

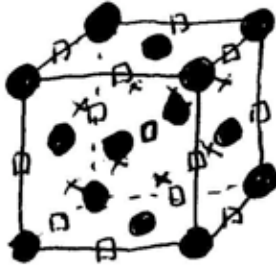
SUJETS D'ORAUX POSÉS EN 2024 : CORRIGÉ

SUJETS D'ORAUX CCINP 2024

Planche n°1 :

Partie A :

Question ouverte :



● atomes de Ti (cfc)

□ atomes de Al (sites octaédriques, au centre de la maille et au milieu des arêtes)

x atomes de Ni (sites tétraédriques, au centre des sous-cubes d'arête $\frac{a}{2}$)

pour calculer la compacité et la masse volumique, il faut évaluer le...

* ... Calcul de la population :

$$Z_{Ti} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$Z_{Al} = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

$$Z_{Ni} = 8 \times 1 = 8$$

} 4 motifs $TiAlNi_2$
par maille

* ... Calcul du paramètre de maille :

Hypothèse : atome Ti en contact avec atome Ni
(plus courte distance a priori) selon $\frac{1}{4}$ de
la grande diagonale du cube :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{Ti} + r_{Ni} \Rightarrow \boxed{a = \frac{4}{\sqrt{3}} (r_{Ti} + r_{Ni})}$$

A.N : $a = 625,8 \text{ pm}$

vérifications: $2 r_{Ti} = 292 \text{ pm} < \frac{a\sqrt{2}}{2} = 442,5 \text{ pm}$

$\Rightarrow$ atomes Ti pas en contact suivant la diagonale d'une face

$r_{Ti} + r_{Al} = 289 \text{ pm} < \frac{a}{2} = 313 \text{ pm}$

$\Rightarrow$ atomes Ti et Al pas en contact suivant $\frac{1}{2}$ arête

$2 r_{Al} = 286 \text{ pm} < \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow$ atomes Al pas en contact

$r_{Al} + r_{Ni} = 268 \text{ pm} < \frac{a\sqrt{3}}{4} = 271 \text{ pm} \Rightarrow$ Al et Ni pas en contact

Conclusion: seuls Ti et Ni sont en contact

$\Rightarrow$ hyp. vérifiée et $a = 625,8 \text{ pm}$

* calcul de la masse volumique:

$$\rho_{TiAlNi_2} = \frac{Z_{Ti} M_{Ti} + Z_{Al} M_{Al} + Z_{Ni} M_{Ni}}{N_A a^3} = \frac{4 M_{TiAlNi_2}}{N_A a^3}$$

$\Rightarrow \rho_{TiAlNi_2} = 5210 \text{ kg.m}^{-3}$

* calcul de la compacité:

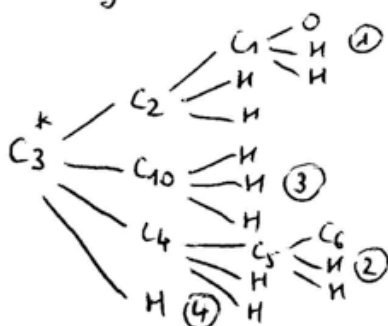
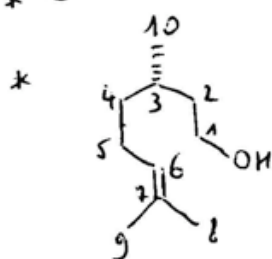
$$C = \frac{Z_{Ti} \frac{4}{3} \pi R_{Ti}^3 + Z_{Al} \frac{4}{3} \pi R_{Al}^3 + Z_{Ni} \frac{4}{3} \pi R_{Ni}^3}{a^3}$$

$\Rightarrow C = \frac{\frac{4}{3} \pi (4 R_{Ti}^3 + 4 R_{Al}^3 + 8 R_{Ni}^3)}{a^3} = 0,68$

* Conclusion générale: $\rho_{TiAlNi_2} < \rho_{acier} \Rightarrow$ alliage nettement $\oplus$ dense que l'acier, de compacité comparable $\Rightarrow$ intérêt aéronautique pour obtenir des structures de masses $\oplus$ faibles avec des caractéristiques mécaniques analogues (volume, résistance, ...)

Partie B :

1) * ① est le 3,7-diméthyl-oct-6-én-1-ol



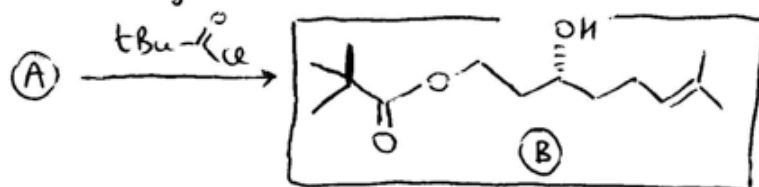
règles de Cahn, Ingol, Prelog
 $\Rightarrow C_2 > C_4 > C_{10} > H$

$\Rightarrow$ C3 est S
 (en mettant H à l'arrière)

2) (-) signifie lévogyre : fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée plane dans le sens trigonométrique.
 Propriété obtenue à l'aide d'un polarimètre de Laurent.

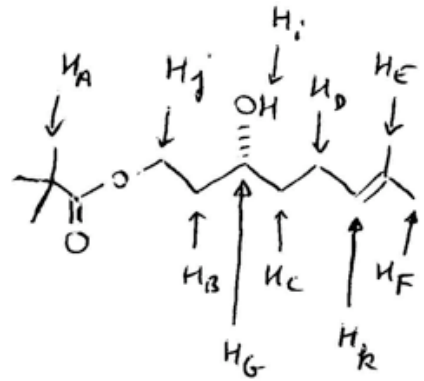
3) * structure de ② : IR $3200\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ liaison OH } 1 seule fonction
 $1740\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ liaison $(=O)$ } alcool à chaîne
 $1650\text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ liaison $(=C)$

l'alcool primaire (② encombré que l'alcool tertiaire) est davantage nucléophile et donne lieu à une estérification avec le chlorure d'acyle. D'où :

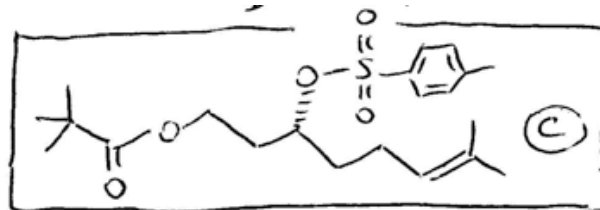
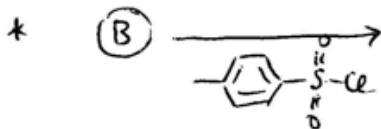


* RMN de ¹H :

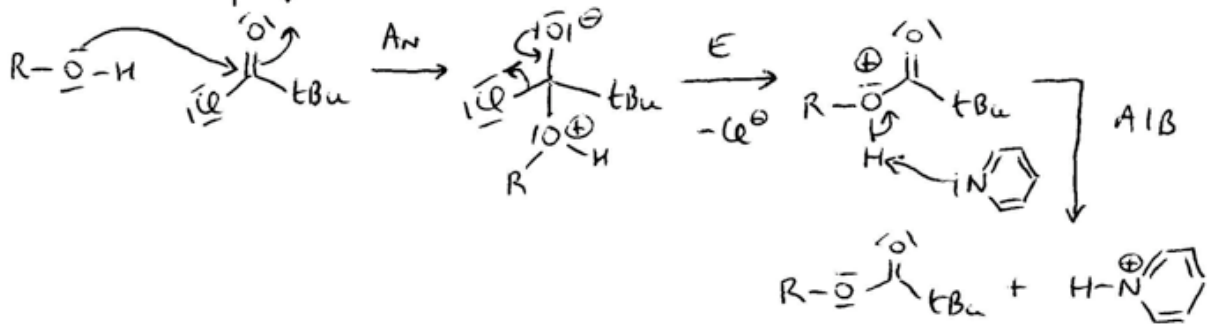
δ (ppm)	intégration et attribution	multipliquité
1,28	9H _A (tBu-f)	s car non couplé
1,48 1,77 1,96	2H _B + 2H _C + 2H _D	multiplets car couplages multiples
1,70 1,82	3H _E et 3H _F (pas équivalents)	s car non couplés
3,21	1H _G	m car couplé à 2H _B + 2H _C en 3J
3,58	1H _I échangeable avec D ₂ O $\Rightarrow$ ROH	s car non couplé
4,08	2H _J	t car couplé à 2H _B en 3J
5,20	1H _K (H d'alcène)	t car couplé à 2H _D



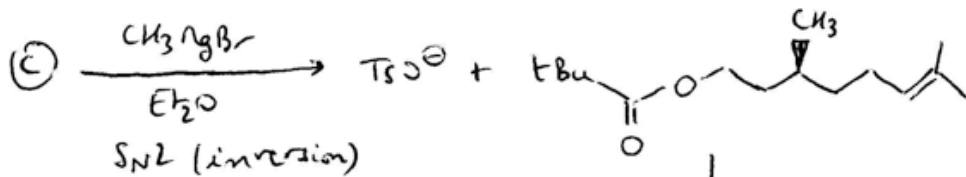
échange avec D₂O :
ROH + D₂O $\rightarrow$ ROD + HOD



4) Mécanisme simplifié :



5) $\left[\text{I}^{\ominus} - \text{S}^{\oplus}(\text{O})_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \right] \leftrightarrow \dots$ est 1 bon nucléofuge car stabilisé par mésomérie $\Rightarrow$ on peut utiliser 1 carbène nucléophile comme CH_3MgBr pour réaliser une $\text{S}_{\text{N}}2$ sur ③

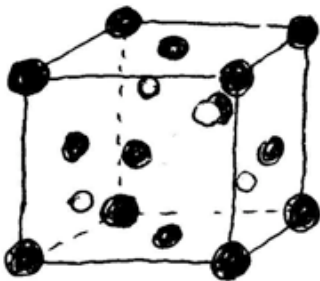


saponification $\downarrow$ NaOH
 $\text{H}_2\text{O/EtOH}$
 Δ



hyp: ester
 avec encombrement
 par tBu
 $\Rightarrow$ MgBr ne
 réagit que peu
 avec lui

6) * sites tétraédriques (centre des sous-cubes d'arête $\frac{a}{2}$) occupés de manière alternée.



● I^- cfc

○ Cu^+ $\frac{1}{2}$ des sites T

* Population :
$$\left. \begin{aligned} Z_{\text{I}^-} &= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \\ Z_{\text{Cu}^+} &= 4 \times 1 = 4 \end{aligned} \right\} 4 \text{ motifs CuI}$$

* masse volumique :

$$\rho_{\text{CuI(s)}} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 M_{\text{CuI}}}{N_{\text{A}} a^3} = 5440 \text{ kg. m}^{-3}$$

7) * $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln Q_{r,1} = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln \frac{p^\circ}{p_{\text{I}_2(\text{g})}}$

car $a_{\text{Cu(s)}} = 1$ et $a_{\text{CuI(s)}} = 1$

* variance du système $\{I_2(g), Cu(s), CuI(s)\}$:

$X = 2$ paramètres intensifs (T et P) car les constituants sont tous purs dans leur phase ($x_i^d = 1$)

$Y = 1$ relation indépendante à l'équilibre : $K_1^o(T) = Q_{r,1}$

$\Rightarrow \boxed{v = X - Y = 2 - 1 = 1}$ degré de liberté pour les paramètres intensifs.

si on fixe T par exemple, alors $P = P_{eq}(T)$

* A l'équilibre chimique $\Delta_r G_1 = 0$ (ou $K_1^o = Q_{r,1}$)

$$\Rightarrow \frac{p^o}{P_{I_2,eq}} = \exp -\frac{\Delta_r G_1^o}{RT} \Rightarrow \boxed{P_{I_2,eq} = p^o \exp \frac{\Delta_r G_1^o}{RT}}$$

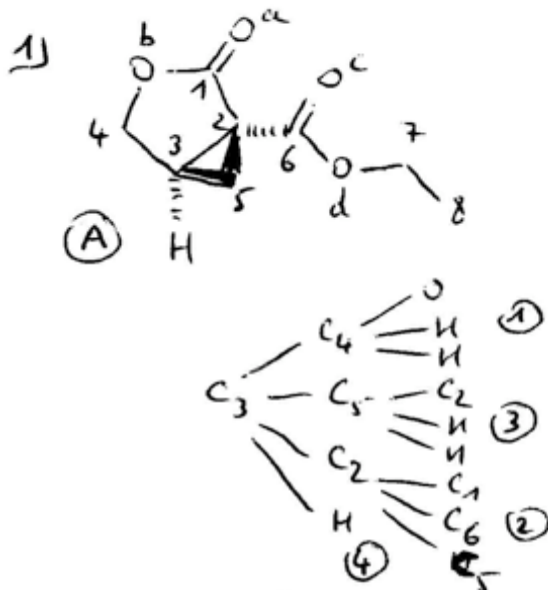
$$A.N : \boxed{P_{I_2,eq} = 2,74 \cdot 10^{-23} \text{ bar}}$$

Planche n°2 :

Partie A :

Question ouverte :

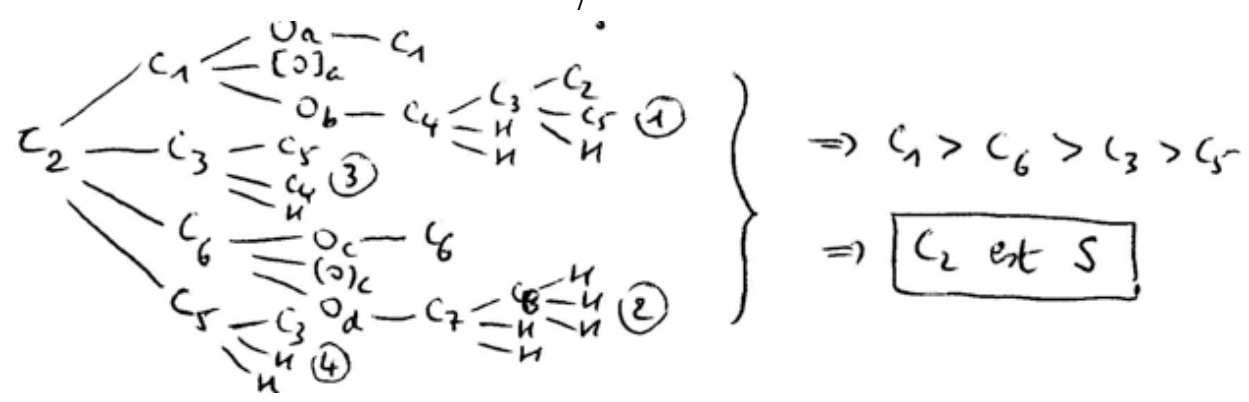
Partie B : Chimie organique :



ègles de Cahn, Ingold, Prelog

$$\Rightarrow C_4 > C_2 > C_5 > H$$

$$\Rightarrow \boxed{C_3 \text{ est R}}$$



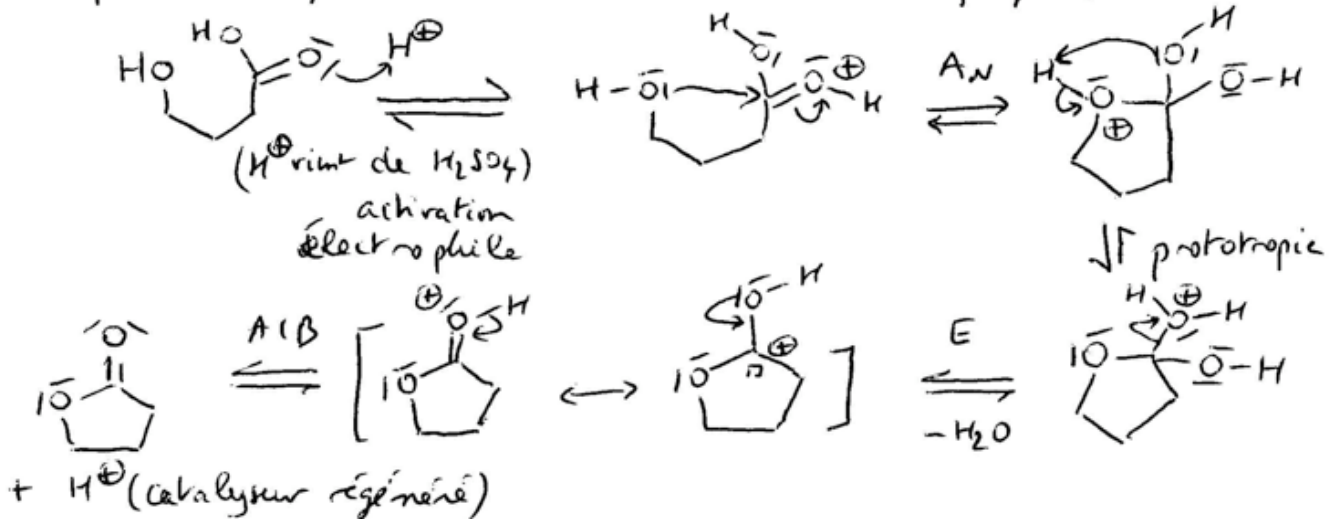
* (A) est chirale (pas superposable à son image par rapport à 1 miroir plan) $\Rightarrow$ (A) est optiquement active.

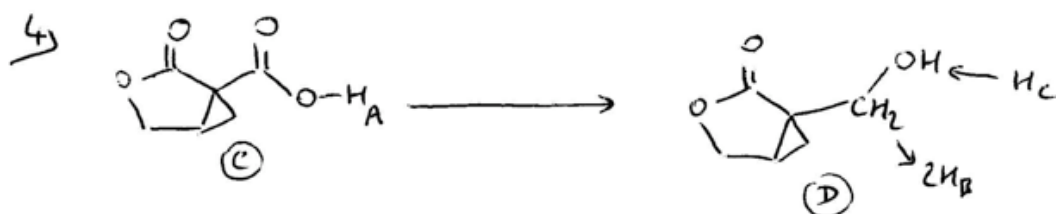
* (A) possède $n=2$ C asymétriques (C_2 et C_3) relies 3 fois
 (C_2 et C_3 dans le cycle $\oplus$ reliés par le pont CH_2)
 $\Rightarrow 2^{n-1} = 2^1 = 2$ stéréoisomères

2) (A) $\rightarrow$ (B) : double saponification de l'estre cyclique et de l'estre éthylique $\Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} NaOH \text{ (au moins 2 éq. i)} \\ H_2O / EtOH \\ \text{chauffage à reflux} \end{array} \right.$

3) Mécanisme : (B) + $2H^+$ $\xrightarrow[\text{carboxylates}]{\text{acidification des 2}}$

puis estérification intramoléculaire (simplifiée) :





en RMN : - disparition du singulet vers 12 ppm dû à H_A (d'acide carboxylique)
 - apparition d'un singulet vers 3,5-4 ppm ($2H_b$)
 - apparition d'un autre singulet entre 0,5 et 5 ppm (H_c)

en IR : disparition de $C=O$ d'acide carboxylique vers 1720 cm^{-1}

5) * Les dépôts 4 à 7 permettent de suivre la réaction. On constate que le composé qui migre le $\ominus$ (R_f le $\oplus$ faible) disparaît au cours du temps $\Rightarrow$ c'est le réactif (C). De même, le composé qui migre le $\oplus$ (R_f le $\oplus$ élevé) apparaît au cours du temps $\Rightarrow$ c'est le produit (D).

* conclusion :

dépôt 1 : réactif (C) (R_f $\oplus$ faible)
dépôt 2 : produit (D)

* interprétation des R_f : (C) possède une fonction acide carboxylique dont les liaisons hydrogène sont $\oplus$ fortes que l'alcool (D) $\Rightarrow$ (C) est davantage adsorbée par les groupes silanol $Si-OH$ de la surface de la silice, donc migre $\ominus$ vite (R_f $\oplus$ faible).

* par d'évolution entre les dépôts 6 et 7 $\Rightarrow$ réaction finie dès le dépôt 6, donc au bout de 20 minutes

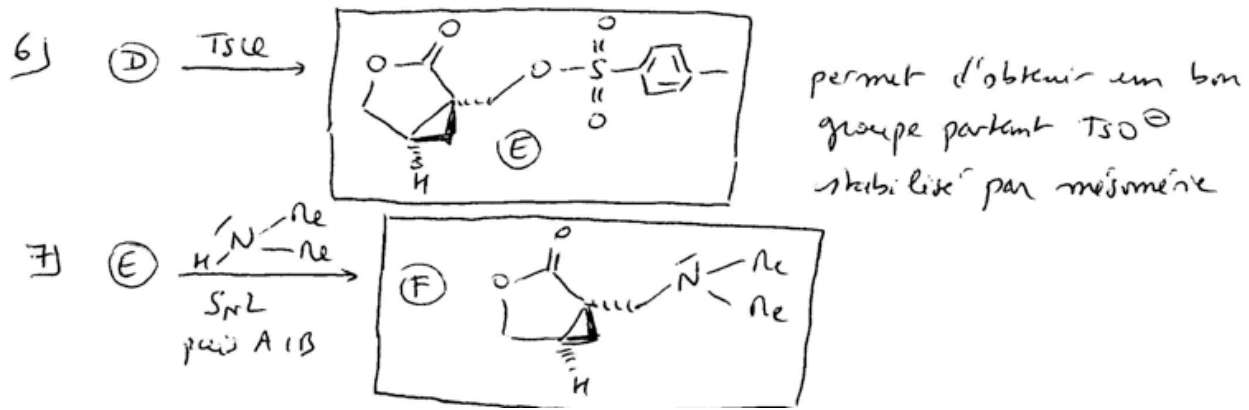


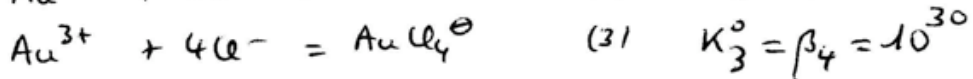
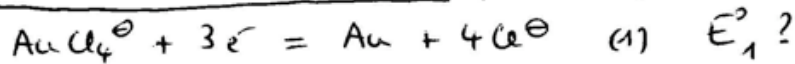
Planche n°3 :

Partie A :

Question ouverte :

* L'eau régale (H^+Cl^- et H^+NO_3^-) contient 2 oxydants H^+ et NO_3^- qui peuvent potentiellement oxyder l'or en ion Au^{3+} ou AuCl_4^- si on tient compte de la complexation de $\text{Au}(\text{III})$ en présence d'ions Cl^- contenues dans l'eau régale.

* calcul de $E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au})$ (nécessaire) :



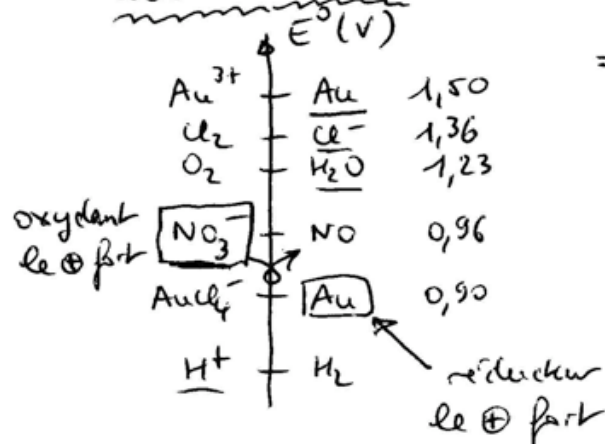
$$(1) = (2) - (3) \Rightarrow \Delta_{1/2} G_1^\circ = \Delta_{1/2} G_2^\circ - \Delta_r G_3^\circ$$

$$\Rightarrow -3FE_1^\circ = -3FE_2^\circ + RT \ln K_3^\circ$$

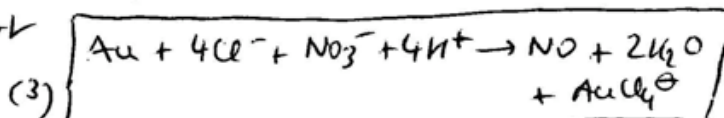
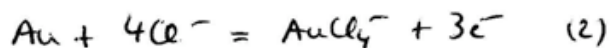
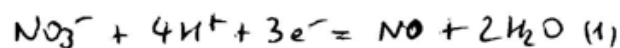
$$\Rightarrow E_1^\circ = E_2^\circ - \frac{RT}{3F} \ln \beta_4 = E_2^\circ - \frac{0,06}{3} \log \beta_4$$

$$\text{A.N. : } \boxed{E_1^\circ = E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 0,90 \text{ V}}$$

* Qualitativement 2



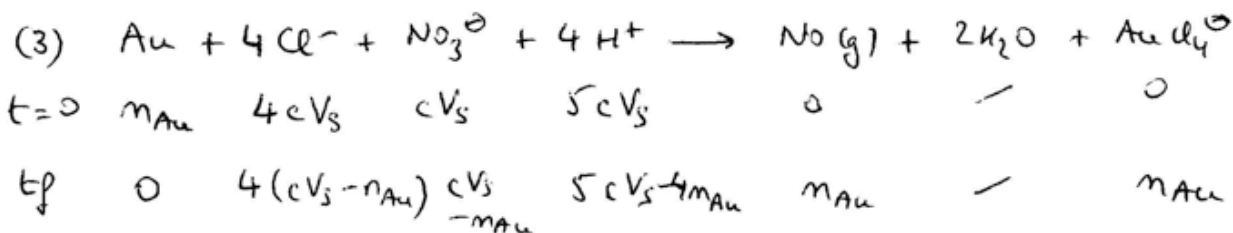
$\Rightarrow \text{NO}_3^-$ oxyde Au en AuCl_4^-
et la réaction est plutôt favorable (γ à l'endroit)



* qualitativement toujours, la pièce n'aurait pas été dissoute par HNO_3 uniquement, car l'oxydation de Au en Au^{3+} par NO_3^- n'est pas favorable (γ à l'envers).

* conditions pour dissoudre totalement la pièce d'or :

hyp : on dispose d'une solution S contenant
 $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ de HNO_3 et 4 mol.l^{-1} de HCl
(4 éq de HCl). Quel volume V_S utiliser ?



$$K_3^0 = 10^{\frac{3}{0,06} (E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 - E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^0)} = 10^3 \text{ pas quasi-totale}$$

à la disparition du dernier grain d'or ($\frac{c}{s} \approx m_{Au}$):

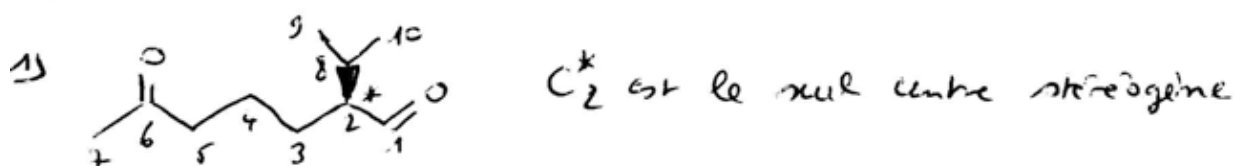
$$K_3^0 = Q_{3,eq} = \frac{[AuCl_4^-] P_{NO/po} (c^0)^8}{[Cl^-]^4 [NO_3^-] [H^+]^4} = \frac{m_{Au}}{V_s^8 (c^0)^8} \cdot \frac{1}{4^4 (cV_s - m_{Au})^5 (5cV_s - 4m_{Au})^4}$$

$$K_3^0 = \frac{m_{Au}}{V_s} \times \frac{(c^0)^8}{4^4 (c - \frac{m_{Au}}{V_s})^5 (5c - 4 \frac{m_{Au}}{V_s})^4}$$

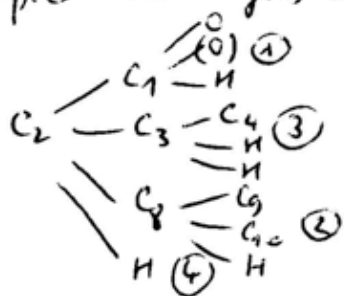
résolution (dichotomie) $\Rightarrow \boxed{\frac{m_{Au}}{V_s} = 0,932 \text{ mol.L}^{-1}}$

or $m_{Au} = \frac{m_{Au,i}}{M_{Au}} = 0,102 \text{ mol} \Rightarrow \boxed{V_s = \frac{m_{Au,i}}{0,932} = 0,11 \text{ L} = 110 \text{ mL}}$

Partie B : Chimie organique :

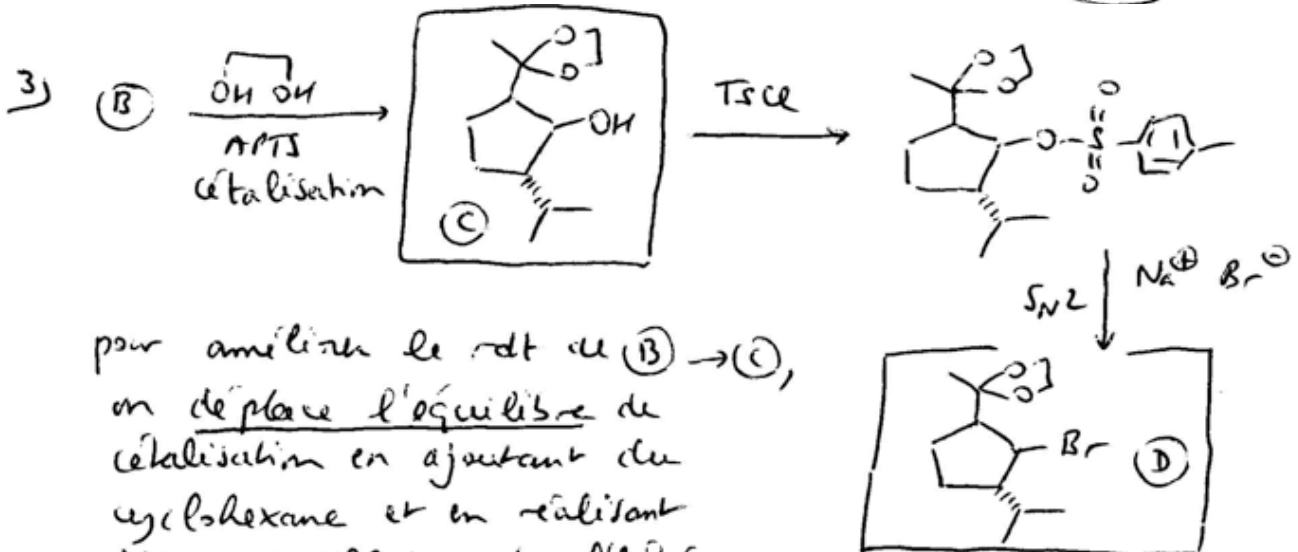
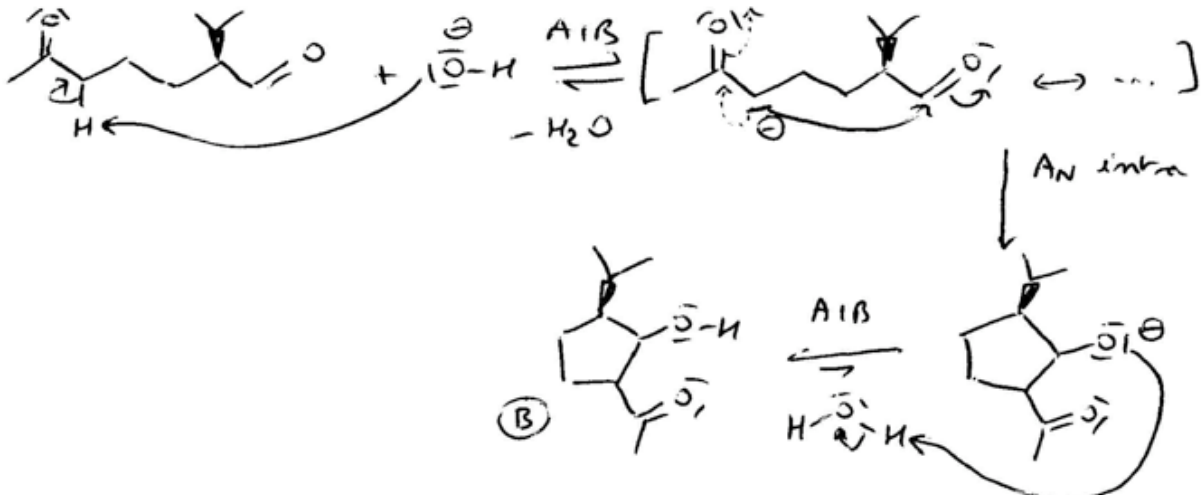


d'après les règles de Cahn, Ingold, Prelog :



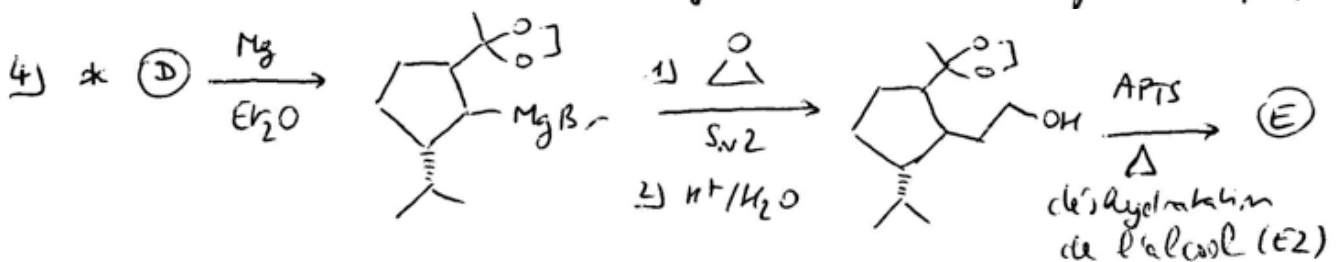
$$\Rightarrow C_1 > C_4 > C_3 > H \Rightarrow \boxed{C_2^* \text{ est S}}$$

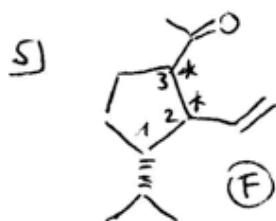
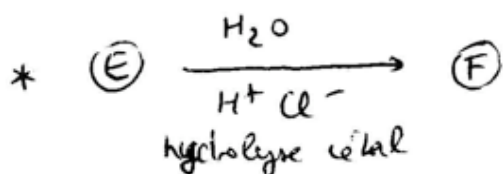
- 2) On réalise une aldolisation intramoléculaire. la base NaOH ($pK_A = 14$) n'est pas assez forte pour arracher de manière totale le H α $\Rightarrow$ on favorise l'énolate thermodynamique (plus stable et plus substituée ici), d'où la régiosélectivité. de plus, la formation d'un cycle à 5 est favorisée aussi.



pour améliorer le rdt de $\textcircled{B} \rightarrow \textcircled{C}$, on déplace l'équilibre de catalysation en ajoutant du cyclohexane et en réalisant l'hydrodistillation de l'hétéro-

arétrope eau-cyclohexane $\Rightarrow$ on élimine l'eau du milieu réactionnel (montage de Dean-Stark par exemple)





$(A) \rightarrow (F)$ a créé 2 carbones asymétriques supplémentaires (C_2^* et C_3^*) $\Rightarrow$ comme il n'y a aucune symétrie particulière, on obtient alors $2^2 = 4$ diastéréoisomères par (F) .

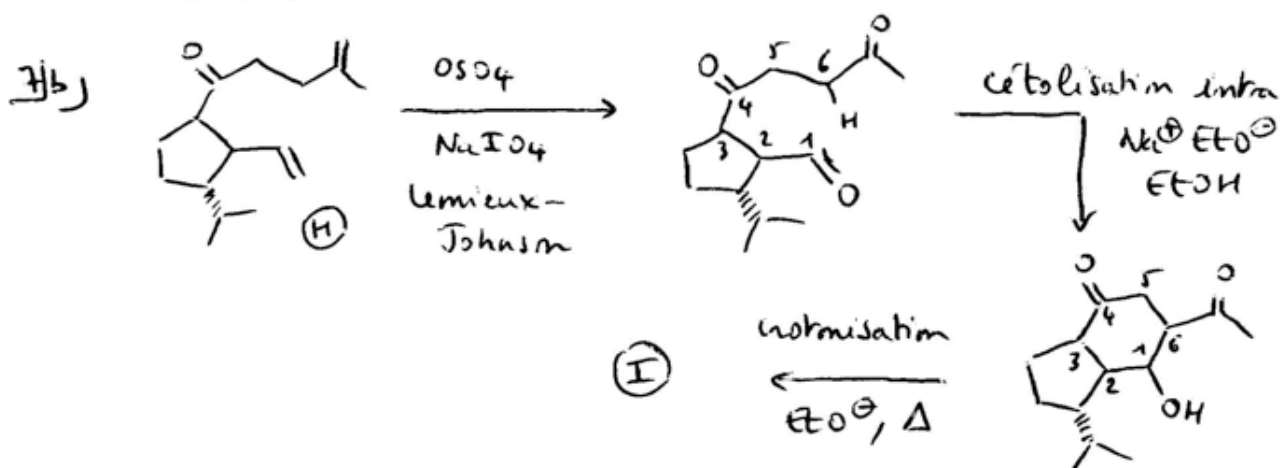
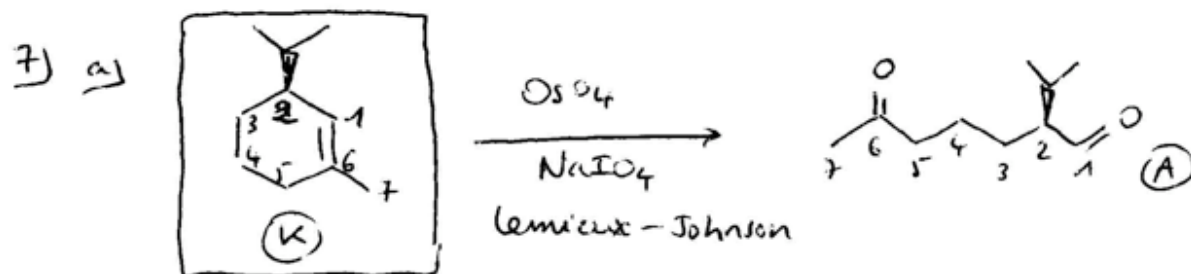
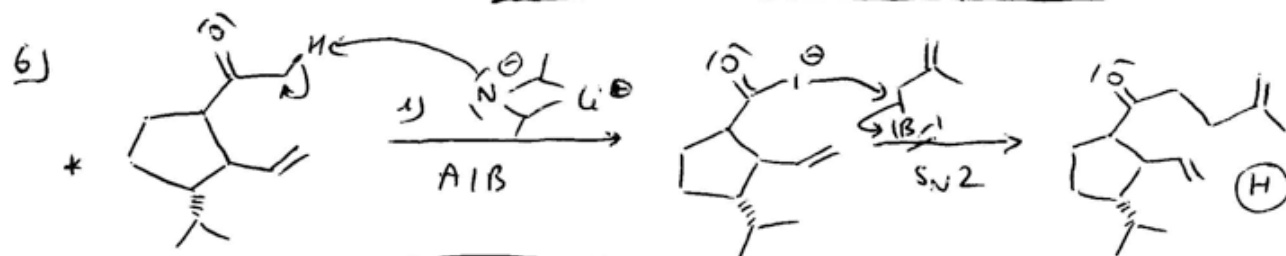


Planche n°4 :**Partie A :****Question ouverte :**

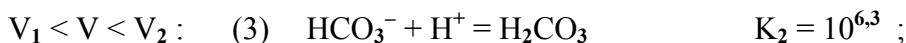
– Avant le titrage ($V = 0$ mL), le pH est fortement basique ($\text{pH} = 13$) $\Rightarrow$ la soude carbonatée contient des ions CO_3^{2-} et des ions HO^- (en excès).

– Analyse du titrage :

$V < V_1 = 20,4$ mL : 2 réactions simultanées (à $V = V_1$, $\text{pH} = 8,5 \Rightarrow \text{HCO}_3^-$ a été formé avant)

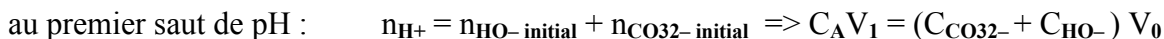


$K_1/K_2 = 10^{3,7} < 10^4 \Rightarrow$ réactions bien quasi-simultanées



$V > V_2$: excès de H^+ .

– Exploitation des volumes équivalents pour déterminer les concentrations des ions dans la soude carbonatée :



$$\Rightarrow C_{\text{CO}_3^{2-}} = C_A (V_2 - V_1) / V_0 = 0,017 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$C_{\text{HO}^-} = C_A (2 V_1 - V_2) / V_0 = 0,085 \text{ mol.L}^{-1} .$$

– Conclusion :

- quantité de $\text{CO}_2(\text{g})$ dissous dans un litre : $n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_3^{2-} \text{ soude carbonatée}} = 0,017 \text{ mol}$

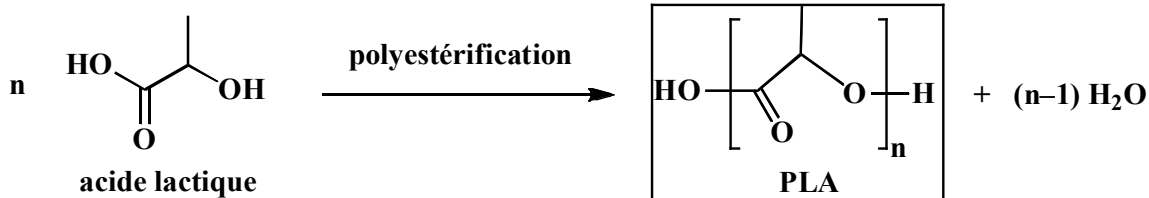
- concentration C_0 de la soude avant carbonatation : puisque 2 équivalents de HO^- sont utilisés pour transformer CO_2 dissous en ion carbonate CO_3^{2-} , on en déduit que :

$$C_0 = C_{\text{HO}^-} + 2 C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,119 \text{ mol.L}^{-1}$$

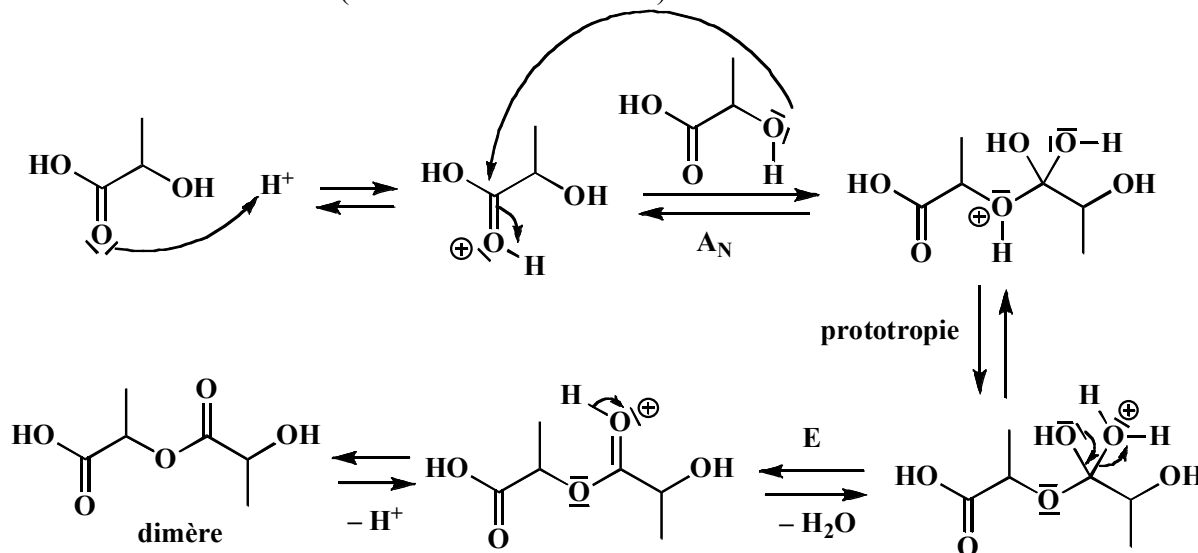
Partie B :

1) Le signe (+) signifie que le composé (polymère ici) est dextrogyre, c'est-à-dire qu'il fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée plane dans le sens horaire (pour un faisceau lumineux arrivant vers l'observateur).

2) – Structure du PLA (et équation bilan non exigée) :



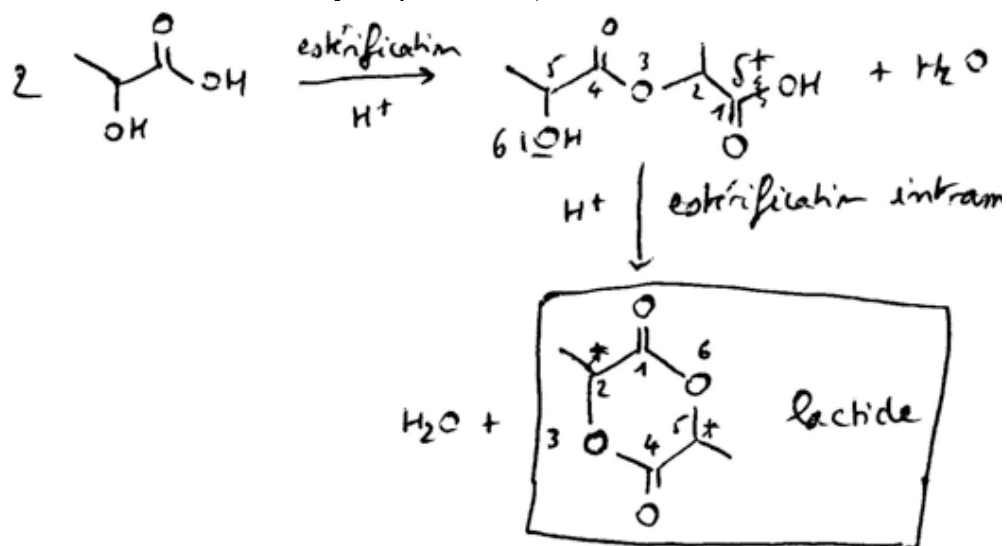
– mécanisme en milieu acide (estérification de Fischer) :



De même avec la fonction acide carboxylique et/ou la fonction alcool du dimère formé.

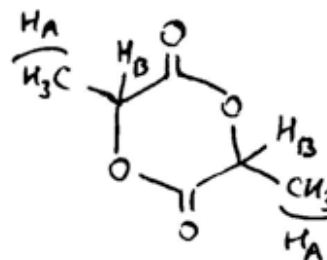
3) – Le spectre IR du lactide met en évidence l'absence de liaison O–H (au-delà 3100 cm⁻¹) et la présence de fonction ester (liaison C=O d'ester à 1750 cm⁻¹ complétée par une absorption à 1265 cm⁻¹ due à une liaison simple C–O) => les fonctions alcool et acide carboxylique de l'acide lactique conduisent à des fonctions ester.

– La formule brute du lactide suggère de plus qu'il a été formé à partir de deux molécules d'acide lactique (par double estérification catalysée par l'acide) :

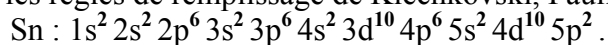


– confirmation par analyse du spectre de RMN :

doublet dû aux 6 H_A, couplés à 1H_B en ³J
quadruplet dû aux 2 H_B, couplés à 3H_A en ³J



4) – D'après les règles de remplissage de Klechkovski, Pauli (et Hund) :



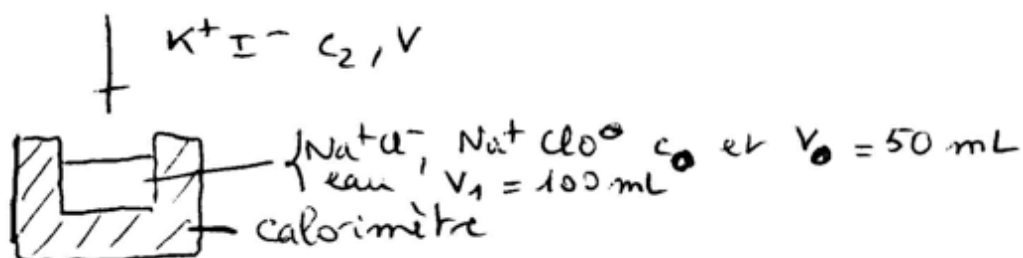
– Sn appartient à la 5ème ligne (nombre quantique principal le plus grand, $n = 5$) et à la 14ème colonne (2ème colonne du bloc p)

– Sn possède 4 e^- de valence (2 e^- décrits par l'OA 5p et 2 e^- décrits par l'OA 5s). Sn gagne en stabilité s'il perd ses 2 électrons 5p pour conduire à Sn^{2+} , dont les sous-couches sont toutes remplies (ou vides). De même Sn gagne en stabilité s'il perd ses 4 électrons de valence pour conduire à Sn^{4+} , dont les sous-couches sont toutes remplies (ou vides).

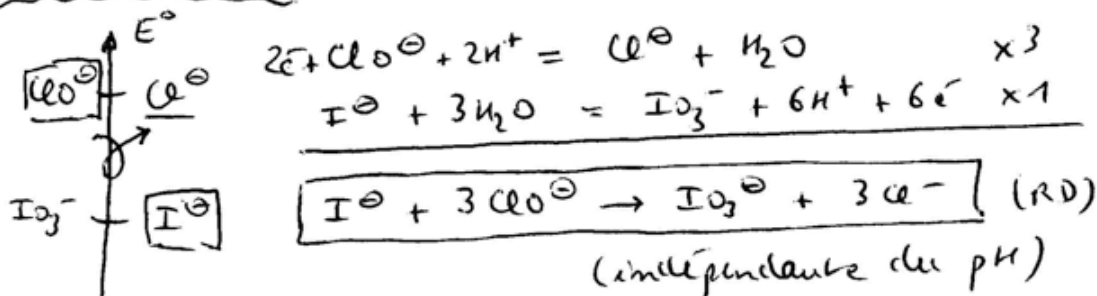
Planche n°5 :

Partie A :

Question ouverte :

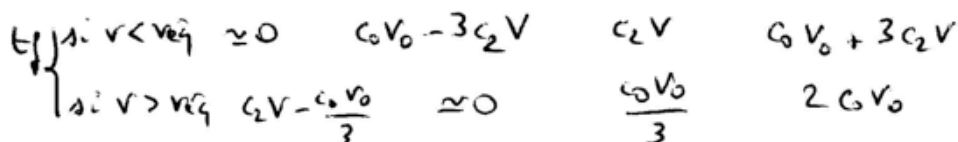
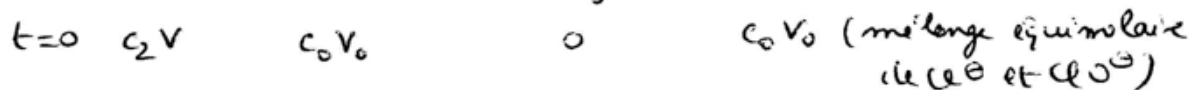
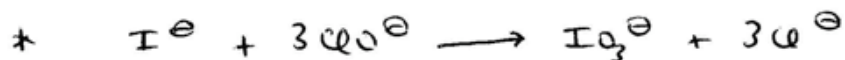


* réaction de titrage :

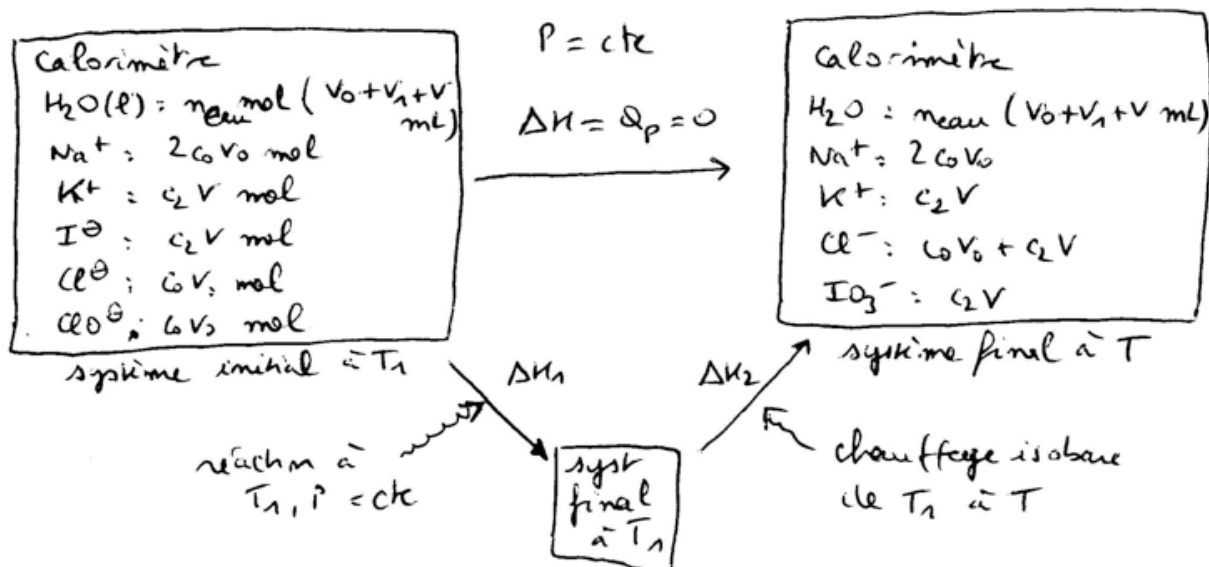


$$K_{RD}^\circ = 10^{\frac{6}{0.059}} (E_{\text{ClO}^-}^\circ - E_{\text{I}^-}^\circ) = 10^{60}$$

$$(K_{RD}^\circ)^{1/6} = 10^{10} > 10^4 \Rightarrow \text{quasi-totale, bonne réaction de titrage}$$



* système étudié dans le calorimètre si $V < V_{eq}$:



$$\bullet \Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi = \Delta_r H^\circ c_2 V$$

$$\text{où } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i = -346,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bullet \Delta H_2 = C_{p, \text{système final}} (T - T_1)$$

$$\begin{aligned} \text{où } C_{p, \text{système final}} &= C_{\text{calorimètre}} + C_{\text{solution aqueuse}} \\ &= C_R + C_p m_{\text{solution}} \\ &= C_R + C_p \rho_{\text{solution}} (V_0 + V_1 + V) \\ &\approx C_R + C_p \rho_{\text{solution}} (V_0 + V_1) \\ &\quad \uparrow \\ &\text{dilution négligée : } V \ll V_0 + V_1 = 150 \text{ mL} \quad V_{\text{eau tot}} \approx 150 \text{ mL} \end{aligned}$$

$\Rightarrow H$ indépendante du chemin suivi : $0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$$\Rightarrow +\Delta_r H^\circ c_2 V + (C_R + C_p \rho V_{\text{eau tot}}) (T - T_1) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{T = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ c_2}{C_R + C_p \rho V_{\text{eau tot}}} V} \quad (1)$$

$T = f(V)$ équation de droite

$$\text{de pente} = - \frac{\Delta_r H^\circ c_2}{C_R + C_p \rho V_{\text{eau tot}}} = cte$$

* système étudié si $V > V_{eq}$:

de même sauf $\xi = \frac{C_0 V_0}{3} \Rightarrow \Delta H_1' = \Delta_r H^\circ \frac{C_0 V_0}{3}$

$$\Rightarrow \Delta H_1' + \Delta H_2' = 0 \Rightarrow T = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ C_0 V_0 / 3}{C_R + C_P \rho V_{eau}} \quad (2)$$

$$\Rightarrow T = T_1 = T_2 \text{ pour } V > V_{eq}$$

* conclusion : les équations (1) et (2) sont confirmées à l'allure $T = f(V)$ observée expérimentalement et $V_{eq} = 5,5 \text{ mL}$

* détermination de $C_{ClO^-} = C_0$:

à l'équivalence $n_{I^-} V_{eq} = \frac{n_{ClO^-} V_0}{3}$

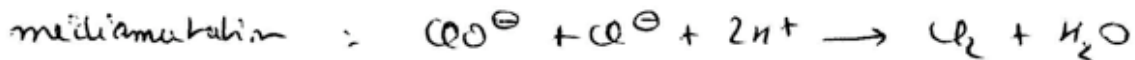
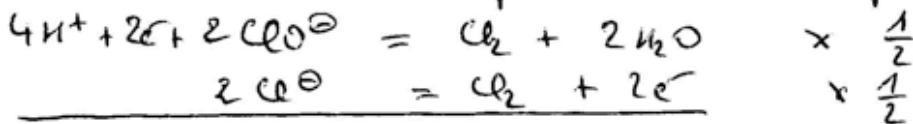
$$\Rightarrow C_2 V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{3} \Rightarrow C_{ClO^-} = C_0 = \frac{3 C_2 V_{eq}}{V_0}$$

A.N : $C_{ClO^-} = C_0 = \frac{3 \times 2,0 \times 5,5}{50} = 0,66 \text{ mol.L}^{-1}$

* teneur massique en chlore actif (noté w_{Cl_2}) :

$$w_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2} \text{ dégagé}}{m_{solution}} \text{ par définition}$$

or l'eau de Javel peut libérer Cl_2 par médismutation :



$$\Rightarrow n_{Cl_2 \text{ dégagé}} = n_{ClO^-}$$

$$\Rightarrow w_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2 \text{ déposé}} \cdot M_{\text{Cl}_2}}{\rho_{\text{solution}} V_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{ClO}^-} \cdot M_{\text{Cl}_2}}{\rho_{\text{solution}} V_{\text{solution}}}$$

$$\Rightarrow w_{\text{Cl}_2} = \frac{c_{\text{ClO}^-} \cdot M_{\text{Cl}_2}}{\rho_{\text{solution}}}$$

$$\text{A.N. : } w_{\text{Cl}_2} = \frac{\overset{\text{mol.L}^{-1}}{0,66} \times (\overset{\text{g.mol}^{-1}}{2 \times 35,5})}{\underset{\text{g.L}^{-1}}{1000}} = 0,0469$$

$$\Rightarrow \text{solution utilisée à environ } 4,69\% \text{ en chlore actif}$$

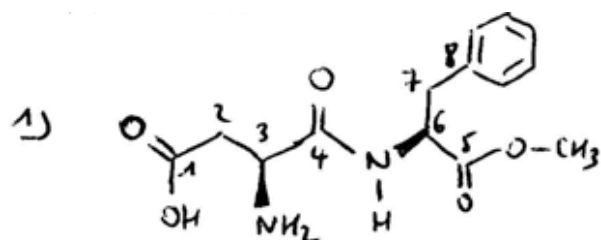
* Rem : on peut calculer l'élévation adiabatique maximale $\Delta T_{\text{max}} = T_2 - T_1$ pour $V > V_{\text{eq}}$. d'après l'expression (2) obtenue précédemment :

$$\Delta T_{\text{max}} = T_2 - T_1 = \frac{-\Delta_r H^\circ c_0 V_0 / 3}{C_R + C_P \rho V_{\text{eau tot}}}$$

$$\text{A.N. : } \Delta T_{\text{max}} = T_2 - T_1 = \frac{+3464 \cdot 10^3 \times 0,66 \times 50 \cdot 10^{-3} / 3}{90 + \underset{\text{g.L}^{-1}}{4,18 \times 1000} \times \underset{\text{L}}{150 \cdot 10^{-3}}}$$

$$\Delta T_{\text{max}} = T_2 - T_1 = 5,3^\circ\text{C} \quad (\text{H}_2\text{O est à priori liquide})$$

Partie B : Chimie organique :

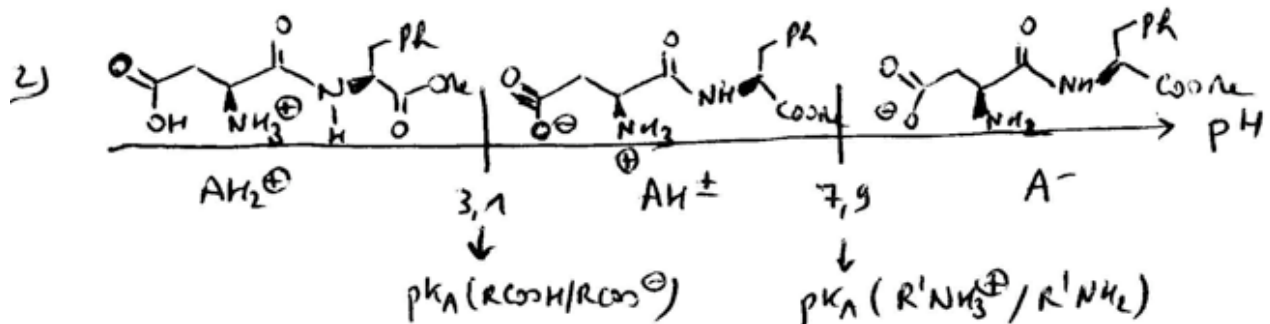


C_3^* et C_6^* sont asymétriques, seuls centres stéréogènes

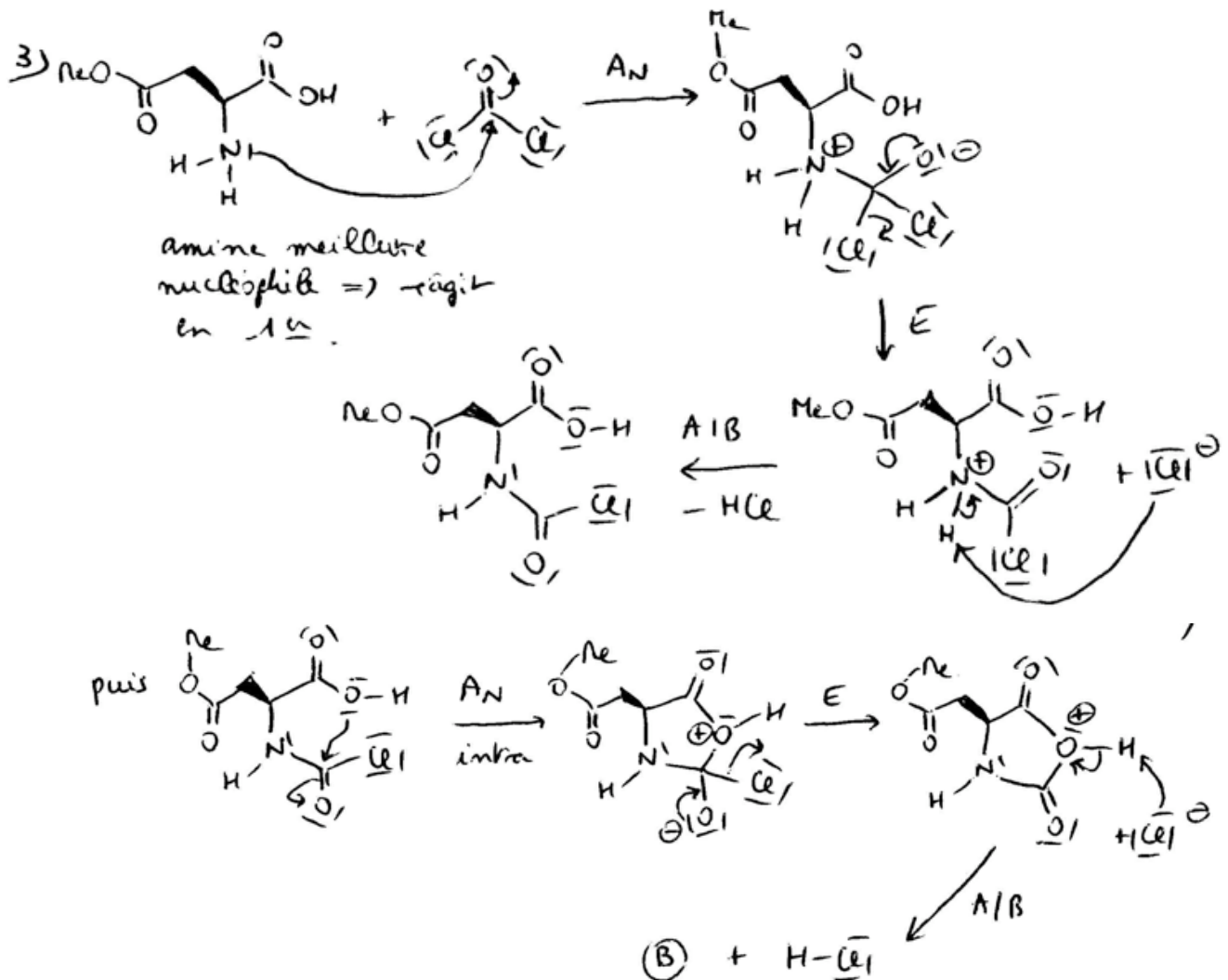
d'après Cahn, Ingold, Prelog :

pour C_3^* : $NH_2 > C_4 > C_2 > H \Rightarrow C_3$ est S

pour C_6^* : $N > C_5 > C_7 > H \Rightarrow C_6$ est S

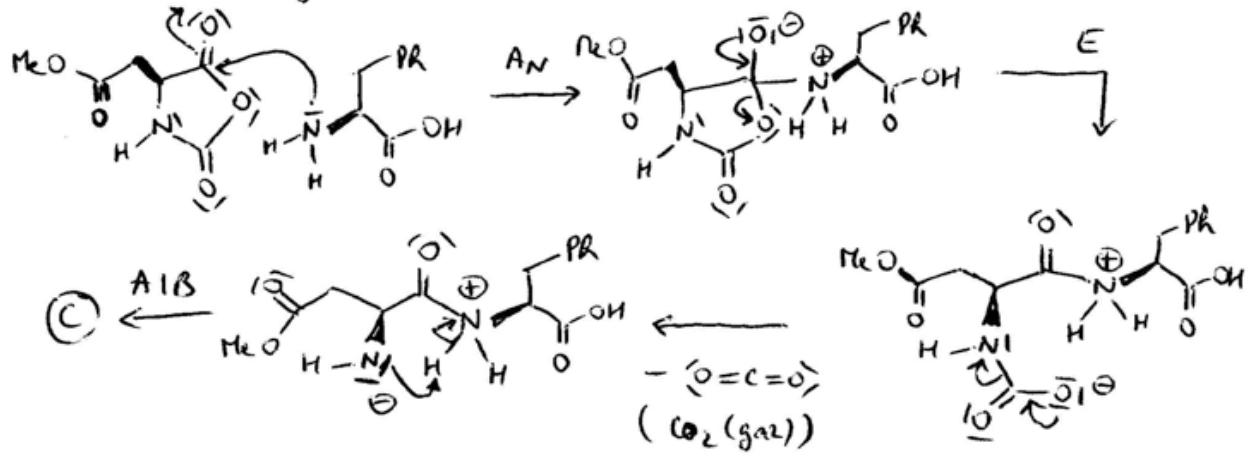


à $pH = 5,5$ la forme $AH^\pm$ prédomine.



4) isomères de positions (les fonctions acide carboxylique et ester méthyliques sont inversés).

5) L'amine de la phénylalanine réalise une $AN+E$ sur l'anhydride d'acide (B), dans un premier temps -



6) * L'amine de la phénylalanine n'aurait pas réalisé une $AN+E$ sur l'acide carboxylique de (A) $\Rightarrow$ (C) n'aurait pas été obtenue. En effet l'amine et l'acide carboxylique réagissent rapidement par réaction AIB pour former RNH_3^+ et $R'COO^-$.

* (A) $\rightarrow$ (B) permet d'activer l'électrophilie de l'acide carboxylique de (A) (transformé en anhydride d'acide bien meilleur électrophile) tout en masquant l'acidité de ce même acide carboxylique $\Rightarrow$ l'amine réagit alors rapidement par $AN+E$ sur cet électrophile activé.

7) a) Expérience 1: $P_{U_2O} \gg P_{CO_2} \Rightarrow [U_2]_0 \gg [CO]_0$

* $\Rightarrow$ détermination d'ordre: $v = k [U_2]^b [CO]^a$
 $\approx k [U_2]^b [CO]^a$

$\Rightarrow v = k_{app} [CO]^a$ où $k_{app} = k [U_2]^b$

* hyp a = 1 : $v = k_{app} [CO]^a = k_{app} [CO]$
 et $v = -\frac{d[CO]}{dt}$

par intégration $\Rightarrow \boxed{\ln [CO] = \ln [CO]_0 - k_{app} t}$

or à $t_{1/2}$: $[CO] = \frac{[CO]_0}{2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}}$

et à $t_{3/4}$: $[CO] = \frac{[CO]_0}{4} \Rightarrow \boxed{t_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_{app}} = \frac{2 \ln 2}{k_{app}} = 2 t_{1/2}}$

on constate que $t_{3/4} = 69,1 \text{ min} \simeq 2 t_{1/2}$
 $\Rightarrow$ ordre $a = 1$ valide

b) Expérience 2 : on a toujours $[Cl_2]_0 \gg [CO]_0$ mais
 avec k_{app} qui change car $[Cl_2]_0$ a
 changé par rapport à l'expérience 1.

donc : $k_{app \text{ exp } 1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2 \text{ exp } 1}} = \frac{\ln 2}{34,5} = 0,0201 \text{ min}^{-1}$

$k_{app \text{ exp } 2} = \frac{\ln 2}{t_{1/2 \text{ exp } 2}} = \frac{\ln 2}{4,3} = 0,161 \text{ min}^{-1}$

$\Rightarrow \frac{k_{app 2}}{k_{app 1}} = \frac{k [Cl_2]_{exp 2}^b}{k [Cl_2]_{exp 1}^b} = \left(\frac{[Cl_2]_2}{[Cl_2]_1} \right)^b = 4^b$

$\Rightarrow b = \frac{\ln(k_{app 2}/k_{app 1})}{\ln 4} = \frac{\ln \frac{0,161}{0,0201}}{\ln 4} = 1,5$

$\Rightarrow \boxed{b = \frac{3}{2}}$

Planche n°6 :

Partie A :**Question ouverte :**

Voir cours pour les combinaisons entre orbitales, les justifications, etc.

F^- est un ligand σ -donneur et π -donneur comme le ligand chloro Cl^- .

CO est un ligand σ -donneur et π -accepteur.

Partie B :

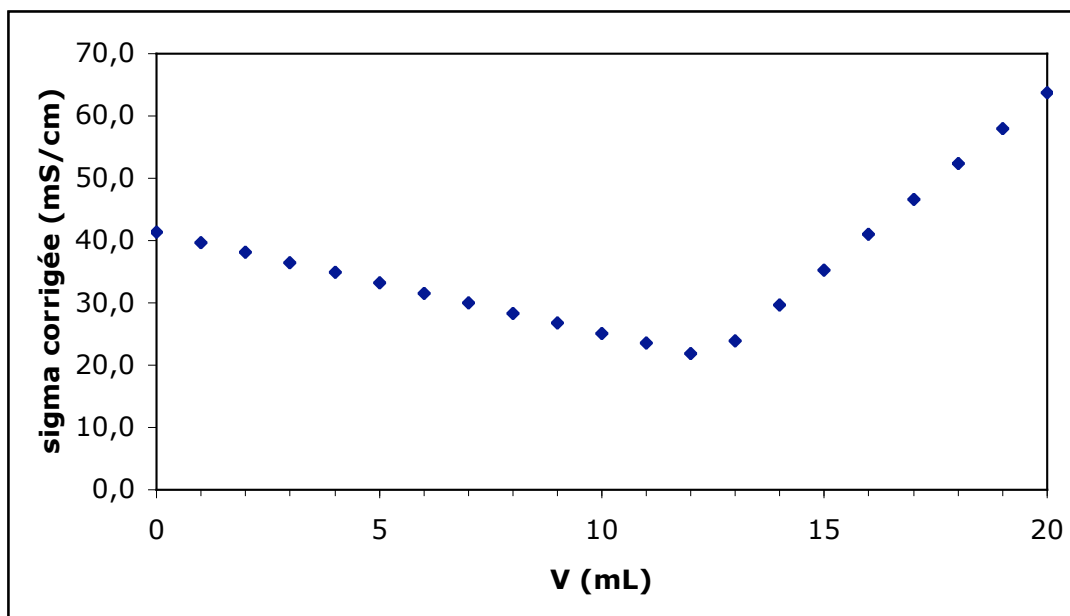
1) – Une cellule conductimétrique est étalonnée à l'aide de solution aqueuse de KCl de concentration connue, dont on connaît la conductivité pour une température donnée.

– La courbe de titrage ne montre pas de segments de droite, car on ne peut pas négliger l'effet de la dilution. Il aurait fallu ajouter un grand volume d'eau, de manière à pouvoir considérer le volume total dans le bécher quasi constant. Pour obtenir des portions de droite, on peut ici tracer la conductivité corrigée σ_{corr} en fonction du volume versé V , où $\sigma_{\text{corr}} = \sigma (V_0 + V_{\text{eau}} + V) / (V_0 + V_{\text{eau}})$.

– Le calcul de la conductivité σ_{corr} corrigée de la dilution conduit aux résultats suivants :

V (mL)	0	1	2	3	5	6	7	8	9	10
σ_{corr} (mS.cm ⁻¹)	41,4	39,7	38,1	36,5	33,2	31,6	30,0	28,4	26,7	25,1

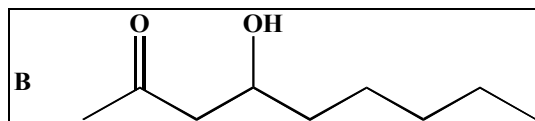
V (mL)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
σ_{corr} (mS.cm ⁻¹)	23,5	21,9	23,9	29,6	35,3	40,9	46,6	52,3	58,0	63,7



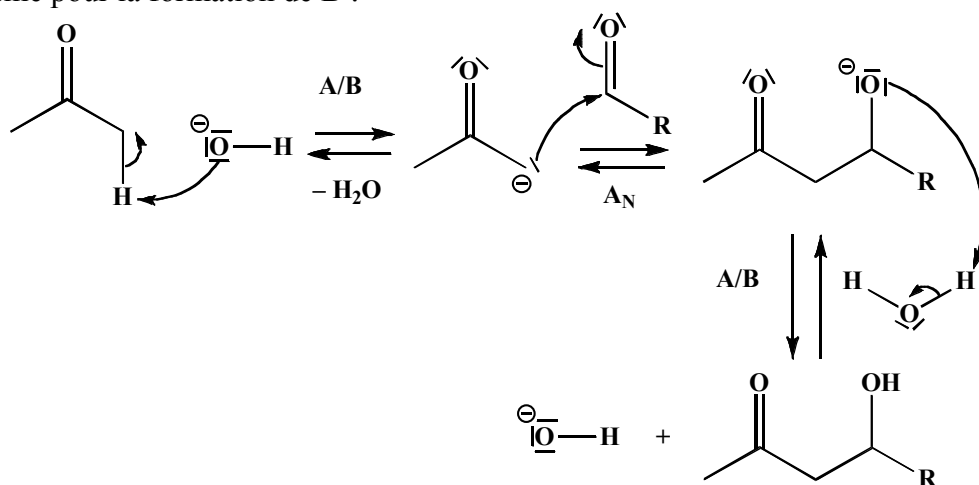
Les points sont maintenant alignés pour chaque partie du titrage et l'intersection des deux segments de droite conduit à $V_{\text{eq}} = 12,5$ mL.

Comme la réaction de titrage est $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$, la relation à l'équivalence $n_{H^+} = n_{HO^-}$ permet d'en déduire la concentration de la soude : $C_B = C_A V_{\text{eq}} / V_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

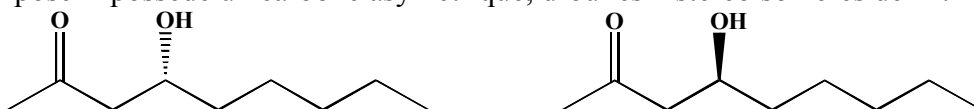
2) Le composé B possède une liaison O–H (bande à 3410 cm^{-1}) et une liaison C=O (bande à 1710 cm^{-1}). On en déduit que B a été obtenu par aldolisation croisée, d'où :



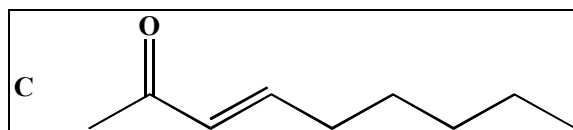
3) – mécanisme pour la formation de B :



– le composé B possède un carbone asymétrique, d'où les 2 stéréoisomères de B :

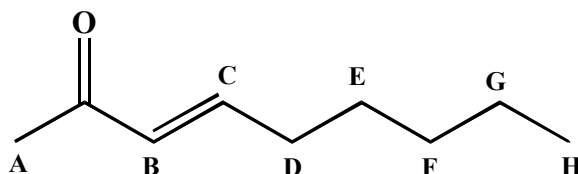


4) – Le composé C est obtenu par crotonisation en milieu acide, ce qui est confirmé par la présence de protons d'alcène (H vinyliques) à 6,9 et 6,1 ppm. On obtient majoritairement l'alcène le plus stable, conjugué à la liaison C=O :



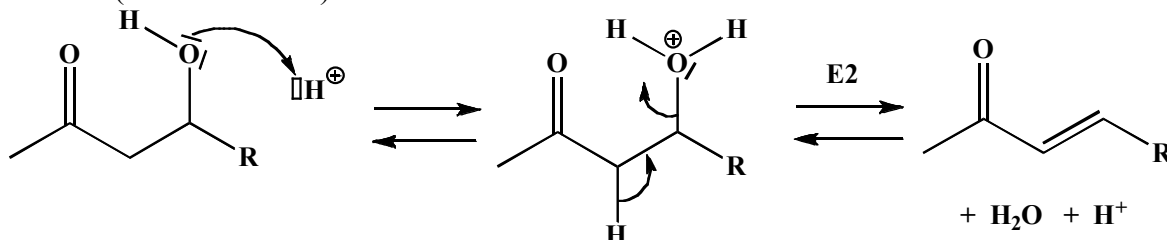
– Analyse du spectre de RMN ^1H du composé C :

δ (ppm)	Attribution + intégration	Multiplicité + justifications
6,9	1 H_C (H vinylique)	Multiplet car couplé en ^3J à $1\text{H}_\text{B} + 2\text{H}_\text{D}$. <u>Le multiplet devrait être un doublet de triplets</u>
6,1	1 H_B (H vinylique)	Doublet car couplé en ^3J à 1H_C .
2,3	3 H_A	Singulet car non couplé
2,2	2 H_D	Multiplet car couplé en ^3J à $1\text{H}_\text{C} + 2\text{H}_\text{E}$.
1,2-1,4	$2\text{H}_\text{E} + 2\text{H}_\text{F} + 2\text{H}_\text{G}$.	Massif car superposition de plusieurs signaux
0,9	3 H_H	Triplet car couplé en ^3J à 2H_G



5) L'acide paratoluènesulfonique permet de catalyser la réaction de déshydratation de l'alcool. En protonant l'alcool, on obtient un bon nucléofuge.

Mécanisme (en milieu acide) :



6) a) L'ion amphotère hydrogénocarbonate joue le rôle de base ici pour neutraliser l'acidité de TsOH. On obtient ainsi l'ion tosylate TsO^- davantage soluble en phase aqueuse.



b) L'extraction à l'éther permet de récupérer le composé C (et les traces de réactif A) en phase organique. Les ions (Na^+ , TsO^- , etc.) et l'éthanol resteront dans la phase aqueuse.

On effectue deux extractions pour récupérer les éventuelles traces de C restant encore dans la phase aqueuse à l'issue de la première extraction.

c) La première étape de lavage permet de neutraliser les éventuelles dernières traces d'acide TsOH présentes en phase organique et ainsi l'éliminer dans la phase aqueuse sous forme d'ions TsO^- .

La deuxième étape permet d'éliminer les traces d'ions (Na^+ et HCO_3^- en excès) présents au contact de la phase organique à l'issue du premier lavage, tout en limitant la solubilité des composés organiques (C et B) dans l'eau salée. Elle permet également une meilleure séparation car l'eau salée est plus dense que l'eau, donc bien plus dense que l'éther.

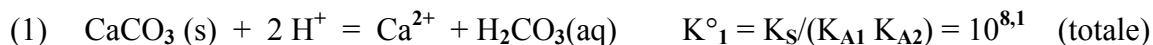
d) On peut sécher la phase organique sur sulfate de magnésium (ou sulfate de sodium) anhydre.

Planche n°7 :

Partie A :

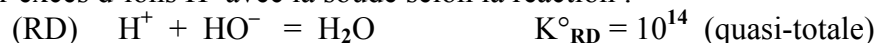
Question ouverte :

– Le carbonate de calcium de la coquille est dissous en Ca^{2+} et H_2CO_3 en milieu acide, avant que $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ne conduise à un dégagement gazeux de CO_2 .



(2) $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ réaction très favorable (réaction opposée peu favorable, d'après les données)

– après réaction, la solution contenue dans la fiole jaugée, contient des ions H^+ en excès (pH acide valant environ 2), les ions Ca^{2+} formés et des traces de $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (qui ne se sont pas converties en $\text{CO}_2(\text{g})$). On titre donc l'excès d'ions H^+ avec la soude selon la réaction :



– À l'équivalence : $n_{\text{H}^+ \text{ restant titré}} = n_{\text{HO}^- \text{ éq}}$

$$\text{Or } n_{\text{H}^+ \text{ restant total}} = n_{\text{H}^+ \text{ restant titré}} V_{\text{fiole}}/V_0 \quad \text{et} \quad n_{\text{H}^+ \text{ restant total}} = n_{\text{H}^+ \text{ initial total}} - 2 n_{\text{CaCO}_3 \text{ tot}}.$$

$$\text{D'où : } n_{\text{CaCO}_3 \text{ tot}} = (n_{\text{H}^+ \text{ initial tot}} - n_{\text{H}^+ \text{ restant total}})/2 = (n_{\text{H}^+ \text{ initial tot}} - n_{\text{H}^+ \text{ restant titré}} V_{\text{fiole}}/V_0)/2$$

$$\Rightarrow n_{\text{CaCO}_3 \text{ tot}} = (n_{\text{H}^+ \text{ initial tot}} - n_{\text{HO}^- \text{ éq}} V_{\text{fiole}}/V_0)/2$$

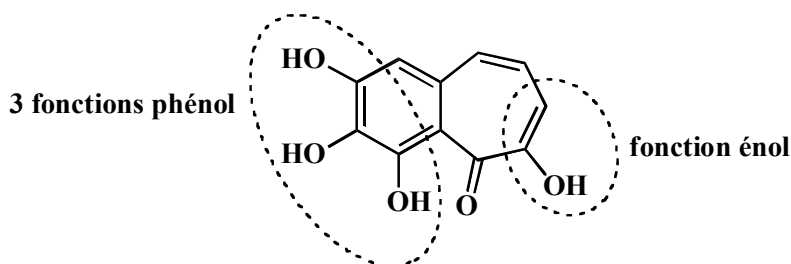
$$\Rightarrow n_{\text{CaCO}_3 \text{ tot}} = (C_A V_A - C_B V_{\text{éq}} \cdot V_{\text{fiole}}/V_0)/2 = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

– Conclusion : $m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaCO}_3} = 7,9 \cdot 10^{-3} \cdot 100,1 = 0,79 \text{ g}$

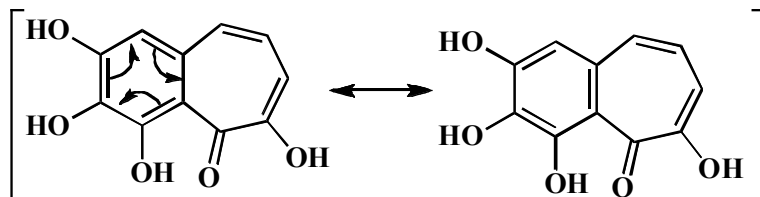
teneur massique : $w_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaCO}_3} / m_0 = 93 \%$.

Partie B :

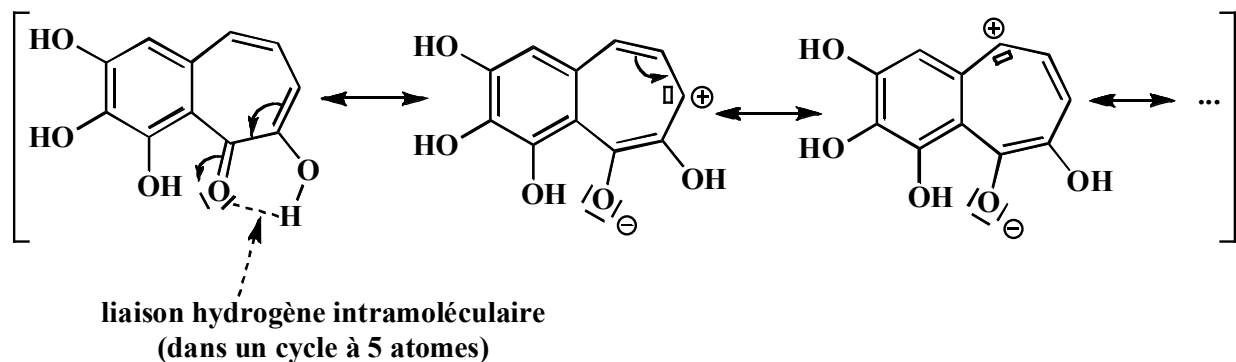
1) Identifions tout d'abord les fonctions phénol et énol :



L'équilibre de tautomérie céto-énolique est en général plus favorable à la cétone (liaison C=O très forte). Cependant, les phénols (HO-Ar où Ar- désigne un cycle aromatique) conduisent à un cycle aromatique entièrement conjugué, fortement stabilisé par mésomérie :



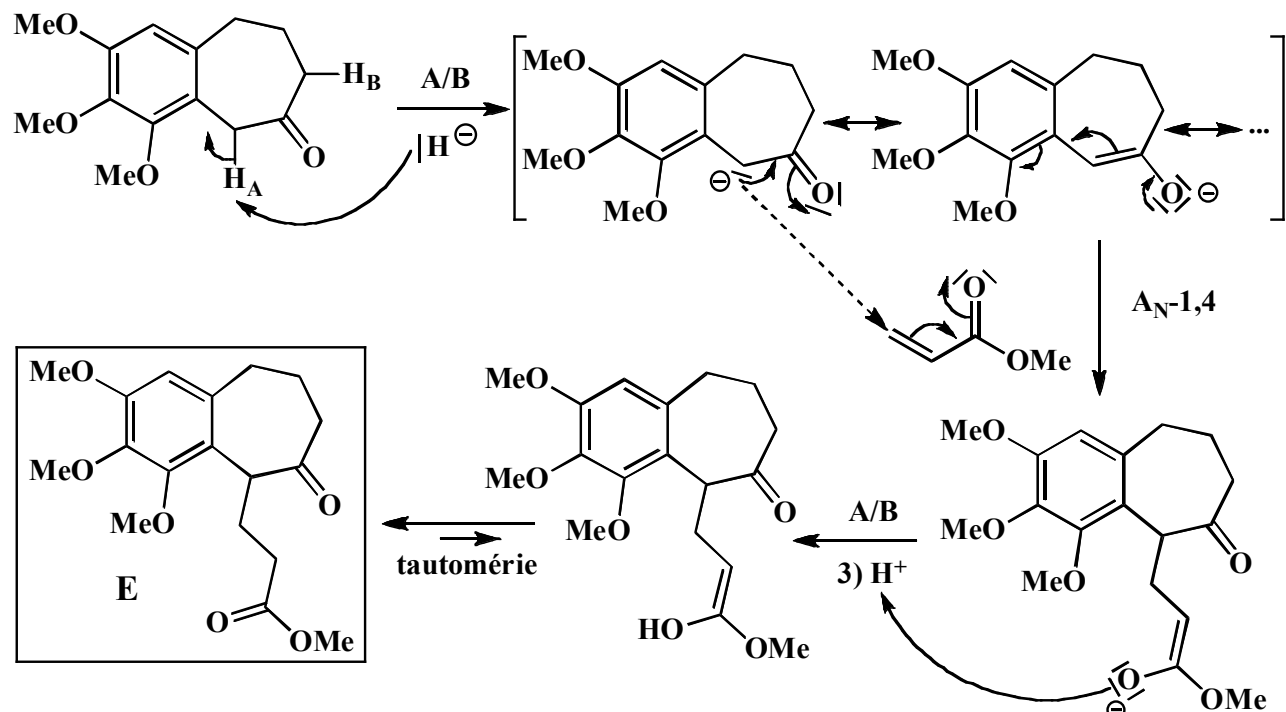
La fonction énol est favorisée de son côté pour 2 raisons : existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire et stabilisation par mésomérie de la liaison C=C de l'énol avec notamment la liaison C=O de la cétone voisine :



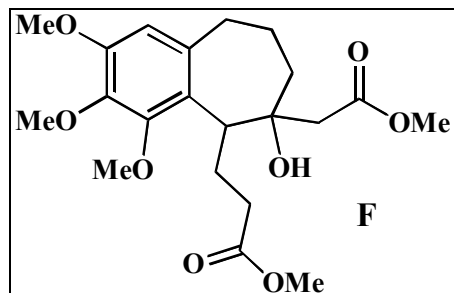
2) On réalise 4 synthèses de type Williamson : déprotonation des phénol et énol par 4 équivalents de base forte (par exemple : NaH, NaNH₂, LDA) dans le diéthyléther, suivie par une S_N2 sur 4 équivalents d'iodométhane.

3) On effectue une hydrogénation catalytique des 2 fonctions alcène avec du dihydrogène (P_{H₂} = 1 bar) en présence de nickel de Raney à 25°C. Dans ces conditions douces, le cycle aromatique n'est pas hydrogéné.

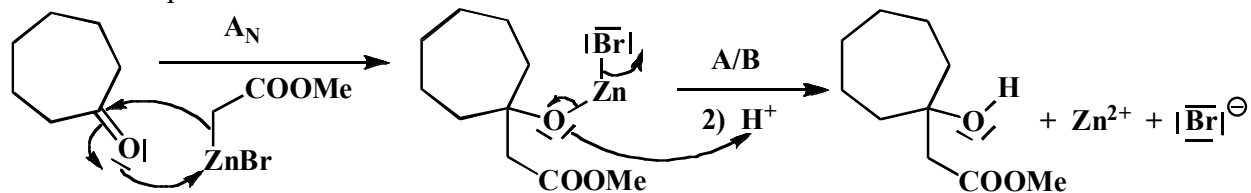
4) La base NaH réagit avec H_A en α de C=O, plus acide que H_B car sa base conjuguée est davantage stabilisée par mésomérie. L'énolate obtenu réalise ensuite une A_N-1,4 sur l'ester conjugué, car le produit final obtenu E possède encore une liaison C=O d'ester (repérée en IR à 1740 cm⁻¹).



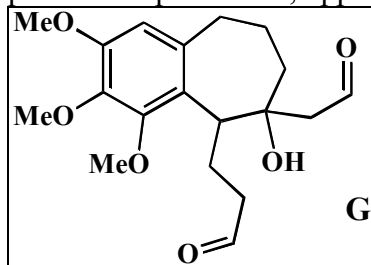
5) L'organozincique, analogue à une organomagnésien, réalise une A_N sur la cétone de **E**. Comme l'organozincique est moins nucléophile, il ne réagit pas avec les esters (moins électrophiles qu'une cétone), alors qu'un organomagnésien aurait aussi pu réagir avec les esters (par A_N+E suivie d'une deuxième A_N conduisant à un alcool tertiaire). On obtient ainsi, après hydrolyse :



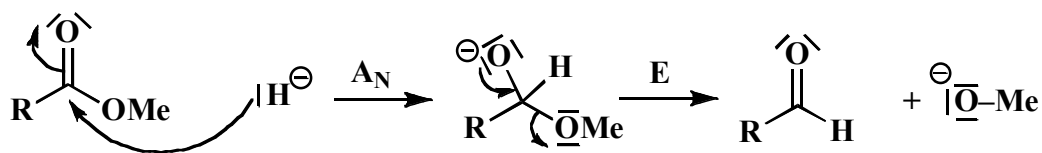
Mécanisme simplifié :



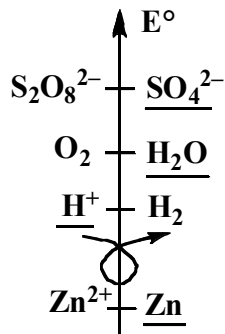
6) DIBAL est un réactif donneur d'ion hydrure (liaison $Al-H$ polarisée avec un $H \delta^-$) et réduit les 2 fonctions ester en aldéhydes (repérés par le multiplet vers 9,8 ppm). D'où :



Mécanisme simplifié :

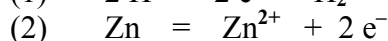
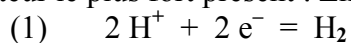


7) – Espèces présentes : Zn , H^+ , SO_4^{2-} , H_2O

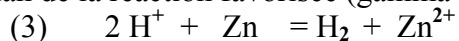


=> Oxydant le plus fort présent : H^+

Réducteur le plus fort présent : Zn



=> bilan de la réaction favorisée (gamma à l'endroit) :



– Calcul de $\Delta_r G^\circ_3$: $(3) = (1) + (2) \Rightarrow$ d'après Hess, $\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_{1/2} G^\circ_1 + \Delta_{1/2} G^\circ_2$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_3 = -2 F E^\circ_1 + 2 F E^\circ_2$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ_3 = 2 F (E^\circ_2 - E^\circ_1) = -147 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

8) Le faible dégagement de H_2 gazeux est dû à une cinétique de réaction faible, donc à une intensité faible $i = i_A = |i_C|$ (intensité proportionnelle à la vitesse de réaction), dont l'origine est une forte surtension cathodique (surpotentiel cathodique) du système H^+/H_2 sur Zn .

