3,2 à 4,4	Rouge → Jaune
Rouge de méthyle	4,8 à 6,0	Rouge → Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 à 7,6	Jaune → Bleu
Jaune d'alizarine	10,1 à 12,0	Jaune → Rouge

Donnée : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 25 : dosage des ions cuivriques

L'ion cuivrique Cu^{2+} présente la propriété de s'entourer de six molécules d'eau pour former $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ce qui confère a priori un caractère acide (le pK_a du couple associé vaut 7,2). On souhaite montrer qu'il est possible de négliger cette acidité.

On considère une solution aqueuse de nitrate cuivrique à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1) a) Quelle est la couleur de l'ion cuivrique en solution aqueuse ?

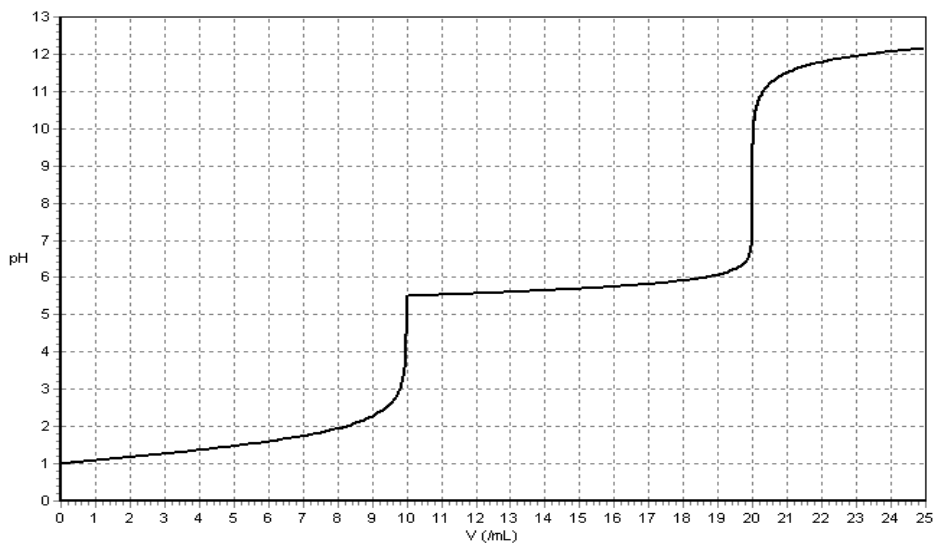
1) b) Comment appelle-t-on une espèce susceptible de céder un proton ?

2) a) Les ions cuivriques peuvent précipiter en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_s = 10^{-20}$). Donner le pH de début de précipitation.

2) c) En déduire que l'on peut négliger l'acidité de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

3) On dose 10,0 mL d'un mélange de nitrate cuivrique et d'acide nitrique (acide fort) avec de la soude à la concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne la courbe de dosage pH-métrique.



a) Quelle(s) électrode(s) faut-il utiliser ? Quelle est leur utilité ?

b) Écrire les équations des deux réactions de dosage et calculer leur constante.

c) Préciser l'ordre des réactions.

d) Déterminer graphiquement les volumes équivalents.

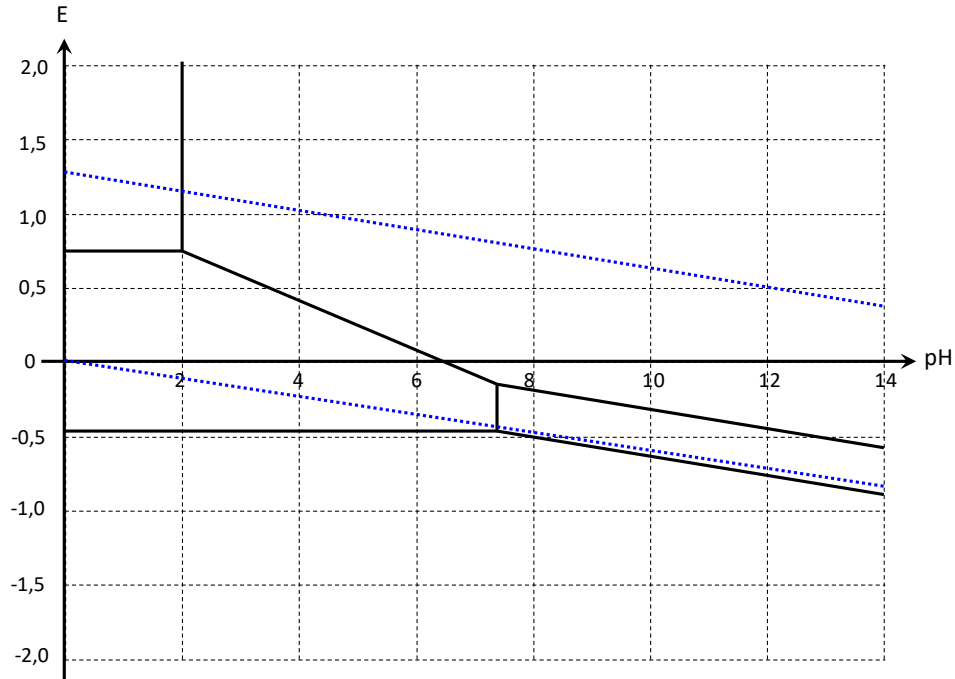
e) Calculer les concentrations C_1 en H_3O^+ initiale et C_2 en Cu^{2+} initiale.

f) On souhaite déterminer le K_s de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dans quelle zone de la courbe (i.e. quel intervalle de V) faut-il se placer ?

Donnée : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C

Exercice 26 :

Voici le diagramme potentiel-pH de l'élément fer avec une concentration de tracé $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. On a superposé, en pointillés, le diagramme de l'eau.



- 1) Attribuer les différentes espèces Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aux différents domaines du diagramme. Justifier.
- 2) Calculer le pH de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- 3) On ajoute des ions permanganate MnO_4^- .
 - a) Placer sur le diagramme précédent la frontière du couple associé en fonction du pH.
 - b) Exprimer les différentes réactions possibles entre MnO_4^- et les éléments de fer (selon la position des différentes frontières)

Données :

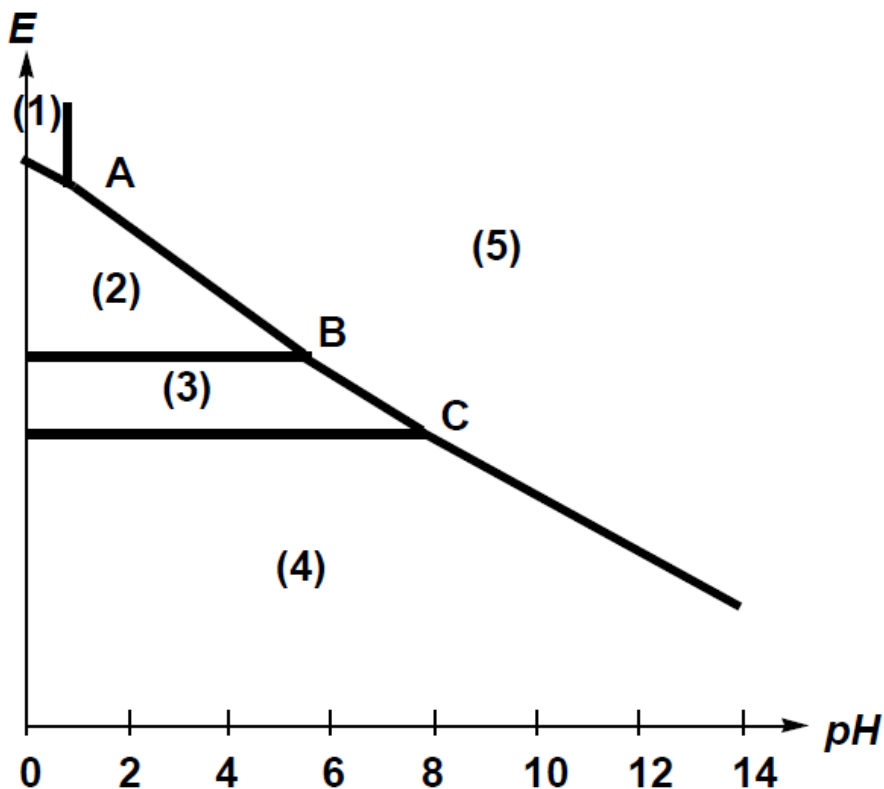
$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-15,1}$ et $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-38}$ à 298K.

$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ à 298 K.

Exercice 27 :

Les espèces chimiques prises en compte pour la construction du diagramme E-pH de l'iode sont les suivantes : $I_{2(aq)}$, $I^-_{(aq)}$, $I_3^-_{(aq)}$, $IO_3^-_{(aq)}$ et $HIO_3_{(aq)}$.

L'allure du diagramme est la suivante :



Convention de tracé : à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires des deux espèces. On note C la concentration totale en élément iode dissous : $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1) Donner le degré d'oxydation de l'iode dans les différentes espèces rencontrées.
- 2) Les placer dans le diagramme.
- 3) Trouver l'équation de la frontière AB.
- 4) Trouver l'équation de la droite frontière du couple I_2/I_3^- .
- 5) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu en B. Comment se nomme ce type de réaction ? Déterminer à partir de quel pH cette réaction a lieu.

Constante d'acidité du couple HIO_3 / IO_3^- : $K_a = 10^{-0,8}$

Potentiels standards redox :

Couple redox	$H^+ / H_2(g)$	I_3^- / I^-	$I_2(aq) / I^-$	$I_2(aq) / I_3^-$	IO_3^- / I^-	$IO_3^- / I_2(aq)$
E° (en volt)	0	0,5	0,6	0,8	1,1	1,2

Exercice 28 : CC INP 2023 (données page suivante)

Le lithium métallique cristallise dans une maille cubique centrée (les atomes de lithium occupent les sommets de la maille cubique et son centre).

1) Représenter la maille du lithium métallique. Déterminer le nombre d'atomes par maille, la coordinence du lithium dans la maille ainsi que le rayon atomique du lithium.

Dans l'eau, en présence de phénolphtaléine, on ajoute un morceau de lithium solide. On observe un dégagement gazeux et une coloration rose.

2) Préciser la nature du dégagement gazeux. Expliquer pourquoi la solution devient rose et écrire l'équation de la réaction qui se produit en prenant un coefficient stœchiométrique de 1 pour le lithium.

3) Calculer la constante d'équilibre de la réaction.

4) Li réagit avec $O_2(g)$ pour former $Li_2O(s)$. À l'aide des données, préciser si le lithium est naturellement, à température ambiante et pression atmosphérique, sous forme métallique ou sous forme d'oxyde.

Le lithium métallique est produit par électrolyse d'une solution de chlorure de lithium (Li^+, Cl^-). Cette électrolyse produit du dichlore $Cl_2(g)$ en plus du lithium. Usuellement, les conditions d'électrolyse sont les suivantes : pour une densité de courant de 6 à 7 kA m^{-2} , la tension aux bornes de la cellule est de l'ordre de 6 à 7,5 V.

Une cellule d'électrolyse (électrodes de surface $S = 8 \text{ m}^2$) produit 275 kg de lithium et 1400 kg de dichlore par jour et la consommation électrique est de 30 à 35 kW h kg^{-1} de lithium.

5) Déterminer, en justifiant, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de la réaction d'électrolyse. Estimer la tension minimale d'électrolyse. Quel phénomène permet d'interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur effectivement utilisée ?

6) Vérifier que les masses de lithium et de dichlore obtenues sont bien cohérentes entre elles et calculer le rendement faradique.

Données :

- Constantes physiques

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9,6 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

- Masse volumique du lithium : $\rho_{\text{Li}} = 534 \text{ kg m}^{-3}$
- Masses molaires atomiques : Li : $6,9 \text{ g mol}^{-1}$ Cl : $35,5 \text{ g mol}^{-1}$
- Grandeurs thermodynamiques :

Enthalpie standard de formation de $\text{Li}_2\text{O(s)}$: $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O(s)}) = -595,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Entropies molaires standard :

$$S_m^\circ(\text{Li}_2\text{O(s)}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

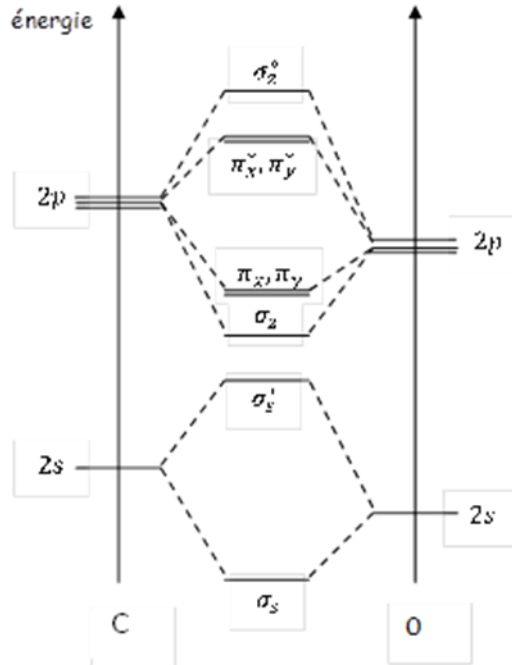
$$S_m^\circ(\text{Li(s)}) = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Potentiels standard à 25 °C et $\text{pH} = 0$: $\text{Li}^+(\text{aq})/\text{Li(s)} : -3,0 \text{ V}$
 $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g}) : 0,0 \text{ V}$
 $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq}) : 1,4 \text{ V}$

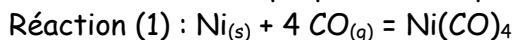
Indicateur coloré	Zone de virage	Teinte acide → Teinte basique
Hélianthine	3,2 à 4,4	Rouge → Jaune
Rouge de méthyle	4,8 à 6,0	Rouge → Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 à 7,6	Jaune → Bleu
phénolphtaléine	10,1 à 12,0	Incolore → Rose

Exercice 29 : orbitales moléculaires de CO et propriétés complexantes



- 1) Interpréter la différence d'énergie entre les orbitales atomiques de C et celles de O.
- 2) Répartir les électrons sur les orbitales atomiques puis sur les orbitales moléculaires ($Z(C) = 6$ et $Z(O) = 8$).
- 3) Donner une molécule diatomique isoélectronique de CO et un ion diatomique isoélectronique de CO. Isoélectronique signifie « contient autant d'électrons de valence ».
- 4) Calculer l'indice de liaison de CO. Proposer une ou plusieurs représentations de Lewis traduisant cet indice de liaison.

On s'intéresse aux propriétés complexantes du monoxyde de carbone.



Le complexe $\text{Ni}(\text{CO})_4$ possède une température d'ébullition de 316 K sous une pression de 1 bar. On peut établir les expressions suivantes pour l'enthalpie libre standard de la réaction (1), la température T étant exprimée en Kelvin :

Pour $T \leq 316 \text{ K}$ $\Delta_r G^\circ_1(T) = -188 + 0,502 \cdot T$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Pour $T \geq 316 \text{ K}$ $\Delta_r G^\circ_2(T) = -158 + 0,407 \cdot T$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- 5) Déterminer, à partir des expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), l'enthalpie standard $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ de la réaction de vaporisation de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sous une pression de 1 bar à 316 K.
- 6) A $P = 1$ bar, comment choisir la température (basse ou élevée) pour favoriser l'obtention du complexe. Justifier.

Exercice 30 : autour du dioxygène

- 1) Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 .
- 2) Ecrire la réaction de combustion du propane avec du dioxygène, sachant que de l'eau liquide et du dioxyde de carbone sont formés.
- 3) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K. Discuter du signe de ces grandeurs.
- 4) Le propane est brûlé avec de l'air (contenant 20 % de dioxygène et 80 % de diazote). En supposant une combustion adiabatique, à pression constante, avec du dioxygène en quantité stoechiométrique, calculer la température finale atteinte. Pourquoi cette température n'est-elle en réalité pas atteinte ?

Données :

$$Z(O) = 8$$

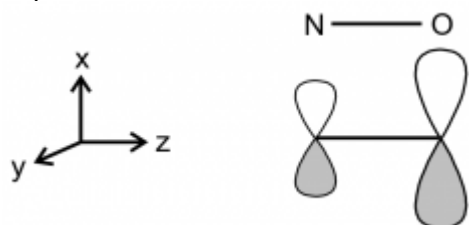
$$\text{Energie des OA de l'oxygène : } E(1s) = -538 \text{ eV ; } E(2s) = -32,4 \text{ eV ; } E(2p) = -15,9 \text{ eV}$$

	$CH_3CH_2CH_3(g)$	$O_{2(g)}$	$H_2O(l)$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-102		-286	-394
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	270	205	69,9	213,6

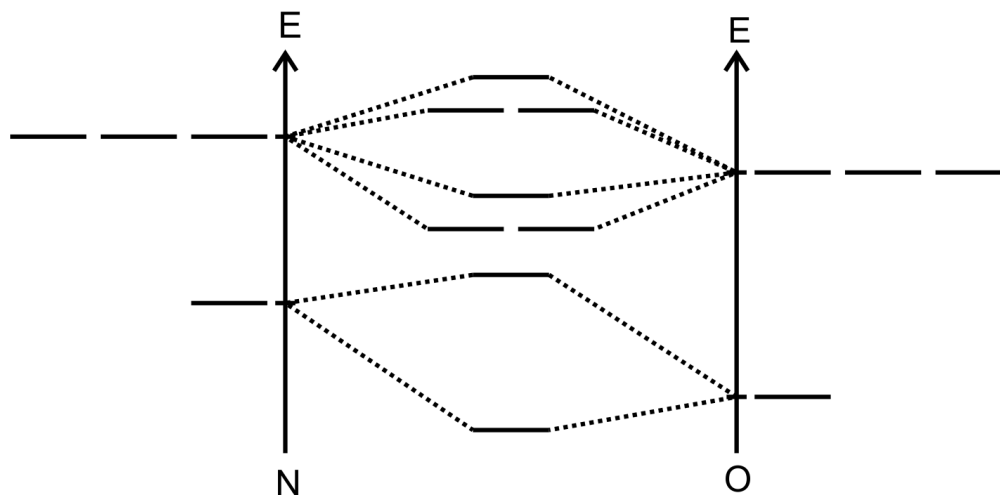
	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O(l)$	$CO_{2(g)}$
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	30	30	75	37

Exercice 31 : orbitales moléculaires

- 1) Donner les configurations électroniques de O et de N. Identifier les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 2) Donner les règles de construction des O.M. ainsi que le diagramme d'énergie des O.M. de O_2 . Représenter l'O.M. la plus haute et la plus basse en énergie de O_2 . Indiquer le caractère π , σ , antiliant (AL), liant (L) ou non liant (NL) de toutes les O.M. de O_2 .
- 3) Donner la configuration électronique de O_2 .
- 4) Remplir les O.M. de la molécule NO (diagramme fourni dans les données). Justifier que les O.A. de N sont supérieures en énergie à celles de O. En déduire les propriétés magnétiques de NO.
- 5) A quelle orbitale du diagramme correspond la représentation ci-dessous ? Donner sa représentation en surface d'iso-densité.



- 6) Donner la représentation conventionnelle des 2 O.M. dégénérées les plus basses en énergie de NO.

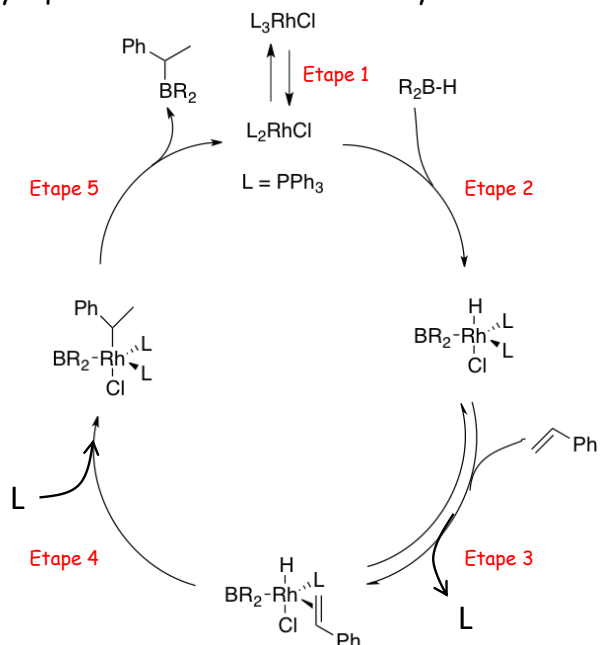


Données :

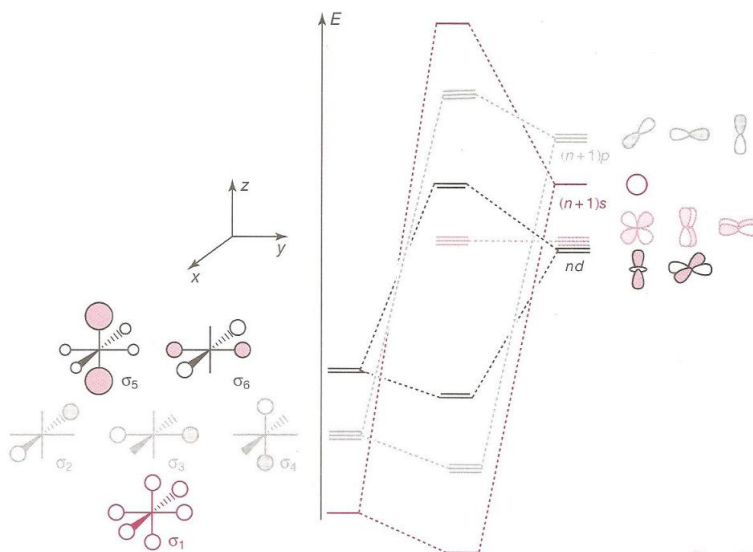
Numéros atomiques : N : 7 O : 8

Exercice 32 : catalyse par des complexes

On fournit le cycle catalytique associé à la réaction d'hydroboration.



- 1) Quelle est l'équation de réaction associée à ce cycle ?
- 2) Donner le nom des étapes 1 à 5. Quel est le catalyseur ? Y-a-t-il un précurseur du catalyseur ?
- 3) Donner la configuration électronique fondamentale associée au rhodium ($Z(Rh) = 45$). Préciser sa position au sein de la classification périodique.
- 4) On fournit ci-dessous les orbitales moléculaires associées au complexe de formule MH_6 :



Donner le nom des orbitales d dessinées. Quel est le type de ligand joué par H ? (σ/π , donneur/accepteur) ?

- 5) Dessiner les quatre orbitales moléculaires de MH_6 de plus basse énergie.

Exercice 33 : OM et thermodynamique

- 1) Représenter le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du dioxygène et nommer les orbitales. Donner la configuration électronique de la molécule O_2 .
- 2) Donner la structure de Lewis de la molécule O_2 . Cette structure est-elle en accord avec la configuration précédente ?
- 3) Donner l'équation de combustion du propane. Calculer l'entropie standard de cette réaction à 298 K. Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K. Commenter les valeurs de $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$.
- 4) Calculer la valeur de la température finale atteinte lors de la combustion du propane dans l'air dans les conditions stœchiométriques. On suppose que la température initiale de l'air est $T_i = 298\text{K}$.

On donne ci-dessous l'évolution de la solubilité du dioxygène dans l'eau en fonction de la température, pour une solution au contact de l'atmosphère.

Température (°C)	0	5	15	25	35	45
Solubilité ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	4,56	3,98	3,15	2,59	2,16	1,86

- 5) Donner l'équation-bilan de la dissolution du dioxygène dans l'eau.
- 6) Calculer la valeur de l'enthalpie de dissolution $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ du dioxygène dans l'eau.

Données :

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

Enthalpie standard de la réaction de combustion du propane à 298K : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -2220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

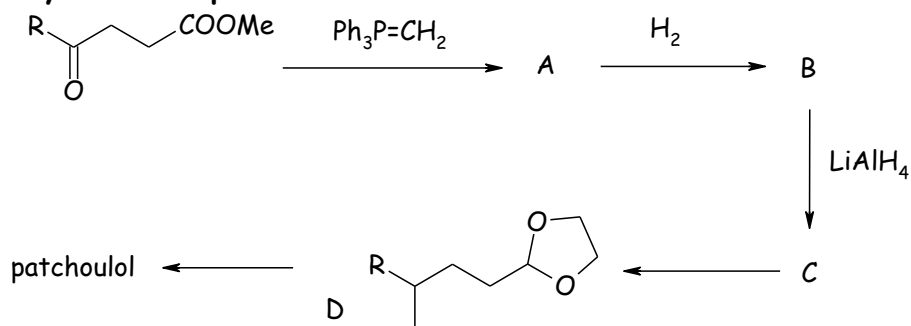
Enthalpie de vaporisation de H_2O à 298 K : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entropies molaires standard et capacités thermiques molaires standard à 298 K :

Composés	N_2 (g)	O_2 (g)	H_2O (l)	H_2O (g)	CO_2 (g)	propane (g)
S°_m ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	192	205	70	189	214	270
$C^\circ_{p,m}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	29	29	75	34	37	74

Quelques exercices de chimie organique :

Exercice 1 : Synthèse du patchoulol

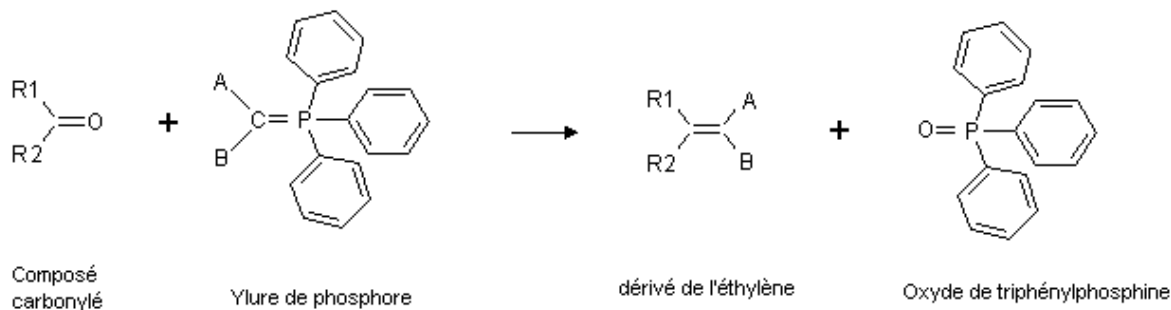


Document : réaction de Wittig

La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonylé (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

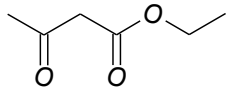
Georg Wittig a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.

Exemple :

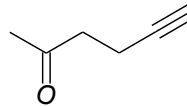


- 1) Nommez les groupes fonctionnels de la molécule de départ
- 2) Ecrire les composés **A**, **B** et **C**. Quelles sont les réactions dont ils sont issus ?
- 3) Ecrire le mécanisme de passage **B** à **C** en précisant les conditions utilisées.
- 4) **C** est ensuite transformé en **D** en deux réactions. Quelles sont ces réactions, préciser les réactifs utilisés ?
- 5) Ecrire le mécanisme de la seconde réaction.

Exercice 2 :



est traité par l'éthanolate de sodium puis par le 3-bromoprop-1-yne et




donne **A**. Une hydrolyse acide à chaud de **A** conduit à **B**  et CO_2 .

Par traitement à l'éthane-1,2-diol, **B** donne **C**. **C** donne **D** par action de l'amidure de sodium et **D** donne **E** par action de l'iodométhane. Une hydrolyse acide de **E** donne **F** dont l'hydrogénation partielle donne **G**.

1. Identifier les composés **A** à **G**.
2. Donner les mécanismes de formation de **C**, **D** et **E**.
3. L'alcène obtenu en fin de réaction est-il (Z) ou (E) ? Pourquoi ?
4. Nom de l'étape **F** à **G** ?
5. Nom de la fonction de droite du composé de départ.

Exercice 3 :

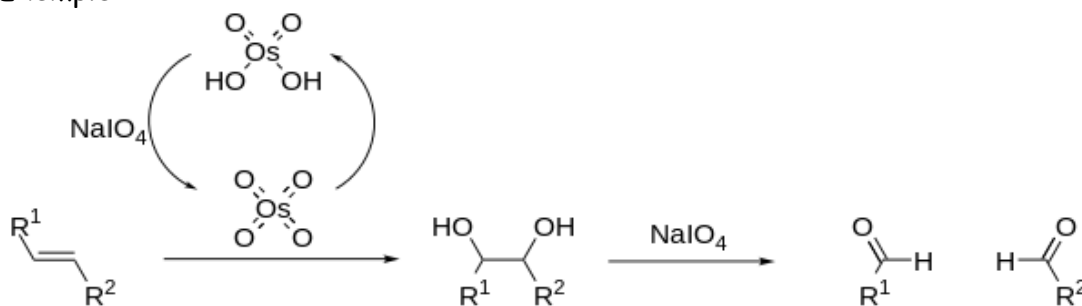
Le propène traité en milieu sulfurique et aqueux donne **A**. **A** traité par le dichromate de

potassium donne **B**. Le propène traité par HBr à l'obscurité donne **C** . **C** traité par Mg donne **D**. **B** et **D** donnent **E**. **E** chauffé en milieu sulfurique donne **F**. **F** traité par l'oxydant de Lemieux-Johnson donne **G**.

Document : réaction de Lemieux-Johnson

C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique).

Exemple :

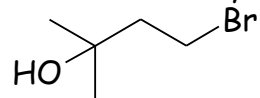


- 1) Identifier **A**, **B**, **D**, **E**, **F** et **G**.
- 2) Préciser le mécanisme de **A** vers **B**, d'obtention de **E**, d'obtention de **F**.
- 3) Donner le montage du passage de **C** à **D**. Expliciter les précautions opératoires pour réaliser une telle synthèse.

Exercice 4 :

1) Le bromure d'éthynylmagnésium $\text{H-C}\equiv\text{C-MgBr}$ réagit avec la propanone. On obtient **A** après hydrolyse acide. Donner la formule de **A** ainsi que le mécanisme de sa formation.

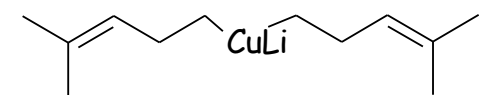
2) **A** est hydrogéné en présence de catalyseur de Lindlar. Le composé **B** obtenu réagit avec le bromure d'hydrogène HBr , sous l'action de rayonnement ultraviolet. On obtient **C**



. Donner la formule de **B**, et proposer un mécanisme de formation de **C**.

3) **C** est chauffé en milieu acide. On obtient deux isomères **D** (majoritaire) et **E**. **D** est transformé en l'organomagnésien correspondant qui réagit ensuite avec le méthanal. Après hydrolyse acide, on isole **F**. **F** traité par le trichlorure de phosphore PCl_3 (agent halogénant) conduit à **G**. Identifier **D**, **E**, **F** et **G**.

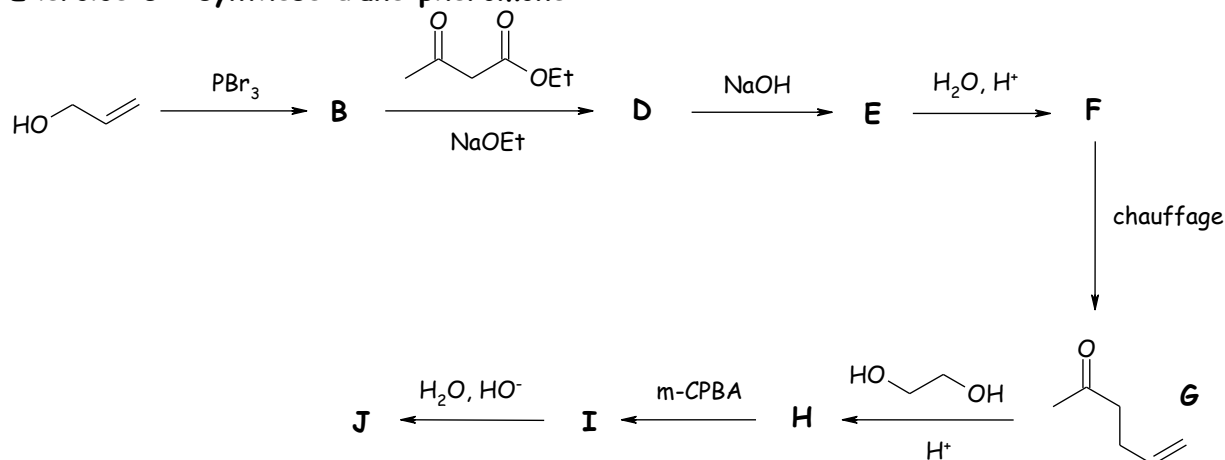
4) **G** réagit avec le lithium Li puis avec l'iodure de cuivre CuI , ce qui donne **J**



dont la réactivité est analogue à celle d'un organomagnésien. On fait ensuite réagir une mole de **J** avec une mole de buténone $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$. Après hydrolyse acide, on obtient **K**.

Ecrire les formes mésomères de la buténone faisant apparaître deux sites électrophiles. Par analogie avec une addition de Michael, proposer un mécanisme de formation de **K**.

Exercice 5 : synthèse d'une phéromone

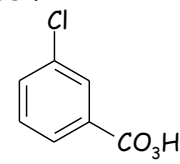


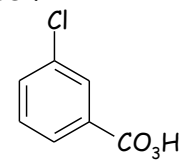
1) Donner la structure de **B**, sachant que PBr_3 présente une réactivité comparable à PCl_3 .

2) Donner le mécanisme de formation de **D** à partir de **B**.

3) Donner la structure de **E** et **F**.

4) Donner le mécanisme de la formation de **H**. Quelle est la fonction formée ?

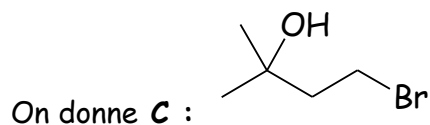
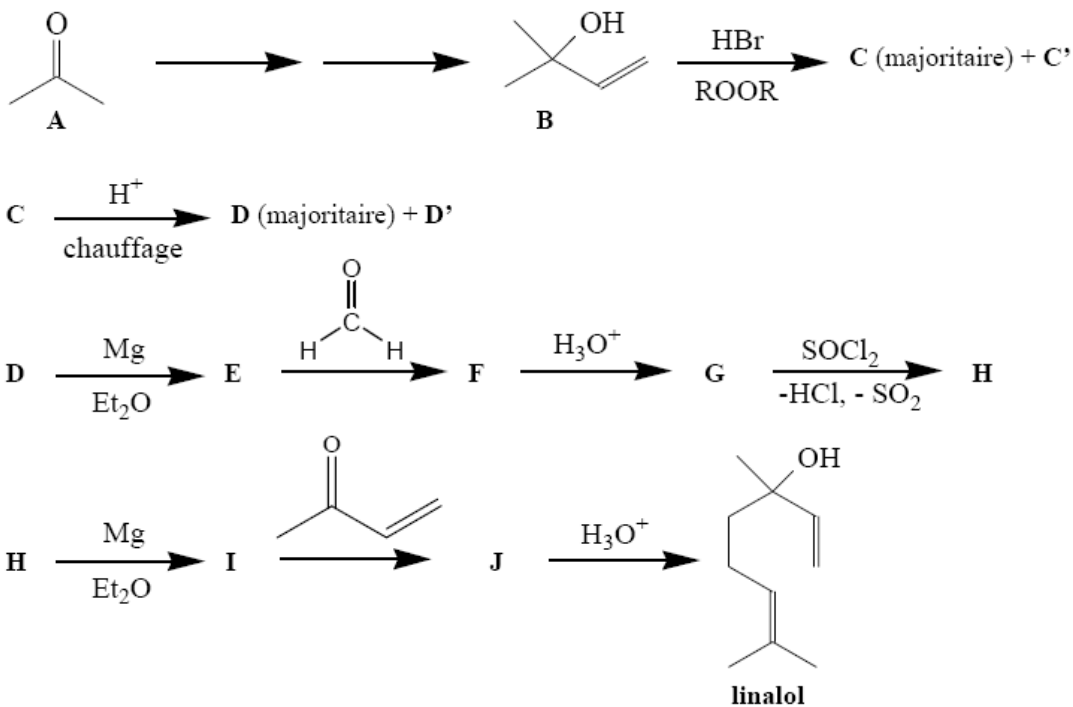


5) **H** est ensuite transformé en **I** par réaction avec le *m*-CPBA, de formule . Donner la structure de **I**.

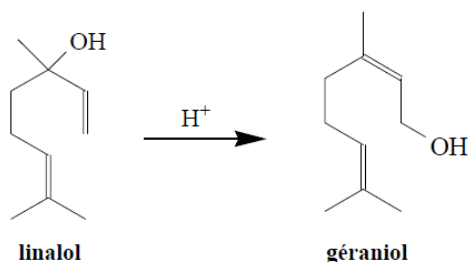
I est ensuite hydrolysé en milieu basique pour former **J**. Donner la structure de **J**.

Proposer un mécanisme pour l'étape **I** \rightarrow **J**.

Exercice 6 :

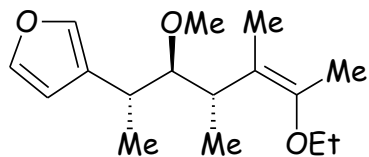


- 1) Donner le nom officiel du linalol
- 2) Identifier D, D', E, F, G, H, I, J
- 3) Proposer un mécanisme pour la réaction $C \rightarrow D + D'$.
- 4) Proposer un mécanisme pour la réaction $I \rightarrow J$.
- 5) Le géraniol est une molécule présente dans l'essence de géranium. On peut synthétiser le géraniol à partir du linalol en traitant le linalol en milieu acide (H^+).



Proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'isomérisation du linalol en géraniol. Indiquer pourquoi cette isomérisation est thermodynamiquement possible alors qu'il est thermodynamiquement impossible de réaliser la transformation inverse avec un rendement acceptable.

Exercice 7 :

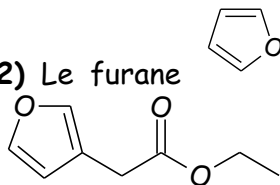


Molécule 1 :

1) Combien de stéréoisomères de configuration possède la molécule 1 ?

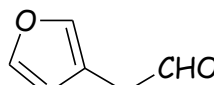
Donner la configuration des atomes de carbone asymétriques et la configuration de la liaison double C=C exocyclique.

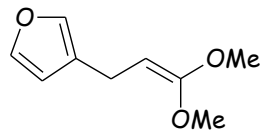
2) Le furane réagit avec $\text{Cl-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ en présence d' AlCl_3 pour donner C :

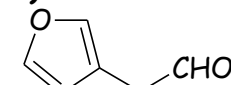
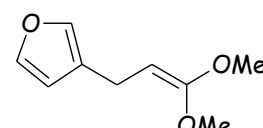


C possède un atome H acide. Lequel ? Justifier en écrivant les formules mésomères de la base conjuguée.

3) C réagit ensuite avec « LDA + iodométhane » pour donner D. Ecrire le mécanisme de la réaction. La réaction est-elle stéréosélective ? Quelle est la relation entre les produits obtenus ?

4) Comment obtenir  à partir de C ?



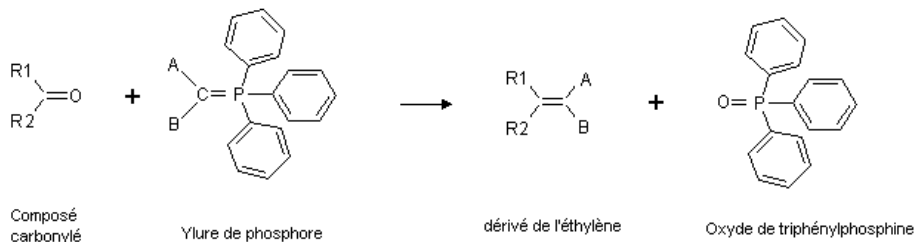
5) Donner le réactif nécessaire pour arriver à  à partir de  à partir de . On pourra s'aider du document suivant.

Document : réaction de Wittig

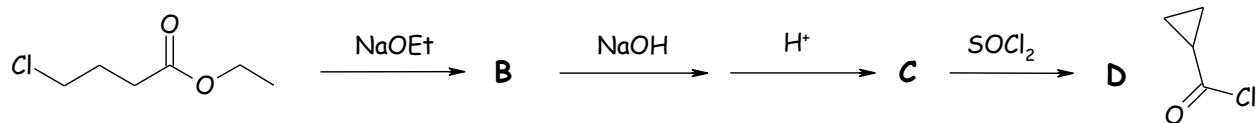
La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonylé (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

Georg Wittig a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.

Exemple :

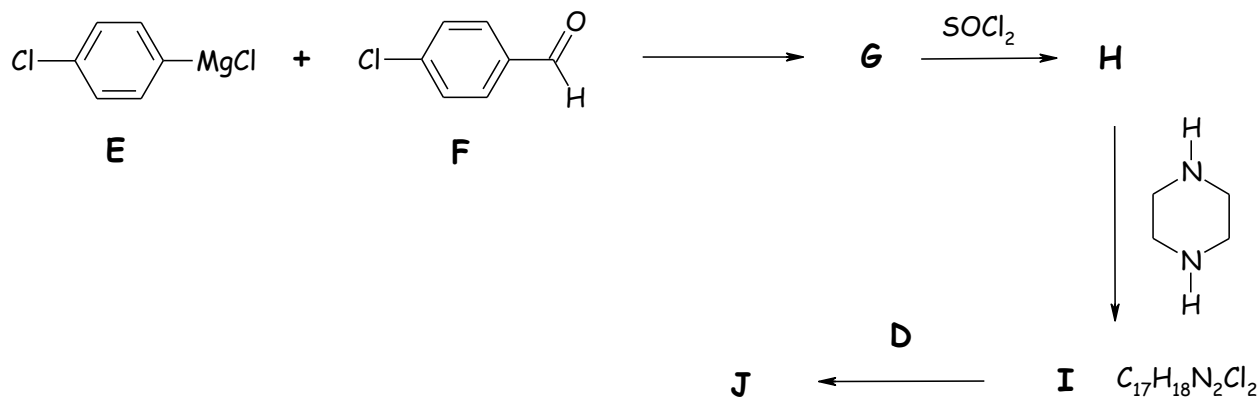


Exercice 8 : synthèse d'un ligand



1) a) **A** réagit sur l'éthanolate de sodium pour donner **B** qui comporte un cycle. Donner la structure de **B** ainsi que le mécanisme de sa formation.

1) b) **B** est ensuite traité par de la soude, puis replacé en milieu acide pour donner **C**. Donner la structure de **C**.



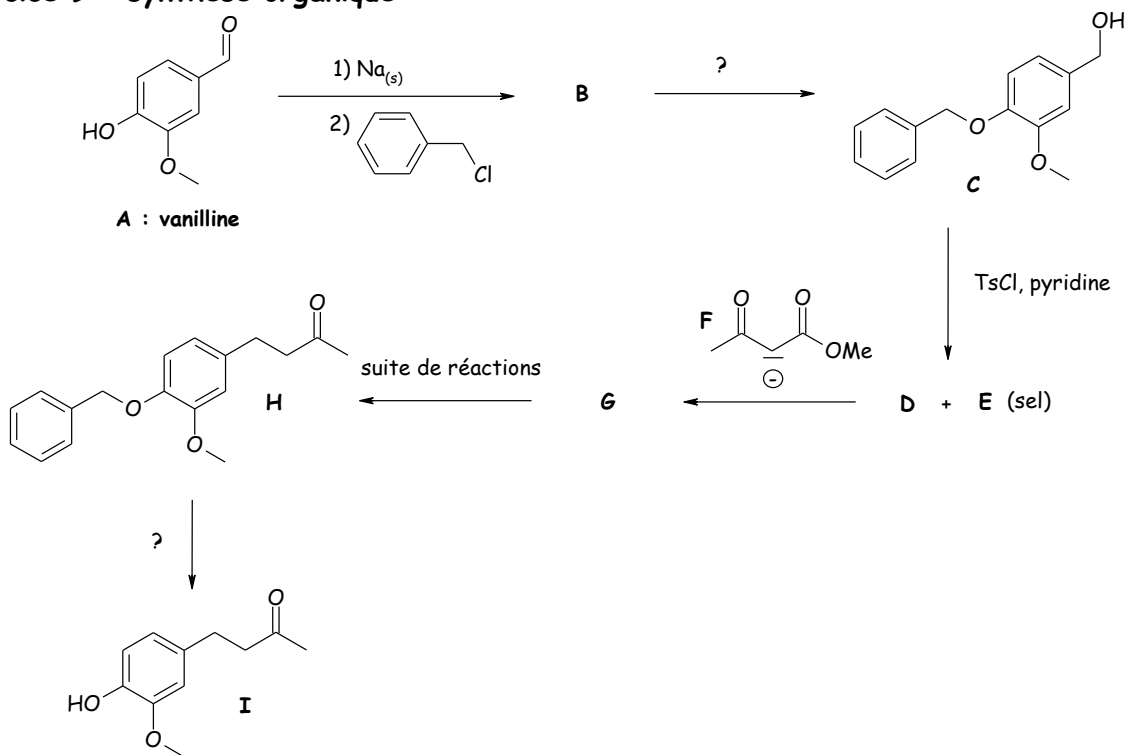
2) a) Donner les structures de **G**, **H** et **I**.

2) b) Donner le mécanisme d'obtention de **I** à partir de **H**.

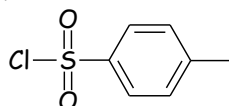
3) Identifier **J** et proposer un mécanisme pour sa formation.

4) Expliquer pourquoi **J** est un ligand.

Exercice 9 : synthèse organique



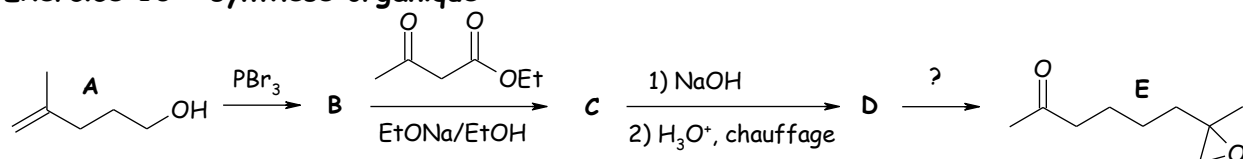
- 1) Quelle est l'utilité de $\text{Na}_{(s)}$?
- 2) Représenter **B** et donner un exemple de réactif permettant de transformer **B** en **C**.
- 3) Quel est le rôle de la pyridine dans la transformation suivante ? Donner **D** et **E**.



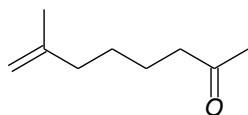
On rappelle que TsCl est le chlorure de tosylé

- 4) Représenter la structure de **G**. Quel est le groupe partant, également appelé groupe nucléofuge ?
- 5) Quel est l'intérêt d'avoir protégé la fonction phénol dans **A** ?
- 6) Aurait-on pu obtenir **I** à partir de **B** et de propanone, ainsi que de tout autre composé inorganique disponible au laboratoire ? Si oui, proposer une suite de réactions.

Exercice 10 : synthèse organique



- 1) Expliciter **B**, sachant que PBr_3 présente une réactivité comparable à PCl_3 .
- 2) Représenter **C**. **C** subit ensuite une saponification puis une décarboxylation pour être

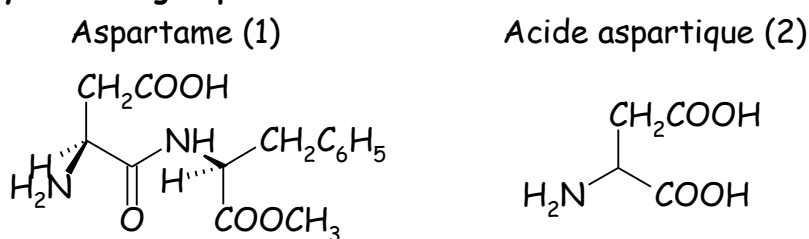


transformé en **D** :

. Ecrire le produit de saponification de **C**.

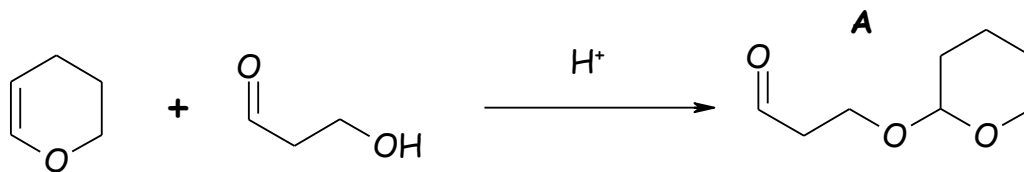
- 3) Pour transformer **D** en **E**, quel réactif peut-on proposer ? Quelle est la fonction formée ?
- 4) On transforme **E** en **F**, qui est un composé bicyclique présentant une fonction acétal.
- 4) a) Quel est le produit intermédiaire **E'** formé après hydrolyse basique de **E** ?
- 4) b) Représenter **F** et donner son mécanisme de formation à partir de **E**.
- 4) c) La formation de **F** est-elle stéréospécifique ?

Exercice 11 : synthèse organique

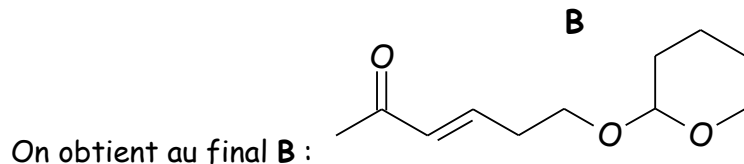


- 1) Indiquer les configurations des deux carbones asymétriques de l'aspartame en justifiant. Y a-t-il d'autres atomes asymétriques ?
- 2) Donner la formule de l'anhydride issu de la déshydratation (2).
- 3) Écrire le mécanisme de la réaction de cet anhydride avec un composé (3) dont on précisera la formule pour obtenir (1). Quelle est la fonction formée ?
- 4) On obtient 20 à 40 % d'un composé appelé β -aspartame ; donner sa formule.
- 5) Comment recycler ce produit ? Aucun mécanisme n'est demandé, mais il faut donner les réactions. Quels produits obtient-on alors ?
- 6) Indiquer la configuration de (2) et (3) nécessaire pour obtenir l'aspartame.
- 7) Comment contrôle-t-on leur pureté optique ?

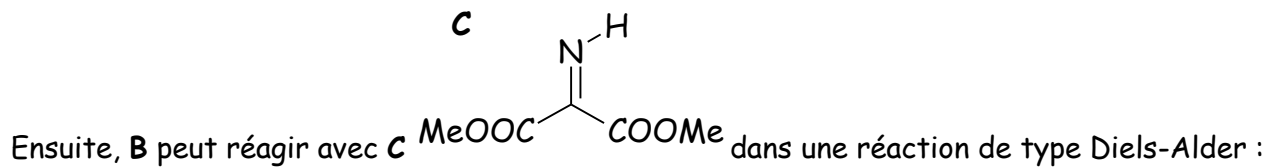
Exercice 12 : synthèse organique



- 1) Donner le mécanisme de la réaction sachant que la première étape correspond à l'attaque du premier réactif sur H^+ .
- 2) On souhaite faire une aldolisation croisée / crotonisation de **A** avec la propanone. On a un mélange stoechiométrique de **A** et de propanone puis on ajoute un équivalent de NaH. Aurait-il été préférable de faire un mélange propanone/NaH puis d'ajouter **A** ?



- 3) Ecrire le mécanisme de ces réactions.



- 4) Lequel des deux réactifs joue le rôle de nucléophile? d'électrophile?
- 5) Représenter le ou les produits obtenus. Quelle information supplémentaire permettrait de déterminer le produit majoritaire?

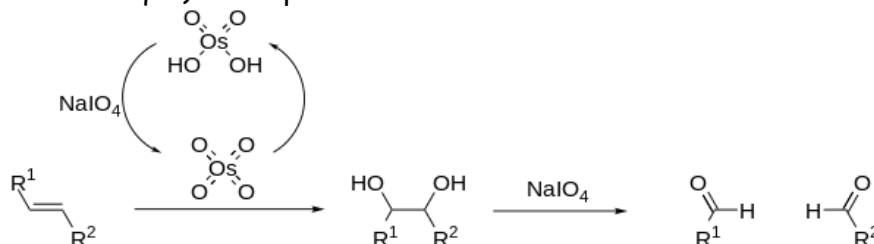
Exercice 13 : synthèse de cycle à 5 atomes de carbone

1) Le cyclohexène **A** est traité par une oxydation de Lemieux-Johnson (OsO_4 , NaIO_4), et on isole le produit **B**. Donner la formule de **B**.

Combien de signaux présente le spectre RMN- ^1H du produit **B** ? Quelle est la multiplicité de chaque signal ?

Document : réaction de Lemieux-Johnson

C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique). Exemple :



2) Le produit **B** se cyclise pour donner **C** suivant une réaction dont on précisera le mécanisme (milieu basique).

3) On chauffe le composé **C** en milieu acide et l'on obtient **D**, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$, qui présente notamment deux bandes vers 1620 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sur un spectre infrarouge. Expliquer.

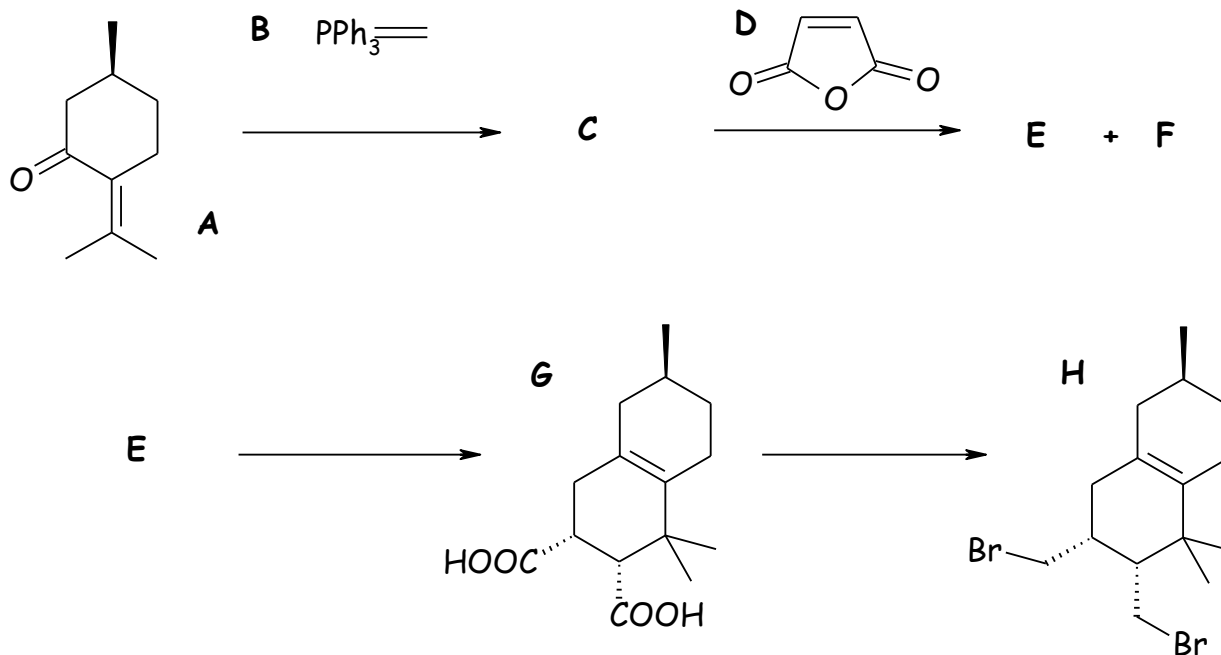
4) On traite **D** par Li-CH_3 dans le THF. Un organolithien a une réactivité qui s'apparente à celle des organomagnésiens. Donner la formule semi-développée du produit **F** obtenu après hydrolyse.

5) On traite **F** par du dihydrogène en présence de Nickel de Raney. Donner la formule semi-développée du composé **G** obtenu.

Données :

Liaison	σ (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool	3 200 - 3 600	Intense et large
O-H acide	2 500 - 3 300	Intense et large
C=O ester	1 735 - 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 - 1 730	Intense
C=O cétone	1 705 - 1 725	Intense
C=O acide	1 700 - 1 720	Intense
C=O aldéhyde	1 700 - 1 710	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 - 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 - 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 - 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 - 1 650	Faible

Exercice 14 : synthèse organique



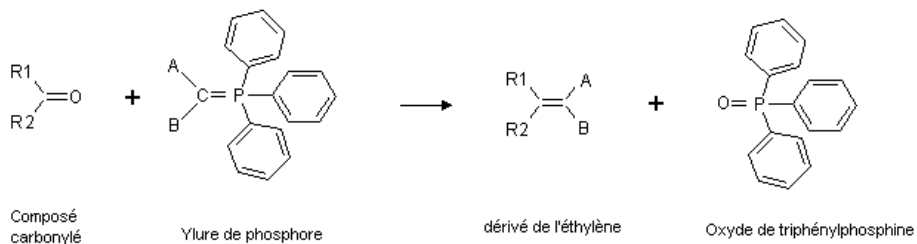
- 1) Dessiner C. Quel est le nom de cette réaction ?
- 2) On étudie la réaction $C + D \rightarrow E + F$
Donner les structures de E et F, en prenant en compte la stéréochimie.
- 3) Pourquoi obtient-on deux produits lors de cette réaction ?
- 4) Peut-on les séparer facilement ? Justifier.
- 5) Proposer une méthode pour transformer E en G. Ecrire le mécanisme associé.
- 6) Donner la configuration des atomes de carbone asymétriques de G.
- 7) Proposer une méthode pour transformer G en H.

Document : réaction de Wittig

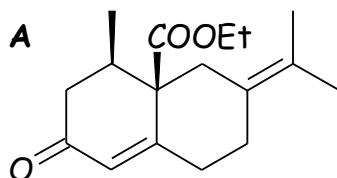
La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonylé (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

Georg Wittig a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.

Exemple :



Exercice 15 : synthèse organique



1) On fait réagir **A** à chaud en présence d'éthane-1,2-diol et d'APTS. Dessiner le produit obtenu, et écrire le mécanisme de la réaction.

Comment peut-on favoriser cette réaction ?

2) Le produit **B** obtenu réagit avec LiAlH_4 . Dessiner le produit **C** obtenu.

Quel a été l'intérêt de la première étape ?

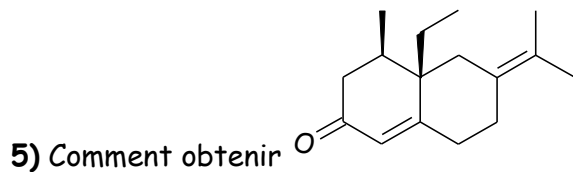
Aurait-on pu utiliser NaBH_4 ?

3) Comment peut-on transformer une fonction $-\text{CH}_2\text{OH}$ en fonction $-\text{CHO}$?

4) On considère la réaction (on ne s'intéressera pas au mécanisme de cette réaction) :

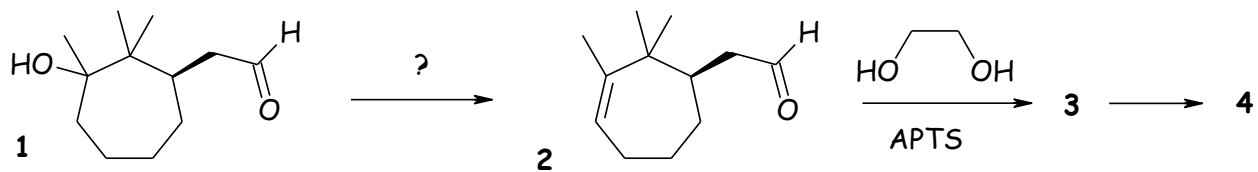


Comment s'appelle la fonction transformée ?

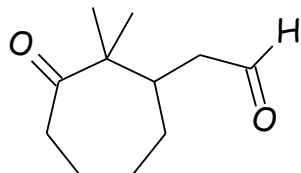


? Ecrire le mécanisme associé.

Exercice 16 : synthèse organique



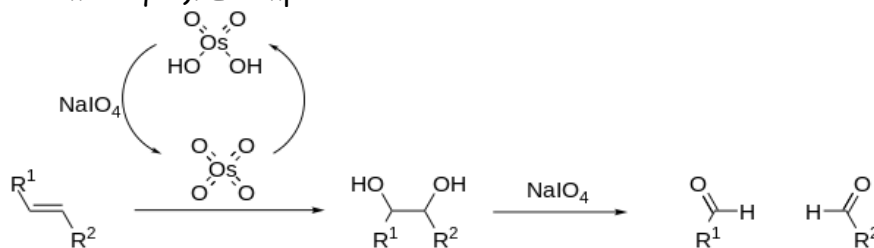
- 1) Quel(s) réactif(s) permet(tent) de passer de 1 à 2. Ecrire le mécanisme correspondant.
- 2) Quelle est la configuration du carbone asymétrique de 2 ?
- 3) 2 réagit avec le glycol pour former 3. Quelle est la structure de 3 ? Mécanisme.
- 4) On fait réagir 3 avec un mélange $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$. Quel est le produit 4 obtenu ?



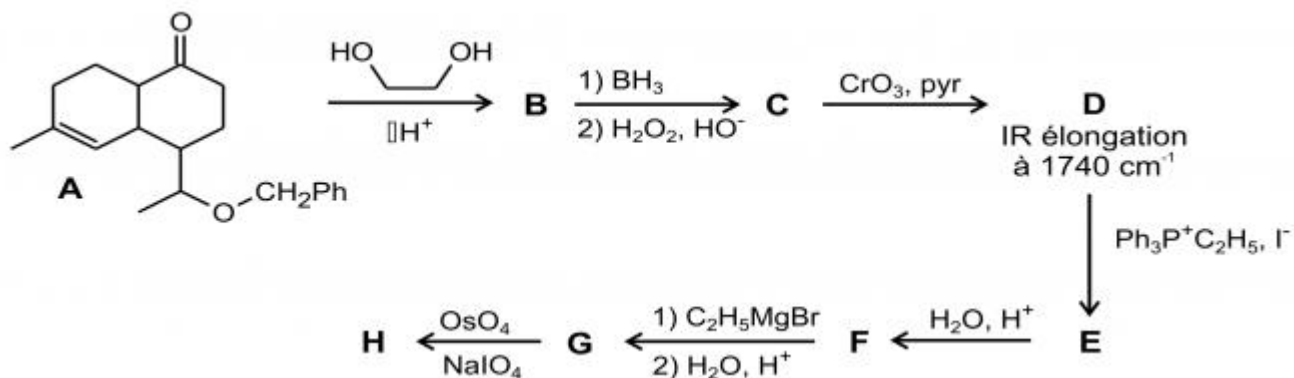
- 5) On fait réagir 6 avec un excès de bromure de méthylmagnésium. Quels sont les produits obtenus après hydrolyse acide ? Ecrire le mécanisme. La réaction est-elle stéréospécifique ? Les produits sont-ils séparables ?

Document : réaction de Lemieux-Johnson

C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique). Exemple :



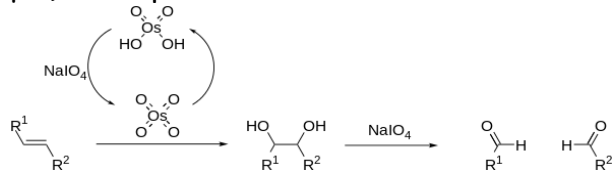
Exercice 17 : synthèse organique



- 1) Donner les structures de **B** et **C**.
- 2) Donner le mécanisme de la réaction **A**→**B**.
- 3) Justifier la régiosélectivité de la réaction **B**→**C**.
- 4) Attribuer la bande IR du composé **D**.
- 5) Donner la formule semi-développée de **D**.
- 6) En présence d'une base forte et de $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-C}_2\text{H}_5$, on peut former un ylure de phosphore. Dessiner cet ylure de phosphore puis donner la structure de **E**.
- 7) Quel est le sous-produit de la réaction **D**→**E** ?
- 8) Donner les structures de **F**, **G** et **H**.
- 9) Donner le mécanisme de la réaction **F**→**G**.
- 10) Quel est le sous-produit de la réaction **G**→**H** ?

Document : réaction de Lemieux-Johnson

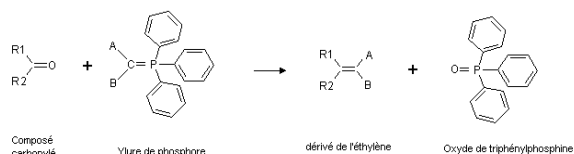
C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique). Exemple :



Document : réaction de Wittig

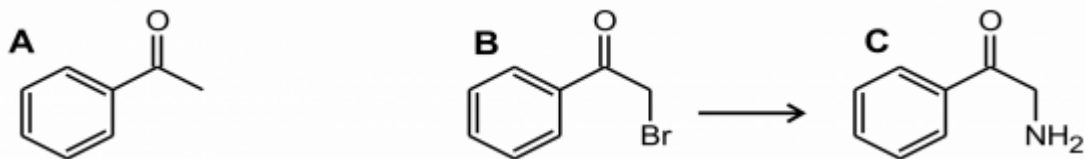
La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonyle (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

Georg Wittig a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.



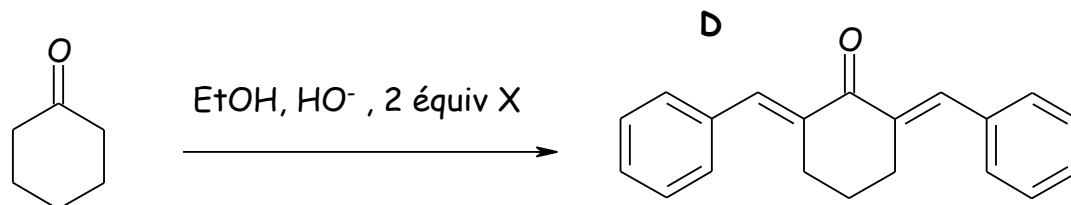
Exemple :

Exercice 18 : synthèse organique

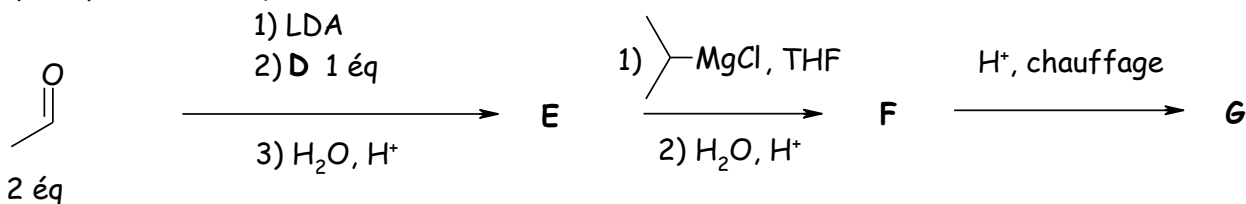


- 1) Quel est le nom du mécanisme et du réactif utilisé pour le passage de **B** à **C** ?
- 2) On fait l'acylation de **C** pour donner un composé en C_{10} : **D**. Donner le réactif, le nom du mécanisme et le mécanisme de cette acylation. On utilise de la pyridine, pourquoi ? Donner **D**.
- 3) **D** réagit avec une base, puis on introduit du méthanal. **E** est formé. Donner **E** et son mécanisme d'obtention.
- 4) On procède alors à une oxydation poussée. On obtient **F**. En préciser la structure. Proposer un oxydant.
- 5) Proposer un mode opératoire pour régénérer la fonction amine. A quelle famille de produits appartient le produit **G** obtenu ? Dans quelles macromolécules rencontre-t-on ces monomères et quelles liaisons structurent ces macromolécules.

Exercice 19 : synthèse organique

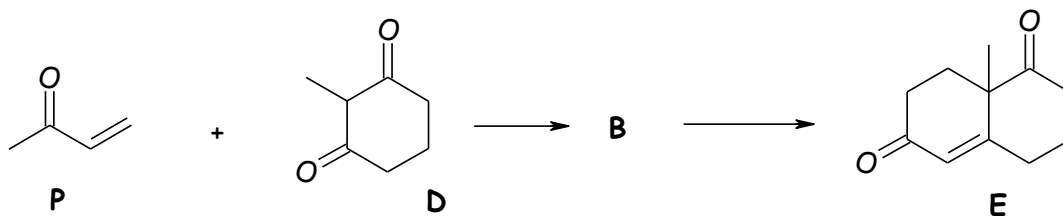


- 1) Donner la formule de **X** et le mécanisme permettant d'obtenir le produit **D**. Pourquoi **D** est-elle une molécule colorée ?
- 2) On réalise ensuite une double addition de Michael sur **D**, de façon à obtenir après hydrolyse acide **E**, qui sera isolé. Ecrire le mécanisme d'obtention de **E**.



- 3) Identifier **F** et **G**. Expliquer les réactions mises en jeu.
- 4) Si on faisait réagir l'organomagnésien CH_3MgBr sur **D**, quel produit **E'** obtient-on ?
- 5) Quel est le nombre d'insaturations de **E'** ?

Exercice 20 : synthèse organique



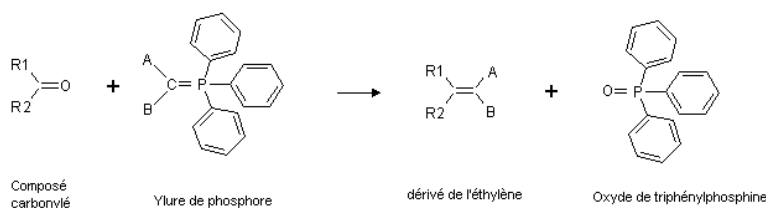
- 1) Justifier que **D** est énolisable.
- 2) Trouver **B** sachant que l'on réalise une addition de Michael. Ecrire le mécanisme.
- 3) Proposer des conditions pour passer de **B** à **E** sachant qu'il s'agit d'une condensation aldolique.
- 4) On réalise la réaction de **E** avec un équivalent de $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_3$. Quelle est la structure du produit **F** obtenu ? Justifier la sélectivité observée.
- 5) On fait réagir **F** avec OsO_4 uniquement. Quel est le type de réaction mis en jeu ? Sachant que la double liaison $\text{C}=\text{C}$ de **E** est conservée, dessiner le produit **G**.
- 6) On réalise une réaction de **G** sur un équivalent de chlorure de tosylate TsCl . On obtient **H**. Quelle est la structure de **H** ? Justifier.
- 7) On traite **H** par une solution d'eau salée, et on obtient **I**. Quelle est la structure de **I** ?

Document : réaction de Wittig

La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonylé (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

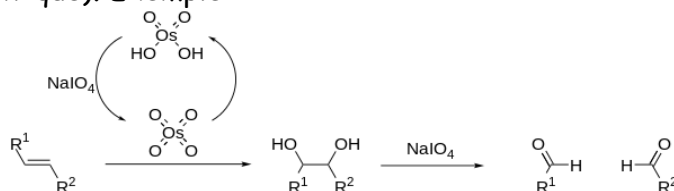
Georg Wittig a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.

Exemple :

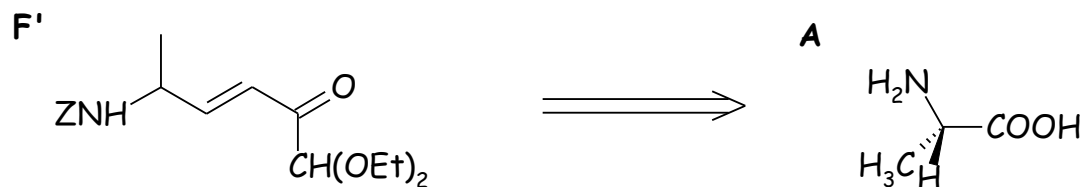


Document : réaction de Lemieux-Johnson

C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique). Exemple :



Exercice 21 : synthèse organique (données page suivante)



1) Déterminer la configuration du carbone asymétrique de **A**. Dessiner son énantiomère en représentation de Cram.

2) Protection du groupe amino.

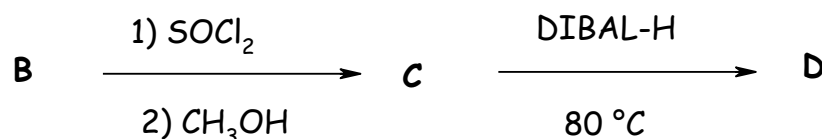
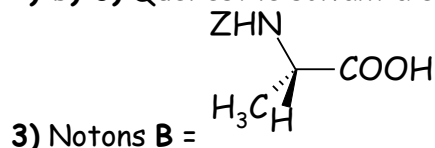
2) a) Citer un moyen de protection d'une fonction amine.

2) b) 50 mmol de **A** sont mélangés à 55 mmol de chlorométhanoate de benzyle de formule $C_6H_5-CH_2-COCl$ en présence de triéthylamine NEt_3 et d'éther diéthylique. Après extraction dans de l'acétate d'éthyle puis séchage sur sulfate de magnésium anhydre, on élimine le solvant par évaporation sous basse pression. On obtient 25 mmol de **B** de formule brute $C_{11}H_{13}NO_3$.

2) b) 1) Donner la structure de **B** et calculer le rendement de cette réaction.

2) b) 2) Ecrire le mécanisme de cette réaction.

2) b) 3) Quel est le solvant à évaporer ?



Identifier **C** et **D**.

4) **D** est mis en présence de $Ph_3P=CH-CO-CH(OEt)_2$ formant une alpha-énone **F'** et un composé **F**. Quelle est la formule de **F**. De quelle réaction s'agit-il ?

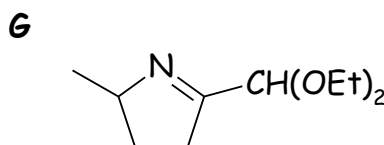
5) Attribuer les bandes IR suivantes et le signal RMN à **F'**.

IR : $3300\ cm^{-1}$, $1710\ cm^{-1}$ et $1634\ cm^{-1}$

RMN : doublet de doublet d'intégration 1

6) Quelles types de réaction permettraient de transformer **F'** en **G**, sachant que l'on réalise entre autres une réaction d'hydrogénation en présence de palladium ?

Aucun mécanisme n'est attendu.



Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

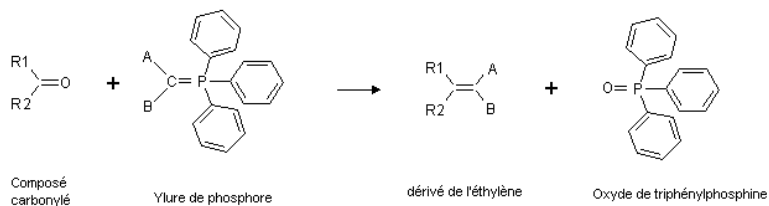
liaison	NH	CH	C=C	C=O	SO
$\sigma\ (cm^{-1})$	3 300 - 3 500	2 910 - 2 970	1 580 - 1 640	1 700 - 1 750	1 030 - 1 050

Document : réaction de Wittig

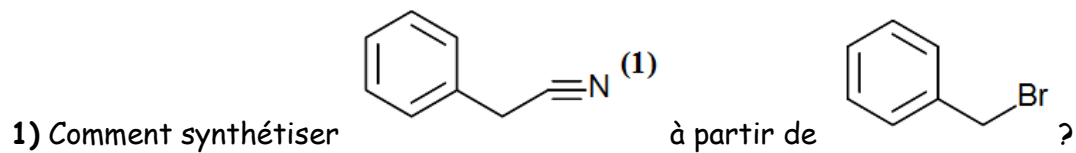
La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonyle (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

Georg Wittig a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.

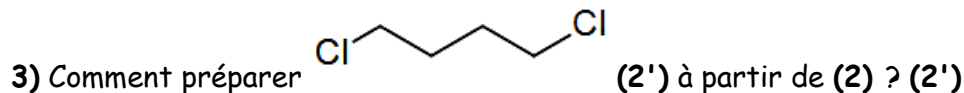
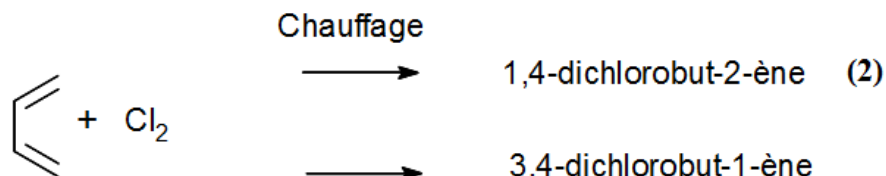
Exemple :



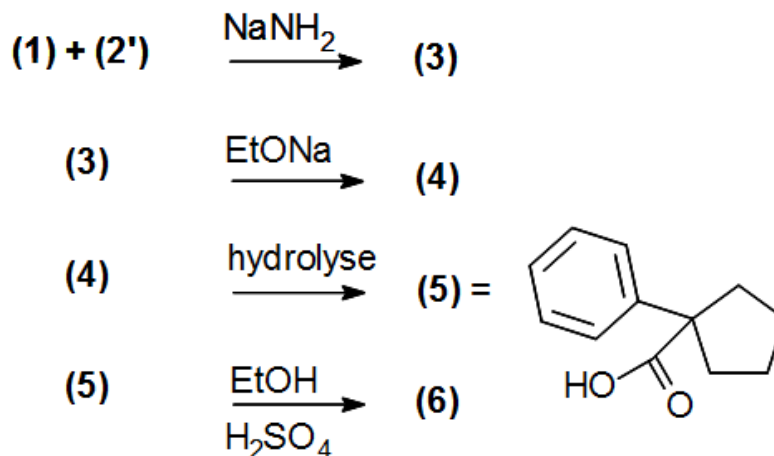
Exercice 22 : synthèse organique



2) Expliquer en quoi on peut parler de contrôle cinétique ou de contrôle thermodynamique pour la réaction suivante :



4) Soit la séquence réactionnelle suivante :

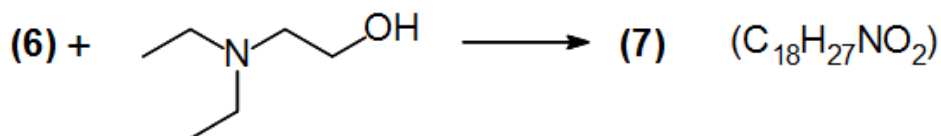


Donner les formules de (3), (4) et (6).

Donner les mécanisme de formation de (3).

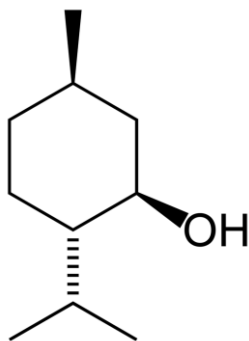
Donner le mécanisme de formation de (6). Quel est le rôle de H_2SO_4 ?

5)



Donner la formule de (7) et expliquer sa formation. (7) est un ester.

Exercice 23 :

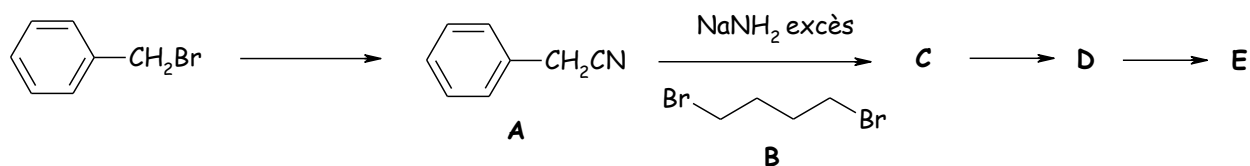


Soit la molécule de (-)-menthol :

- 1) Donner la configuration de l'atome de carbone portant le groupe isopropyle. Combien de carbones asymétriques possède le menthol ? Combien de stéréoisomères de configuration présente-t-il ?
- 2) On fait réagir le menthol avec de l'acide chlorhydrique HCl. On obtient 2 produits de même formule brute. Dessiner ces 2 produits. Ecrire le mécanisme correspondant.
- 3) La réaction précédente est-elle possible en présence d'eau contenant du chlorure de sodium NaCl ?
- 4) On fait réagir le produit obtenu précédemment avec NaOEt. Quelle est la structure du produit majoritaire obtenu ? Justifier.
- 5) Il est possible de réaliser l'oxydation ménagée du menthol en menthone en présence de permanganate de potassium en milieu acide selon l'équation :
$$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH} + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + 8 \text{H}_2\text{O}$$
La synthèse est réalisée avec 2,00 g de menthol et du permanganate en excès. On obtient expérimentalement une masse $m_{\text{exp}} = 1,20 \text{ g}$ de menthone. Calculer le rendement de cette synthèse.

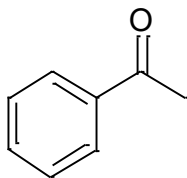
Données : $M(\text{menthol}) = 156 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{menthone}) = 154 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 24 :

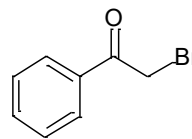


- 1) Proposer un réactif pour réaliser l'étape 1. De quel type de réaction s'agit-il ?
- 2) **A** réagit avec l'amidure de sodium NaNH_2 pour former un produit intermédiaire. Dessiner ce produit.
- 3) **A**, en présence d'un excès d'amidure de sodium et d'un équivalent de **B**, forme **C**. Proposer une structure pour **C**, ainsi que le mécanisme de formation.
- 4) Après hydrolyse basique puis acidification on obtient **D** (comportant une fonction amide), puis **E**. Proposer un mécanisme d'hydrolyse basique d'un amide par analogie avec celui des esters.

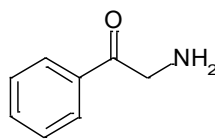
Exercice 25 :



1) Nom conventionnel de la molécule A :



2) On fait réagir du dibrome Br_2 , on obtient la molécule B :



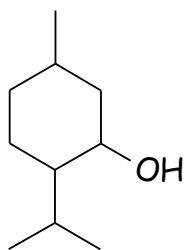
Quel réactif utiliser pour obtenir la molécule C :

? Quel est le nom de la réaction ?

3) On effectue une acylation pour obtenir la molécule D qui contient 10 atomes de carbone. On précise que l'acylation est le passage de l'amine à l'amide. Quel réactif utilise-t-on ? Écrire le mécanisme de la réaction. Quel est le produit D formé ? Pourquoi utilise-t-on la pyridine ?

4) On met D en milieu basique avec du méthanol, on obtient un aldol E. Donner E et écrire le mécanisme de la réaction.

Exercice 26 : synthèse du menthol



Soit la molécule de menthol :

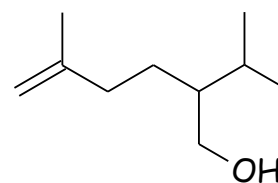
1) Combien présente-t-elle de stéréoisomères de configuration ?

2) Soit **A** : . On souhaite former un organomagnésien **B** à partir de **A**.

Quelle est l'équation de la réaction ?

Quelles sont les précautions à prendre ? Quel solvant recommandez-vous ?

3) Soit **C** : . On souhaite obtenir **D** de formule

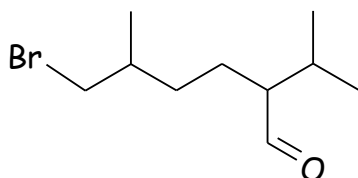


Proposez un mécanisme simplifié expliquant le passage de **C** à **D**.

4) **D** réagit ensuite avec un mélange CrO_3 , pyridine pour donner **E**. Dans le produit obtenu, le spectre IR présente une bande à 1740 cm^{-1} . A quoi correspond cette bande ?

Donner la formule semi-développée de **E**. Quel est le type de réaction mis en jeu.

5) Par action sur **E** de HBr en solvant apolaire, en présence de peroxydes, on obtient



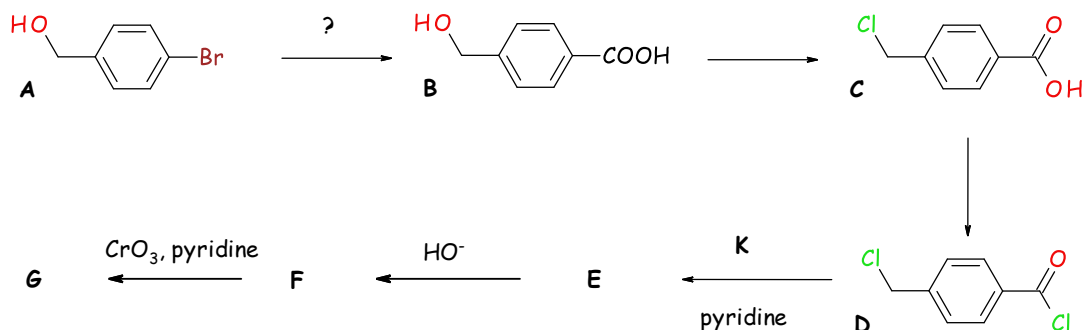
ensuite **F** :

On additionne lentement le composé **F** à du magnésium dans l'éther anhydre, puis on réalise l'hydrolyse acide du mélange réactionnel précédent. On extrait le composé organique **G** cyclique, le menthol. Expliquer la formation du menthol.

Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

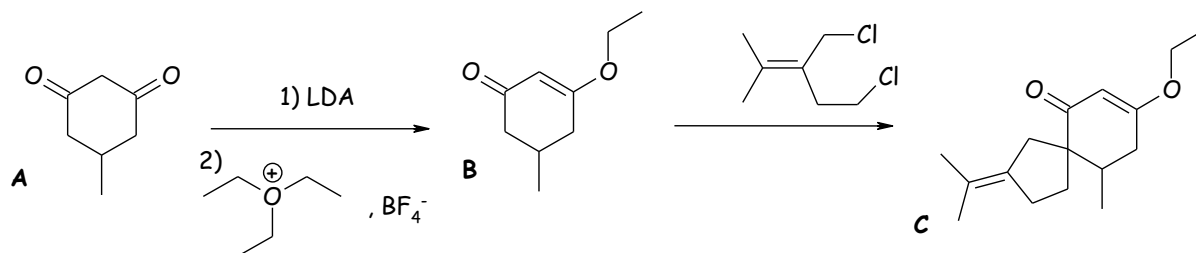
liaison	NH	CH	C=C	C=O	SO
σ (cm^{-1})	3 300 - 3 500	2 910 - 2 970	1 580 - 1 640	1 700 - 1 750	1 030 - 1 050

Exercice 27 :

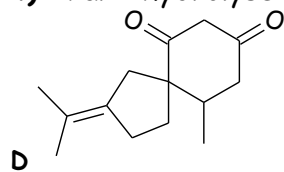


- Proposer une synthèse de **B** à partir de **A**, sachant qu'il est nécessaire de former un organomagnésien. Préciser les conditions opératoires (solvant, réactifs, précautions).
- Voici un mécanisme simplifié permettant d'expliquer le passage de **B** à **C**.
 $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$
 $\text{Cl}_2 + \text{ROH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HOCl} + \text{Cl}\cdot$
 $\text{Cl}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{RCl}$
 Quelle est l'équation bilan de cette réaction ? Quelle est la formule topologique de $\text{R}\cdot$?
- Proposer un réactif pour passer de **C** à **D**.
- Le propène réagit avec HCl pour former **I** et **J** selon une réaction comparable à l'hydratation en milieu acide d'un alcène. Proposer un mécanisme expliquant l'obtention du produit majoritaire **I**. Comment est obtenu **J** ? Pourquoi est-il minoritaire ?
- I** réagit ensuite avec l'ammoniac NH_3 pour donner **K**. Ecrire la formule topologique de **K**, sachant que dans son spectre RMN, il y a un singulet d'intégration 3, un doublet d'intégration 6, un multiplet d'intégration 1.
- Quelle est la formule topologique de **E** ? Quel est le rôle de la pyridine ?
- Quelle est la formule topologique de **F** et **G** ? La spectroscopie infrarouge indique que **F** contient entre autre une liaison C-O , tandis que **G** contient entre autre une liaison C=O .

Exercice 28 :

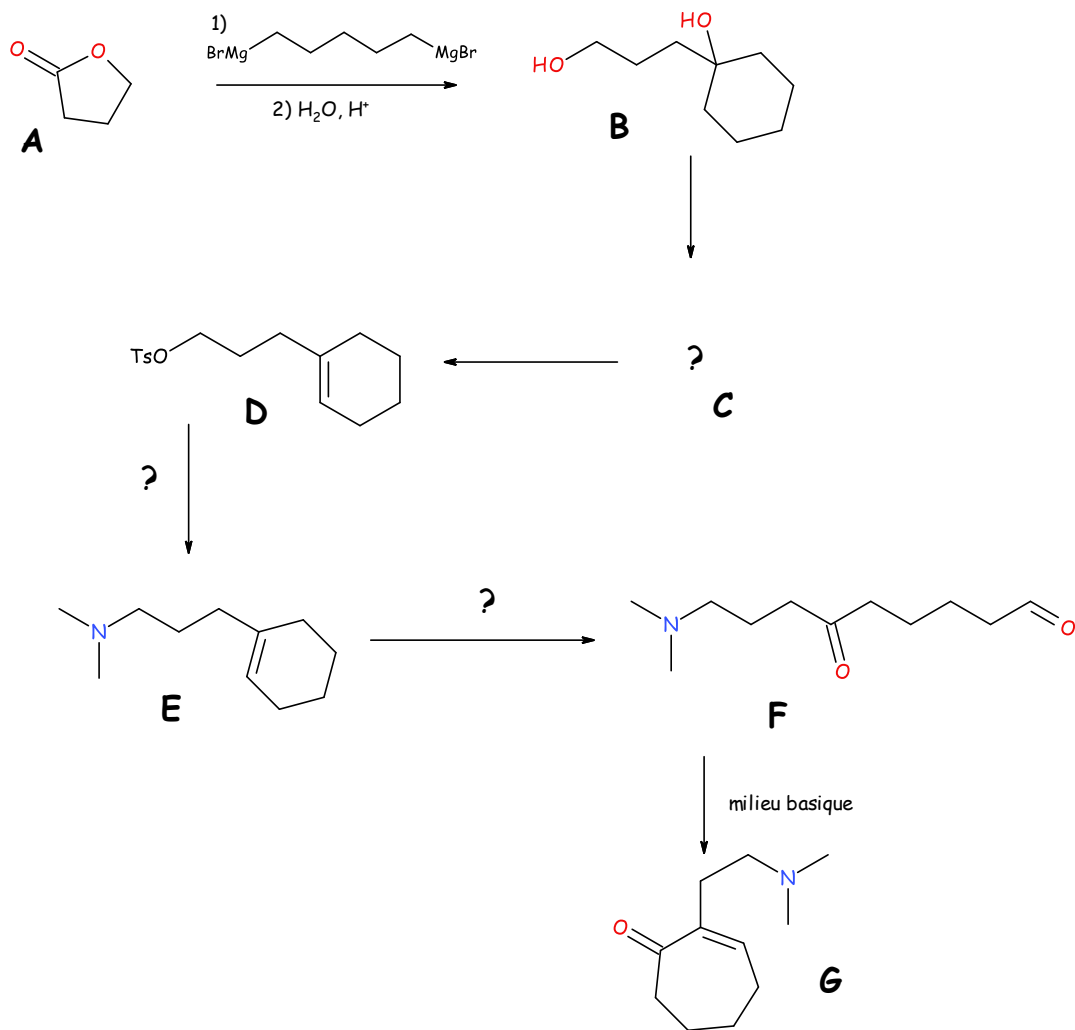


- 1) Indiquer quel sont les atomes d'hydrogène les plus labiles dans A. Justifier par l'écriture de formules mésomères.
- 2) Proposer un mécanisme pour passer de A à B.
- 3) Proposer un mécanisme pour passer de B à C. Dessiner un produit secondaire.
- 4) Par hydrolyse acide de C dans un mélange eau/éthanol, on obtient D :



- .Proposer un mécanisme.
- 5) Quel est l'intérêt de l'étape A \rightarrow B ?
- 6) Combien de stéréoisomères de configuration possède D ?

Exercice 29 :



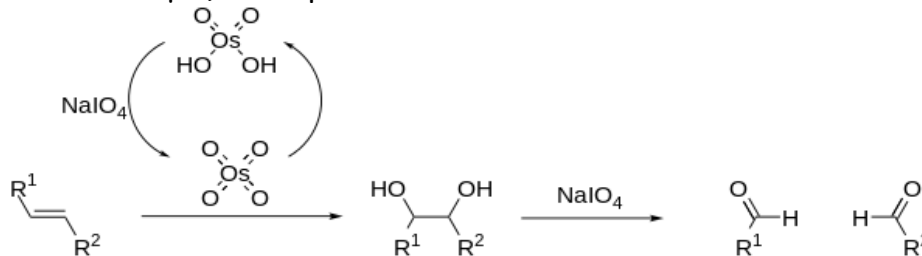
- 1) Quel est le nom du groupe caractéristique dans la molécule **A** ?
- 2) Proposer un mécanisme permettant de passer de **A** à **B**.
- 3) Pourquoi le chlorure de tosylo TsCl réagit majoritairement sur une fonction alcool de **B** ?
- 4) Quel réactif permet de passer de **D** à **E** ?
- 5) Quelles conditions opératoires pouvez-vous proposer pour passer de **E** à **F** ? On lira avec intérêt le document fourni en fin d'exercice.
- 6) Parmi l'ensemble des signaux RMN associés à **F**, attribuer chacun des signaux suivants :

Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Multiplicité
2,2	6	singulet
3,8	2	doublet de triplet
9,6	1	triplet

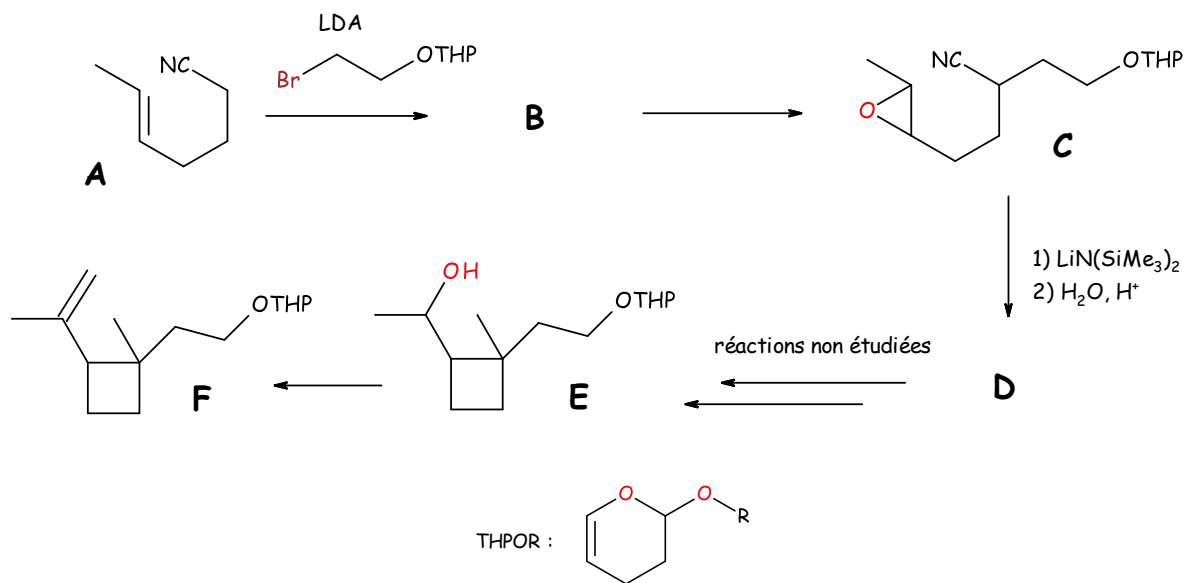
7) Proposer un mécanisme pour le passage de **F** à **G**.

Document : réaction de Lemieux-Johnson

C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique). Exemple :



Exercice 30 :



1) Quels sont les atomes d'hydrogène labiles de **A** ?

Expliciter le mécanisme permettant de passer de **A** à **B**.

Donner la formule topologique de **B**.

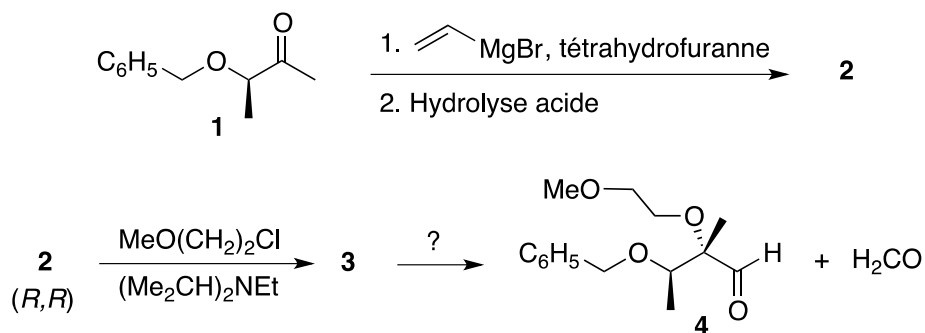
2) Quelles conditions opératoires proposez-vous pour obtenir **C** ?

3) Ecrire la structure de Lewis de l'anion $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ et donner la géométrie autour de l'atome d'azote. Dessiner **D** et le produit secondaire **D'** en explicitant le mécanisme de passage de **C** à **D**.

4) Nommer les fonctions présentes dans **F**. Expliquez à l'aide d'une séquence réactionnelle la transformation de **E** en **F**.

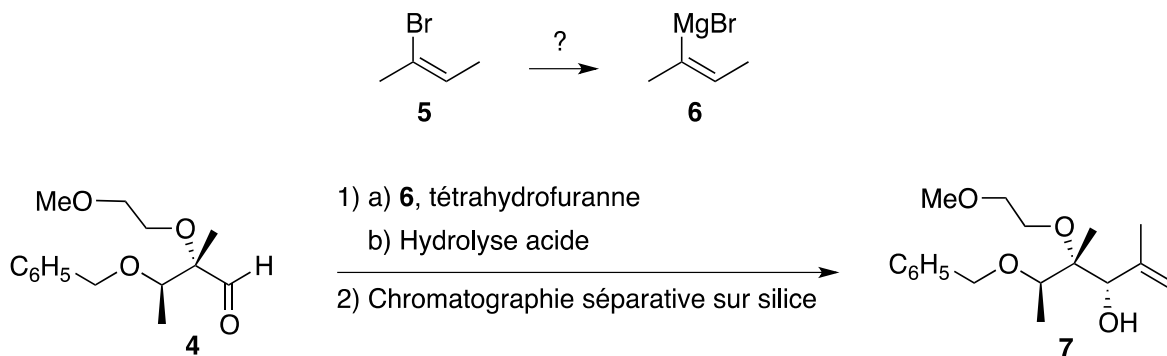
5) Quelles conditions opératoires proposez-vous pour déprotéger le groupe -OTHP. Dessinez le produit **G** obtenu.

Exercice 31 :



- 1) Représenter les deux isomères du composé **2** qui peuvent se former à partir de **1**. Quelle relation d'isomérisation lie ces isomères ?
- 2) En pratique, les auteurs n'obtiennent que l'isomère du composé **2** de configuration (R,R). Le dessiner en convention spatiale de Cram en justifiant la représentation.
- 3) Représenter le composé **3**. Écrire l'équation de la réaction de formation du composé **3** à partir de l'isomère du produit **2** de configuration (R,R) en précisant bien le rôle de la diisopropyléthylamine ((Me₂CH)₂NEt). Nommer le mécanisme de cette réaction.
- 4) Proposer une séquence réactionnelle pour la formation de l'aldéhyde **4**, à partir du composé **3**, du méthanal (H₂CO) étant obtenu comme autre produit de la réaction.

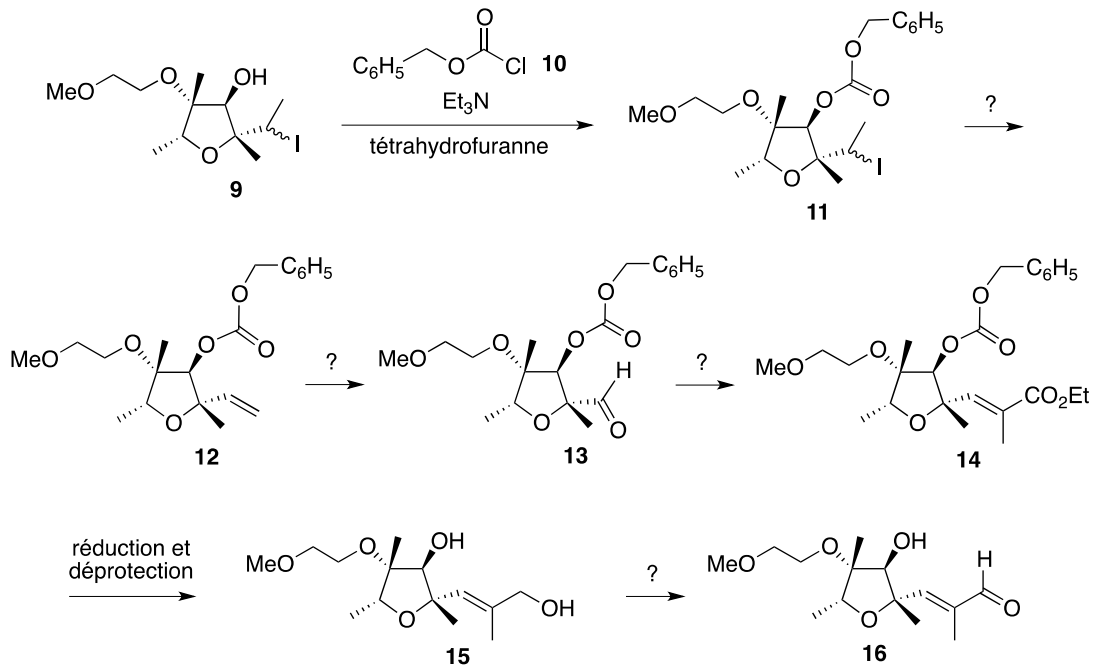
L'aldéhyde **4** est ensuite mis en réaction avec l'organomagnésien **6** (réactif de Grignard) préparé à partir du bromé vinylique **5** (schéma 3) :



- 5) Écrire le mécanisme de la réaction du composé **4** avec l'organomagnésien **6**. A quoi sert la chromatographie séparative sur silice dans ce protocole ?

Suite page suivante

7 est ensuite transformé en 9 selon des réactions non étudiées ici.



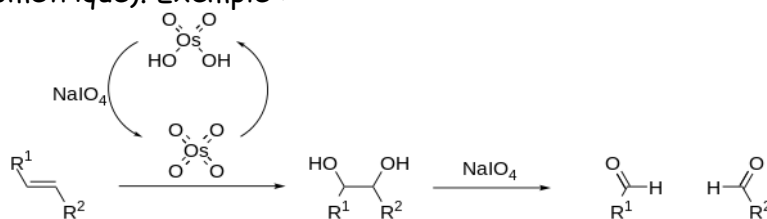
6) Le composé **9** réagit avec le chlorure de benzyloxyméthanoyle **10** en présence de triéthylamine (Et_3N) et conduit à la formation du produit **11**. Écrire le mécanisme réactionnel de la formation du produit **11**.

7) À quel mécanisme correspond la transformation du dérivé iodé **11** en composé **12**? Proposer un réactif pour effectuer cette transformation.

8) Proposer un réactif pour la formation du composé **14** à partir de l'aldéhyde **13**.

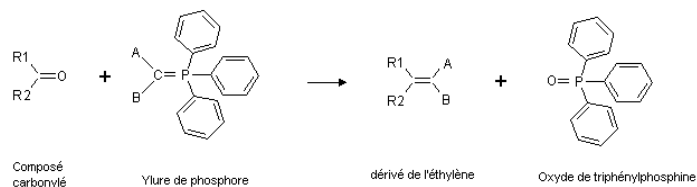
Document : réaction de Lemieux-Johnson

C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique). Exemple :

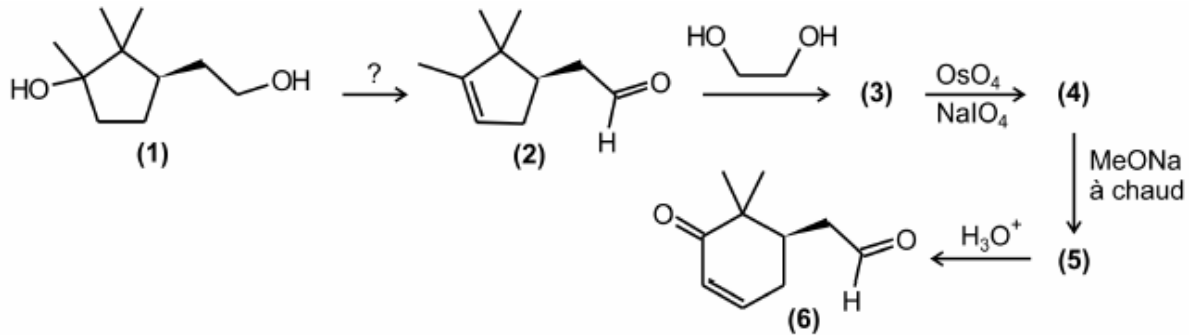


Document : réaction de Wittig

Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonyle (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).



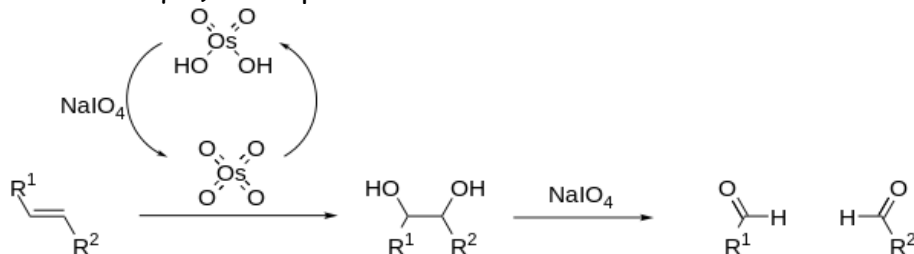
Exercice 32 :



- 1) Proposer une voie de synthèse du composé (2) à partir du composé (1). Donner les conditions expérimentales des transformations et proposer un mécanisme.
- 2) Donner le stéréodescripteur du carbone stéréogène du composé (2). Que signifie le symbole (+) dans le nom de ce composé ?
- 3) Donner la structure du composé (3), le mécanisme de la transformation (2)→(3) et les conditions expérimentales permettant d'obtenir un bon rendement à cette étape.
- 4) Donner la structure du composé (4). Quelle quantité de OsO_4 doit-on introduire lors de cette étape ?
- 5) Donner la structure du composé (5) et le mécanisme de sa formation.
- 6) On ajoute 1 équivalent de CH_3MgBr au composé (6). Quel produit peut être formé ? Est-ce que différents stéréoisomères de configuration sont formés ? Si oui, sont-ils séparables ? Si oui, comment ?

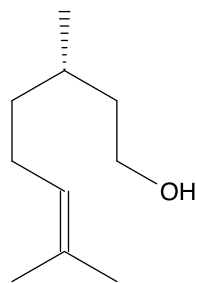
Document : réaction de Lemieux-Johnson

C'est un clivage (coupure de liaison) oxydatif d'un alcène en carbonyles sous l'action d'un mélange de tétraoxyde d'osmium OsO_4 (quantité catalytique) et d'ion périodate IO_4^- (quantité stoechiométrique). Exemple :

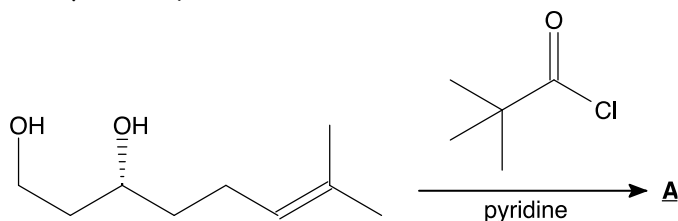


Exercice 33 :

1) Donner le nom en nomenclature systématique du (-)-citronellol représenté ci-dessous. Quel est le stéréodescripteur du carbone stéréogène ? Que signifie le (-) dans son nom ? Comment caractériser expérimentalement cette espèce ?



2) On propose le schéma synthétique suivant :



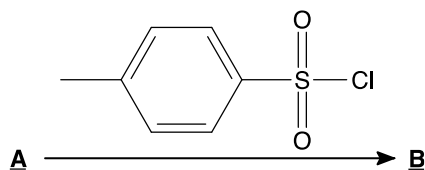
Données spectroscopiques concernant **A** :

On observe, entre autres :

- en IR : une bande à 3200 cm^{-1} et une autre à 1746 cm^{-1}
- en RMN : un singulet (9H) à 1,2 ppm ; un singulet (6H) à 1,7 ppm ; un triplet (2H) à 4,1 ppm ; un triplet (1H) à 4,7 ppm.

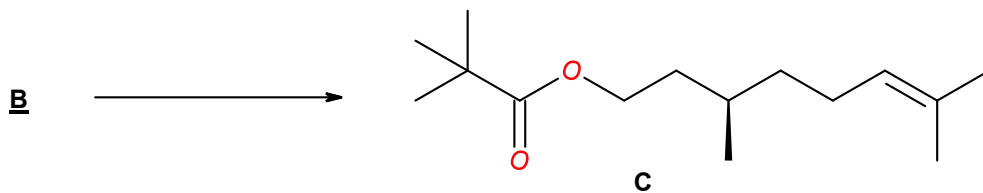
À l'aide des données spectroscopiques, donner la structure de **A** et écrire le mécanisme de sa formation.

3) L'étape synthétique suivante est représentée ci-après :



Donner la structure de **B**. Quel est le rôle de cette étape ?

4) On met ensuite en œuvre la transformation suivante :



Proposer des conditions opératoires pour obtenir **C**.

5) L'iodure de cuivre CuI(s) possède la structure cristalline suivante : les ions I^- adoptent une structure cubique à faces centrées, de paramètre de maille $a = 615 \text{ pm}$, et les ions Cu^+ en occupent la moitié des sites tétraédriques.

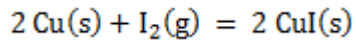
Représenter cette maille puis déterminer la masse volumique de l'iodure de cuivre.

Données : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

$M(\text{I}) = 126,9 \text{ g mol}^{-1}$

6) On considère la réaction de formation de CuI(s) :



Déterminer l'enthalpie libre de réaction sous une pression partielle en diiode de 0,010 bar.

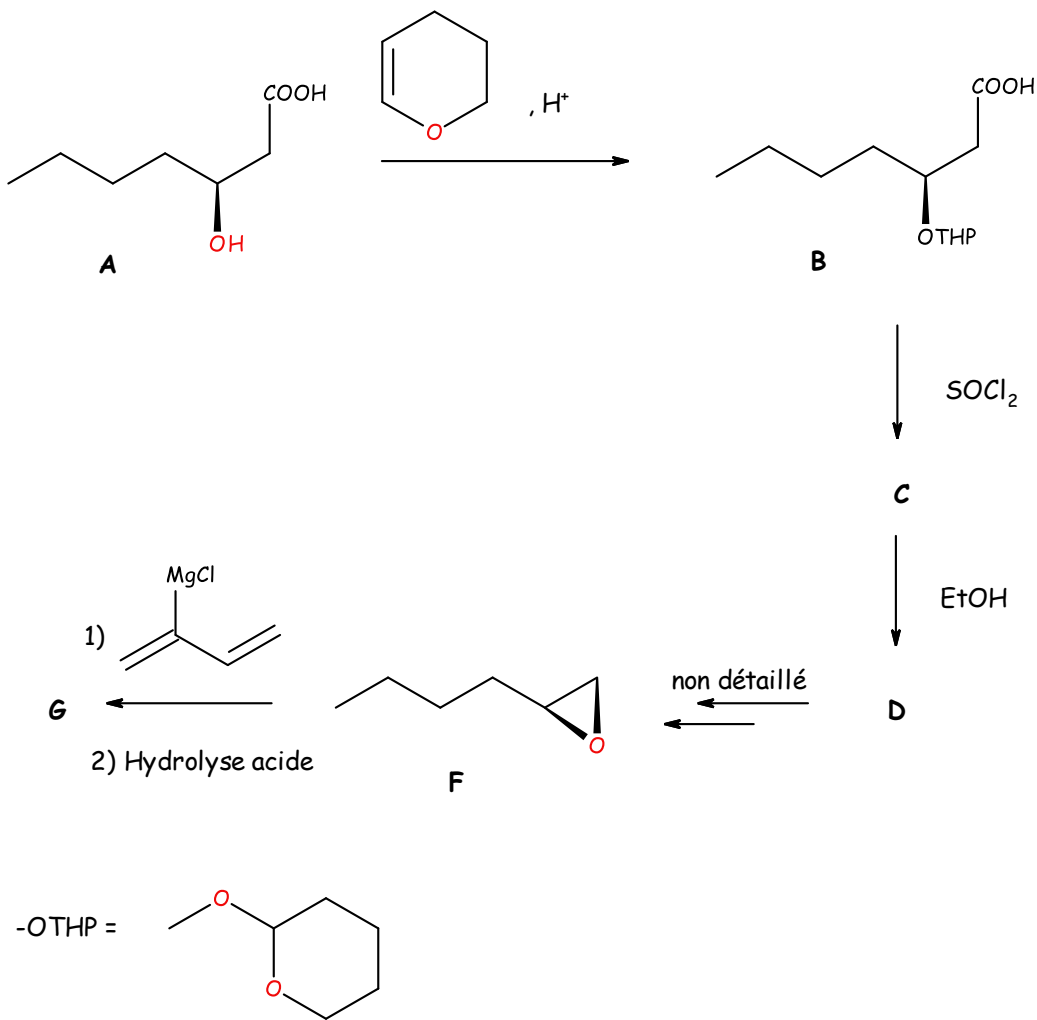
La réaction est-elle thermodynamiquement favorable ?

Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur cet équilibre ? Même question concernant la température.

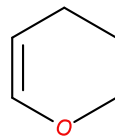
Données : $(\Delta_r G^\circ)_{\text{J mol}^{-1}} = -310\,000 + 230 T_{\text{K}}$

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

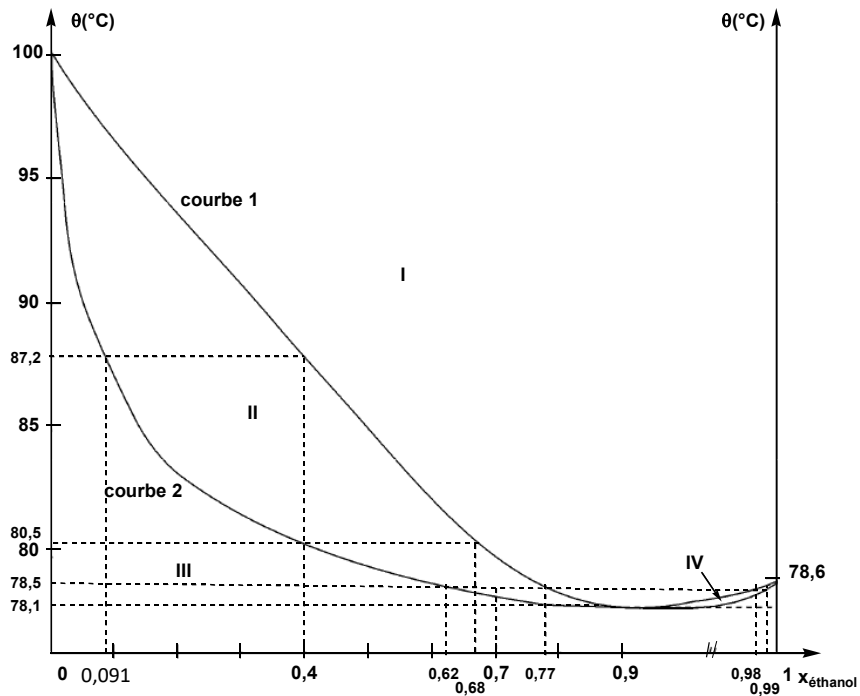
Exercice 34 :



- Déterminer la configuration du descripteur stéréochimique du composé **A**. En nomenclature systématique, le nom du produit **G** est précédé de la mention (-). Que signifie cette indication ? Indiquer la propriété de **G** est responsable de cette indication ? Est-ce que l'espèce **A** présente la même propriété ?



- Dessiner la carbocation issu de la réaction de en milieu acide. Ecrire le mécanisme de formation de **B** à partir de **A**. Quel est l'intérêt de cette réaction ?
- Représenter la structure de **C** et de **D**. Quel est l'intérêt de la réaction transformant **B** en **C** ?
Ecrire le mécanisme de la réaction transformant **C** en **D**.
- Représenter la structure du produit **G**. Quel type de sélectivité est mis en jeu dans la transformation de **F** en **G** ?
- En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté ci-dessous sous une pression $P^\circ = 1$ bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}}$, et en ordonnée la température, θ , exprimée en degré Celsius :



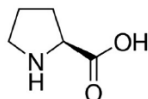
Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines **I** à **IV**.

6) Nommer les courbes (1) et (2). Quel est le nom du point à $x_{\text{éthanol}} = 0,90$.

7) Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange. Peut-on obtenir de l'éthanol anhydre ?

Etude d'une aldolisation asymétrique

Les molécules chirales énantiopures (ou optiquement pures) sont très importantes dans les industries pharmaceutique, agrochimique ou de production des arômes et parfums, ainsi que dans la chimie des produits naturels. Ainsi la synthèse asymétrique de la (R)-(+)-4-hydroxy-5-méthylhexan-2-one peut être réalisée par une réaction d'aldolisation catalysée par la L-proline :



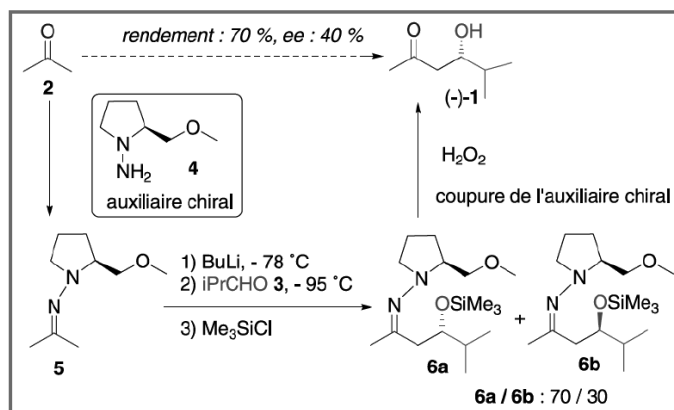
Partie I : La réaction d'aldolisation

Q1) Préciser les réactifs, le mécanisme et les conditions expérimentales pour former par une réaction d'aldolisation la 4-hydroxy-5-méthylhexan-2-one.

Discuter du produit qui peut aussi se former suite à l'aldolisation.

Partie II : Première synthèse asymétrique

La première synthèse asymétrique a été publiée en 1978 :



ee indique l'excès énantiomérique : $ee = \left| \frac{d-l}{d+l} \right|$ (d moles de dextrogyre et l moles de lévogyre).

Q2) Commenter cette voie de synthèse.

Partie III : Le catalyseur proline

La L-proline se présente sous la forme d'un solide blanc qui possède deux acidités : $pK_a = 1,95 ; 10,66$.

Q3) Proposer une méthode de titrage afin de vérifier la pureté de la L-proline.

Partie IV : Mode opératoire de la synthèse asymétrique

Données

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acétone sont totalement miscibles à l'eau. La densité d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium est de 1,2 à 25 °C.

La proline est très soluble dans l'eau, peu soluble dans le DMSO et insoluble dans l'éther.

Dans un erlenmeyer de 50 mL, introduire successivement 0,14 g de proline, 15 mL de DMSO et 4,9 mL de propanone. Mettre un barreau aimanté et agiter pendant 15 minutes. Introduire ensuite 0,29 g de 2 - méthylpropanal. Rincer le récipient ayant contenu l'aldéhyde avec 1 mL de propanone qu'on versera ensuite dans le mélange réactionnel. Noter l'aspect du milieu réactionnel. Agiter pendant 24 h à température ambiante. Refroidir dans un bain eau/glacé et introduire, en agitant, 15 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium glacée (attention : la dilution est très exothermique). Transférer dans une ampoule à décanter de 100 mL. Extraire la phase aqueuse quatre fois par 10 mL d'éther éthylique. Rassembler les phases étherées et les laver deux fois par 10 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase étherée sur sulfate de magnésium. Filtrer dans un ballon taré. Évaporer l'éther à l'évaporateur rotatif, puis peser le produit brut. La purification est réalisée par chromatographie sur gel de silice (15 g de gel de silice, éluant 1 : 1 éther/éther de pétrole, 300 mL, fractions de 6 mL). Analyser les fractions par CCM, avec l'éther comme éluant. Les fractions 6 à 9 fournissent le produit de rapport frontal $R_f = 0,55$, et les fractions 18 à 27 le produit de $R_f = 0,32$ (rendement 38 %).

Q4) Lors de l'agitation, on observe la présence d'un solide. Expliquer.

Q5) Identifier les produits correspondant aux deux valeurs de R_f .

Partie IV : Analyse par chromatographie sur couche mince

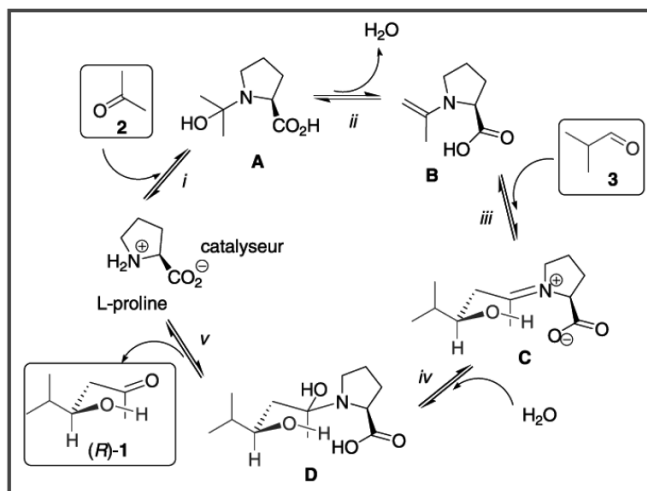
On utilise une plaque recouverte de gel de silice traitée par un chromophore fluorescent à 254 nm et de l'éther éthylique comme éluant. On révèle sous une lampe UV (254 nm), puis par trempage dans une solution alcoolique d'acide phosphomolybdique (5 g pour 100 mL) suivi d'un chauffage vers 100-150°C.

Q6) Justifier pourquoi il est nécessaire de procéder à deux révélations de la plaque de CCM, l'une en U.V. et l'autre au moyen d'un réactif chimique, l'acide phosphomolybdique.

Q7) Représenter la (R)-(+)-4-hydroxy-5-méthylhexan-2-one dont le pouvoir rotatoire est de $+73 \text{ }^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$. Le pouvoir rotatoire de la 4-hydroxy-5-méthylhexan-2-one synthétisée est de $+31,5 \text{ }^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$. Calculer son excès énantiomérique ee.

Q8) Sur le spectre R.M.N. proton de la (R)-(+)-4-hydroxy-5-méthylhexan-2-one enregistré à 200 MHz, on observe en particulier 2 doublets d'intégration 3H à un déplacement chimique de l'ordre de 1 ppm. Interpréter.

Q9) Conclure sur l'intérêt de l'utilisation de la L-proline :



Cycle catalytique décrivant les intermédiaires de la réaction d'aldolisation asymétrique catalysée par la L-proline.

Le complexe fer-oxalate

On étudie un composé organométallique **A** présent à l'état solide sous une forme polymérisée de formule brute :
 $(\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_x)_n$

L'objectif est de déterminer le coefficient stœchiométrique x de l'eau et de comprendre le comportement assez inattendu du dosage mis en jeu.

Question préliminaire :

Déterminer le nombre d'oxydation du métal et établir sa configuration électronique (Fe : $Z = 26$).

A – Analyse du titrage

Une masse de 114 mg de **A** est dissoute dans un excès d'acide sulfurique aqueux et cette solution est dosée par du permanganate de potassium KMnO_4 à $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par potentiométrie à intensité nulle. Il est conduit avec une burette automatique qui délivre un volume de titrant à débit constant d (mL.s^{-1}). Les résultats obtenus sont très dépendants de ce paramètre.

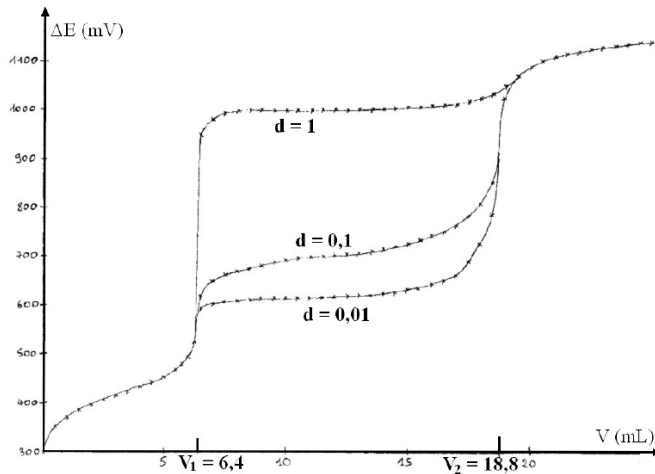
- 1) Ecrire les réactions de titrage attendues et calculer leurs constantes. Commenter.
- 2) Quelle(s) électrode(s) doit-on utiliser pour tracer la courbe de titrage ?
- 3) a) Si le titrage se déroulait « normalement », donner l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$ sachant qu'on obtiendrait deux volumes équivalents à $V_1 = 12,4 \text{ mL}$ et $V_2 = 18,8 \text{ mL}$.

En déduire le nombre x de molécules d'eau dans le motif.

- b) Ecrire la formule de Lewis du ligand et proposer une structure pour le polymère.

- 4) La courbe de titrage réelle dépend fortement de la valeur du débit d de la burette et ne correspond pas totalement avec la courbe de titrage prévue précédemment.

Interpréter l'allure des courbes suivant les expériences réalisées :



- 5) Pour interpréter l'allure des différentes courbes, on indique que Mn^{2+} est un catalyseur de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Tracer alors l'allure de la courbe de l'évolution temporelle de la concentration de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mis en réaction avec un excès de permanganate. Faire le lien avec le 4).

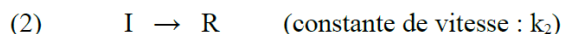
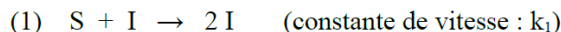
B – Interprétation et approche numérique : modèle SIR (Sain – Infecté – Rétabli)

Pour comprendre ce comportement chimique, on utilise une analogie avec un modèle classique de propagation d'une épidémie, mis au devant de la scène pendant la COVID.

On considère une population d'individus sains (S), modélisés dans le contexte de la chimie par une densité volumique notée [S] (en mol.L⁻¹). A t = 0, la totalité de la population est saine soit : [S]₀ = C.

On imagine la propagation d'une maladie où (S) peut être contaminé par contact avec une personne infectée (I) pour ensuite se rétablir (R), l'individu étant alors immunisé.

On peut ainsi modéliser le phénomène par un mécanisme en deux étapes :



1) Etablir le jeu d'équations différentielles qui régissent l'évolution des concentrations des trois populations (S), (I) et (R).

2) Pourquoi a-t-on toujours : [S] + [I] + [R] = C ?

3) On pose x(t), y(t) et z(t) les fractions molaires des trois populations (S), (I) et (R). Etablir le nouveau jeu d'équations différentielles en x, y et z (on introduira une constante apparente : k₁' = k₁ C).

Quelle est la solution évidente si : y(0) = z(0) = 0 ?

4) Une proportion de cas infectés arrivent dans la population saine à t = 0, telle que : y(0) = 10⁻⁵.

Pour simplifier, on conserve : x(0) = 1 et z(0) = 0.

a) Montrer qu'au départ, l'épidémie commence à se propager.

b) Montrer que y(t) passe par un maximum.

c) On définit : r = (nombre de nouvelles personnes infectées)/(nombre de nouvelles personnes rétablies), le taux de reproduction du virus. Exprimer r(t) et r₀ = r(0).

d) Exprimer, en fonction de r₀, la valeur de x(t) pour laquelle y(t) est maximale.

5) **Partie numérique** : k₁' = 0,05 ; k₂ = 0,01 ; t compris entre 0 et 1000 s (5000 valeurs).

a) Quelles sont les unités de k₁' et k₂ ?

b) Compléter le code PYTHON afin d'afficher le graphe des fonctions x(t), y(t) et z(t).

c) Comment évoluent les courbes selon le rapport k₂/k₁' ?

d) Faire le lien avec la partie chimique.

6) Comment pourrait-on modifier le modèle pour y introduire un taux de mortalité ?

Données : pK_A (1) H₂C₂O₄ / HC₂O₄⁻ : 1,2 ; (2) HC₂O₄⁻ / C₂O₄²⁻ : 4,2

Couples	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	CO ₂ / H ₂ C ₂ O ₄	MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺
T = 298 K, pH = 0	E° ₁ = 0,77 V	E° ₂ = - 0,49 V	E° ₃ = 1,51 V

Spécification des fonctions python

<code>odeint(f, F0, t)</code>	Réalise une intégration numérique de la fonction f(t). Les valeurs de la primitive sont calculées pour chaque valeur du tableau t en imposant une valeur initiale F0 à la primitive. Exemple : intégrer l'équation différentielle $\frac{dg}{dt} = -a \cdot g$ en imposant g(t = 0) = 0 nécessite : <ul style="list-style-type: none">• de définir la fonction f(g, t) = -a · g• puis de saisir <code>resultat = odeint(f, 0, t)</code>
-------------------------------	---

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Fe : 55,85

Script Python à compléter

```
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
import matplotlib.pyplot as plt

# système d'équations différentielles du modèle SIR (A COMPLETER)
def modele_SIR (v, t):
    dxdt =
    dydt =
    dzdt =

    return [dxdt, dydt, dzdt]

# Conditions initiales (A COMPLETER)
x0 =
y0 =
z0 =
v0 = [x0, y0, z0]

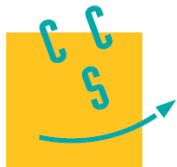
# Constantes de vitesse (A COMPLETER)
kprim1 =
k2 =

# Définition du vecteur temps (A COMPLETER)
t =

# Résolution du système d'équations différentielles SIR avec odeint() (A COMPLETER)
resultat = odeint()

# Extraction des différentes valeurs
S, I, R = resultat.T

plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.plot(t, S, label='Sains')
plt.plot(t, I, label='Infectés')
plt.plot(t, R, label='Rétablis')
plt.xlabel('Temps (s)')
plt.ylabel('Fraction molaire de Population')
plt.title('Simulation du modèle SIR')
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()
```



À propos de l'ammoniac

Les deux parties sont indépendantes.

Diagramme binaire eau-ammoniac

- Solubilité de l'ammoniac dans l'eau
 - L'ammoniac est un des composés les plus solubles dans l'eau ; pourquoi ?
 - Évaluer la solubilité de l'ammoniac dans l'eau à 20 °C.
 - La dissolution de l'ammoniac dans l'eau est-elle un processus endothermique ou exothermique ?
- On considère, à l'équilibre thermodynamique à 20 °C sous 1 bar, m grammes d'un mélange initialement équimassique en NH_3 et H_2O . On souhaite déterminer, par titrage, la composition de la phase liquide. On suppose que l'on se trouve à l'équilibre thermodynamique.
 - De quelle masse m doit-on partir pour disposer d'une masse de liquide $m_\ell = 5,00$ g ?
 - Proposer un mode opératoire *détaillé* pour déterminer la quantité de matière d'ammoniac dans la phase liquide sachant que l'on dispose de diverses solutions titrantes à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. « Détaillé » signifie qu'il faut donner l'ensemble du protocole, proposer des volumes de prélèvements, des concentrations de réactifs, etc.

Équilibre de synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = 2 \text{NH}_3(\text{g})$

L'objectif de cette partie est de tracer la courbe représentant le taux de conversion de l'ammoniac en fonction de la température T pour différentes valeurs de la pression totale P . L'état initial correspond à un mélange stoechiométrique en N_2 et H_2 .

On obtient, pour différentes valeurs de la pression $P = 1,0$ bar, 2,0 bar et 5,0 bar les courbes de la figure 1.

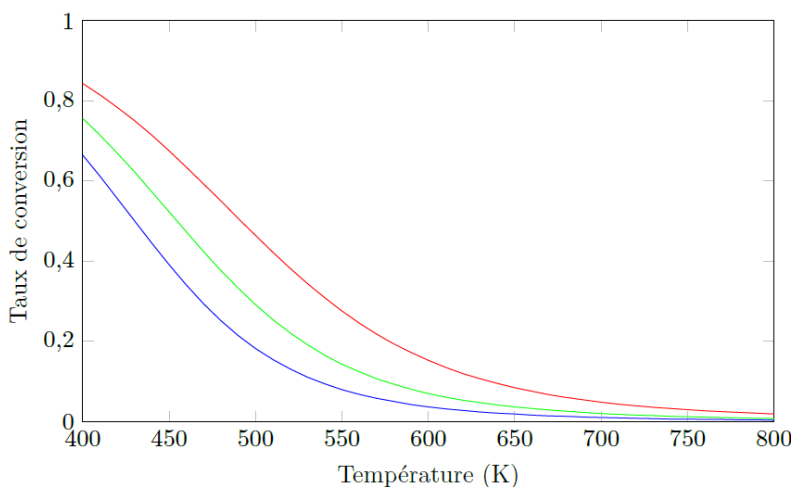


Figure 1 Synthèse de l'ammoniac

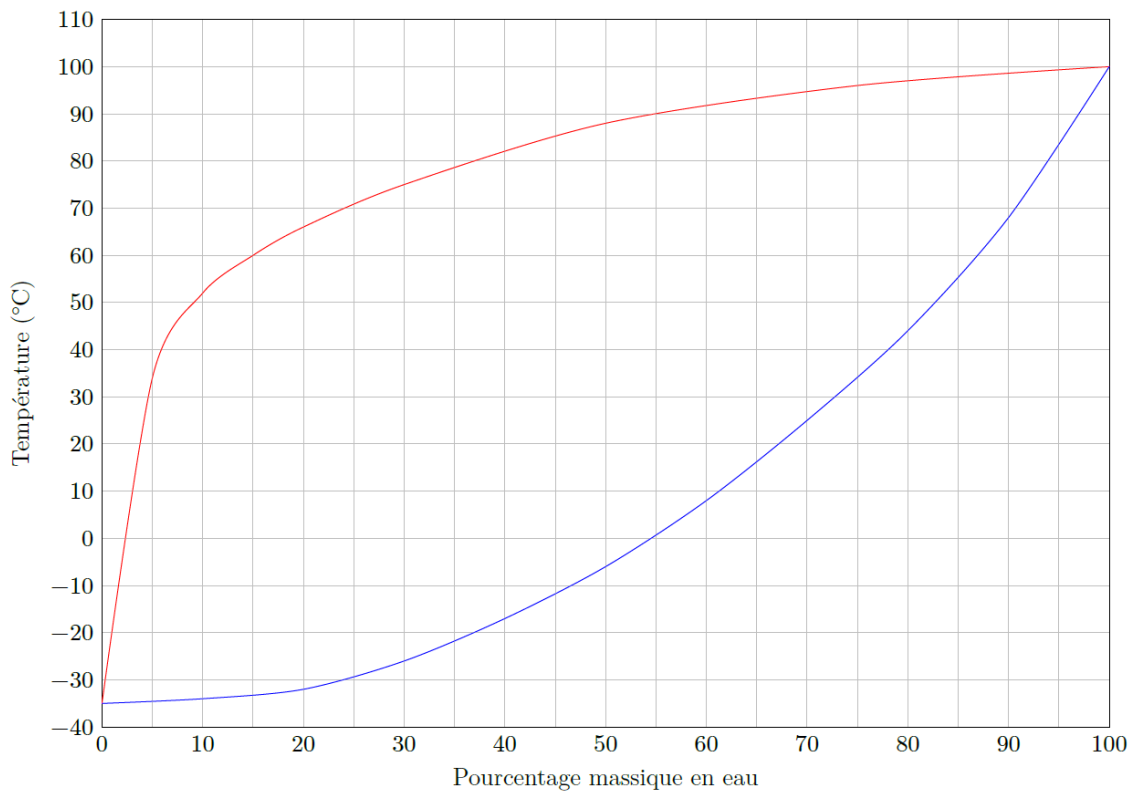
- Analyse des courbes
 - La transformation est-elle endo ou exothermique ?
 - Attribuer la pression totale aux différentes courbes.
 - Discuter du choix des paramètres température/pression pour l'optimisation de la synthèse industrielle de l'ammoniac.

2. Le programme python joint contient la trame de résolution de l'exercice. Il s'agit, dans l'ordre que vous souhaitez :
- de présenter et d'expliquer la méthode de résolution numérique ;
 - de compléter le programme à l'aide des questions (et informations) suivantes.
- a. Préciser le signe de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction (notées $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ dans le programme).
 - b. Compléter la fonction $A(\text{ksi}, T, P)$ calculant l'affinité chimique du système en fonction de l'avancement de la réaction, de la température et de la pression (cette fonction peut, bien sûr, faire appel aux variables globales définies en tête de programme).
 - c. Compléter la fonction $\text{ksi_eq}(\text{mini}, \text{maxi}, \text{precision}, T, P)$ calculant l'avancement à l'équilibre en fonction de la température et de la pression (entre la valeur mini et la valeur maxi avec une précision sur l'avancement : `precision`).
 - d. Compléter la fonction `plot_taux(P)` permettant, pour une valeur de pression passée en paramètre, de calculer deux tableaux de valeurs : température et taux de conversion.
- Ces tableaux sont exploités ensuite pour le tracé des courbes. Celles-ci peuvent, éventuellement, apparaître sur une seconde fenêtre.

Données

Masses molaires : NH_3 : $17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; H_2O : $18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Diagramme isobare liquide-vapeur du mélange eau-ammoniac (1 bar) :



```

# -*- coding: utf-8 -*-

"""
Taux de conversion de l'ammoniac en fonction de la température.
"""

from math import log, pow, exp
import matplotlib.pyplot as plt

# Variables globales utilisées dans l'ensemble du programme

R = 8.314
n1 = 1.0      # quantité initiale de N2 (mole)
n2 = 3.0      # quantité initiale de H2 (mole)
n3 = 0.0      # quantité initiale de NH3 (mole)
Tmin = 400.0  # température minimale de l'étude (kelvin)
Tmax = 800.0  # température maximale de l'étude (kelvin)
deltaT = 10.0 # intervalle de température entre deux calculs (kelvin)

# =====
# Début de la partie à modifier par le candidat

DrH0 = ? 92000 # enthalpie standard de réaction en J/mol : signe à préciser
DrS0 = ? 200   # entropie standard de réaction en J/K/mol : signe à préciser

def A(ksi, T, P):
    """
    Calcul de l'affinité chimique de la réaction.

    Paramètres
        ksi (float): avancement de la réaction
        T (float): température (kelvin)
        P (float): pression globale (bar)

    Résultat
        float: affinité chimique de la réaction en J/mol
    """
    # À compléter

def ksi_eq(mini, maxi, precision, T, P):
    """
    Calcul de l'avancement à l'équilibre

    Paramètres
        mini (float): avancement minimum à considérer
        maxi (float): avancement maximum à considérer
        precision (float): précision absolue souhaitée pour le résultat
        T (float): température (kelvin)
        P (float): pression globale (bar)

    Résultat
        float: valeur approchée de l'avancement à l'équilibre à ±precision
    """
    # À compléter

def plot_taux(P):
    """

```

Calcul d'une série de points de la courbe taux de conversion=f(T).

Paramètre

P (float): pression globale (bar)

Résultat

(liste des abscisses, liste des ordonnées) des points calculés

"""

Temp = [] # abscisses : température

Taux = [] # ordonnées : taux de conversion

À compléter

Exemple d'appel de ksi_eq :

taux = ksi_eq(0.00001, min(n1, n2/3), 0.001, T, P)

return Temp, Taux

Fin de la partie à modifier par le candidat

=====

Tracé du taux d'avancement en fonction de la température pour des
pressions de 1, 2 et 5 bar

for P in (1, 2, 5):

 X, Y = plot_taux(P)

 plt.plot(X, Y)

plt.xlabel("Température (K)")

plt.ylabel("Taux de conversion")

plt.title("Synthèse de l'ammoniac")

plt.show()

Quelques exemples de TP classiques de chimie :

TP 1 : titrage pH-métrique et conductimétrique (CC INP 2024)

L'examineur vous accueille et vous demande votre convocation et pièce d'identité, qu'il garde durant toute la durée du TP, il vous demande ensuite de ranger vos affaires dans un bac en plastique, on peut alors garder avec nous : trousse, règle, équerre, chronomètre. Garder sa calculatrice est interdit, une calculatrice type « Collège » est fournie. Très important, **n'oubliez pas votre blouse**, un candidat a énervé le jury dès le début, car il n'avait pas sa blouse, je pense qu'il a été sanctionné pour cela. Suite à cela, un rappel des consignes est fait et l'épreuve débute. Je suis tombé sur un sujet de conductimétrie et de pH-métrie.

Première partie : il s'agissait d'une analyse théorique, comportant 7 questions et qui durait 40 minutes :

- 1) Représenter le schéma de Lewis de l'acide aminé glycine, de formule $\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$.
- 2) Établir un diagramme de prédominance en fonction du pH.

Données : • $\text{pK}_a (\text{H}_2\text{A}^+/\text{HA}^{+-}) = 2,4$ • $\text{pK}_a (\text{HA}^{+-}/\text{A}^-) = 9,7$

Notations : $\text{H}_2\text{A}^+ : \text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_3^+$ $\text{HA}^{+-} : ^-\text{OOC-CH}_2\text{-NH}_3^+$
 $\text{A}^- : ^-\text{OOC-CH}_2\text{-NH}_2$

- 3) On met en contact une certaine quantité de glycine dans un excès de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (acide fort). En déduire sous quelle forme prédomine la glycine initialement.
- 4) On souhaite réaliser un titrage de ce mélange par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Faire un schéma du montage permettant de réaliser un suivi conductimétrique.
- 5) Faire un schéma du montage pour réaliser un suivi pH-métrique
- 6) Quelles sont les espèces chimiques initialement présentes dans le bécher (mélange de glycine et d'acide chlorhydrique) avant le début du titrage ?
- 7) Combien de sauts de pH attendez-vous sur la courbe pH-métrique. Justifiez.

Deuxième partie : au bout des 40 minutes, l'examineur ramasse votre première feuille et vous en donne une nouvelle qui sert à la seconde partie. Je faisais donc un suivi de la conductimétrie et du pH simultanément. De mémoire, le protocole disait :

- Prélever 50,0 mL de la solution aqueuse de glycine, de concentration C_g , et verser dans un bécher de 250 mL. Ajouter 60 mL de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L.
- Remplir la burette graduée de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à la concentration $C_b = 1,00 \text{ mol/L}$.

On devait en 2h20 mener l'expérience et répondre à 9 questions par écrit, répondre à quelques questions orales, ainsi que faire la vaisselle (sous peine de sanctions).

- 1) Réaliser l'expérience et imprimer les courbes obtenues.
- 2) Expliquer l'intérêt de faire à la fois de la conductimétrie et un suivi du pH.

- 3) Déterminer les différents volumes à l'équivalence en expliquant la démarche.
- 4) Écrire la ou les réactions qui se font jusqu'à la première équivalence du titrage pH-métrique.
- 5) Écrire la ou les réactions qui se font jusqu'à la seconde équivalence du titrage pH-métrique.
- 6) Déterminer la concentration C_6 de glycine.
- 7) Sur les courbes conductimétriques, on applique souvent une correction. Donner la formule de cette correction et dites si elle est utile dans notre cas.
- 8) Interpréter l'évolution de la courbe de la conductimétrie et justifier à l'aide des données suivantes.

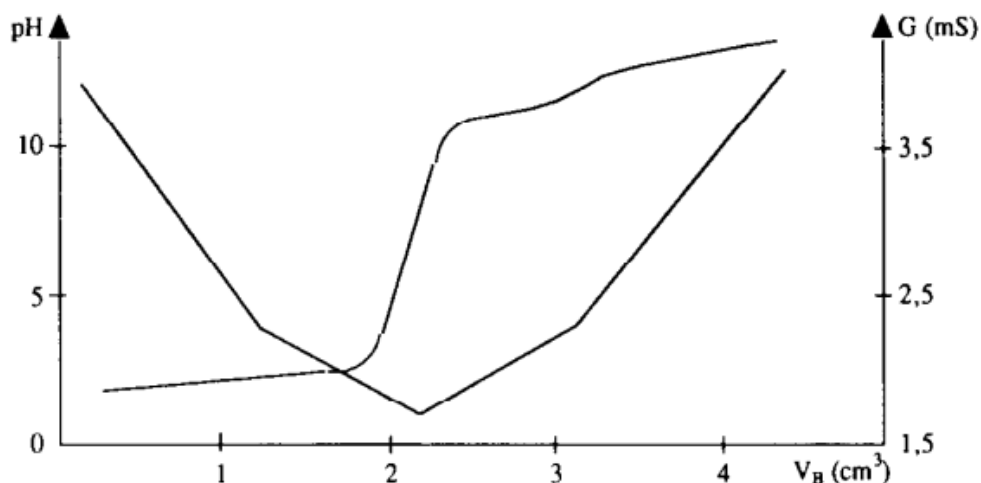
Ion	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HO^-	H_2A^+	HA^{+-}	A^-
Conductivité ionique molaire standard λ_i° (en $mS.m^2.mol^{-1}$)	35,0	7,6	5,0	19,8	1,7	0	1,5

Au cours des 2h20, à un moment, l'examineur vient vous chercher et vous pose trois questions :

- 1) En quoi consiste la conductimétrie ?
- 2) Pourquoi avoir étalonné le pH-mètre et pas le conductimètre ?
- 3) Pourquoi la conductivité varie-t-elle au cours de l'expérience ?

À la fin des 2h20, l'examineur ramasse une nouvelle fois votre copie et vous fait émarger sur une fiche qui lui est destinée. L'examineur rend alors pièce d'identité et convocation et vous dit que vous pouvez vous en aller. N'oubliez pas de le remercier et de lui souhaiter une bonne continuation (trop peu de candidats l'ont fait dans ma salle).

Éléments de réponse : allure de la courbe obtenue (non fournie aux étudiant(e)s)



TP 2 : titrage pH-métrique et conductimétrique (CC INP 2024)

C'était un titrage pH-métrique et conductimétrique.

La manipulation était vraiment simple et les premières questions du compte rendu aussi.

Je n'ai plus l'énoncé exact mais dans la première partie de l'épreuve où ils nous ramassent la feuille, il fallait prévoir la/les réactions puis dessiner l'allure des courbes pH-métriques et conductimétriques (il fallait deviner qu'il y avait 2 sauts de pH).

Sur la deuxième partie de l'épreuve, c'était des questions classiques, comme prévoir quelle(s) réaction(s) se passe(nt) à quel saut de pH, et de déterminer les différents volumes équivalents graphiquement.

Il y avait à la fin d'autres questions plus compliquées.

La partie la plus compliquée pour moi a été les questions de l'examinatrice :

- elle m'a demandé si j'avais étalonné le conductimètre alors que ce n'était pas demandé, j'ai donc dit non. Elle m'a demandé ensuite pourquoi et je n'ai pas su répondre. Ensuite, elle m'a dit que c'était normal, que j'avais suivi les instructions, puis m'a demandé comment j'aurai pu faire. Je n'ai cependant pas su répondre à pourquoi dans mon cas je n'avais pas besoin d'étalonnage.
- Qu'est ce qui influence la conductivité d'une espèce ?

TP 3 : titrage potentiométrique d'une solution d'ion halogénure par AgNO_3 (CC INP 2024)

Il s'agit d'un dosage potentiométrique avec précipitation grâce à l'aide d'ions Ag^+ présents dans la burette.

40 minutes de préparation :

On nous fournit un classeur avec le tableau périodique, une liste exhaustive de tout le matériel possible et des réactifs possibles.

Et enfin on a des valeurs de K_s (AgCl , AgI , AgBr) et des potentiels standard de couples oxydoréduction ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})$, etc).

On a un solide MX très soluble dans l'eau dont on connaît la masse mais dont on ignore la composition (avec M un alcalin et X un halogène)

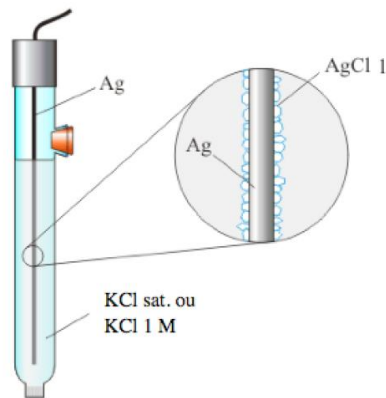
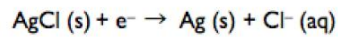
- 1) Donner des exemples d'ions halogénures et d'ions alcalins.
- 2) Expliquer le principe d'un dosage potentiométrique. Que va-t-on mesurer ?
- 3) Après avoir dissous MX dans un certain volume d'eau, on réalise le titrage par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$). Ecrire l'équation de la réaction pouvant avoir lieu. A quelle condition sur K_s cette réaction a-t-elle vraiment lieu ?
- 4) Avec les listes à disposition donner la liste du matériel et des réactifs nécessaires à la réalisation du dosage.
- 5) Faire un schéma du montage
- 6) Expliquer le choix des électrodes
- 7) Proposer une méthode permettant de déterminer la composition du solide

Ensuite l'examineur a récupéré ma copie et m'a donné un second classeur avec le protocole à suivre, de nouvelles questions et une notice pour utiliser le potentiomètre

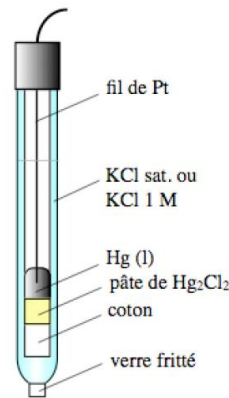
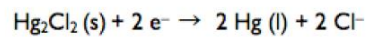
Deuxième partie :

- 1) Mesurer la masse de l'échantillon du solide MX fourni.
 - 2) Quelle est la réaction du titrage.
 - 3) Quelles sont les espèces présentes dans le bécher avant / à l'équivalence / après l'équivalence ?
 - 4) Comment relier leurs concentrations à K_s .
 - 5) En exploitant le titrage réalisé, quelle est la concentration de MX.
 - 6) En déduire la masse molaire de MX. En déduire ce qu'est X.
 - 7) Il fallait placer l'électrode de référence dans un manchon en verre contenant une solution (de nitrate de potassium) et ensuite les placer dans le bécher.
- En examinant la composition des deux électrodes de référence envisageables, expliquer pourquoi.

Electrode AgCl/Ag



Electrode au calomel (Hg_2Cl_2)



Chose étonnante : pendant que je rédigeais mon compte rendu l'examinatrice nous a pris individuellement pour nous poser des questions sur le TP au tableau :

- Quel genre de courbe j'espérais avoir ?
- Quelles sont les différents types de titrages connus et comment fonctionnent-ils ?
- Quelle courbe j'aurais eu si j'avais eu un second solide $M'X'$ en plus de MX ?
- Que mesure chaque électrode ?

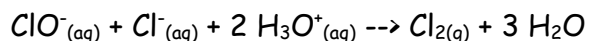
TP 4 : détermination du degré chlorométrique d'une eau de Javel

L'eau de Javel est une solution basique constituée d'un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

Sa préparation a été mise au point au XVIII^{ème} siècle par Claude Louis Berthollet à la manufacture de Javel (ancien village d'Ile de France), en faisant réagir sur la soude un courant de dichlore selon le bilan : $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$.

L'eau de Javel peut être utilisée comme détersif, décolorant ou comme antiseptique.

Données : Le degré chlorométrique D d'une eau de Javel est le volume en litre de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ libéré (dans les conditions normales de température et pression) lors de la réaction d'un litre de solution d'eau de Javel en contact avec un acide :



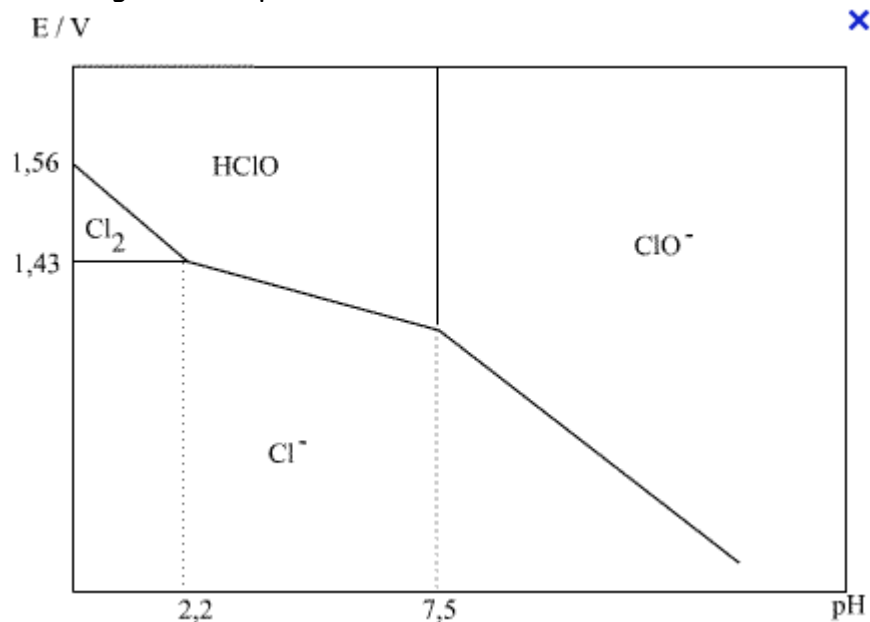
$V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C

En $\frac{1}{2}$ heure, à rendre avant de manipuler :

Un berlingot d'eau de Javel de 250mL annonce 48°Chl

- calculer la concentration en ions hypochlorites, en déduire la quantité de dichlore utilisée pour former ce berlingot.

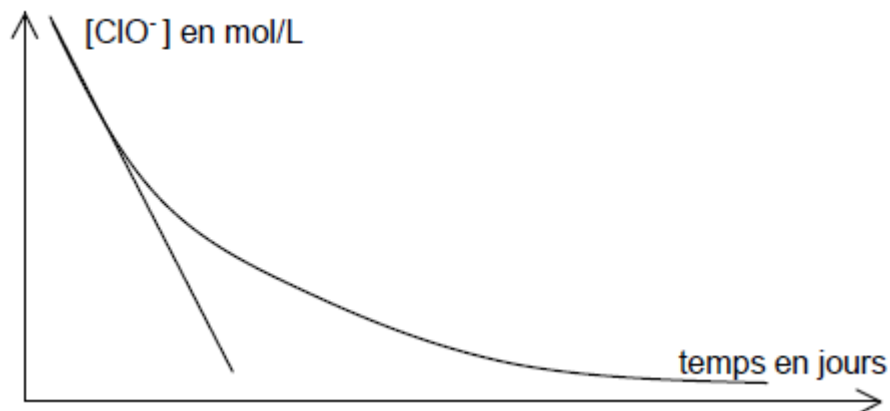
On vous fournit le diagramme E-pH du chlore :



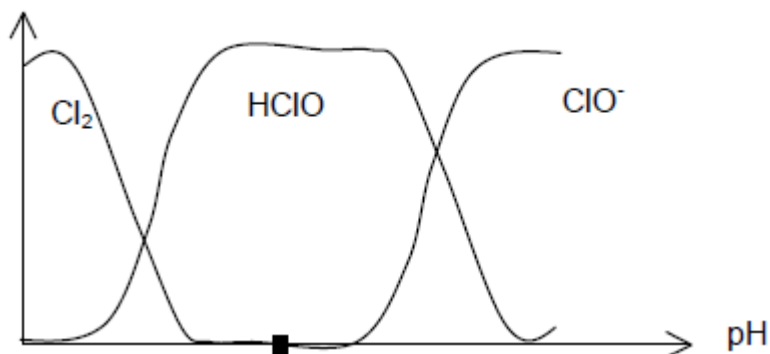
- Que peut-on en conclure sur la stabilité de l'eau de Javel dans l'eau ?
Ecrire le bilan de la réaction.
Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

ETUDE CINÉTIQUE DE LA DISPARITION DE ClO^-

Allure de la courbe donnée (les axes étaient gradués) :



- 1) Définir la vitesse de disparition de ClO^- et la calculer à $t=0$ (la tangente est dessinée)
- 2) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et calculer la vitesse de disparition de ClO^- à cette date.
- 3) Comparer $v(t=0)$ et $v(t= t_{1/2})$. Conclure.
- 4) Donner la géométrie de HClO en VSEPR (angles demandés)
- 5)



Déterminer grâce à la courbe le pK_a du couple HClO/ClO^- .
Quelle espèce prédomine à $\text{pH}=5$? et à $\text{pH}=10$?

MANIPULATION PARTIE A :

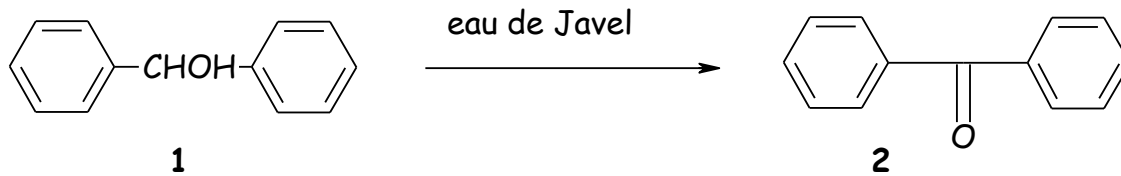
En milieu acide, une molécule $\text{Cl}_{2(g)}$ est produite par molécule de ClO^- présente dans la solution. $\text{Cl}_{2(g)}$ peut réagir avec KI selon une réaction d'oxydoréduction produisant du diiode. Le diiode peut être dosé selon la réaction : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

- Remplir la burette avec une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0,05 mol/L.
- Verser dans cet ordre dans un erlenmeyer : 1 mL d'eau de Javel, 10 mL d'eau distillée, 8 mL de KI à 10%, 20 mL de HCl à 1 mol/L à ajouter au dernier moment, juste avant de doser.
- On dispose aussi d'empois d'amidon.
- Réaliser deux titrages successifs.

- 1) Ecrire les différentes réactions qui ont lieu puis la réaction de bilan global.
- 2) Donner V_{eq} et commenter la répétabilité de la mesure.
- 3) Décrire précisément la verrerie utilisée pour chaque prélèvement et justifier votre choix.
- 4) Calculer la concentration en ions hypochlorites dans l'eau de Javel dosée
- 5) En déduire son indice chlorométrique. Comparer avec l'étiquette (12°chl). Que peut-on en conclure sur la qualité ?
- 6) Pourquoi ne doit-on mettre l'acide qu'au dernier moment ?

MANIPULATION PARTIE B :

On étudie la réaction :



Réaliser une CCM en plaçant le réactif 1 pur, le produit 2 pur, et le mélange réactionnel.

- 1) Calculer les rapports frontaux.
- 2) Comparer le R_f du réactif et du produit. Que peut-on en conclure ?
- 3) En examinant la plaque CCM, que peut-on conclure sur la réaction d'oxydation ?
- 4) Pourquoi la lampe UV révèle-t-elle les tâches ?
- 5) Quelle technique de spectrophotométrie peut-on utiliser pour identifier facilement le produit ?
- 6) Quel autre réactif peut-on utiliser pour réaliser cette oxydation ?

Questions supplémentaires à l'oral :

- Qu'est-ce que l'ion dichromate ? Représentation de Lewis ?
- Montage distillation fractionnée ? Qu'est ce qui diffère par rapport à une distillation simple ?
- Que pouvez-vous dire de la stabilité de l'ion Cu^+ ? Ecrire la réaction ayant lieu.

TP 5 : iodation de l'acétone

Avant le TP :

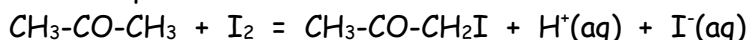
1. On souhaite titrer une solution de base faible par un acide fort. Décrire le montage et la technique pour déterminer ce titre.
2. On souhaite préparer 250 mL de nitrate ferrique à 0.003 mol/L à partir de sel industriel. Comment faire ? (données : pureté 98% en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ et masses molaires)

Soit le bilan $2A + 3B \rightarrow D$ de constante de vitesse k .

1. Ecrire la loi de vitesse de disparition de A et de B
2. Comment déterminer l'ordre partiel par rapport à A ?
3. On suppose que B est en large excès ; On remarque que quelle que soit la concentration initiale de A, $t_{1/2}$ est constante. Conclusion ?

TP :

La cinétique de la réaction d'iodation de l'acétone en milieu aqueux d'équation :



est suivie en mesurant l'absorbance de la solution à une longueur d'onde de 490 nm.

La vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme : $v = k \cdot [\text{acétone}]^\alpha \cdot [\text{I}_2]^\beta$

Afin de disposer d'une concentration suffisante en diiode, il est dissout sous forme d'ions triiodure I_3^- dans une solution aqueuse d'iodure de potassium. $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_3^-(\text{aq})$

La loi de vitesse devient : $v = k \cdot [\text{acétone}]^\alpha \cdot [\text{I}_3^-]^\beta$

Le but de cette étude expérimentale est de déterminer les ordres partiels α , β .

Matériel :

- 2 pipettes jaugées de 5 et 10 mL, pipettes graduées, spectrophotomètre, chronomètre, solution d'acétone à 2 mol/L tamponnée à pH = 7,2 par Na_2HPO_4 et NaH_2PO_4 en même concentration, solution tampon, solution d'ion triiodure à 0,002 mol/L, solution de NaCl

Manipulation :

Préparer les trois solutions suivantes dans des béchers de 150 mL, dans les proportions suivantes (**sans introduire l'ion triiodure**)

* n° 1 : 5 d'acétone, 10 de tampon, 5 de NaCl, 5 d'ions triiodure

* n° 2 : 3 d'acétone, 12 de tampon, 5 de NaCl, 5 d'ions triiodure

* n° 3 : 7 d'acétone, 8 de tampon, 5 de NaCl, 5 d'ions triiodure

Placer le bécher 1 dans le bain thermostaté à 25°C. Attendre environ 15 minutes (équilibre thermique). Introduire la quantité de triiodure indiquée. Déclencher le thermomètre. Une agitation régulière du mélange réactionnel est ensuite maintenue.

Réaliser un prélèvement du mélange réactionnel et mesurer l'absorbance A de cette solution à la longueur d'onde $\lambda = 490 \text{ nm}$ **toutes les deux minutes pendant 10 minutes.**

La même expérience est ensuite réalisée avec les solutions 2 et 3.

Questions :

- 1) Calculer les concentrations initiales des ions triiodure et de l'acétone
- 2) Rappeler la loi de BeerLambert
- 3) Pourquoi peut-on trouver l'ordre par rapport à I_3^- ?

- 4) Montrer que cet ordre est nul.
- 5) Déterminer les trois valeurs de k_{obs} .
- 6) Quelle est la relation entre k_{obs} et k ?
- 7) Déterminer et justifier l'ordre par rapport à l'acétone.
- 8) Quelle est l'expression finale de la loi de vitesse ?

TP 6 : cinétique

40 premières minutes :

On veut étudier l'évolution au cours du temps de la réaction d'oxydo-réduction lente à l'échelle de l'heure entre les ions iodure I^- et les ions peroxydisulfates $S_2O_8^{2-}$. Cette réaction est quantitative. Le bilan est : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- = 2 SO_4^{2-} + I_2$

- 1) On veut doser I_2 . Comment stopper la réaction ?
- 2) Soient les couples I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ (de potentiel standard respectif 0,53 V et 0,08 V). Quelle est la réaction spontanée ? Cette réaction est rapide.
- 3) Proposer un montage pour titrer I_2
- 4) On dispose de tout le matériel d'un laboratoire. De quoi aurez-vous besoin pour la réalisation de toute la manipulation ?
- 5) Compte tenu des sigles sur les fiches d'information, quelles précautions doit on prendre pendant la manipulation.

TP :

Dans un bécher de 100 mL, on introduit 85 mL d'eau, 10 mL d'iodure de potassium ($1,8 \text{ mol.L}^{-1}$), on agite pour homogénéiser, puis on ajoute rapidement 5 mL de $Na_2S_2O_8$ à $0,0785 \text{ mol.L}^{-1}$, on déclenche aussitôt le chronomètre, on attend deux minutes, puis on verse le mélange réactionnel dans une burette graduée de 50 mL.

On remplit 3 erlenmeyers de 45 mL d'eau à l'éprouvette graduée puis toutes les 5 minutes on prélève 5 mL du mélange réactionnel en le diluant dans un erlenmeyer puis on le dose avec du thiosulfate de sodium (à $0,0015 \text{ mol.L}^{-1}$). Faire au maximum 6 prélèvements.

Si besoin est, on peut ajouter lorsque la solution est jaune pâle, du thiodène.

- 1) Donner les deux demi équations puis l'équation bilan de la réaction de titrage.
- 2) Calculer la constante de réaction de titrage.
- 3) Calculer la concentration de I^- et $S_2O_8^{2-}$ à $t = 0$ dans le bécher.
- 4) a) Donner la loi de vitesse de la réaction en fonction de k , de α et β , respectivement les ordres partiels de $S_2O_8^{2-}$ et de I^- .
- 4) b) Comment peut-elle se simplifier ?
- 5) Montrer que $[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_{t=0} - [I_2]_t$
- 6) On suppose $\alpha = 1$
 - a) Donner les valeurs de $[S_2O_8^{2-}]_t$ obtenus grâce à l'exploitation des différents titrages.
 - b) Tracer la courbe adéquate pour obtenir k .
 - c) Calculer k .
 - d) Est-ce cohérent avec l'hypothèse de $\alpha = 1$?

Données :

$$E^\circ(I_2/I^-) = 0,53 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

TP 7 : réalisation d'une solution tampon

- Pour commencer, un exo avec des questions sur des réactions acido-basiques, prévoir si elles sont totales ou non, faire un tableau d'avancement, etc. Assez classique, sans grande difficulté et on avait 30 min pour le faire.

TP : le but était de réaliser deux solutions tampons pH=4.3 de deux manières et ensuite de les comparer.

1) Retrouver la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log\left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right]$

2) On dispose d'une solution de CH_3COOH ($\text{pK}_A = 4.7$) et d'une solution de soude à 1 mol/L

=> calculer le rapport $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ dans ce cas pour obtenir un pH de 4,3

=> quelle réaction permet d'obtenir CH_3COO^- dans ces conditions ? La réaction est-elle totale ? Pourquoi ?

=> quels volumes V_1 (CH_3COOH) et V_2 (soude) doit-on mélanger pour obtenir 100mL de la solution voulue ?

=> mise en expérience => mesure du pH => comparaison théorie/expérience

=> puis à 10mL de cette solution on ajoutait : - 10mL de HCl (0.1mol/L) => mesure du pH

- 10mL d'eau distillée => mesure du pH

- 10mL de HO^- (0.1mol/L) => mesure du pH

=> comparaison des mesures avec la théorie (il fallait donc calculer le pH pour chaque réaction...)

3) Réaliser 100mL d'une solution à pH=4.3 avec une solution de HCl à 10^{-3} mol/L.

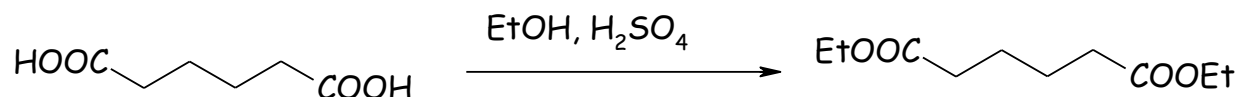
Expliquer/Justifier. => mesure du pH

=> à 10mL de cette solution, on effectue les 3 mêmes ajouts que précédemment => mesures du pH pour chacune

=> comparaison théorie/expérience

4) Comparaison des deux méthodes

TP 8 : estérification



Les réactifs sont fournis au début dans les quantités nécessaires. (On part par exemple de 21,9 g de diacide).

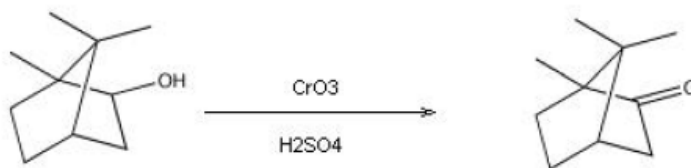
Protocole :

- Introduire successivement les réactifs dans le ballon de 250 mL
- Surmonter le ballon d'un montage de distillation simple
- Chauffer jusqu'à observer en haut de colonne un palier de 75°C
- Distiller jusqu'à ce que la température descende en dessous de 69°C. (durée 35 à 40 minutes)
- Refroidissez le mélange réactionnel à l'aide d'un bain de glace
- Transférer le mélange dans une ampoule à décanter en rinçant le ballon à l'éther
- Ajouter 80 mL d'éther et laver à la soude (2 fois 20 mL)
- Laver la phase orga avec une solution de NaCl
- Sécher la phase orga sur sulfate de magnésium
- Filtrer la phase orga et évaporer le solvant éther à l'évaporateur rotatif
- Rappeler le fonctionnement de l'évaporateur à l'examineur (il fait la manip)
- Réaliser une ccm avec la phase orga et les références fournies.

QUESTIONS :

1. Rappeler le mécanisme de l'estérification
2. Pourquoi faire une distillation ?
3. Que récupère-t-on dans le distillat ?
4. Pourquoi la température de palier n'est-elle pas de 100°C ?
5. Pourquoi la soude lave-t-elle la phase orga ?
6. Différence entre les spectres IR du diacide et du diester ? (table fournie)
7. Attribuer les différents pics de RMN du spectre fourni du diester.
8. Rappeler le principe de la ccm, calculer et interpréter les R_f .
9. Question sur le principe de la recristallisation.

TP 9 : oxydation d'un alcool



Manipulation :

1) Préparation d'une solution d' H_2CrO_4 (sous la hotte)

Dissoudre 4g de CrO_3 dans 35mL d'eau. Ajouter goutte à goutte avec une pipette pasteur 4mL d'acide sulfurique. Prélever avec une éprouvette graduée 20mL de la solution formée.

2) Dans un tricol mettre 4,6g de l'alcool 1, 12mL d'acétone et l'agitateur magnétique.

Quand tout le solide a disparu mettre le ballon dans un bain d'eau froide pour amener la température du milieu réactionnel vers 15°C , 20°C .

Rajouter sur le tricol un réfrigérant, une ampoule de coulée remplie avec les 20mL de la solution d' H_2CrO_4 . Verser goutte à goutte en s'assurant que la température ne dépasse pas 30°C . Repérer le changement de couleur après avoir versé quelques gouttes.

Quand l'ampoule de coulée est vide, enlever le bain d'eau froide, verser 1mL d'isopropanol et laisser à température ambiante pendant 20min.

3) Mettre le mélange dans une ampoule à décanter. Laver la phase aqueuse 3 fois avec à chaque fois 30mL d'éther. Puis laver la phase organique : une fois avec 30mL de NaCl puis une fois avec 30mL NaHCO_3 puis une fois avec 30mL de NaCl. Sécher la phase organique avec MgSO_4 , pendant 10min. Filtrer. Evaporation du solvant avec l'évaporateur rotatif (l'examineur demande le principe mais c'est lui qui le fait)

4) Détermination de la température de fusion avec un banc Köfler. (L'examineur demande le principe, le banc est déjà étalonné)

Réalisation d'une CCM (éluant déjà préparé, le révélateur était l'anisaldehyde et c'est l'examineur qui manipule)

Questions :

1) Donner les demi-équations des couples rentrant en jeu dans la réaction et le bilan de la réaction. Données : couple $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{HCrO}_3$

2) Comment sont les E° des couples pour que la réaction soit possible. Proposer un autre oxydant possible (demi-équations et bilan)

3) H_2CrO_4 est en excès, à quoi sert le millilitre d'isopropanol versé ? Quel est le composé organique formé ?

4) Expliquer le changement de couleur.

5) Les spectres IR et RMN de l'alcool et de la cétone était donné (+ une table) :

Qu'est ce qui change entre les deux spectres IR ?

Deux signaux, un sur le spectre RMN de l'alcool et un sur le spectre de la cétone devaient être commentés (expliquer l'intégration et la multiplicité, à quels protons correspondent-ils, valeur de la constante de couplage)

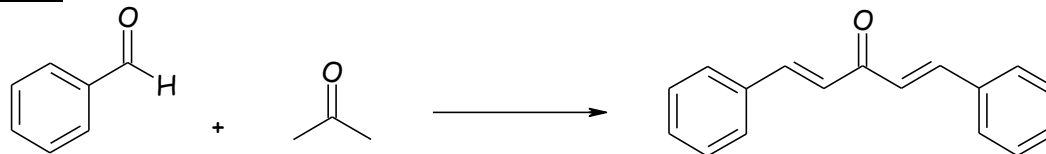
6) Proposer une méthode de purification du solide obtenu. (Principe et mode opératoire)

7) Expliquer le principe de la CCM (phase solide, phase mobile, révélateur). Calculer les rapports frontaux en expliquant. Conclusion.

8) Masse de produit obtenu ? Rendement ?

TP 10 : chimie organique

Synthèse :



Matériel : Ballon tricol, réfrigérant, ampoule de coulée isobare, thermomètre, pipette 5 ml, éprouvettes 10 ml et 100ml, erlen de 250 ml et de 100 ml, verrerie pour la filtration sous vide (Buchner) de deux tailles différentes, cristalliseur, agitateur magnétique/chauffe ballon

Remarque : Les produits (acétone + benzaldéhyde) sont préalablement pesés mais les solvants (EtOH, NaOH) sont à mesurer.

Le solvant pour CCM est déjà préparé. On possède également de la glace pilée et d'autres solvants (pour dissoudre le solide lors de la CCM et pour la recristallisation)

Protocole :

- Dans le ballon ajouter EtOH et NaOH (80 ml / 100ml)
- Ajouter au goutte à goutte pendant 10 minutes un mélange acétone/Benzaldéhyde (volumes déjà prélevés : acétone : environ 35 ml et benzaldéhyde : environ 80 ml). Cette réaction est maintenue à 20°C. Densité : 0,78 pour l'acétone, 1,04 pour le benzaldéhyde.
- Agiter en milieu réactionnel pendant 30 minutes et commencer le compte-rendu
- Filtrer sous vide, laver avec 300 mL d'eau, bien essorer
- Procéder à une recristallisation grâce à un montage à reflux. Déterminer expérimentalement le volume de solvant à utiliser (20 à 30 ml)
- Refiltrer sous vide, essorer sans laver et sécher à l'étuve (s'il y a le temps)
- Trouver la température de fusion à l'aide du banc Köfler
- Réaliser une CCM

Questions :

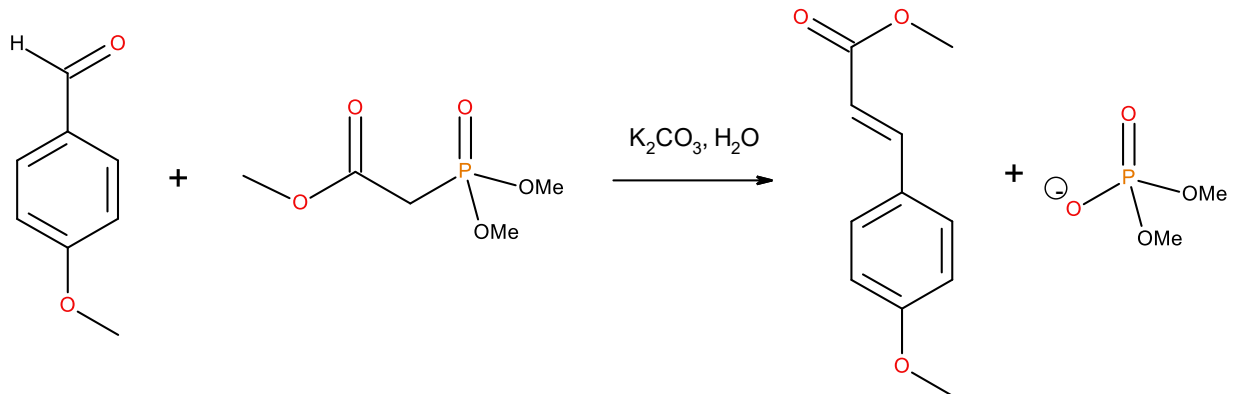
1) Remplir le tableau :

	M (g/mol)	m (g) ou V (mL)	n (en mmol)
Benzaldéhyde			
Acétone			
NaOH, EtOH			
Produit final			

- 2) Ecrire le bilan de la réaction. Expliquer la stoechiométrie. Comment s'appelle cette réaction ?
- 3) Que faut-il utiliser pour récupérer un solide ?
- 4) Pourquoi faut-il laver avec de l'eau ?
- 5) Comment vérifier la pureté d'un solide ?
- 6) Quel volume de solvant faut-il utiliser lors de la recristallisation ? Justifier
- 7) Peser le solide et calculer le rendement de la réaction
- 8) Indiquer la température de fusion
- 9) Expliquer le principe de la CCM et calculer le rapport frontal.

TP 11 : chimie organique (CC INP 2024)

On réalise la réaction de Wittig-Horner, dérivée de la réaction de Wittig.



Données :

$M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(P) = 31 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(K) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du 4-méthoxybenzaldéhyde : $1,12 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse volumique du 2-(diméthoxyphosphoryl) acétate de méthyle : $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$

Protocole :

1. Dans un ballon de 25 mL, introduire 1,50 mL de 4-méthoxybenzaldéhyde, 4,25 g de carbonate de potassium, 5,00 mL de 2-(diméthoxyphosphoryl) acétate de méthyle, 2,0 mL d'eau. Le carbonate se dissout et un précipité blanc apparaît.
2. Chauffer à reflux sous forte agitation pendant 30 min.
3. Refroidir le mélange avec un bain d'eau glacée, toujours sous agitation, puis ajouter 20 mL d'éther et 30 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium NaCl.
4. Séparer la phase aqueuse de la phase organique et extraire la phase aqueuse avec deux fois 20 mL d'éther diéthylique.
5. Joindre les différentes phases organiques, puis sécher grâce à du sulfate de magnésium.
6. Placer la phase organique sèche dans un erlenmeyer rodé et aller à l'évaporateur rotatif.
7. Réaliser une CCM du produit obtenu avec un éluant fourni.

Questions écrites :

1) Proposer un montage permettant de réaliser la réaction, sans introduire les réactifs et appeler l'examineur.

2) Recopier et compléter le tableau suivant :

Composé	Masse molaire (g.mol^{-1})	Volume (mL) ou masse (g)	Quantité (mmol)
4-méthoxybenzaldéhyde			
2-(diméthoxyphosphoryl) acétate de méthyle			
K_2CO_3			
Produit (si rendement = 100%)			

3) Présenter et analyser les résultats obtenus.

Questions orales

- Pourquoi choisir une « forte agitation » ?
- A quoi sert l'évaporateur rotatif ? (Je l'ai utilisé pendant que l'examineur me guidait)
- A quoi sert une CCM ? Peut-on dire que le produit obtenu est pur ? Comment faire s'il n'est pas pur ?
- On repère les taches grâce à la lampe à UV mais existe-t-il une autre technique ? Dans les réactifs, il y a un aldéhyde : quelle solution permettrait de le mettre en évidence (autre que UV) ?

Divers

- Le produit est fourni si l'on ne parvient pas à l'obtenir pour pouvoir faire l'analyse malgré tout.
- Beaucoup de consignes données au début donc être très attentif, surtout sur l'explication du matériel dont on n'a pas l'habitude (calotte chauffante au lieu d'un bain marie).
- Ne pas hésiter à appeler l'examineur si on a un souci de matériel (il me manquait un réactif) ou si l'on a un doute (je tournais la question de sorte à expliquer ce que je voulais faire pour savoir si je partais dans la bonne direction → je pense que cela explique que j'ai eu moins de questions orales que les autres puisque je détaillais ma démarche en lui posant mes questions.)
- Profiter des 30 min de chauffage pour rédiger le compte-rendu (pas le droit à notre calculatrice, utiliser celle prêtée)
- Une copie de concours et du brouillon sont fournis.
- Porte-vues fourni avec plusieurs documents : la mise en contexte, le protocole, le tableau périodique, les densités de nombreuses espèces, les indications et pictogrammes de sécurité, pas de masses molaires (il fallait compter tous les atomes des grosses molécules sans en oublier !)
- Gérer son temps (3h, ça passe vite !)
- Je n'ai pas eu à faire la vaisselle