

# CHIMIE : EXERCICES D'ORAUX

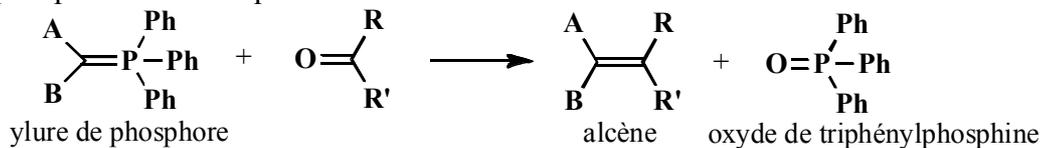
## Chimie organique

**Banque de réactions** : Les documents n°1 à 5 suivants peuvent être utilisés dans l'ensemble des exercices proposés. En principe, les énoncés préciseront lorsqu'ils seront nécessaires.

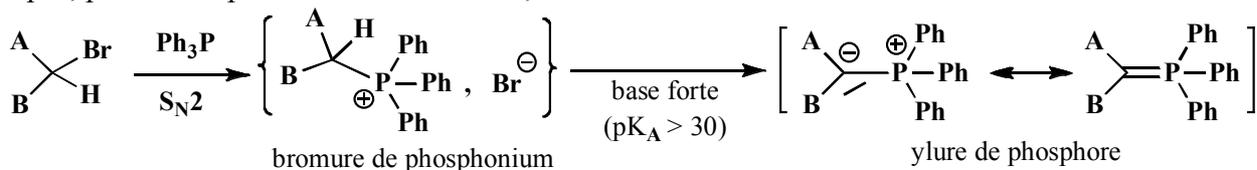
<i>Document 1 : quelques méthodes de protection de fonctions alcool</i>		
Groupe protecteur	Conditions de protection	Conditions de déprotection
Bromure de benzyle (Bn-Br = PhCH <sub>2</sub> -Br)	$R-OH \xrightarrow[2) BrCH_2Ph]{1) NaH} R-O-CH_2-Ph$	H <sub>2</sub> (g) / Pd sur charbon
Chlorure de triméthylsilyle	$R-OH \xrightarrow[pyridine]{Cl-Si(CH_3)_3} R-O-Si(CH_3)_3$	Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> F <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> O ou HF ou Na <sup>+</sup> F <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> O
Chlorométhoxyméthane	$R-OH \xrightarrow[2) Cl-CH_2OCH_3]{1) NaH} R-O-CH_2-OMe$	Solution aqueuse d'acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

### Document 2 : la synthèse de Wittig

La réaction de Wittig est utilisée pour former des alcènes à partir d'aldéhyde ou de cétone et d'un ylure de phosphore selon l'équation-bilan :



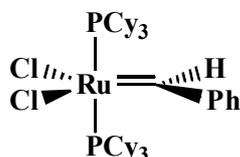
Le réactif de Wittig (ylure de phosphore) n'est en général pas très stable. Il peut être préparé en 2 étapes, peu de temps avant son utilisation, selon le schéma suivant :



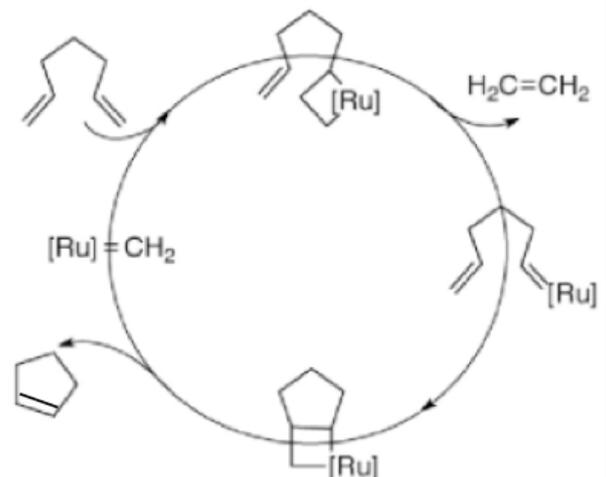
### Document 3 : métathèse des alcènes terminaux

Équation-bilan :  $R-CH=CH_2 + H_2C=CH-R' \rightarrow R-CH=CH-R' + H_2C=CH_2$  (g)

La formation d'éthène gazeux joue le rôle de force motrice de la réaction, qui est alors quasi-totale. Cette réaction est catalysée par des complexes de métaux de transition comportant une liaison métal-carbène M=C, comme le catalyseur de Grubbs A  $Cl_2(PCy)_2Ru=CHPh$  (où Cy = cyclohexyl) :

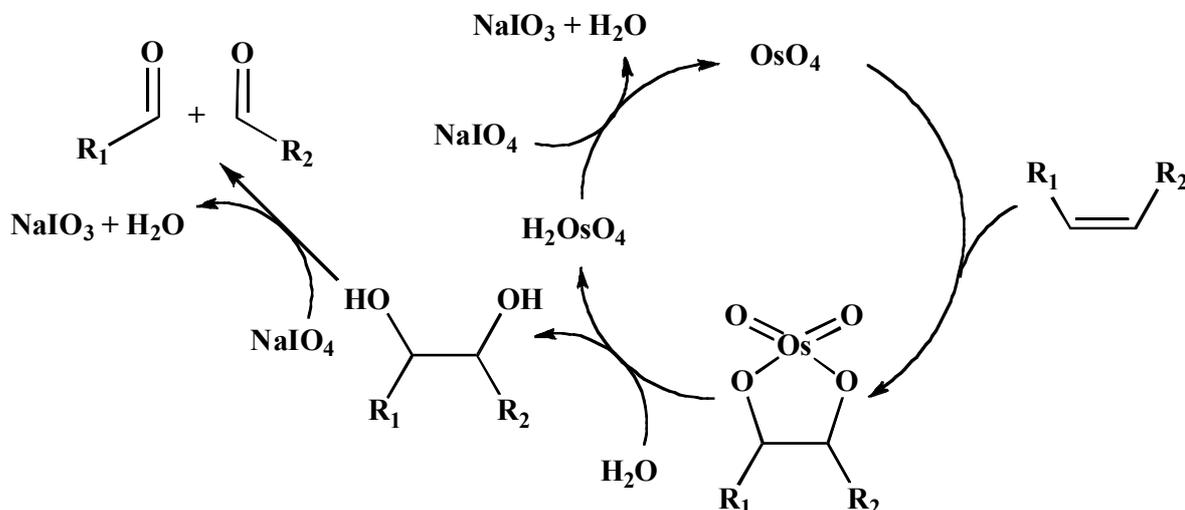


Le cycle catalytique de la métathèse est donné ci-contre, où  $[Ru]=CH_2$  représente le catalyseur ruthénium-carbène.



**Document 4 : coupure oxydante de Lemieux-Johnson**

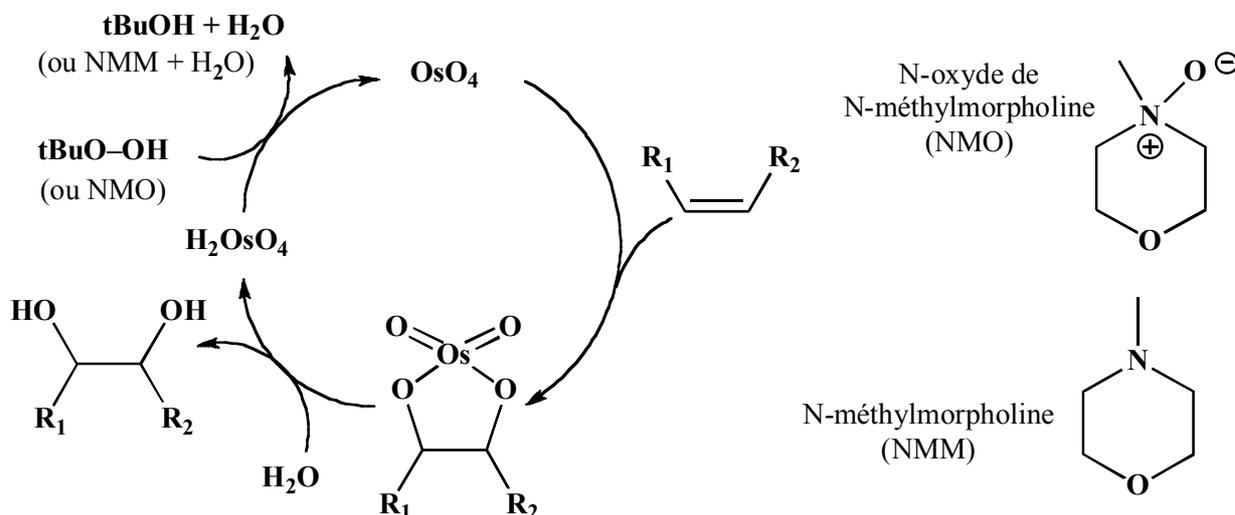
L'oxydation d'un alcène par la méthode Lemieux-Johnson utilise une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$  associé à 2 équivalent d'ion periodate  $\text{IO}_4^-$  comme co-oxydant. Cette réaction combine l'oxydation de l'alcène par  $\text{OsO}_4$  et la coupure oxydante des diols vicinaux par l'ion  $\text{IO}_4^-$  selon le cycle catalytique ci-dessous.



**Document 5 : Oxydations d'alcène par le tétraoxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$ .**

Le tétraoxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$ , utilisé en quantité catalytique et associé à un co-oxydant, permet d'oxyder les alcènes. Les produits dépendent de la nature du co-oxydant utilisé.

1) On obtient des diols vicinaux en présence de co-oxydants modérés (eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hydroperoxyde de tertibutyle  $\text{tBuO-OH}$ , N-oxyde de N-méthylmorpholine NMO, etc.), selon le cycle catalytique suivant :



Cette réaction de dihydroxylation des alcènes conduisant aux diols vicinaux est en général stéréosélective (addition SYN).

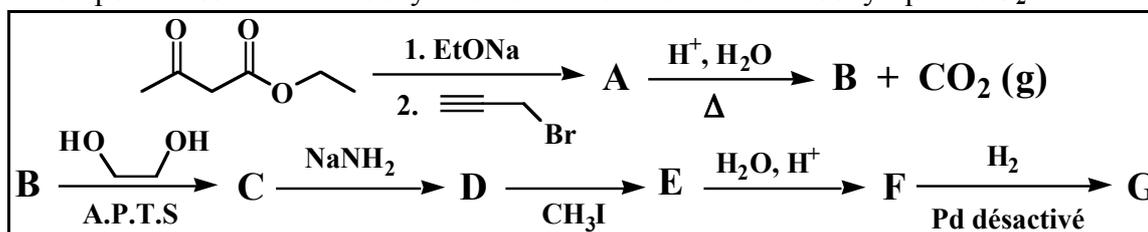
On obtient un bilan identique si l'alcène réagit avec  $\text{OsO}_4$  en quantité stoechiométrique, suivi d'une étape d'hydrolyse (sans co-oxydant). Cependant on préfère utiliser  $\text{OsO}_4$  en quantité catalytique en raison de sa toxicité et de son coût élevé.

2) Coupure oxydante de Lemieux-Johnson en présence du co-oxydant  $\text{IO}_4^-$   
cf. document 4 précédent !

## Exercices type « séquence réactionnelle »

### Exercice 1 :

1) Identifier les produits **A** à **G** dans la séquence de réactions suivante. On précise que l'étape **A** → **B** comporte aussi une décarboxylation d'une fonction acide carboxylique  $\text{RCO}_2\text{H}$  en  $\text{RH}$ .

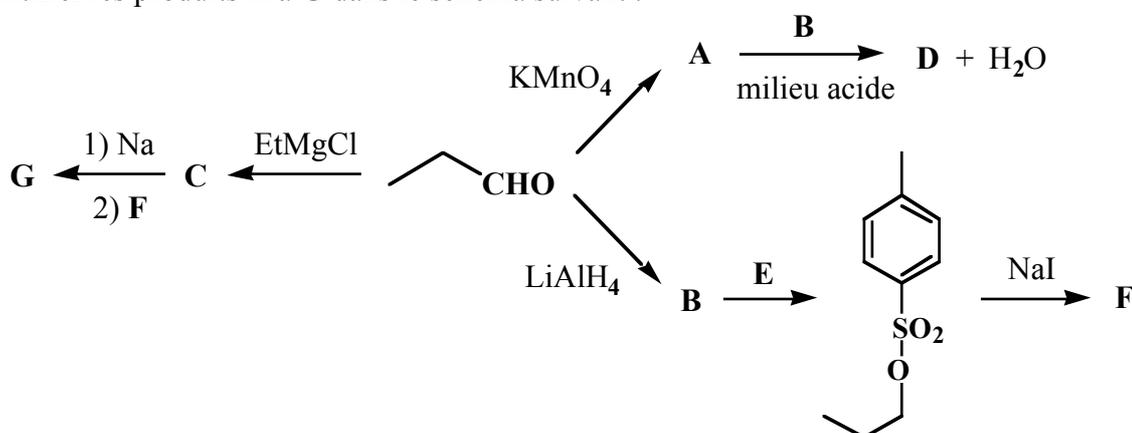


2) Aurait-on pu utiliser la soude lors de la première étape ?

Donnée :  $\text{pK}_A(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} / \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-) = 25$ .

### Exercice 2 : (CCP)

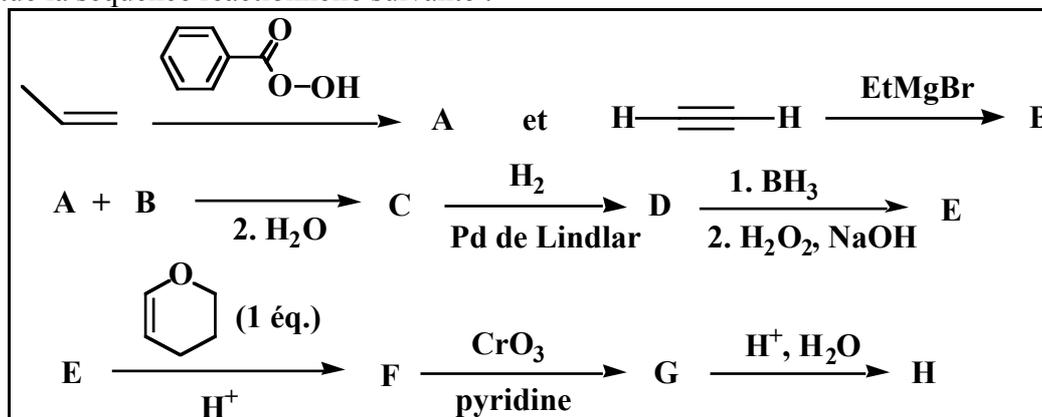
1) Identifier les produits **A** à **G** dans le schéma suivant :



2) Proposer un mécanisme pour la réaction entre **B** et **E** (analogue à un chlorure d'acyle), ainsi que pour la formation de **D**.

### Exercice 3 : (CCP)

On effectue la séquence réactionnelle suivante :



1) Identifier les produits **A** à **H** en précisant le type de réaction pour chaque étape.

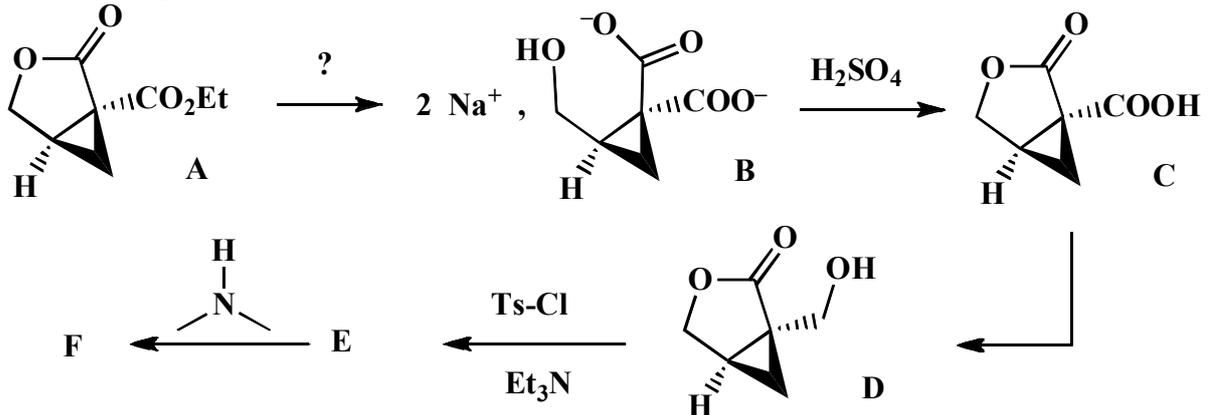
2) Proposer un mécanisme pour l'étape **E** → **F**. À quoi sert cette étape ? Commenter.

3) Proposer une autre méthode permettant en fin de compte d'obtenir **H** à partir de **E**.

4) En milieu acide, **H** est en équilibre avec un composé cyclique **I**. Identifier **I**. Quelle est la fonction présente dans **I** ?

**Exercice 4 : (CCINP)**

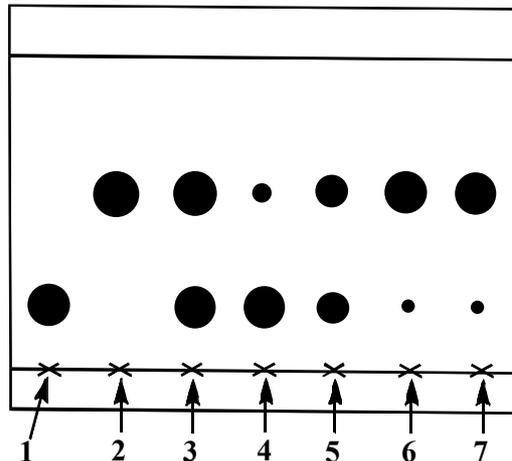
On étudie la séquence suivante :



- 1) Donner la configuration des carbones asymétriques de la molécule **A**. La molécule **A** est-elle optiquement active ? Combien de stéréoisomères existe-t-il pour **A** ?
- 2) Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la transformation de **A** en **B**.
- 3) Proposer un mécanisme pour la transformation de **B** en **C**.
- 4) Quelles seront les principales différences observées sur les spectres de RMN et IR de **C** et **D** ?
- 5) La transformation de **C** en **D** peut être suivi par chromatographie sur couche mince de silice. Plusieurs dépôts ont été réalisés :

1. premier composé de référence (**C** ou **D**), dilué dans l'éluant
2. deuxième composé de référence (**D** ou **C**), dilué dans l'éluant
3. superposition des dépôts réalisés en 1. et 2.
4. milieu réactionnel après 5 minutes de réaction
5. milieu réactionnel après 10 minutes de réaction
6. milieu réactionnel après 20 minutes de réaction
7. milieu réactionnel après 30 minutes de réaction

Après élution et révélation au permanganate de potassium, on obtient les résultats suivants :



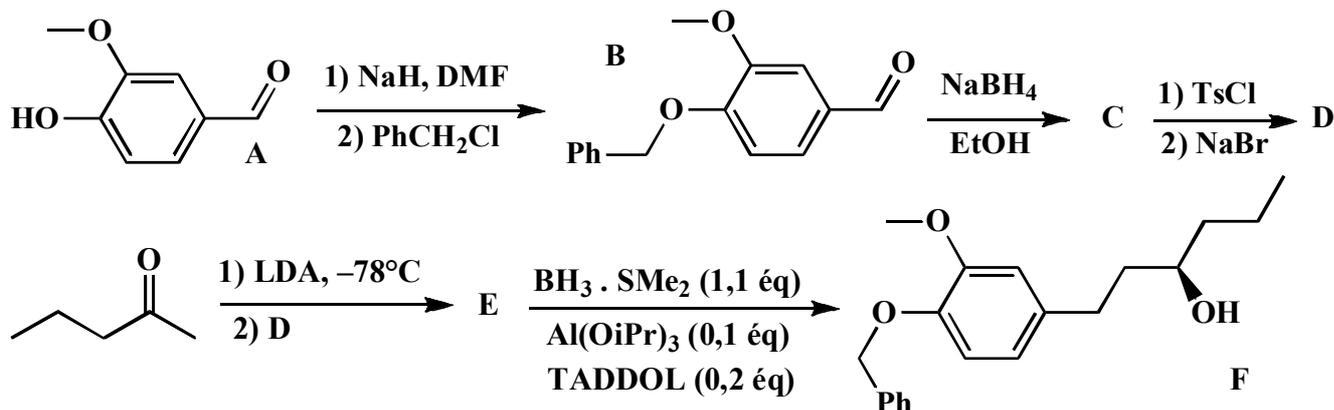
Identifier les composés correspondant aux dépôts 1. et 2. Interpréter la différence de vitesse de migration observée entre les composés **C** et **D**. Estimer le temps nécessaire pour réaliser la transformation de **C** en **D**.

6) On rappelle que TsCl désigne le chlorure de tosylo (chlorure de l'acide paratoluènesulfonique) Donner la structure de **E**. Quel est l'intérêt de la transformation de **D** en **E** ?

7) Identifier **F**.

**Exercice 5 : (CCINP)**

1) On étudie la séquence réactionnelle ci-après. Proposer un mécanisme pour **A** → **B**. Quel est le rôle du DMF (N,N-diméthylformamide Me<sub>2</sub>N-CHO) ? Quel est l'intérêt de cette réaction ?



2) Identifier le composé **C** et analyser son spectre de RMN qui présente les signaux suivants :

- 3,65 ppm : 1 H, singulet disparaissant par addition de D<sub>2</sub>O
- 3,83 ppm : 3H, singulet
- 4,61 ppm : 2H, singulet
- 5,16 ppm : 2H, singulet
- 6,55 ppm : 1H, doublet de doublets ( $J = 7,5$  Hz et  $J = 2,0$  Hz)
- 6,81 ppm : 1H, doublet ( $J = 7,5$  Hz)
- 7,03 ppm : 1H, doublet ( $J = 2,0$  Hz)
- 7,35-7,50 ppm : 5H, multiplet

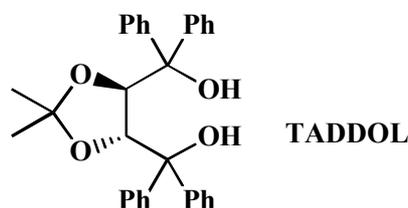
3) Comment confirmer par RMN que la transformation de **B** en **C** a bien lieu ? Proposer une autre méthode de suivi de cette réaction en justifiant brièvement les observations à réaliser.

4) Identifier **D** et proposer un mécanisme pour la transformation **C** → **D**. Quel est l'intérêt du chlorure de tosylo **TsCl** ?

5) Identifier **E** et proposer un mécanisme pour sa formation. Pourquoi travailler à  $-78^{\circ}\text{C}$  ?

6) Quel est le type de réaction observée lors de la transformation de **E** en **F** ?

7) La réaction **E** → **F** est catalysée par un complexe d'aluminium formé intermédiairement à partir de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  et du ligand TADDOL dont la structure est représentée ci-contre. Pourquoi peut-on qualifier le TADDOL de ligand ? Ce ligand est-il chiral ? Comment le vérifier expérimentalement (méthode, nom de l'appareil et principe) ? Quel est l'intérêt d'utiliser le ligand TADDOL pour cette réaction ?



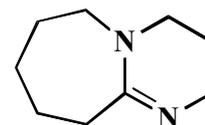
### Exercice 6 : (CCP)

Les documents n°1, 4 et 5 de la banque de réaction pourront être utilisés pour cet exercice.

On étudie la séquence réactionnelle ci-après permettant d'obtenir le composé **A**.

1) Déterminer le nombre de stéréoisomères du composé **A**. Donner les configurations des carbones asymétriques de **A**.

2) Quels sont les rôles de DBU (structure ci-contre) et du chauffage lors de l'étape **B** → **C** ? Sachant que la réaction est d'ordre 2, identifier **C** en proposant un mécanisme.



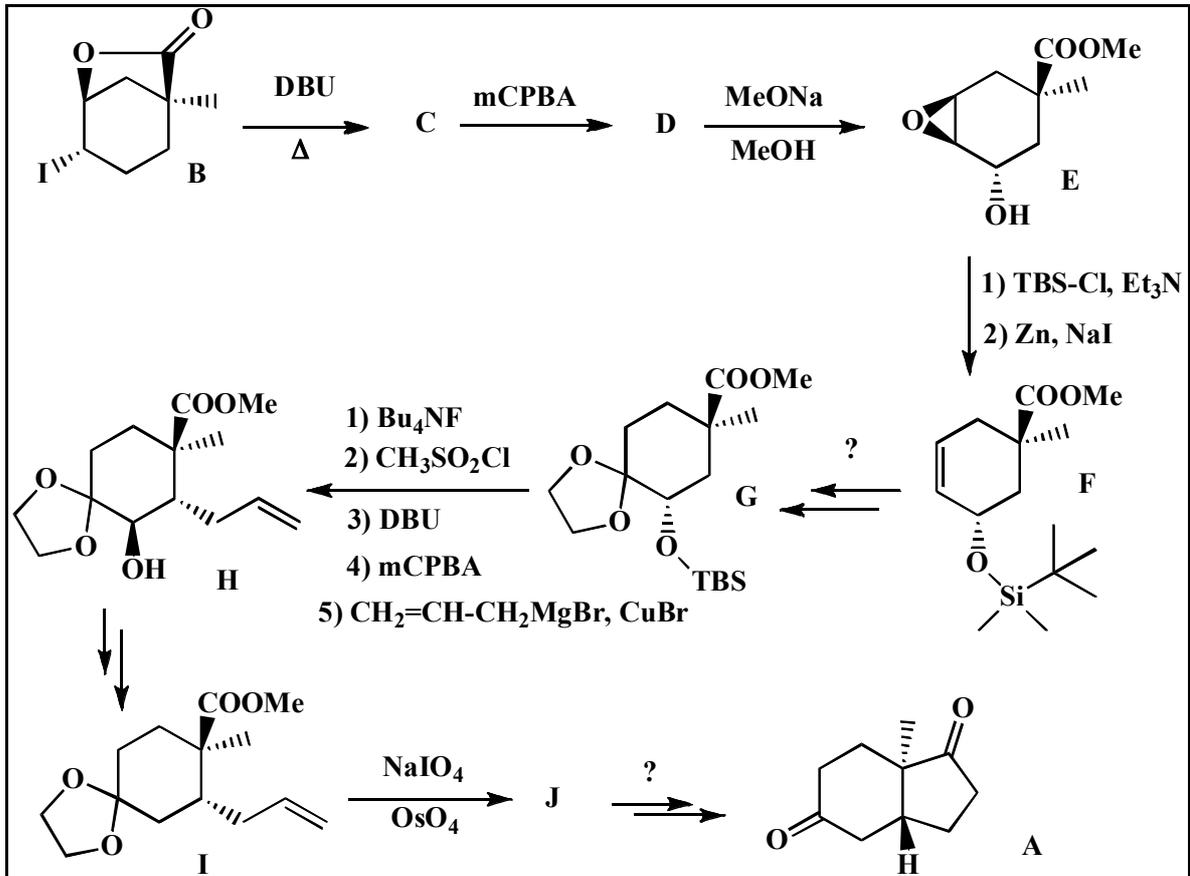
3) Le composé **C** présente deux multiplets à 5,58 et 5,60 ppm. Identifier les protons responsables de ces multiplets et indiquer leur multiplicité attendue.

4) Donner la structure du stéréoisomère majoritaire **D**. Quelles sont les conditions précises de la transformation de **C** en **D**.

5) Proposer un mécanisme pour expliquer la transformation de **D** en **E**.

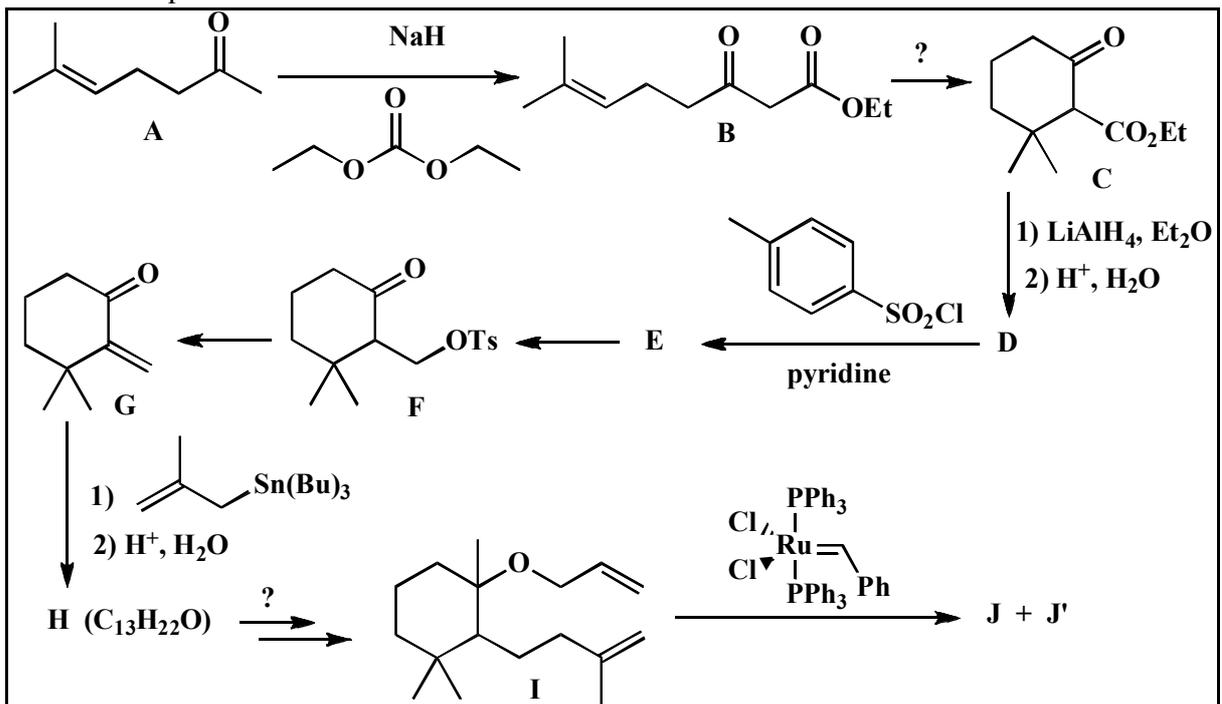
6) On précise que TBS-Cl désigne le chlorure de diméthyl-tertbutylsilyle  $\text{Me}_2\text{tBuSi-Cl}$ . Expliquer la première étape de la transformation de **E** en **F**. Quel est le rôle de la triéthylamine ?

- 7) Proposer une méthode pour convertir F en G. Indiquer avec précision les conditions expérimentales des transformations mises en jeu.  
 8) Analyser la stratégie de synthèse lors du passage de G à H, en expliquant chaque transformation.  
 9) Identifier J et proposer une méthode pour convertir J en A.



### Exercice 7 : (CCP)

On étudie la séquence réactionnelle ci-dessous.



- 1) Quel est le rôle de NaH lors de la première étape ? Identifier les réactifs nucléophile et électrophile, puis proposer un mécanisme pour la première étape. Pourquoi doit-on ajouter le

composé **A** dans une solution contenant le carbonate de diéthyle (EtOCO<sub>2</sub>Et) et NaH, et pas l'inverse ?

2) Proposer une méthode pour obtenir **C** à partir de **B**.

3) Identifier **D** et **E**, puis proposer un mécanisme pour le passage de **D** à **E**.

4) Proposer un réactif pour réaliser la conversion de **F** en **G**. Quel est le nom de la réaction ?

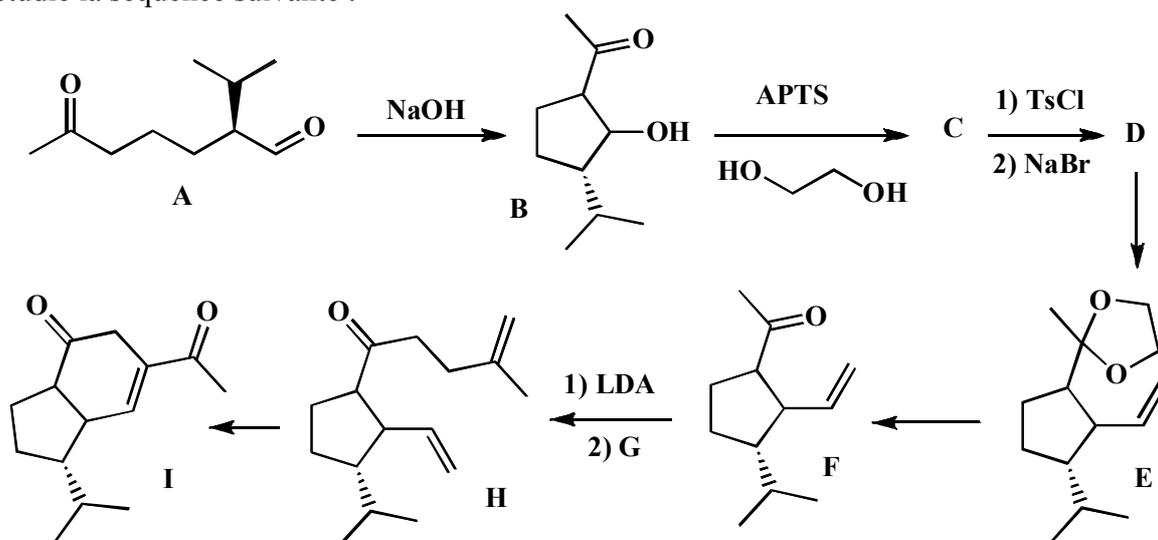
5) Indiquer les sites électrophiles de **G** en justifiant la réponse. Identifier **H**.

6) Proposer une méthode pour obtenir **I** à partir de **H**.

7) À l'aide du document n°3 de la banque de réaction, identifier **J** et le sous-produit **J'**. Quel est le nom de la réaction ?

### Exercice 8 : (CCINP)

On étudie la séquence suivante :



1) Identifier les centres stéréogènes de **A** ainsi que leur stéréodescripteurs.

2) Proposer un mécanisme pour la transformation de **A** en **B**. Justifier la régiosélectivité.

3) Identifier **C** et **D**. Comment optimiser la transformation de **B** en **C** ?

4) Proposer une séquence réactionnelle pour les transformations **D** → **E** et **E** → **F**.

5) Dénombrer (sans les représenter) le nombre de stéréoisomères de **F** obtenus à partir de **A**.

6) Identifier **G** et proposer un mécanisme pour la transformation **F** → **H**.

7) On précise que l'action catalytique de OsO<sub>4</sub> en présence de NaIO<sub>4</sub> (conditions de Lemieux et Johnson) permet de réaliser une coupure oxydante des alcènes, dont le bilan est :



a) Identifier l'hydrocarbure **K** qui permet d'obtenir **A** en traitant **K** par action catalytique de OsO<sub>4</sub> en présence de NaIO<sub>4</sub>.

b) Proposer une séquence réactionnelle permettant d'obtenir **I** à partir de **H**.

### Exercice 9 : Étude de la synthèse de la vétivone (parfum)

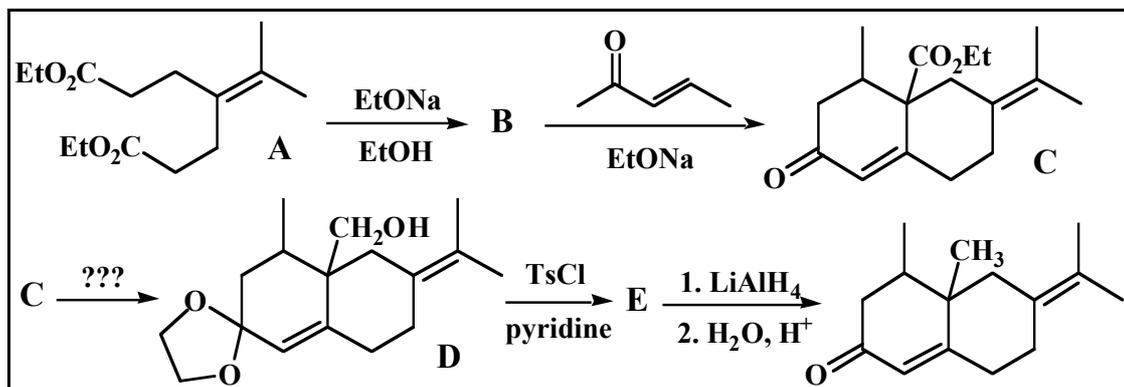
1) Dans la séquence réactionnelle ci-après, identifier les produits **B** et **E** en précisant les mécanismes des deux réactions. (TsCl désigne le chlorure de tosylo)

2) Proposer un mécanisme pour la transformation **B** → **C** (Annélation de Robinson).

3) Proposer une méthode (en plusieurs étapes) pour le passage de **C** à **D**. Expliquer.

4) Expliquer la dernière étape.

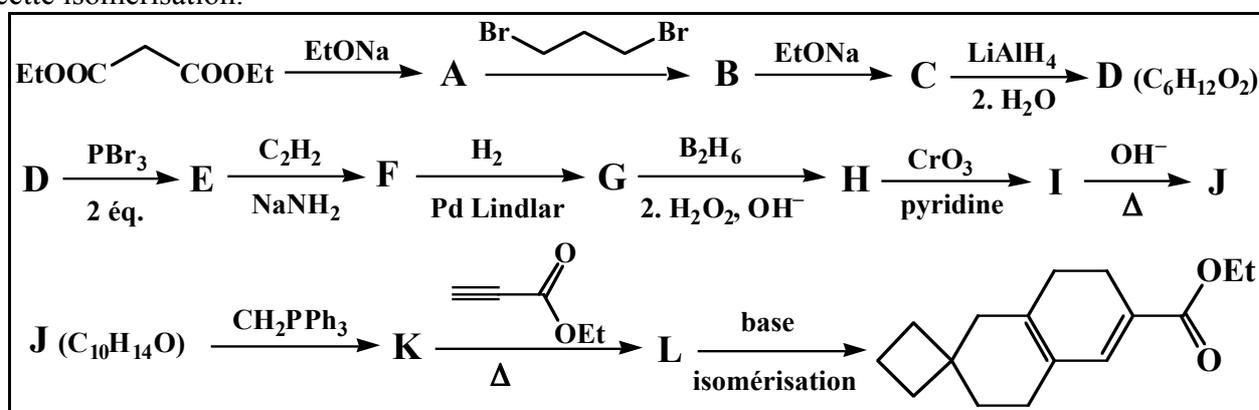
5) Proposer une synthèse du composé **A** à partir d'éthanol, de propanone et de propanedioate de diéthyle comme seuls réactifs organiques.



### Exercice 10 :

Données :  $pK_A(R-C\equiv C-H / R-C\equiv C^-) = 25$  et document n°2 de la banque de réaction

- 1) Identifier les composés A à L de la séquence réactionnelle ci-après.
- 2) Proposer un mécanisme pour la dernière étape. Donner deux raisons pour expliquer la facilité de cette isomérisation.



### Exercices type « rétrosynthèse », questions ouvertes et/ou analyse de documents

#### Exercice 11 : rétrosynthèses classiques de CCP

Les documents n°1 à 5 de la banque de réaction pourront être utilisés pour cet exercice.

- 1) Comment obtenir le but-2-ène à partir d'éthanol et de tout composé minéral nécessaire ?
- 2) Comment obtenir l'acide 2-méthylbutanoïque à partir de but-2-ène (seul réactif organique) ?
- 3) Comment obtenir la 3-méthylpent-3-én-2-one à partir d'éthanol (seul réactif organique) ?
- 4) Proposer une synthèse du propène à partir de but-2-ène.

#### Exercice 12 : autres rétrosynthèses de CCP

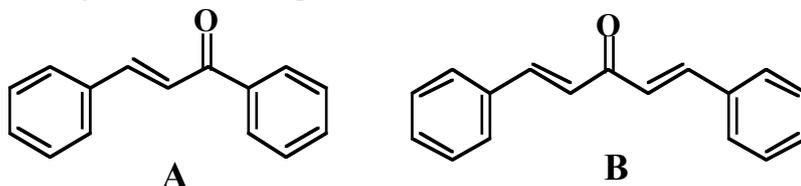
Les documents n°1 à 5 de la banque de réaction pourront être utilisés pour cet exercice.

- 1) Comment obtenir l'acide butanoïque à partir d'acide éthanoïque et de tout composé minéral ?
- 2) Proposer une synthèse de l'éthanoate de 1-éthylpropyle à partir d'éthanol et de méthanoate de méthyle comme seuls réactifs organiques.
- 3) Proposer une synthèse de la 2-méthylpropylamine à partir d'acétone et de tout composé organique ou minéral nécessaire.
- 4) Comment obtenir  $Ph-CH=CH-Ph$  à partir du benzaldéhyde et de tout composé minéral ?

**Exercice 13 : (CCP + Centrale)**

Les documents n°1 à 5 de la banque de réaction pourront être utilisés pour cet exercice.

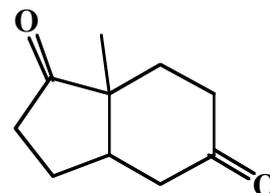
1) On dispose de bromobenzène, d'iodométhane et d'éthène comme seuls réactifs organiques. Proposer au moins une synthèse des composés **A** et **B** suivants :



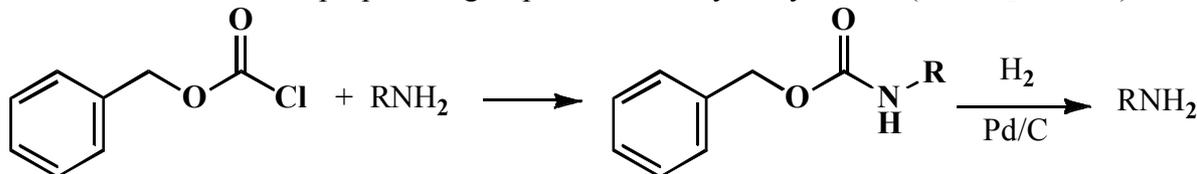
2) Comment obtenir le 3-méthylcyclohexanol à partir du 1-méthylcyclopentanol ?

3) Indiquer une méthode en précisant les conditions expérimentales (réactif, solvant,...) pour obtenir le composé ci-contre à partir de la 2-méthylcyclopentane-1,3-dione et de la but-1-èn-3-one.

Préciser les mécanismes des réactions.

**Exercice 14 : question ouverte (CCP)**

Donnée : réactions impliquant le groupement carboxybenzyle Cbz- (Ph-CH<sub>2</sub>-O-CO-)



La leucine H<sub>2</sub>N-CH(iPr)-COOH et la glycine H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-COOH sont deux acides aminés entrant dans la composition de nombreux peptides. Proposer une méthode (conditions expérimentales, protections, etc.) permettant de faire réagir exclusivement la fonction amine de la leucine avec la fonction acide carboxylique de la glycine pour former un dipeptide, en évitant les réactions parasites. Les mécanismes réactionnels ne sont pas exigés.

**Exercice 15 : rétrosynthèse (CCP)**

Proposer une méthode utilisant une voie magnésienne pour obtenir le 2-méthylhexane-2,5-diol à partir de l'acide 4-hydroxypentanoïque.

**Exercice 16 : Analyse de protocole expérimental (CCP)**

Protocole expérimental :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à boules, on introduit 20 mL de 2-méthylbutan-1-ol, 30 mL d'acide éthanoïque et 1 mL d'acide sulfurique concentré. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant au moins une heure.

Après refroidissement à l'air, le milieu réactionnel est introduit dans une ampoule à décanter contenant 40 mL d'eau. La phase organique recueillie est ensuite lavée plusieurs fois avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis, pour finir, par une solution saturée de chlorure de sodium. Le traitement de la phase organique par du sulfate de magnésium anhydre suivi d'une filtration conduit enfin au produit brut.

Commenter les conditions expérimentales pour réaliser cette synthèse (choix de la température, des quantités des réactifs, etc.). Expliquer le rôle de chaque étape du protocole expérimental.

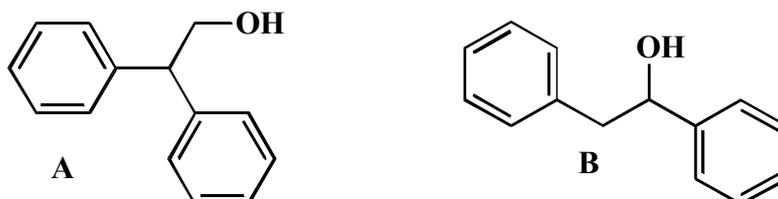
Quelle quantité d'ester pourrait-on obtenir dans ces conditions ?

Données : K° = 4 pour la réaction d'estérification, quasi indépendante de la température

	M (g.mol <sup>-1</sup> )	densité	Solubilité dans l'eau
2-méthylbutan-1-ol	88,0	0,815	faible
Acide éthanoïque	60,0	1,049	forte
Éthanoate de 2-méthylbutyle	130,0	0,870	très faible

### Exercice 17 : Analyse de protocole expérimental (CCP)

- 1) Indiquer un réactif permettant de transformer le styrène (Ph-CH=CH<sub>2</sub>) en son époxyde.
- 2) Donner la relation d'isomérisie entre A et B représentés ci-dessous.



- 3) Analyse d'un protocole expérimental :

Dans un ballon tricol équipé d'une ampoule de coulée isobare et surmonté d'un réfrigérant à boules muni d'une garde à chlorure de calcium, on introduit 1,4 g de copeaux de magnésium secs. Par l'ampoule de coulée isobare, on additionne ensuite goutte à goutte une solution contenant 5,2 mL de bromobenzène Ph-Br dans 25 mL d'éther anhydre. Après addition, on chauffe à reflux pendant 20 minutes.

Après refroidissement du milieu réactionnel, on y ajoute goutte à goutte une solution de 2,5 g de l'époxyde du styrène dans 10 mL d'éther et quelques cristaux d'iodure cuivreux. On chauffe ensuite à reflux pendant 20 minutes.

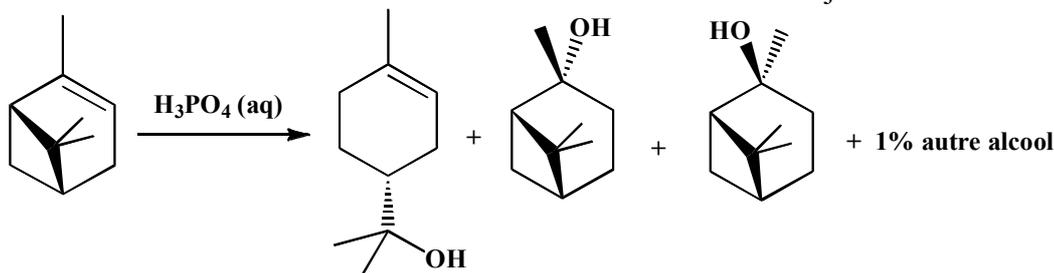
Après refroidissement, on verse lentement le contenu du ballon sur une solution aqueuse glacée d'acide sulfurique. Après extraction, la phase organique résultante est lavée successivement avec une solution d'acide sulfurique à 10%, puis une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée, et enfin avec de l'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation sous vide du solvant, on récupère 3,7 g d'une huile brute, contenant un mélange de A et B.

- a) Pourquoi est-il nécessaire de réaliser une extraction liquide-liquide ? Expliquer son principe et indiquer le rôle de chaque lavage de la phase organique.
- b) Proposer un mécanisme pour la formation de A et B. Quel devrait être le produit majoritaire ?
- c) Calculer le rendement de la synthèse.

Données : Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : Mg : 24,3 ; Br : 79,9 ; H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0  
 Densité : Bromobenzène : 1,50  
 Constantes d'acidité : CO<sub>2</sub>(aq) / HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> K<sub>A1</sub> = 10<sup>-6,4</sup> et K<sub>A2</sub> = 10<sup>-10,3</sup>.

### Exercice 18 : analyse de résultat expérimental (CCP)

Interpréter le résultat expérimental suivant en expliquant notamment la formation de chacun des produits obtenus tout en discutant les sélectivités des réactions mises en jeu.

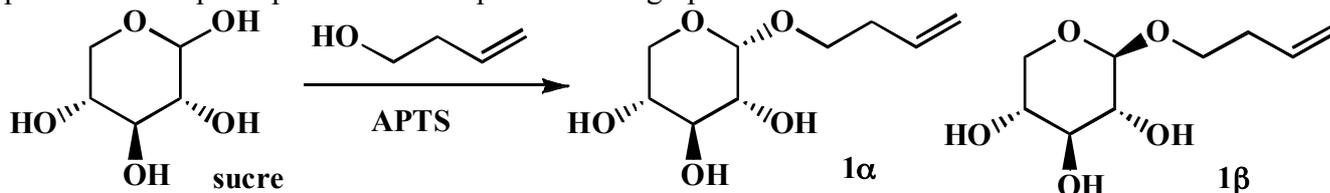


**Exercice 19 : question ouverte (CCINP)**

On cherche à séparer deux stéréoisomères  $1\alpha$  et  $1\beta$  d'un dérivé de sucre par chromatographie sur colonne de silice, en suivant le protocole décrit ci-après.

Expliquer et commenter le protocole et les données fournies. Préciser comment récupérer les stéréoisomères  $1\alpha$  et  $1\beta$ , après séparation des stéréoisomères  $2\alpha$  et  $2\beta$ .

*Protocole* : la réaction du sucre avec le but-3-èn-1-ol en présence d'APTS conduit aux stéréoisomères  $1\alpha$  et  $1\beta$ , de structures indiquées ci-après, et quasiment inséparables avec les méthodes physiques habituelles. On fait alors réagir le mélange des stéréoisomères  $1\alpha$  et  $1\beta$  avec un excès de chlorure d'éthanoyle dans la pyridine pour obtenir les deux stéréoisomères  $2\alpha$  et  $2\beta$ , qui peuvent être séparés plus facilement par chromatographie sur colonne de silice.



Rapports frontaux  $R_F$  sur couche mince de silice (éluant : cyclohexane/éthanoate d'éthyle 8/2) :

composé	$1\alpha$	$1\beta$	$2\alpha$	$2\beta$
$R_F$	0,09	0,11	0,64	0,45

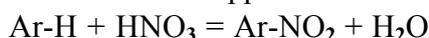
**Exercice 20 : analyse de documents et de résultats expérimentaux (CCP)**

*Données :*

- Isomères du xylène (diméthylbenzène) :

isomère	ORTHO	MÉTA	PARA
	1,2-diméthylbenzène	1,3-diméthylbenzène	1,4-diméthylbenzène

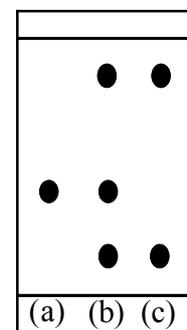
- Un dérivé aromatique Ar-H comme le benzène ( $C_6H_6$  ou Ph-H) ou le toluène ( $C_6H_5-CH_3$ ) réagit avec l'acide nitrique selon une réaction appelée nitration d'équation bilan :



- Extrait d'un protocole expérimental :

On réalise la mono-nitration du phénol (PhOH), que l'on suit par CCM. La figure ci-contre représente la CCM réalisée lors du suivi de la réaction (plaque de silice, éluant : dichlorométhane/méthanol 95/5, révélation aux UV) à l'instant initial (a), au cours de la réaction (b) et à la fin de la réaction (c).

Après réaction et premier traitement du milieu réactionnel, on obtient deux produits isomères A et B que l'on peut séparer par chromatographie sur colonne.



Le tableau suivant rassemble les caractéristiques des 2 composés A et B obtenus.

Composé	$T_{fus}$	Spectre RMN $^1H$
A	144°C	$\delta$ (ppm) : 5,3 (1H, s large, échangeable) ; 7,1 (2H, d) ; 8,1 (2H, d)
B	54°C	$\delta$ (ppm) : 5,3 (1H, s large, échangeable) ; 7,2 (1H, d) ; 7,6 (2H, m) ; 8,1 (1H, d)

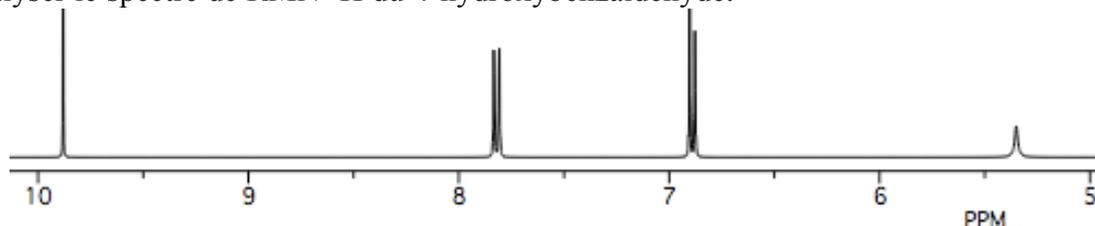
1) Identifier les composés A et B en analysant précisément les spectres de RMN. Justifier.

- 2) Expliquer les différences de température de fusion entre A et B.
- 3) Discuter la méthode de suivi de réaction. Quel composé migre le plus vite ? Justifier votre réponse en lien avec la structure des composés.
- 4) Discuter et expliciter la méthode de séparation des produits indiquée dans le protocole expérimental. Comment récupère-t-on les composés A et B purs ?

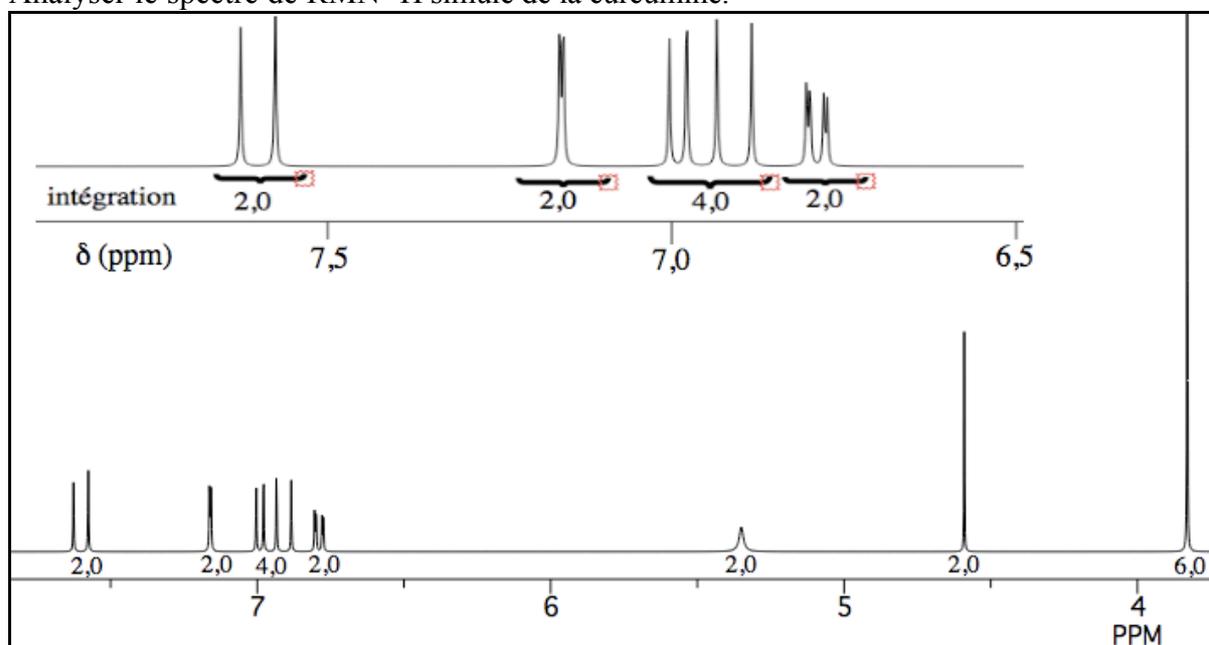
### Exercices type « détermination de structure » et analyse de spectres de RMN

#### Exercice 21 : Étude de la curcumine (Centrale, extrait)

- 1) Analyser le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du 4-hydroxybenzaldéhyde.



- 2) Analyser le spectre de RMN  $^1\text{H}$  simulé de la curcumine.



- 3) Le pKa du phénol PhOH est de 9 alors que celui du 4-hydroxybenzaldéhyde est de 7,6. Comment expliquer cette différence ?
- 4) Quels sont les groupes responsables de l'acidité de la curcumine ?
- 5) On peut préparer la curcumine à partir de pentane-2,4-dione et de vanilline. Expliquer le principe de cette synthèse et le mécanisme réactionnel. Quels sont les inconvénients de cette méthode ?

Données :

4-hydroxybenzaldéhyde	curcumine	vanilline

#### Exercice 22 : (CCP)

Le document n°4 de la banque de réaction pourra être utilisé pour cet exercice.

On considère un composé A de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . A est traité mole à mole par du bromure de méthylmagnésium. On n'observe aucun dégagement de méthane.

- 1) Quels sont les isomères possibles pour **A**, si l'on tient compte de la réaction ?
- 2) Le composé **A** est traité par du bromure de méthylmagnésium ; après hydrolyse acide, on récupère un composé **B** qui est ensuite déshydraté majoritairement en composé **C**. L'oxydation de **C** par la méthode de Lemieux-Johnson conduit à la propanone et au composé **D**. Identifier les produits **A**, **B**, **C** et **D**. Pourquoi la déshydratation de **B** fournit majoritairement **C** ?

### Exercice 23 : (CCP)

Le document n°4 de la banque de réaction pourra être utilisé pour cet exercice.

On considère un composé organique **A** de formule brute  $C_9H_{16}$ . L'hydrogénation catalytique de **A** fournit **B** de formule brute  $C_9H_{20}$ . L'oxydation de **A** par la méthode de Lemieux-Johnson donne 3 composés **C**, **D** et **E** de formules brutes respectives  $C_4H_8O$ ,  $C_3H_6O$  et  $C_2H_2O_2$ . Les produits **D** et **E** présente notamment un signal vers 9,5 ppm en RMN  $^1H$ .

- 1) Quelles sont les formules semi-développées de **A**, **B**, **C**, **D** et **E** ?
- 2) Préciser les conditions expérimentales de l'oxydation de Lemieux-Johnson. Proposer un cycle catalytique pour cette oxydation.
- 3) Un mélange de **C** et **E** dans l'éthanol est porté à reflux en présence d'éthanolate de sodium pour conduire majoritairement à **F** ( $C_6H_6O$ ). Préciser la formule semi-développée du produit majoritaire **F** obtenu, en indiquant le mécanisme de sa formation. Justifier la réponse.

### Autres exercices

#### Exercice 24:

La cyclohex-2-énone réagit avec le bromure de méthylmagnésium. On obtient deux liquides **A** et **B** après hydrolyse.

**A** réagit avec le bromure de méthylmagnésium en produisant un dégagement gazeux.

**B** réagit avec le bromure de méthylmagnésium pour donner **C**, après hydrolyse.

(**A**, **B**, **C** représentent éventuellement des mélanges d'isomères de configuration)

- 1) Donner les formules semi-développées de **A**, **B**, **C**. Préciser pour chacun combien d'isomères de configuration sont obtenus.
- 2) Expliquer comment on peut récupérer séparément **A** et **B** à partir du mélange réactionnel. Quel est de ces deux produits celui qui possède la température d'ébullition la plus élevée ? On précisera le nom du matériel de laboratoire utilisé en s'appuyant sur un schéma du dispositif expérimental.
- 3) Combien d'isomères de configuration obtient-on par réaction de l'acide peracétique sur **A**, suivie d'une hydrolyse ? Représenter ces isomères et préciser les relations d'isomérisation entre eux, 2 à 2.

#### Exercice 25 : (CCP)

Étude du menthol, dont la structure est représentée ci-contre.

1) Représenter la conformation la plus stable en perspective, puis en représentation de Newman. (*attention : question pas au programme !*)

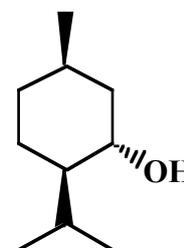
2) Indiquer la configuration absolue des carbones asymétriques. Combien de stéréoisomères possède le menthol ?

3) On chauffe le menthol en milieu acide pour obtenir **A**, dans des conditions favorisant un mécanisme bimoléculaire. Identifier **A** et préciser le mécanisme.

4) Le composé **A** est traité par l'acide métachloroperbenzoïque pour donner **B**. Le composé **B** est ensuite traité par  $LiAlH_4$  pour fournir le menthol après hydrolyse acide.

a) Donner la structure de **B**. La réaction est-elle stéréosélective ? Le composé obtenu présentera-t-il une activité optique ?

b) Préciser le mécanisme de la deuxième réaction.



**Exercice 26 :**

1) Le cyclopentadiène A n'est pas stable à 20°C et conduit en quelques heures à la formation d'un dimère B. Expliquer et donner la structure de ce dimère.

2) On chauffe un mélange de cyclopentadiène fraîchement distillé avec de l'éthénamine ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$ ). Identifier le ou les produits majoritaires sous contrôle cinétique. Quel réactif joue le rôle de nucléophile ? d'électrophile ? Justifier vos réponses.

Données :

Orbitales frontières du cyclopentadiène :

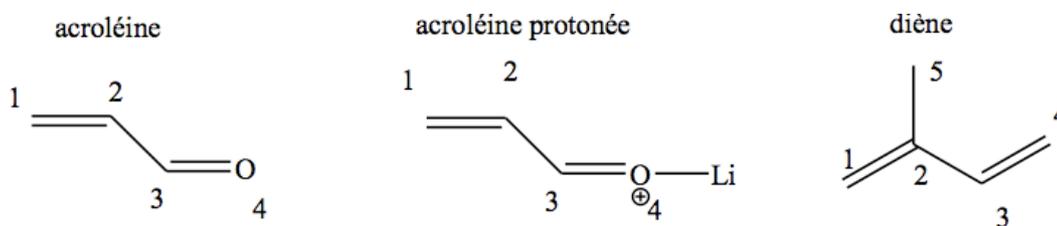
$E = -9,08 \text{ eV}$		
$E = 0,48 \text{ eV}$		

Orbitales frontières de l'éthénamine :

$E = -8,8 \text{ eV}$		
$E = 1,55 \text{ eV}$		

**Exercice 27 : (CCP)**

Données concernant l'acroléine, l'acroléine lithiée et le 2-méthylbuta-1,3-diène (appelé "diène") :



Pour l'acroléine :

	Energie	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	
HO-1	-11,00 eV	0,66	0,67	0,06	0,35	
HO	-10,69 eV	Orbitales moléculaires appartenant au système $\sigma$				
BV	-0,14 eV	0,62	-0,44	-0,49	0,42	

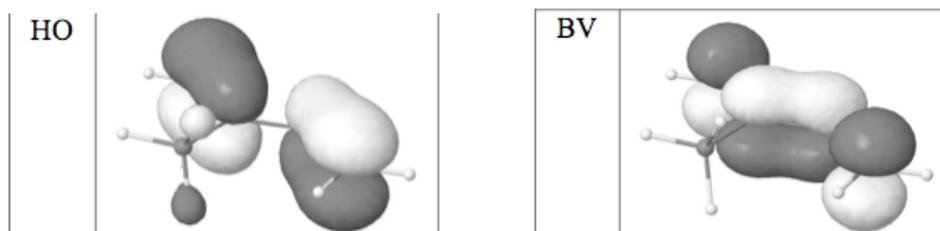
Pour l'acroléine coordonnée par  $\text{Li}^+$  :

	Energie	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>
HO	-14,55 eV	0,62	0,71	0,05	0,33
BV	-4,17 eV	0,65	0,24	-0,56	-0,42

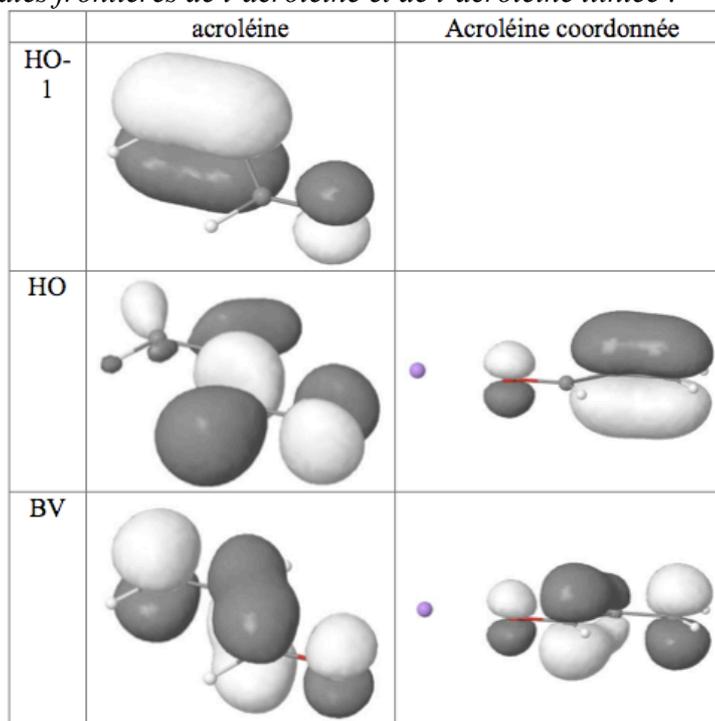
Pour le diène :

	Energie	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
HO	-9,21eV	0,59	0,45	-0,38	-0,51	-0,09
BV	0,46eV	0,57	-0,43	-0,41	0,55	-0,02

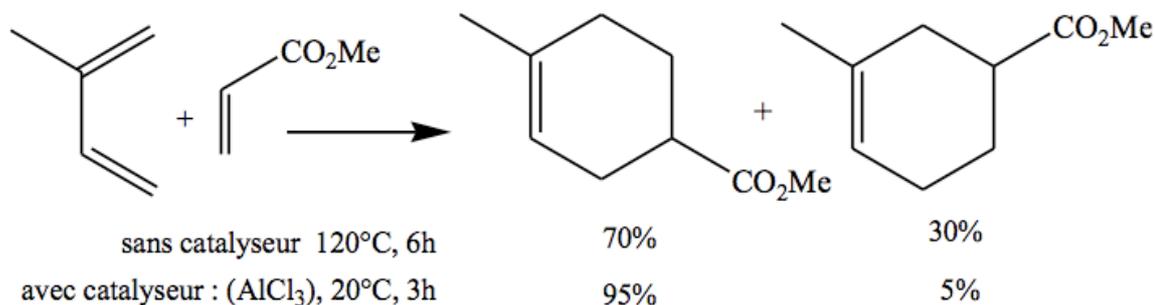
Allure des orbitales frontières du 2-méthylbuta-1,3-diène :



Allure des orbitales frontières de l'acroléine et de l'acroléine lithiée :



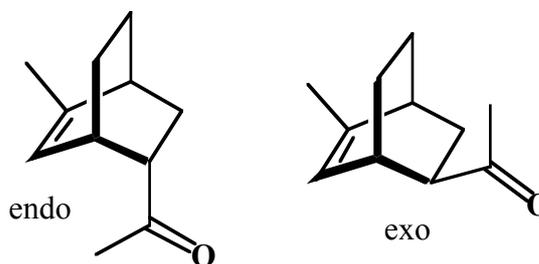
1) On étudie dans un premier temps la réaction de Diels-Alder entre l'acrylate de méthyle (ou propénoate de méthyle) noté A et le 2-méthylbuta-1,3-diène. On modélisera le réactif A par l'acroléine. Commenter les résultats expérimentaux suivants, en interprétant notamment le rôle de catalyseur des acide de Lewis et les régiosélectivités observées.



2) La réaction entre A et le (2E,4E)-3-méthylhexa-2,4-diène conduit majoritairement à un couple d'énantiomères. On modélisera le (2E,4E)-3-méthylhexa-2,4-diène par le 2-méthylbuta-1,3-diène. Identifier le couple d'énantiomères majoritaires en justifiant la réponse.

### Exercice 28 : (CCP)

Le chauffage du 2-méthylcyclohexa-1,3-diène et la but-3-én-2-one fournit A et B ci-contre, A (composé endo) étant majoritaire.

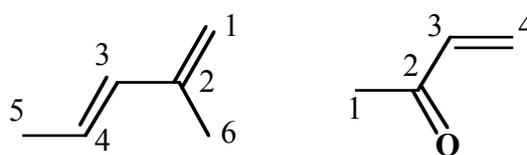


1) Quel est le nom de la réaction ?

2) La réaction entre le buta-1,3-diène et la but-3-én-2-one est beaucoup plus lente. Donner deux raisons.

3) On donne les orbitales moléculaires obtenues par un calcul de Hückel sur le cyclohexadiène substitué modélisé par le 2-méthylpenta-1,3-diène et sur la but-3-én-2-one.

Énergies et coefficients des orbitales frontières  $\pi$  de la but-3-én-2-one et du 2-méthylpenta-1,3-diène. Numérotation des atomes dans les calculs de Hückel.



2-méthylpenta-1,3-diène :			but-3-én-2-one :		
	HO	BV		HO	BV
énergies	$\alpha + 0,48\beta$	$\alpha - 0,71\beta$	énergies	$\alpha + 1,00\beta$	$\alpha - 0,41\beta$
C1	-0,648	0,546	O	-0,577	0,390
C2	-0,309	-0,309	C1	0	0,160
C3	0,400	-0,337	C2	0	-0,550
C4	0,501	0,632	C3	0,577	-0,275
C5	-0,230	-0,163	C4	0,577	0,665
C6	0,142	0,101			

a) Justifier la régiosélectivité de la réaction.

b) Justifier la stéréosélectivité de la réaction donnant majoritairement le composé A endo.

4) Les composés A et B, traités par  $\text{LiAlH}_4$ , donnent C et respectivement D après hydrolyse. C et D réagissent ensuite avec le chlorure de mésyle  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  en présence de pyridine pour conduire à E et F respectivement.

a) Indiquer les structures de C, D, E et F.

b) Préciser le mécanisme de formation de E ou F. Quel est le rôle de la pyridine ?

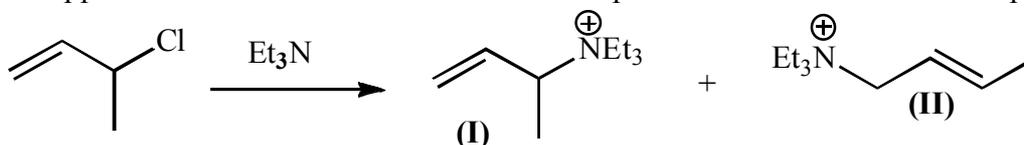
5) L'action de  $\text{LiAlH}_4$  sur E et F donne les hydrocarbures G et H.

a) Montrer que E et F possèdent un bon groupe partant.

b) Identifier G et H. Pourquoi utilise-t-on un solvant polaire aprotique pour la réaction ?

### Exercice 29 : Réaction sous contrôle frontalier

Si l'on traite le 3-chlorobut-1-ène (A) par la triéthylamine (B), on constate que la réaction possède un ordre global égal à deux, plus précisément ordre 1 par rapport à la triéthylamine et ordre 1 par rapport au substrat. On obtient 15 % de composé I et environ 85 % de composé II.



1) Montrer qu'un mécanisme  $S_N1$  est exclu. Proposer un mécanisme pour la formation du composé (I), ainsi que pour le composé (II).

2) On suppose que la réaction se déroule sous contrôle orbitalaire (données à la fin de l'exercice).

a) Quel est le réactif nucléophile et le réactif électrophile sous contrôle orbitalaire ?

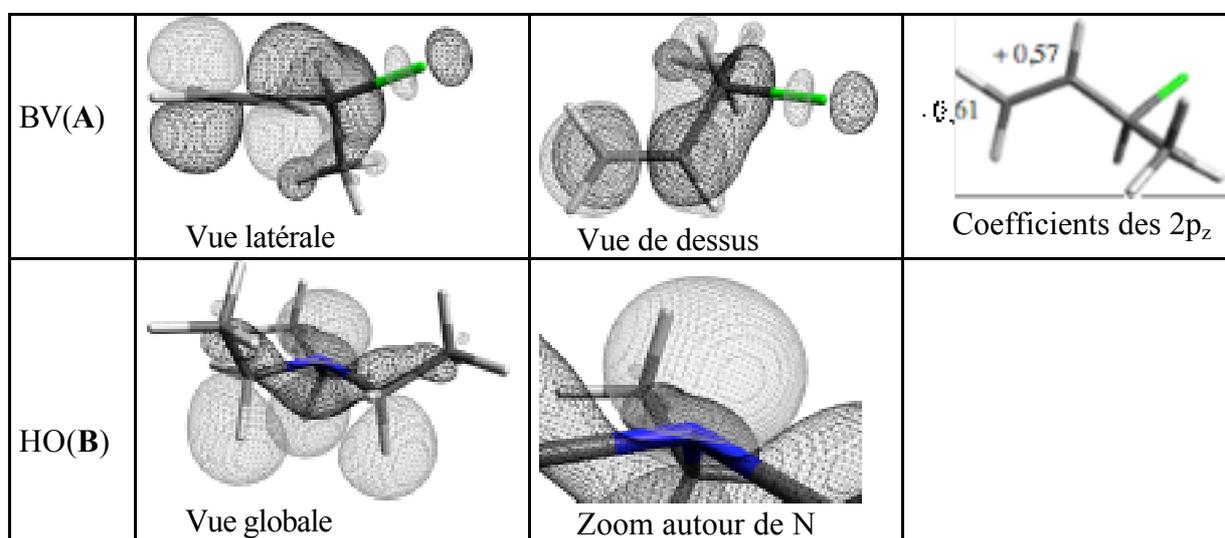
b) Quelle régiosélectivité observerait-on a priori sous contrôle orbitalaire ? Commenter.

c) Prévoir la géométrie d'approche des réactifs lors de la formation du composé II et interpréter création et rupture de liaisons à l'aide des interactions orbitalaires.

3) Proposer une méthode pour préparer le 3-chlorobut-1-ène à partir d'éthène et de bromoéthène comme seuls réactifs organiques.

Données : orbitales frontalières de (A) et (B), calculées avec le logiciel MOPAC 2012, avec hamiltonien PM7, en fixant l'axe Oz orthogonal au plan local autour des C trigonaux de (A).

Énergie des OF (eV)	A	B
BV	0,39	3,00
HO	-10,63	-8,62



### Exercice 30 : (CCP)

Le chauffage sans catalyseur de l'acide 5-hydroxypentanoïque conduit à **A** de formule  $C_5H_8O_2$ . **A** est ensuite traité par  $CH_3MgBr$  en excès dans l'éther pour donner **B** après hydrolyse acide. Chauffé en présence d'acide sulfurique **B** donne **C**.

1) Déterminer la structure de **A**. Quelle est la fonction chimique présente ?

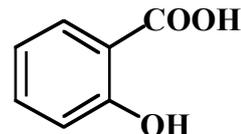
2) Déterminer la structure de **B** et **C**.

3) Préciser le mécanisme de passage de **A** à **B**.

## Solutions aqueuses

### Exercice 31 : (CCP)

L'acide salicylique (ci-contre) est un diacide de  $pK_{A1} = 3$  et  $pK_{A2} = 13$ .



- 1) Écrire les réactions correspondant aux constantes d'acidité.
- 2) Calculer le pH d'une solution d'acide salicylique à  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 3) On dose 10 mL d'acide salicylique à  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  par la soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Combien observera-t-on de sauts de pH ? Tracer l'allure de la courbe de dosage.

### Exercice 32 : (Centrale)

- 1) Indiquer les formes prédominantes de l'acide 3-amino-2-méthylpropanoïque (noté  $AH^*$ ) en fonction de la valeur du pH.
- 2) Donner qualitativement l'allure des courbes de dosage conductimétrique dans les cas suivants :
  - a) 100 mL d'acide  $AH_2^+$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  dosé par la soude à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - b) 100 mL d'acide chlorhydrique à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  dosé par la base  $A^-$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - c) Dans quelles conditions obtient-on des segments de droite lors d'un dosage suivi par conductimétrie ? Sinon, quelle fonction peut-on tracer pour avoir des droites ?

*Donnée :* L'acide est un diacide faible dans l'eau :  $pK_{A1} = 4,0$  et  $pK_{A2} = 11,5$ .  
 $pK_A(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$ .

### Exercice 33 : Complexes

Les ions  $Fe^{3+}$  et oxalate  $C_2O_4^{2-}$  forment trois complexes  $Fe(C_2O_4)^+$ ,  $Fe(C_2O_4)_2^-$  et  $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$  dont les constantes de formation globale valent respectivement  $\beta_1 = 10^{9,2}$  ;  $\log \beta_2 = 10^{14,2}$  et  $\beta_3 = 10^{21,0}$ .

- 1) Établir le diagramme de dominance de Fe(III) en fonction de  $pC_2O_4$  à l'équilibre.
- 2) Sachant que  $E^\circ(Fe(C_2O_4)_3^{3-} / Fe(C_2O_4)_3^{4-}) = -0,07 \text{ V}$  (valeur simplifiée), déterminer la valeur de la constante de formation globale  $\beta$  du complexe  $Fe(C_2O_4)_3^{4-}$  (complexe de Fe(II)).
- 3) En déduire le diagramme de dominance de Fe(II) en fonction de  $pC_2O_4$  à l'équilibre.
- 4) À une solution aqueuse contenant initialement des ions  $Fe^{3+}$  à  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et des ions  $Fe^{2+}$  à  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , on additionne des ions oxalate de telle sorte que  $[C_2O_4^{2-}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à l'équilibre. Calculer le potentiel de la solution à l'équilibre.

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

### Exercice 34 : (Centrale)

Calculer la solubilité du sulfure de cobalt solide,

- 1) dans une solution d'acide chlorhydrique à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2) dans une solution contenant HCl à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et du sulfure d'hydrogène à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

*Données :* produit de solubilité de CoS :  $K_s = 4 \cdot 10^{-21}$ .

Le sulfure d'hydrogène est un diacide faible dans l'eau :  $pK_{A1} = 7,0$  et  $pK_{A2} = 13,0$ .

### Exercice 35 : (CCP)

*Données :*  $Z(Fe) = 26$  ;

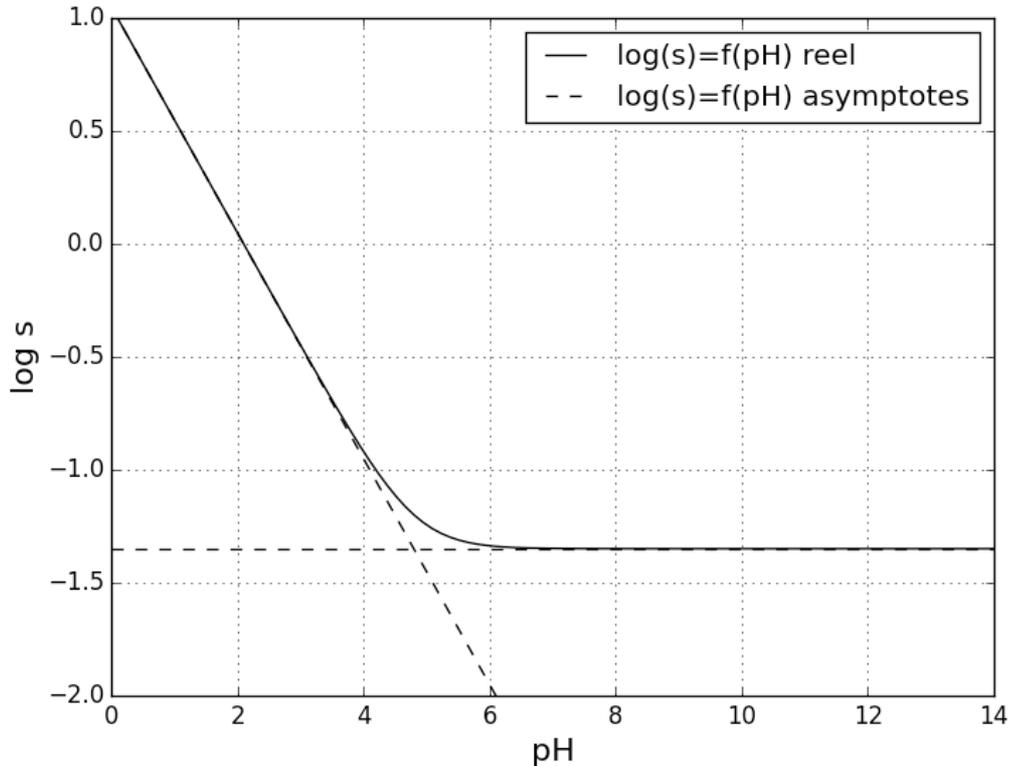
constantes de solubilité à 298 K :  $K_s(FeBr_3) = 11000$  ;  $K_s(CH_3COOAg) = 2,0 \cdot 10^{-3}$ .

constantes globales de formation de complexes à 298 K :

$[Fe(SO_4)]^+ : \log \beta_1 = 4,04$  ;  $[Fe(SO_4)_2]^- : \log \beta_2 = 5,38$ .

- 1) Donner la configuration électronique de Fe dans son état fondamental et sa position dans la classification périodique.
- 2) Calculer la solubilité de  $FeBr_3$  dans l'eau pure à  $25^\circ\text{C}$ . Quelle quantité d'ions bromure  $Br^-$  faudrait-il ajouter à la solution aqueuse pour diviser la solubilité d'un facteur 1000 ? d'un facteur 10 ?

3) La courbe ci-dessous donne le logarithme décimal de la solubilité de l'acétate d'argent  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  en fonction du pH de la solution aqueuse. Pourquoi la solubilité de  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  dépend-elle du pH ? Expliquer l'allure de la courbe et établir les expressions littérales des asymptotes de la courbe en fonction de données thermodynamiques caractéristiques du système.



4) Construire le diagramme de prédominance du Fe(III) en fonction de  $\text{pSO}_4$ . Quel est l'effet de  $\text{pSO}_4$  sur la solubilité de  $\text{FeBr}_3$  ? Établir les expressions littérales pour justifier la réponse.

### Exercice 36 : (CCP)

La solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans l'eau pure vaut  $s = 7,91 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ . Donnée :  $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$ .

1) Calculer le produit de solubilité et le pH de la solution saturée.

2) On dispose d'une solution de chlorure de magnésium à  $C_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute de la soude à  $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Déterminer le pH de début de précipitation et le volume  $V_B$  de soude ajoutée.

b) Déterminer le volume de soude à utiliser pour que la concentration en ion  $\text{Mg}^{2+}$  devienne inférieure à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Que vaut alors le pH ?

### Exercice 37 : (Centrale ou X-ESPCI sans préparation)

1) Calculer  $[\text{Ag}^+]$  pour une solution saturée en  $\text{AgCl}$  :

a) dans l'eau pure

b) dans  $\text{NaCl}$  à une concentration initiale de  $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2) Montrer qu'une solution aqueuse d'ammoniaque peut dissoudre le précipité  $\text{AgCl}$ . Écrire la réaction de dissolution et calculer sa constante.

3) On cherche à dissoudre entièrement 0,01 mol de  $\text{AgCl}$  dans 1 L de solution d'ammoniaque. Quelle doit être la valeur minimale de la concentration en  $\text{NH}_3$  de la solution ?

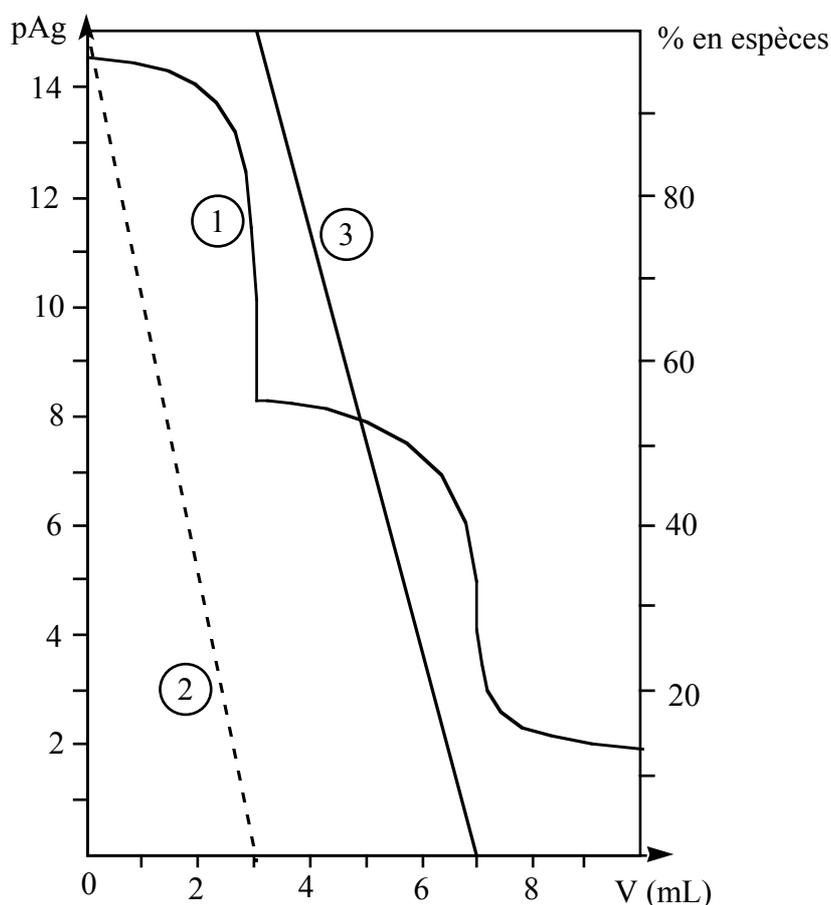
4) La concentration maximale de  $\text{NH}_3$  dans l'eau est de  $50 \text{ mol.L}^{-1}$ . Peut-on dissoudre entièrement 0,01 mol de  $\text{AgI}$  dans 1 L de solution d'ammoniaque ?

On donne :  $K_S(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$  ;  $K_S(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$  ;  $\text{p}K_D([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]) = 7$ .

**Exercice 38 : (CCP)**

Le document ci-contre donne les graphes obtenus par simulation du dosage de  $V_0 = 10$  mL d'une solution contenant du chlorure de sodium à  $C_1 = 0,04$  mol.L<sup>-1</sup> et de l'iodure de potassium à  $C_2 = 0,03$  mol.L<sup>-1</sup> par une solution de nitrate d'argent à  $0,10$  mol.L<sup>-1</sup>. Les courbes tracées représentent  $pAg = f(V)$  et le pourcentage de chacun des ions halogénure en solution.

- 1) Identifier chacune des courbes. En déduire quel précipité est le plus soluble, AgI ou AgCl.
- 2) Écrire les équations-bilan des réactions pour chaque portion de courbe.
- 3) Déterminer les  $pK_S$  de chaque précipité.

**Exercice 39: étude d'une pile**

Les deux compartiments d'une pile Daniell ont un volume de 100 mL chacun, le premier contenant du sulfate de zinc à  $0,1$  mol.L<sup>-1</sup> et le second contenant du sulfate de cuivre de même concentration. On donne  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$  V ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$  V.

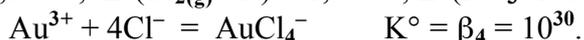
- 1) Préciser la polarité de cette pile et calculer sa f.é.m.
- 2) Indiquer trois types différents d'électrodes et proposer un exemple pour chaque type.
- 3) On ajoute dans chaque compartiment, sans variation de volume,  $0,1$  mol d'ammoniac. Les deux cations donnent des complexes tétracoordinés très stables. Celui du cuivre possède la plus grande constante de formation. Dans quel sens varie la f.é.m de la pile lorsqu'on ajoute de l'ammoniac ?
- 4) La variation de la f.é.m. de la pile étant de  $0,12$  V en valeur absolue et la constante de formation pour le complexe de cuivre valant  $K_{f1} = 10^{13}$ , déterminer la valeur de la constante de formation du complexe du zinc.
- 5) Quand on ajoute peu à peu l'ammoniac dans le bécher contenant  $\text{Cu}^{2+}$ , on observe tout d'abord un précipité bleu pâle, puis la formation d'un complexe bleu intense dont la structure géométrique est plan carré. Écrire les équations bilan des deux réactions observées.

**Exercice 40 : Oxydo-réduction et complexe (question ouverte, CCINP)**

Une pièce de 20 g d'or à 24 carats (quasi-pur) est dissoute dans l'eau régale, constitué d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentrés dans des proportions de 2 à 4 équivalents de HCl pour 1 équivalent de  $\text{HNO}_3$ .

*Expliquer pourquoi la pièce peut-être dissoute totalement et préciser les conditions. La pièce aurait-elle été dissoute avec uniquement de l'acide nitrique concentré ?*

Données à 298 K :  $M(\text{Au}) = 197$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  V ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$  V ;  $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50$  V ;  $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36$  V ;  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = 0,96$  V.

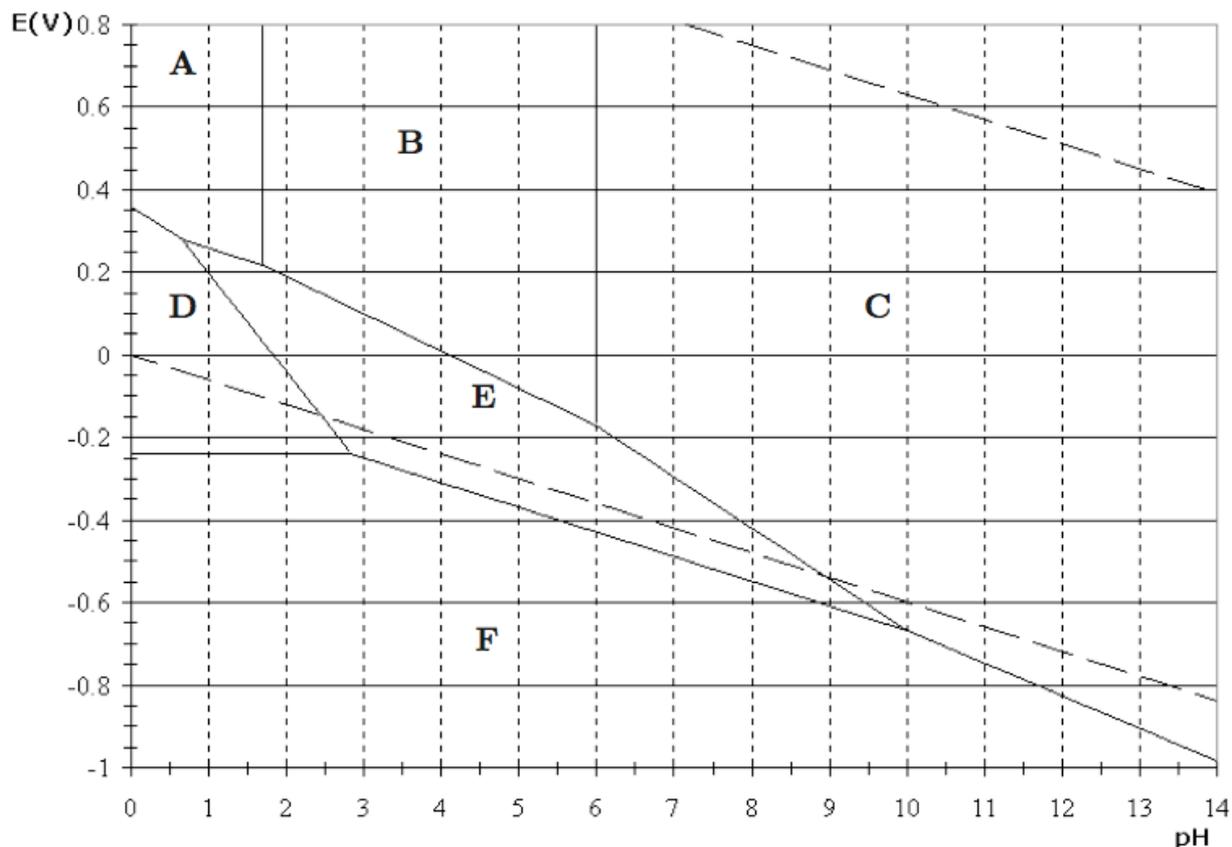


**Exercice 41 : (CCP)**

1) Le molybdène Mo est un métal de numéro atomique  $Z = 42$ . Donner sa configuration électronique.

2) Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté ci-après. Il est limité aux espèces les plus stables : Mo(s),  $\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{MoO}_2(\text{s})$ ,  $\text{MoO}_3(\text{s})$ ,  $\text{HMoO}_4^- (\text{aq})$  et  $\text{MoO}_4^{2-} (\text{aq})$ . Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à  $C_{\text{tot}}$ ,
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.



Données de  $E^\circ$  (en volt) :  $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo} : -0,20$  ;  $\text{MoO}_3/\text{Mo}^{3+} : 0,32$  ;  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : 1,23$ .

Indiquer pour chacun des domaines (A, B, . . . ) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

Calculer les pentes pour les couples  $\text{MoO}_2/\text{Mo}^{3+}$  et  $\text{MoO}_4^{2-} / \text{MoO}_2$ .

3) Dédurre du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée  $C_{\text{tot}}$ . Dédurre de même la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion molybdate.

4) Sur le diagramme ont été portées en pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles. Indiquer lesquels des domaines précédents correspondent à une zone de corrosion, d'immunité ou de passivité du métal.

5) Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée d'une suspension de dioxyde de molybdène ? Écrire les équations-bilan correspondantes.

**Exercice 42 : Analyse de protocole expérimental (CCP)**

Procotole de titrage du dioxygène dissous dans l'eau du robinet :

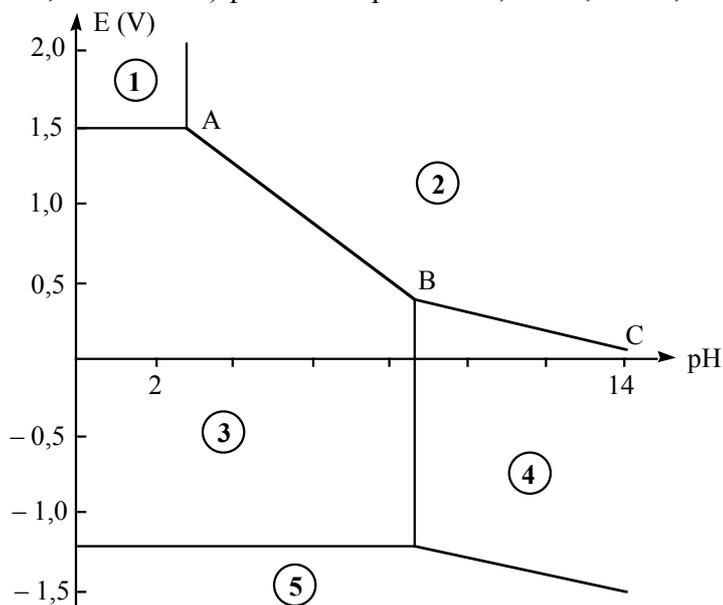
*Étape n°1 :* On remplit d'eau un erlenmeyer de 150 cm<sup>3</sup> et on y ajoute 3 g de MnSO<sub>4</sub> (en excès et soluble dans l'eau) ainsi que 0,5 g de pastilles de soude (pH > 12). On bouche l'erlenmeyer au ras du ménisque et on agite vigoureusement pendant 20 min.

*Étape n°2 :* On ajoute de l'acide chlorhydrique pour revenir à un pH < 2, puis on ajoute 4 g d'iodure de potassium.

*Étape n°3 :* On prélève V = 50,0 cm<sup>3</sup> de la solution obtenue et on dose le diiode formé par du thiosulfate de sodium de concentration C = 0,0500 mol.L<sup>-1</sup>. L'équivalence est obtenue pour un volume V<sub>éq</sub> = 5,00 cm<sup>3</sup> de réactif titrant versé.

Données à 298 K : pK<sub>S1</sub>(Mn(OH)<sub>2</sub>) = 12,7 ; pK<sub>S2</sub>(Mn(OH)<sub>3</sub>) = 35,7 ;  
 E°(Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>) = 1,50 V ; E°(O<sub>2</sub>(g)/H<sub>2</sub>O) = 1,23 V ;  
 E°(I<sub>2</sub>(aq)/I<sup>-</sup>) = 0,62 V ; E°(S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 0,08 V.

diagramme E-pH (C<sub>0</sub> = 0,010 mol.L<sup>-1</sup>) pour les espèces Mn, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn(OH)<sub>2</sub> et Mn(OH)<sub>3</sub>.



Discuter/justifier le protocole expérimental précédent et déterminer numériquement la concentration C<sub>O2</sub> du dioxygène dissous dans l'eau du robinet.

**Exercice 43 : Électrolyse en milieu anhydre, OM, cristallographie (CCINP)**

Le difluor est produit industriellement par électrolyse d'un mélange anhydre de HF et KF fondus vers 95°C. L'anode est constituée de carbone poreux non graphité et la cathode est en acier. La conduction au sein de l'électrolyte est assurée par les ions provenant de KF fondu. Le difluor se forme à l'anode, tandis que du dihydrogène est formé à la cathode. Il est nécessaire de séparer le difluor formé du dihydrogène car ils réagissent très violemment entre eux. Bien que la différence de potentiel thermodynamique d'électrolyse U<sub>th</sub> soit d'environ 2,90 V, la différence de potentiel appliquée lors de l'électrolyse U<sub>imposée</sub> doit être de l'ordre de 8 à 10 V pour obtenir une densité de courant de l'ordre de 12 A.dm<sup>-2</sup>. Le rendement en courant vaut dans ces conditions 95%.

Données : Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : F (19,0), K (39,1)  
 Nombre d'Avogadro : Na = 6,02.10<sup>23</sup> C.mol<sup>-1</sup> ; Faraday : F = 96500 C.mol<sup>-1</sup>.  
 Surtensions : |η (HF(l)/H<sub>2</sub>(g))| = 0,4 V et |η (F<sub>2</sub>(g)/HF(l))| = 3,0 V  
 KF : masse volumique ρ = 2480 kg.m<sup>-3</sup>.

- 1) Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du difluor, par analogie avec celui du dioxygène.
- 2) Commenter l'indice de liaison du difluor.

3) Le fluorure de potassium KF est un solide cristallin dont la maille peut être décrite de la manière suivante : les anions occupent les sites normaux d'un cubique à faces centrées et les cations en occupent les sites octaédriques. Faire un schéma de la maille et préciser la coordinence cation/anions et anion/cations.

4) À l'aide des données, indiquer le paramètre de la maille  $a$  du cristal KF.

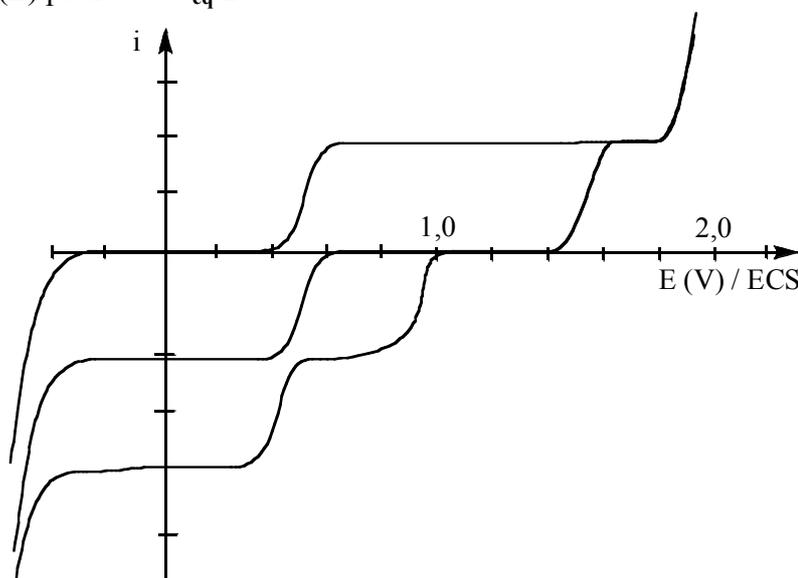
5) Tracer l'allure du diagramme  $i$ - $E$  impliqué lors de l'électrolyse décrite plus haut. Commenter la différence observée entre  $U_{th}$  et  $U_{imposée}$ .

6) Déterminer la quantité journalière de difluor produite pour une intensité d'électrolyse  $I = 6$  kA dans les conditions décrites plus haut.

#### Exercice 44 : Analyse de document/question ouverte (CCP)

On réalise le titrage potentiométrique d'une solution aqueuse de sulfate de fer(II) acidifiée à  $pH=0$  par une solution de permanganate de potassium. L'électrode indicatrice est en platine et l'électrode au calomel saturée sert de référence ( $E_{ECS} = 0,24$  V, système rapide). La figure ci-dessous représente les courbes intensité-potential du système pour les volumes de permanganate versés  $V = 0$  mL,  $V = V_{eq}$  et  $V = 2 V_{eq}$ , le potentiel étant mesuré par rapport à l'ECS.

Tracer la courbe  $i=f(E)$  pour  $V = V_{eq}/2$ .



Données :  $E^\circ(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = 2,08$  V ;  $E^\circ(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51$  V ;  
 $E^\circ(O_2 / H_2O) = 1,23$  V ;  $E^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77$  V ;  
 $E^\circ(H^+ / H_2) = 0,00$  V ;  $E^\circ(Fe^{2+} / Fe) = -0,44$  V ;  
 $E^\circ(K^+ / K) = -2,92$  V.

$\eta(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = 0,2$  V sur Pt ;  $\eta(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 0,2$  V sur Pt ;  
 $\eta(O_2 / H_2O) = 0,8$  V sur Pt ;  $\eta(H^+ / H_2) = 0,05$  V sur Pt.

#### Exercice 45 : (Centrale)

On se propose de réaliser l'électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse.

1) On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, le bain étant maintenu à  $pH = 4$  par un tampon (pour éviter la dismutation du dichlore). Préciser les réactions en compétition à l'anode et à la cathode. Quel serait le bilan de l'électrolyse prévu par la thermodynamique ? Estimer alors la tension minimale d'électrolyse.

2) Le procédé « dit au mercure » utilise une anode en titane et une cathode en mercure liquide, le fond cathodique étant incliné à 1%, ce qui permet d'extraire les dépôts cathodiques (cathode dite circulante, le mercure extrait étant recyclé). Le  $pH$  est toujours maintenu à 4. On précise que le

mercure forme un amalgame de sodium, ce qui ramène le potentiel standard du couple  $\text{Na}^+ / \text{Na}$ , désormais  $\text{Na}^+ / \text{Na}(\text{Hg})$  à  $-1,70 \text{ V}$ .

a) À l'aide des surtensions (surpotentiels) cinétiques données en annexe, tracer les courbes intensité-potentiel à l'anode et à la cathode. Quelles sont les réactions anodiques et cathodiques ?

b) Écrire l'équation bilan de l'électrolyse et montrer graphiquement comment on peut estimer la tension d'électrolyse pour un courant d'intensité  $I$  fixée. En donner un ordre de grandeur.

3) L'industriel applique en fait une tension de  $3,9 \text{ V}$  pour une densité de courant  $j = 1 \text{ A.cm}^{-2}$ . On suppose que le sodium se forme très majoritairement à la cathode, le rendement faradique valant approximativement  $\rho = 0,92$ .

a) Calculer la masse de sodium formé en 1 heure sur une nappe de mercure de section  $S = 200 \text{ cm}^2$ . On donne  $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$ .

b) Pourquoi cet excès de tension ?

c) Déterminer l'énergie électrique nécessaire (en J et en kWh) pour produire 1 kg de sodium dans ces conditions.

Données à  $298 \text{ K}$  :

Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couple	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}^-$	$\text{Na}^+ / \text{Na}(\text{s})$
$E^\circ (\text{V})$	1,23	0,00	1,40	-2,71

Surtensions (surpotentiels) cinétiques :

sur titane :  $|\eta| (\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}^-) = 0,1 \text{ V}$  ;  $|\eta| (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,4 \text{ V}$

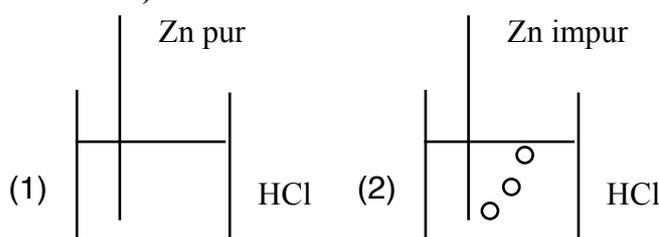
sur mercure :  $|\eta| (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 1,6 \text{ V}$  ;  $|\eta| (\text{Na}^+ / \text{Na}(\text{Hg})) = 0,0 \text{ V}$

#### Exercice 46 : (Centrale et CCINP , question ouverte)

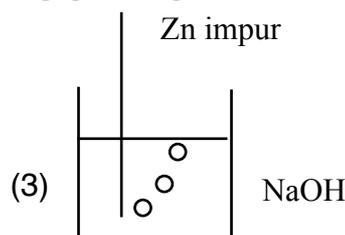
1) Expliquer pourquoi il ne se passe rien dans le bécher (1) alors que dans le bécher (2) on observe un dégagement gazeux.

$$E^\circ (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}.$$



2) Expliquer pourquoi on observe un dégagement gazeux violent dans le bécher (3).



#### Exercice 47 : (CCP)

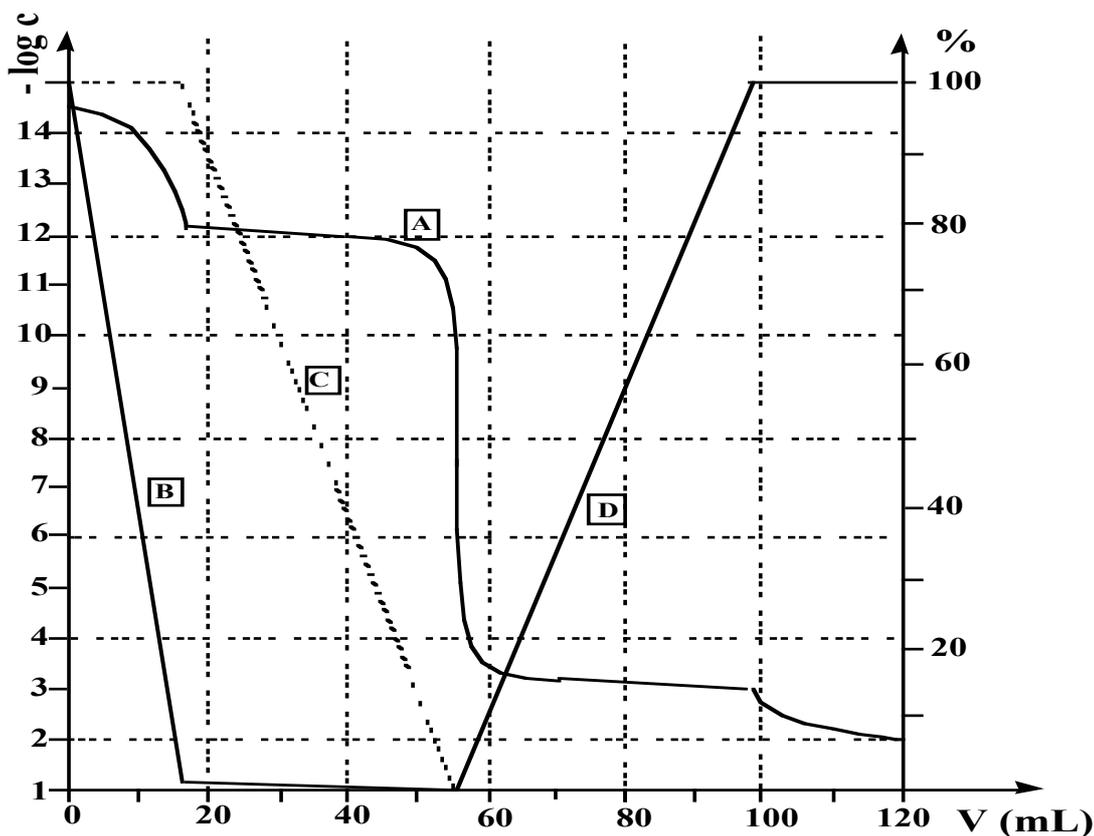
La figure ci-après représente le dosage de  $20 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse contenant des ions  $\text{Ag}^+$  et des ions  $\text{Hg}^{2+}$  aux concentrations initiales respectives de  $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , par une solution d'ions iodure à la concentration initiale de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Identifier les courbes A, B, C et D. Écrire les réactions ou décrire les phénomènes se produisant au cours des quatre parties du dosage.

Peut-on prévoir la nature du solide précipitant le premier ?

2) Retrouver par le calcul les coordonnées du second point anguleux visible sur la courbe A.

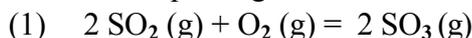
Données :  $\text{AgI} : pK_{s1} = 16$ .  $\text{HgI}_2 : pK_{s2} = 26$ .  $\text{HgI}_4^{2-} : pK_D = 30$ .



## Thermodynamique et Diagrammes binaires

### Exercice 48 : (CCP)

On étudie la réaction en phase gazeuse suivante :



- 1) Donner les représentations de Lewis et la géométrie des espèces  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les molécules  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  sont-elles polaires ?
- 2) Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de cette réaction. Commenter les signes.
- 3) Exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température. Montrer que  $\ln K^\circ = -22,6 + 2,38 \cdot 10^4 / T$ .
- 4) Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre ? d'une augmentation de pression ? d'ajout de diazote à température et pression constantes ?
- 5) On introduit initialement 100 mol de dioxyde de soufre et 50 mol de dioxygène sous 2 bar (pression maintenue constante). Quelle température choisir pour obtenir un avancement de 48 mol à l'équilibre ?
- 6) On introduit initialement 100 mol de dioxyde de soufre et 50 mol de dioxygène dans un réacteur maintenu à température constante  $T = 500^\circ\text{C}$ . Exprimer les pressions partielles de chaque constituant et déterminer la pression  $P$  à imposer pour obtenir un rendement de 98%.

Données à 298 K :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;

Constituant	$\text{SO}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{SO}_3 (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	-296,8		-395,7
$S_m^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	248,1	205,0	256,6

### Exercice 49 : (CCP)

On étudie la réaction en phase gazeuse suivante :  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

- 1) Calculer les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction à 298K : enthalpie standard de

réaction, entropie standard de réaction (commenter son signe), enthalpie libre standard de réaction, constante d'équilibre (commenter sa valeur).

2) Un mélange des 4 constituants est maintenu à 800 K et sous 1 bar. La composition molaire initiale de ce mélange est la suivante : CH<sub>4</sub> (20%), H<sub>2</sub>O (60%), CO (10%) et H<sub>2</sub> (10%). Calculer l'enthalpie libre de réaction dans ces conditions. Comment le système évolue-t-il ?

*Dans la suite de l'énoncé, on suppose que l'on part initialement d'un mélange équimolaire des réactifs.*

3) Calculer le nombre de degré de liberté du système à l'équilibre dans ces conditions.

4) Exprimer le taux de conversion  $\alpha$  en fonction de  $K^\circ$  et P à température constante. Sachant que  $K^\circ(1028) = 16$ , calculer ce taux de conversion pour T = 1028 K.

5) Faut-il augmenter ou diminuer la pression à température constante pour favoriser la réaction ?

6) Industriellement, la réaction est effectuée sous 1 bar, à haute température et en présence de catalyseur à base de nickel. Commenter.

*Données à 298 K :*

	CO(g)	CH <sub>4</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	- 110,5	- 74,8	- 393,5		- 241,8	
$S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	197,6	186,2	213,8	130,6	188,8	205,1

### Exercice 50 : (CCP)

1) On considère l'équilibre suivant : N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub> (g) = 2 NH<sub>3</sub> (g)

On donne :  $K^\circ = 2.10^{-4}$  à T<sub>1</sub> = 713 K et  $K^\circ = 2.10^{-5}$  à T<sub>2</sub> = 850 K. On suppose de plus que l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

1) Calculer la température d'inversion de l'équilibre, c'est-à-dire telle que  $K^\circ = 1$ .

2) On part d'un mélange stoechiométrique de réactifs (n<sub>0</sub> mole de diazote) que l'on introduit dans un récipient maintenu à pression P et température T<sub>3</sub> = 450 K constantes. Déterminer la valeur de la pression P à imposer pour obtenir un rendement de 90% à l'équilibre.

3) Dans quel sens évoluerait le système si on introduisait n<sub>0</sub> mole de diazote à T et P constantes au système précédent en équilibre ?

### Exercice 51:

On considère la réaction suivante : (1) 2 Ag<sub>2</sub>O (s) = 4 Ag (s) + O<sub>2</sub> (g).

*Données à 298 K :*  $\Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = - 31,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $S^\circ(\text{Ag}) = 43 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  
 $S^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = 121 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $S^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

1) Calculer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  de la réaction (1) à 298 K et à 373 K.

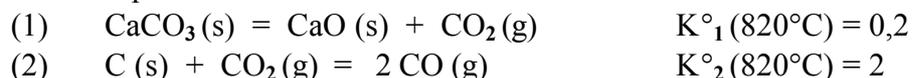
2) On introduit n<sub>0</sub> = 0,01 mol d'oxyde d'argent dans un récipient de 2,0 L initialement vide et maintenu à 100°C. Calculer, à l'équilibre la pression à l'intérieur du récipient et la quantité restante d'oxyde.

3) À la même température, le volume du récipient est progressivement augmenté. Représenter l'allure de la courbe P = f(V) à l'équilibre après avoir donné son expression.

4) On considère l'état d'équilibre de la question 2). On introduit du dioxygène gazeux à température et volume constants tel que P = 4 bar. Décrire qualitativement le phénomène observé et préciser s'il y a rupture d'équilibre.

### Exercice 52 : (CCP)

On considère les deux équilibres suivants :



On introduit 1 mol de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et 1 mol de carbone dans un récipient de  $V = 22,4 \text{ L}$  maintenu à  $820^\circ\text{C}$ . Déterminer les quantités de matière des produits, ainsi que la pression à l'équilibre.

### Exercice 53 : (Centrale)

Dans un réacteur isotherme et isochore on introduit  $10^{-2}$  mol de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $x$  mol de  $\text{H}_2$ . Les équilibres suivants peuvent s'établir :



Déterminer  $f(x) = P(\text{H}_2) / P_{\text{tot}}$  à l'équilibre et le tracer.

### Exercice 54 : (CCP)

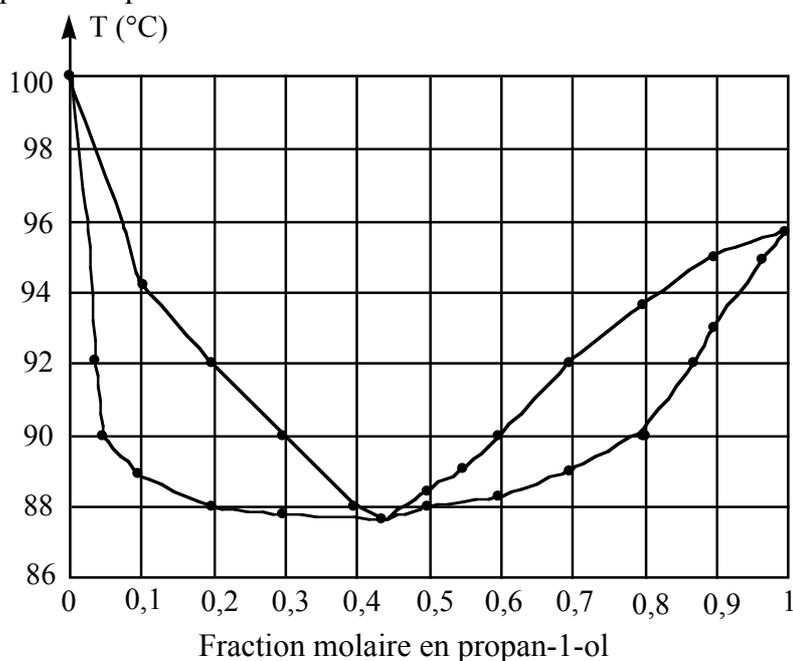
On donne ci-après le diagramme isobare du système eau-propan-1-ol. (eau = 1, propanol = 2).

1) Décrire les domaines du diagramme. Comment s'appelle le point particulier du diagramme ?

2) Les données précises de ce point sont :  $x_2 = 0,43$  et  $T = 87,6^\circ\text{C}$ . Calculer  $w_2$  en fonction de  $x_2$ .

3) On chauffe 10 mol d'un mélange eau-propan-1-ol de fraction molaire  $x_2 = 0,2$  de  $86$  à  $94^\circ\text{C}$ . Décrire les phénomènes observés et représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique.

4) On considère toujours le mélange précédent. Calculer la quantité de matière de propan-2-ol dans chaque phase lorsque la température atteint  $90^\circ\text{C}$ .



### Exercice 55 : (CCP)

On cherche à déterminer la température maximale de flamme d'un chalumeau à acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), en considérant que la combustion de l'acétylène est totale.

1) Déterminer cette température si on part de 2 mol d'acétylène et de 5 mol de  $\text{O}_2$  pur à 298 K.

2) Même question, dans le cas où  $\text{O}_2$  pur est remplacé par de l'air en quantité stoechiométrique.

Données :  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 33,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $C_p(\text{CO}_2) = 28,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

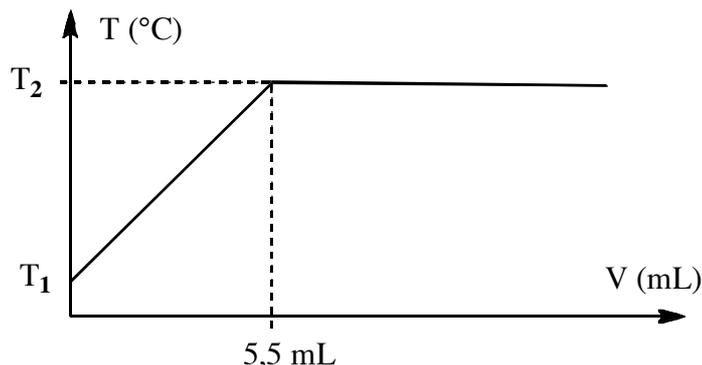
- pour la combustion totale d'une mole d'acétylène à 298 K fournissant l'eau sous forme liquide, on a :  $\Delta_r H^\circ = -1606 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Exercice 56 : Température de flamme et oxydo-réduction (question ouverte CCINP)**

L'eau de Javel est une solution aqueuse basique contenant NaCl et NaOCl en quantité équimolaire, obtenue par dismutation du dichlore en milieu basique. On considère une solution commerciale d'eau de Javel à 9,2% ou 4,6% en chlore actif (masse de dichlore que peut libérer 100 g de solution).

On réalise le protocole expérimental suivant :

- 1) On introduit 50 mL d'eau de Javel commerciale et 100 mL d'eau distillée dans un réacteur calorifugé.
- 2) On homogénéise jusqu'à équilibre thermique à  $T_1$ .
- 3) On titre la solution résultante par une solution aqueuse d'iodure de potassium à  $C_2 = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$  (de température  $T_1$ ). On relève la température en fonction du volume versé et on obtient la courbe suivante :

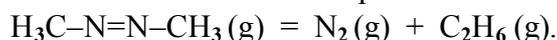


*Question* : analyser les résultats expérimentaux et les comparer aux données fournies. Quelle solution commerciale d'eau de Javel a été utilisée ?

*Données* :  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $E^{\circ}(\text{IO}_3^- / \text{I}^-) = 1,10 \text{ V}$  ;  $E^{\circ}(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = 1,70 \text{ V}$  ;  
 $\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$  :  $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$  ( $-221,3$ ) ;  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  ( $-55,2$ ) ;  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  ( $-107,1$ ) ;  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  ( $-167,2$ ).  
 Densités des solutions aqueuses toutes considérées proches de 1  
 Capacité calorifique massique de l'eau (et des solutions aqueuses) :  $c_p = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  ;  
 Capacité calorifique du réacteur :  $C_R = 90,0 \text{ J.K}^{-1}$ .

**Cinétique****Exercice 57: (CCP)**

On considère la réaction de décomposition du diazoéthane en phase gazeuse :

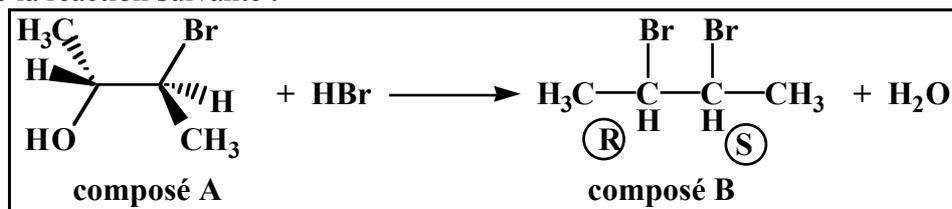


La réaction est totale et d'ordre 1. On introduit dans un récipient indilatable, initialement vide et maintenu à température constante, du diazoéthane pur sous une pression  $P_0 = 0,213 \text{ bar}$ .

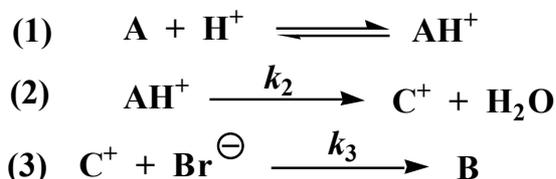
- 1) Que vaudrait la pression totale au bout d'un temps infini ?
- 2) À  $t = 100 \text{ s}$ , on mesure une pression totale de  $P = 0,215 \text{ bar}$ .
  - a) Exprimer le coefficient de dissociation du diazoéthane  $\alpha(t)$  en fonction du temps.
  - b) Calculer  $\alpha$  pour  $t = 100 \text{ s}$ .
  - c) Exprimer la pression régnant dans le récipient en fonction du temps  $P(t)$ .
  - d) Calculer le temps de demi-réaction.

**Exercice 58 : (CCP)**

On considère la réaction suivante :



Le mécanisme de cette réaction est :



$\text{C}^+$  représente un cation ponté bromonium.

- 1) Expliciter les 3 étapes du mécanisme en indiquant les déplacements d'électrons.
- 2) On peut considérer que la première étape est très rapide et équilibrée, de constante  $K_1$ . Exprimer la vitesse d'apparition de **B** et de  $\text{C}^+$ . En utilisant une (ou des) approximation(s) adéquate(s) et justifiée(s), exprimer la vitesse de la réaction en fonction de  $k_2$ ,  $K_1$ ,  $[\text{A}]$  et  $[\text{H}^+]$ .

**Exercice 59 : (CCP)**

On introduit du buta-1,3-diène pur dans un récipient de volume constant, maintenu à température constante  $T = 574,7 \text{ K}$ . On relève la pression régnant dans le récipient pour plusieurs temps  $t$ .

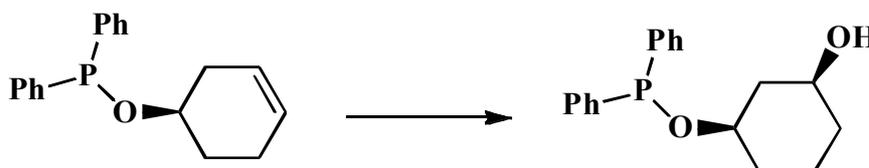
t (min)	0	30,0	60,0	90,0	120,0	150,0
P (mbar)	925	813	747	700	668	642

- 1) Quelle réaction a lieu ? Indiquer la structure et le nom du produit obtenu.
- 2) Déterminer la relation entre le temps  $t$ , la pression  $P$  à l'instant  $t$  et la pression  $P_0$  à  $t = 0$ .
- 3) En déduire l'ordre et la constante de vitesse de la réaction.
- 4) Comment obtenir le temps de demi-réaction ? L'ordre de la réaction est-il en accord avec la première question ?

## Complexes : OM et cycles catalytiques

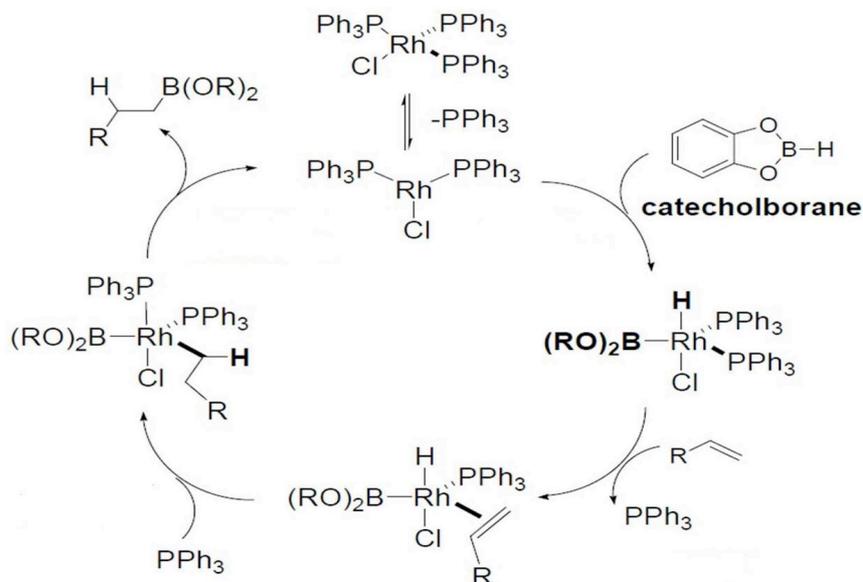
**Exercice 60 : (CCP)**

On étudie la séquence d'hydroboration – hydrolyse oxydante appliquée à la transformation suivante :



- 1) Donner les conditions opératoires classiques pour effectuer cette transformation.
- 2) Donner la configuration électronique du rhodium Rh ( $Z = 45$ ) et indiquer sa position dans le tableau périodique.

On étudie le cycle catalytique suivant :

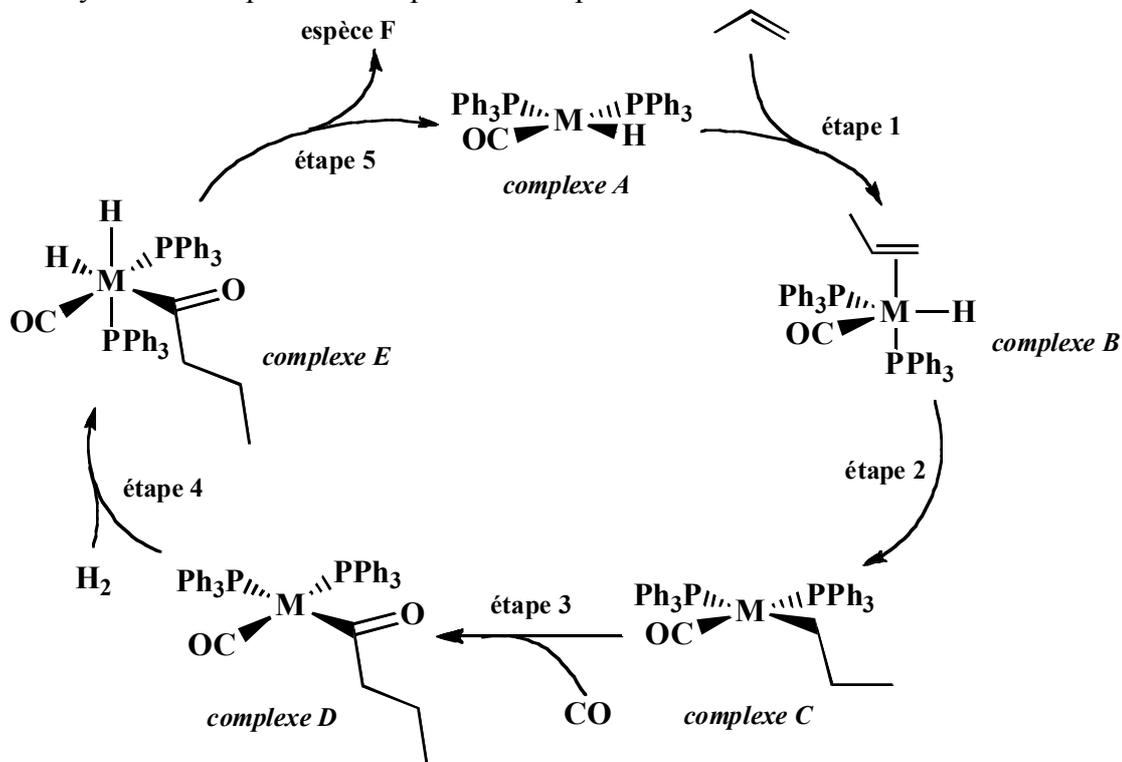


3) Nommer les processus impliqués dans les étapes du cycle catalytique fourni. Quel est le catalyseur ? Y a-t-il un pré-catalyseur ?

4) Donner l'équation bilan de la réaction modélisée par le cycle catalytique. La réaction est-elle régiosélective ? Si oui, quelle étape est à l'origine de la régiosélectivité ?

### Exercice 61 : (CCP)

L'hydroformylation est une voie de synthèse pour produire des aldéhydes à partir d'alcène en utilisant des complexes métalliques de cobalt ou de rhodium. Le cycle catalytique de l'hydroformylation est représenté ci-après où M représente le cobalt ou le rhodium.



1) Donner les configuration électronique du cobalt Co ( $Z = 27$ ) et du rhodium Rh ( $Z = 45$ ) dans leur état fondamental. Comparer leur utilisation dans la réaction d'hydroformylation.

2) Donner l'équation bilan de la réaction modélisée par le cycle catalytique en précisant la structure du composé F. Nommer les différents processus impliqués dans toutes les étapes du cycle

catalytique.

3) Comparer qualitativement les nombres d'onde de vibration d'élongation des liaisons CO dans CO(g) et dans les complexes A, D et E.

4) Lors de la réaction d'hydroformylation, un isomère de chaîne du composé F peut se former en quantité relativement importante si on utilise le complexe de cobalt comme catalyseur. Identifier cet isomère et expliquer sa formation à l'aide du cycle catalytique.

5) Proposer une méthode pour transformer le propène en butanal par voie magnésienne, en détaillant le mécanisme d'action de l'organomagnésien.

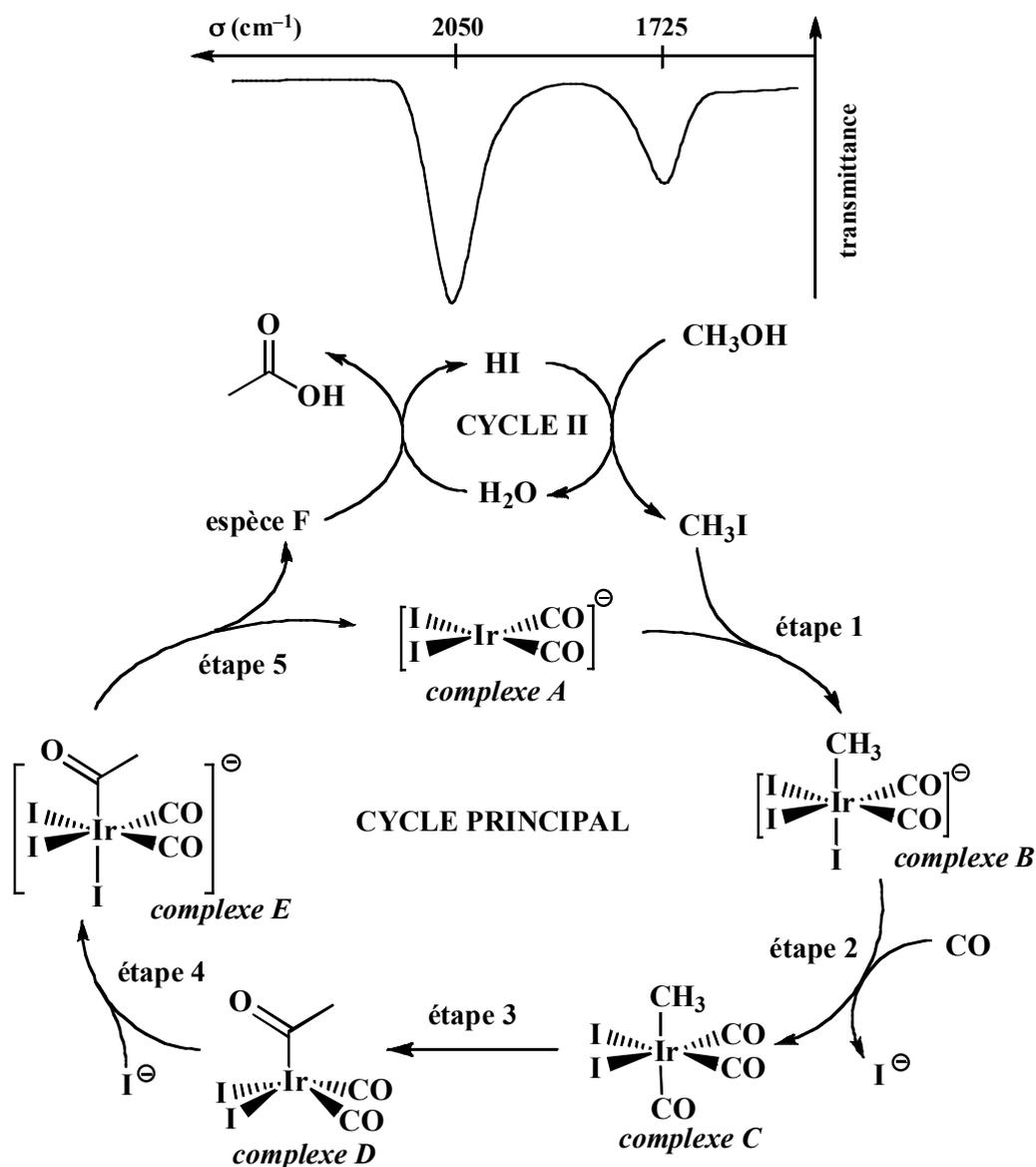
6) Conclure sur l'utilité du cycle catalytique pour la synthèse de butanal.

### Exercice 62 : Analyse de documents (CCP)

Présenter les avantages du procédé Cativa dont le cycle catalytique est représenté dans les documents ci-après, en précisant l'équation bilan, le rôle et la structure de chaque composé impliqué, ainsi que le type de chaque processus.

À quel composé du cycle catalytique peut correspondre le spectre IR représenté dans un des documents ?

Documents :



### Exercice 63 : Orbitales et complexes cuivre-cyanure (Analyse de documents, CCINP)

L'ion cyanure  $\text{CN}^-$  forme 3 complexes avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Celui de plus fort indice de coordination a une structure plan-carré.

- 1) Établir la configuration électronique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'état fondamental ( $Z_{\text{Cu}} = 29$ ).
- 2) Quelles sont les OA à prendre en compte pour construire le diagramme d'OM de l'ion cyanure ? Pourquoi celles de l'atome N sont de plus faible énergie que celles de l'atome C ?
- 3) La figure 1 donne le diagramme d'OM de  $\text{CN}^-$ , les OM étant numérotées de 1 à 8. Quelles sont les interactions entre OA à considérer pour construire les OM de l'ion cyanure (l'axe internucléaire sera placé sur l'axe Oz d'un repère Oxyz).
- 4) Quelles sont les OM de symétrie  $\sigma$  et les OM de symétrie  $\pi$  sur le diagramme ? Représenter conventionnellement les OM 3 (ou 4) et 6 (ou 7).
- 5) Préciser quelles sont les orbitales frontalières de l'ion cyanure.

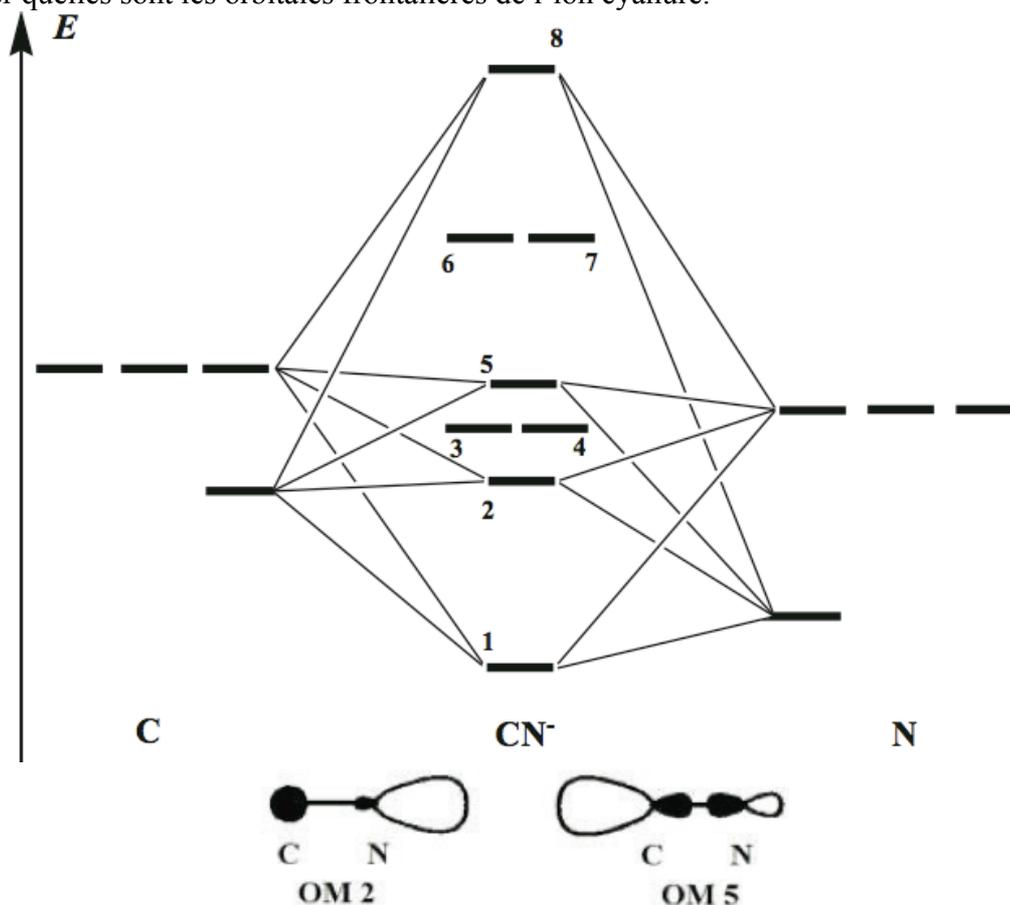


Figure 1 : diagramme d'OM de l'ion  $\text{CN}^-$  et représentations conventionnelles des OM 2 et 5

- 6) Le ligand  $\text{CN}^-$  est  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur. Définir ces termes et représenter des exemples d'interaction orbitaire qui expliquent ces effets, dans le cas du complexe de géométrie plan-carré formé entre l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et l'ion  $\text{CN}^-$  (l'axe Oz étant considéré perpendiculaire au plan du complexe).

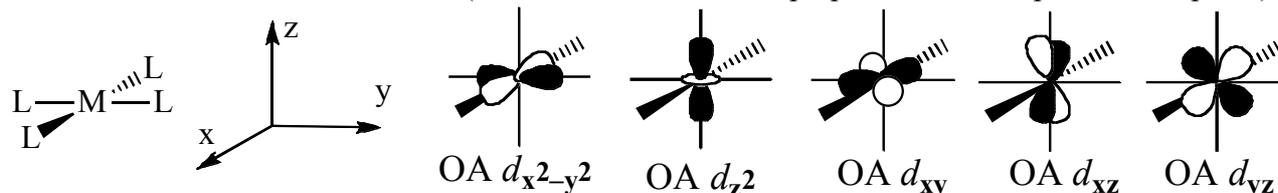


figure 2 : structure du complexe plan-carré et formes des OA d.

- 7) Quelle est la conséquence de l'effet  $\pi$ -accepteur sur la longueur de la liaison CN dans le complexe par rapport à celle de l'ion libre ?

La figure 3 correspond à la simulation du dosage de  $V_0 = 10,0$  mL de solution de sulfate de cuivre(II) à  $0,050$  mol.L<sup>-1</sup> par une solution S de cyanure de potassium à  $0,50$  mol.L<sup>-1</sup>. Les courbes représentent pCN et le pourcentage de chacune des espèces contenant Cu<sup>2+</sup> libre ou complexé en fonction du volume de solution S ajouté.

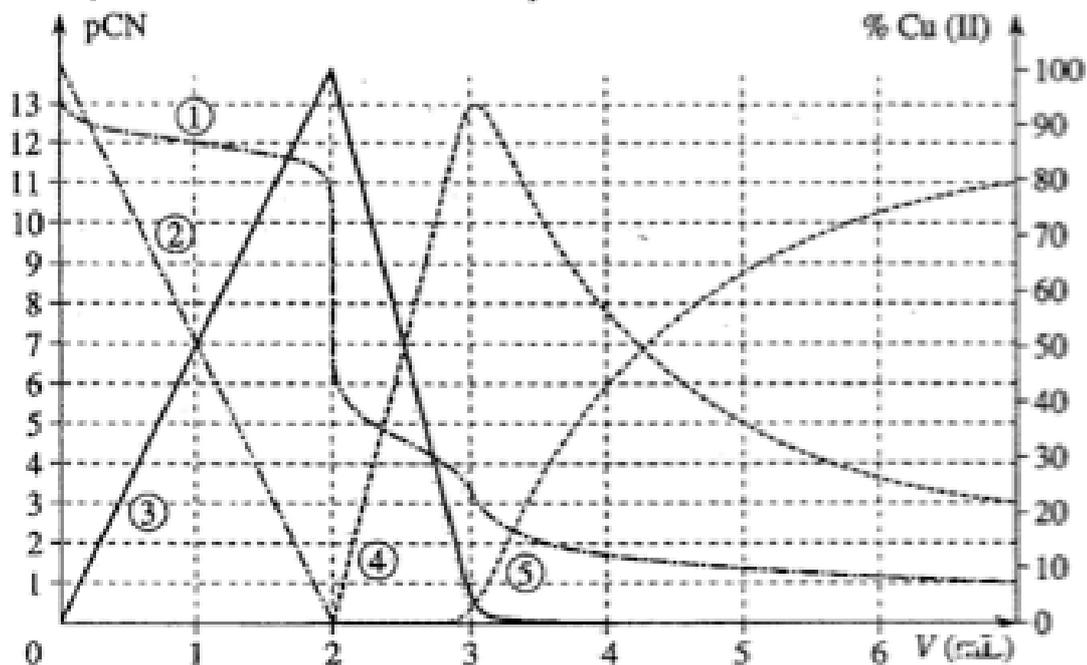


figure 3 : titrage d'une solution de sulfate de cuivre(II) par la solution S de cyanure de potassium.

- 8) À l'aide des volumes équivalents, déterminer la formule des complexes formés au cours du dosage. Identifier chacune des courbes de la figure 3.
- 9) À l'aide de la figure 3, déterminer les constantes globales  $\beta_a$  de formation des complexes, correspondant aux réactions de type  $\text{Cu}^{2+} + a \text{CN}^- = \text{Cu}(\text{CN})_a^{2-a}$ .
- 10) Représenter le diagramme de prédominance des espèces du Cu(II) en fonction de pCN.

## Cristallographie

### Exercice 64 : (CCP)

Le fer  $\alpha$  cristallise suivant un réseau cubique centré ; sa masse volumique vaut  $7840$  kg.m<sup>-3</sup>.

Le fer  $\gamma$  cristallise suivant un réseau cubique à faces centrées.

- 1) Déterminer la masse volumique du fer  $\gamma$ .
- 2) Calculer la compacité de ces deux empilements.
- 3) Combien le fer  $\gamma$  possède-t-il de sites octaédriques ? Quel est le rayon de ce site ? On donne pour cette question la masse molaire du fer :  $M_{\text{Fe}} = 55,8$  g.mol<sup>-1</sup>.

### Exercice 65 :

Un acier (alliage fer-carbone) contient 1,7% en masse de carbone. La structure de base correspond à celle de Fe( $\gamma$ ), de structure cubique à faces centrées et de paramètre de maille égal à  $3,6$  Å.

- 1) Représenter la maille du fer( $\gamma$ ) et indiquer la position et la nature des sites interstitiels. Ces sites interstitiels sont-ils réguliers ?

- 2) Calculer le rayon métallique du fer. Calculer le rayon maximal d'un atome que l'on puisse insérer facilement pour chaque type de site interstitiel.
- 3) Sachant que le rayon du carbone vaut  $0,77 \text{ \AA}$ , indiquer le type de site dans lequel il se trouve. Commenter.
- 4) Donner la formule de l'alliage Fe-C. Calculer sa masse volumique.
- 5) Expliquer pourquoi l'acier est plus rigide que le fer pur.

Données :  $M_{\text{Fe}} = 55,9 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Exercice 66 : (Centrale)

La variété allotropique  $\beta$  du titane correspond à un empilement cubique centré, dont le paramètre  $a$  vaut  $332 \text{ pm}$ .

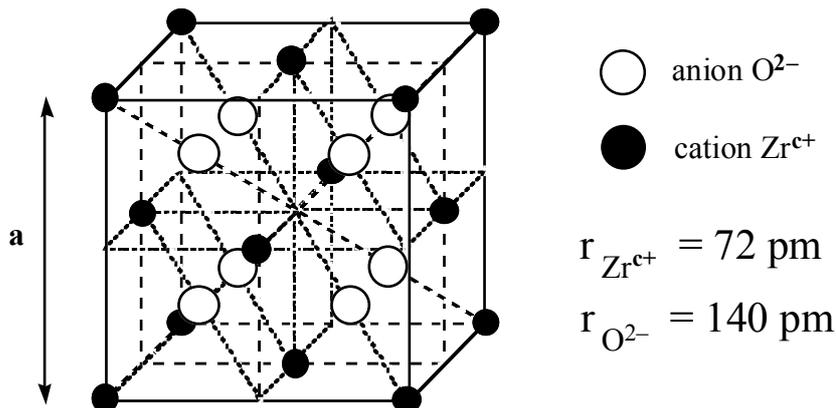
- 1) Déterminer la configuration électronique de Ti et  $\text{Ti}^{2+}$ .
- 2) Calculer le rayon métallique du titane dans la variété  $\beta$ . Quelle est la coordinence ?
- 3) Calculer la compacité ainsi que la masse volumique de cette variété.
- 4) Indiquer la position et le nombre de sites tétraédriques dans la maille élémentaire. Mêmes questions pour les sites octaédriques. Ces sites interstitiels sont-ils réguliers ?
- 5) On désire insérer des atomes d'hydrogène dans un cristal de titane, comme méthode de stockage de l'hydrogène.
  - Dans quel(s) type(s) de site l'hydrogène peut-il s'insérer ?
  - Calculer la compacité de la structure lorsqu'un quart des sites possibles sont occupés.

Données :  $Z(\text{Ti}) = 22$  ;  $M_{\text{Ti}} = 47,87 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $R_{\text{cov}}(\text{H}) = 37 \text{ pm}$ .

### Exercice 67 : (CCP, extrait)

Données :  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{B}) = 10,8 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Zr}) = 91 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 5) La maille élémentaire de l'oxyde de zirconium  $\text{Zr}_a\text{O}_b$  est représenté dans le document suivant. Déduire des données disponible la formule de cet oxyde, la charge du cation  $\text{Zr}^{c+}$ , la coordinence de chaque ion et la masse volumique de cet oxyde.



## Exercices avec plusieurs thèmes de chimie minérale

### Exercice 68 : (CCP)

L'arséniure de gallium GaAs peut être préparé par la réaction suivante :



Le cristal d'arséniure de gallium GaAs peut être décrit par la maille suivante : les atomes de gallium occupent les noeuds d'une maille cubique à faces centrées. Ils sont tangents aux atomes d'arsenic qui occupent des sites tétraédriques. Le paramètre de la maille vaut  $a = 0,565 \text{ nm}$ .

*Données :*  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  
 $M(\text{Ga}) = 69,7 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{As}) = 74,9 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
 $T_{\text{fus}}(\text{Ga}) = 29,8^\circ\text{C}$  ;  $T_{\text{fus}}(\text{As}) \approx 817^\circ\text{C}$  ;  $T_{\text{fus}}(\text{GaAs}) = 1240^\circ\text{C}$   
 Rayon de l'atome de d'arsenic = 115 pm

à 298 K :	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
AsCl <sub>3</sub> (l)	- 305	- 259,4
GaAs(s)	- 71	- 67,8

- 1) Représenter une maille de GaAs et calculer le rayon de l'atome de gallium dans cette structure.
- 2) Donner l'expression littérale puis numérique de la masse volumique de GaAs. Commenter.
- 3) Déterminer le nombre de degrés de liberté de l'équation (1) à T et P fixées.
- 4) Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 298 K et à 1000 K. Commenter.
- 5) On peut obtenir un nombre important de cristaux de GaAs pour un système maintenu à température  $T = 1100 \text{ K}$  sous  $P = 10^{-3} \text{ bar}$ . Commenter le choix de ces deux paramètres.

### Exercice 69 : (CCP)

- 1) Le strontium Sr se situe dans la 2ème colonne et la 5ème ligne du tableau périodique. Quel est son numéro atomique et quels sont ses degrés d'oxydation usuels ?
- 2) Le strontium Sr solide réagit fortement avec l'eau. Pourquoi ? Écrire la réaction et calculer sa constante. Que devient le pH d'une solution aqueuse si l'on ajoute Sr(s) ?
- 3) Sr(s) cristallise suivant un empilement cubique à faces centrées. À l'aide des données, déterminer le rayon métallique de Sr ainsi que la masse volumique du cristal de strontium. Peut-on réaliser un alliage d'insertion Sr-Ag ? Justifier votre réponse à l'aide de calculs.

*Données :*  $E^\circ(\text{Sr}^{x+}/\text{Sr}) = - 2,90 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;  
 Sr(s) cristallise suivant un mode cubique à faces centrées tel que  $a = 619 \text{ pm}$  ;  
 Ag(s) cristallise suivant un mode cubique à faces centrées ;  
 densité de Ag(s) = 10,50 à 20°C ;  $T_{\text{fus}}(\text{Ag}) = 962^\circ\text{C}$  ;  
 $M(\text{Sr}) = 87,6 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Exercice 70 : Analyse de documents (CCP)

Commenter et interpréter les données suivantes.

composé	MeOH	MeF	HF
$T_{\text{éb}}$ (°C) sous 1 bar	64,7	- 78,4	19,5

Solubilité dans l'eau à 25°C :

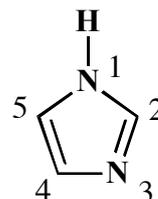
composé	pentane	Et <sub>2</sub> O	pentanamine
s (mol.L <sup>-1</sup> )	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,82	miscible

Constantes d'acidité à 25°C :

$\text{p}K_A(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) \approx 10$   
 acide pentanoïque :  $\text{p}K_A = 4,9$   
 acide hexanedioïque :  $\text{p}K_{A1} = 4,2$  et  $\text{p}K_{A2} = 5,9$

**Exercice 71 : Analyse de documents***Document 1 : propriétés de l'imidazole*

L'imidazole, de structure indiquée ci-contre, est une molécule plane de masse molaire  $M = 68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'imidazole est un solide incolore soluble dans l'eau ( $633 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), dans les alcools comme l'octan-1-ol, ainsi que dans les solvants polaires comme le DMF ou la propanone. L'imidazole est un amphotère dans l'eau et intervient dans deux couples acido-basiques de  $\text{pK}_{a1} = 7,0$  et  $\text{pK}_{a2} \approx 14$ . La

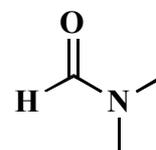


dissolution d'imidazole dans l'eau conduit à une solution un peu basique. Le coefficient de partage octanol-eau  $K_{ow}$  de l'imidazole a été déterminé expérimentalement :  $\log K_{ow} = -0,08$  à  $20^\circ\text{C}$ .

*Document 2 : Coefficient de partage  $K_{ow}$  Octanol/Eau d'un composé organique*

Le  $\log K_{ow}$  est une mesure de solubilité différentielle d'un composé organique dans deux solvants non miscibles (coefficient de partage octanol/eau). La constante de partage  $K_{ow}$  correspond au rapport à l'équilibre des concentrations du composé étudié  $C_{oct}$  et  $C_{eau}$ , respectivement dans l'octanol et dans l'eau, lorsque les deux solutions sont en contact :  $K_{ow} = C_{oct}/C_{eau}$ . Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une molécule.

1) Le N,N-diméthylformamide ou DMF (structure ci-contre) est un solvant organique courant, dont la polarité (3,82 Debye) est plus forte que celle de la propanone (2,91 Debye).



a) Prévoir la géométrie au niveau de l'atome d'azote pour le DMF. Discuter la valeur des angles de liaison et les distances des liaisons C–N.

b) Interpréter la forte polarité du DMF comparée à celle de la propanone.

2) Interpréter la planéité de la molécule d'imidazole au niveau des atomes d'azote.

3) Interpréter l'existence d'un fort moment dipolaire pour l'imidazole (3,67 Debye).

4) Interpréter qualitativement la bonne solubilité de l'imidazole dans l'eau.

5) Établir le diagramme de dominance de l'imidazole en fonction du pH de la solution aqueuse (pour pH compris entre 0 et 15). Préciser les structures des formes acido-basiques en justifiant les sites de protonation et de déprotonation de l'imidazole.

6) On dispose d'une solution notée S contenant initialement  $m_0 = 3,4 \text{ g}$  d'imidazole (soit  $n_0 = 0,050 \text{ mol}$ ) dans  $V_{org} = 30,0 \text{ mL}$  d'octan-1-ol. On cherche à extraire l'imidazole contenu dans cette solution à l'aide de solutions aqueuses.

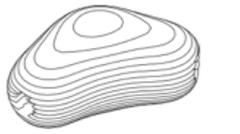
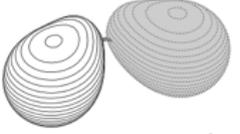
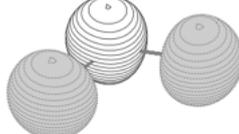
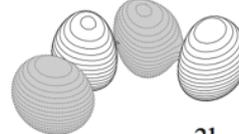
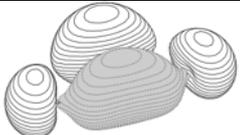
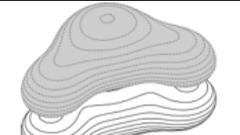
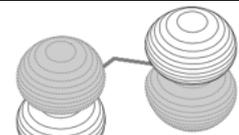
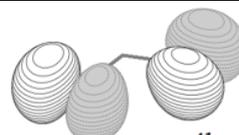
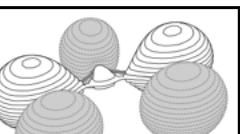
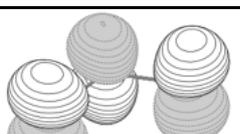
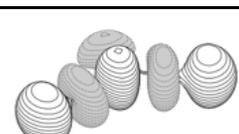
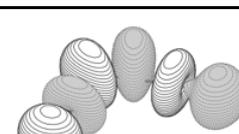
a) On verse cette solution S dans une ampoule à décanter contenant initialement  $V_{aq} = 20,0 \text{ mL}$  d'eau distillée. Après séparation des deux phases, la phase organique contient  $n$  mol d'imidazole. Exprimer  $n$  en fonction de  $n_0$ ,  $V_{aq}$ ,  $V_{org}$  et du coefficient de partage  $K_{ow}$  entre les 2 solvants. En déduire la valeur numérique du rendement d'extraction.

b) On procède de même mais en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à la place d'eau distillée. Comment varie le rendement d'extraction ? Justifier.

c) Extraction multiple : On dispose d'un volume total  $V_{aq} = 20,0 \text{ mL}$  d'eau et de la solution S. On effectue  $k$  extractions successives dans une ampoule à décanter de l'ensemble de la phase organique avec à chaque fois un volume d'eau identique  $v'_{aq} = V_{aq}/k$ . À l'issue de la première extraction, la phase organique contient  $n_1$  mol d'imidazole (qui est encore ensuite partiellement extrait lors de la deuxième extraction). À l'issue de la deuxième extraction, la phase organique contient  $n_2$  mol d'imidazole. À l'issue de la  $k$ -ième extraction, la phase organique contient  $n_k$  mol d'imidazole. Exprimer  $n_1$ ,  $n_2$  puis  $n_k$  en fonction de  $n_0$ ,  $V_{aq}$ ,  $V_{org}$ ,  $K_{ow}$  et  $k$ . Faire l'application numérique pour  $k = 4$ . Conclure sur l'efficacité de l'extraction multiple.

**Exercice 72 : L'ozone (Analyse de documents)***Document 1 : l'ozone*

La molécule d'ozone  $O_3$  est acyclique et coudée présentant un angle entre les 2 liaisons O-O de  $116,8^\circ$ . Elle possède un moment dipolaire d'environ 0,53 Debye. L'ozone  $O_3$  est un composé instable, très réactif et toxique. Il réagit avec l'eau : sa demi-vie dans l'eau (pH = 7) est de 20 minutes à  $20^\circ C$  et de 12 minutes à  $30^\circ C$ . Même à l'état de traces dans une atmosphère urbaine ou industrielle, l'ozone gazeux réagit avec les fonctions alcène présentes dans certains élastomères, conduisant à une rupture des liaisons chimiques dans le polymère (phénomène appelé craquelage), ce qui peut s'avérer très problématique s'il s'agit par exemple de matériau de conduite de carburant. Les orbitales moléculaires (OM) de valence de l'ozone sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Nom et forme de l'OM de $O_3$	 $3a_1$	 $2b_1$	 $4a_1$	 $3b_1$
Énergie	$< -25 \text{ eV}$	$< -25 \text{ eV}$	$< -25 \text{ eV}$	$-15,4 \text{ eV}$
Nom et forme de l'OM de $O_3$	 $5a_1$	 $1b_2$	 $1a_2$	 $4b_1$
Énergie	$-14,8 \text{ eV}$	$-14,5 \text{ eV}$	$-9,1 \text{ eV}$	$-8,0 \text{ eV}$
Nom et forme de l'OM de $O_3$	 $6a_1$	 $2b_2$	 $7a_1$	 $5b_1$
Énergie	$-7,5 \text{ eV}$	$-6,0 \text{ eV}$	$-0,2 \text{ eV}$	$> 5 \text{ eV}$

1) Donner la représentation de Lewis de la molécule d'ozone (cf. document 1). Justifier sa géométrie et discuter l'angle de liaison à l'aide de la théorie VSEPR. Comparer les distances O-O de l'ozone et du dioxygène.

2) Interpréter l'existence d'un moment dipolaire pour la molécule d'ozone.

3) À l'aide des données cinétiques du document n°1 :

a) Déterminer la durée nécessaire pour qu'au moins 90% d'un échantillon d'ozone réagisse avec de l'eau en excès à  $20^\circ C$ .

b) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction de l'ozone avec l'eau à pH = 7.

4) On cherche à interpréter la réaction entre l'ozone et les fonctions alcène d'un élastomère (document n°1) à l'aide des orbitales moléculaires de l'ozone et de l'éthène (documents 1 et 2). Pour la suite de l'exercice, on considèrera que l'énergie de la HO de l'éthène vaut  $-10,6 \text{ eV}$  et que celle de sa BV vaut  $1,4 \text{ eV}$ .

a) Compléter le tableau ci-dessous en associant les OM  $\Psi_1$  à  $\Psi_{12}$  de l'éthène aux orbitales des fragments  $CH_2$  coudés dont elles sont issues (cf. document 2) :

Orbitales des fragments $CH_2$	$\sigma_{CH_2}$	$\pi_{CH_2}$	$n_\sigma$	$n_\pi$	$\sigma^*_{CH_2}$	$\pi^*_{CH_2}$
Orbitale liante de l'éthène						
Orbitale antiliante de l'éthène						

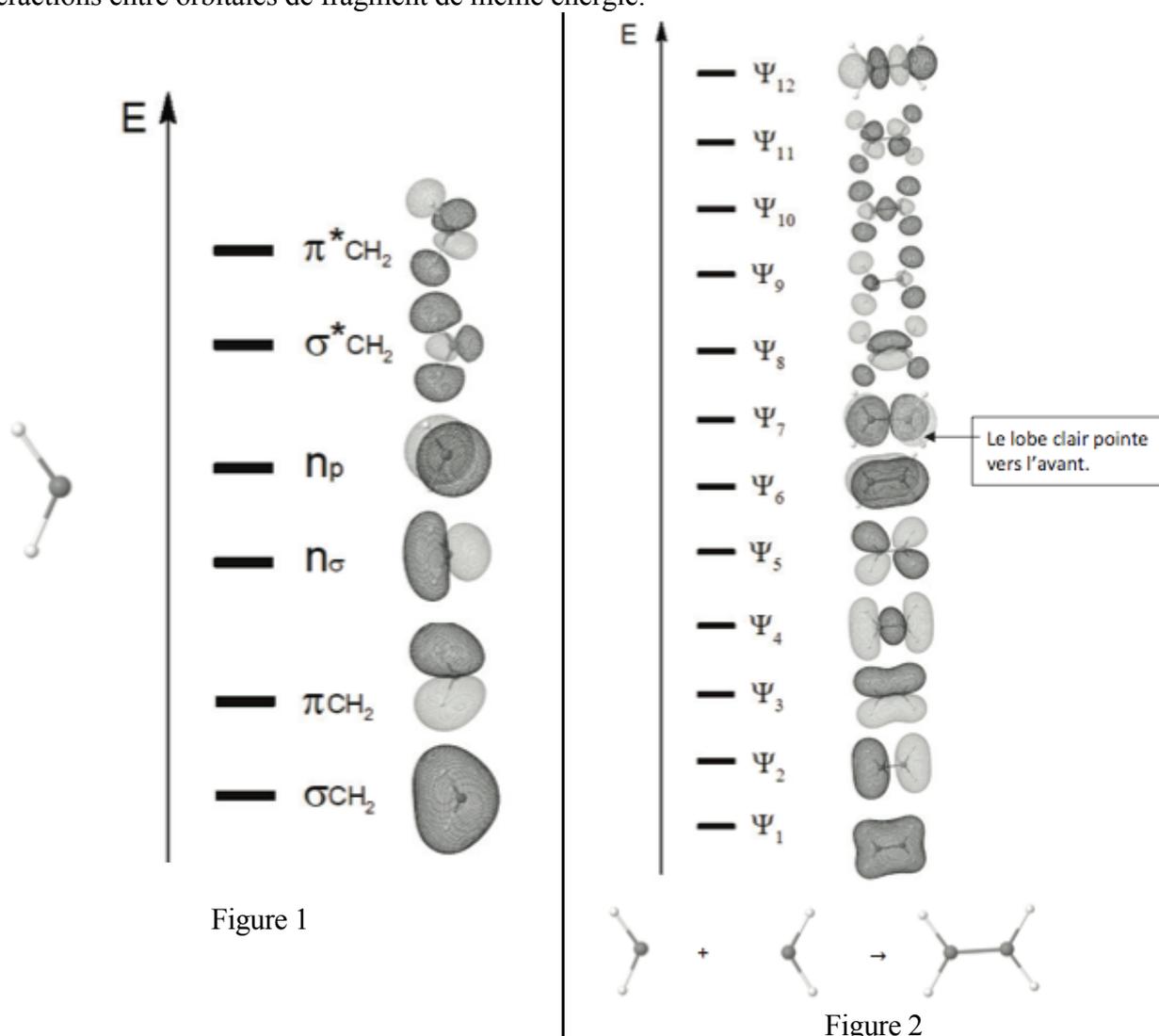
b) Identifier les orbitales frontières de l'éthène (cf. document 2).

c) Identifier, en justifiant, l'orbitale de l'ozone permettant d'expliquer sa réactivité avec l'éthène. Préciser son caractère liant, non liant ou antiliant d'une part, et sa symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  d'autre part.

d) La réaction entre l'ozone et l'éthène conduit globalement à la rupture de la liaison C=C. Elle fait intervenir plusieurs intermédiaires réactionnels, dont une molécule cyclique à 5 atomes appelé molozonide à l'issue de la première étape. Représenter l'état de transition de ce premier acte élémentaire et expliquer par des arguments orbitaux la formation d'un cycle à 5 atomes plutôt qu'un cycle à 4 atomes. Représenter l'intermédiaire réactionnel molozonide obtenu.

*Document 2 : Diagrammes d'OM de  $\text{CH}_2$  coudé et de l'éthène*

Le diagramme d'OM du fragment  $\text{CH}_2$  coudé (figure 1) est obtenu à partir des orbitales atomiques de valence 1s de l'hydrogène et 2s et 2p du carbone. Le diagramme d'OM simplifié de l'éthène est obtenu par interaction de deux fragments  $\text{CH}_2$  coudés coplanaires (figure 2), en ne retenant que les interactions entre orbitales de fragment de même énergie.



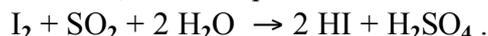
**Exercice 73 : dosage de l'eau d'un échantillon d'aniline par la méthode de Karl Fischer (inspiré du sujet d'Agrégation Externe de Physique 2018)**

L'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$  peut être obtenue par réduction du nitrobenzène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$  (31 g, 0,25 mol) par l'étain (45 g) en présence d'acide chlorhydrique concentré (220 mL). Après réaction, puis addition d'hydroxyde de sodium, l'aniline est extraite du milieu réactionnel par hydrodistillation. Le

distillat obtenu est saturé par du chlorure de sodium solide puis extrait à l'éther diéthylique. Après séchage sur  $K_2CO_3$ , l'éther est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif.

- 1) À l'aide des données, représenter l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur eau-aniline  $T = f(x_{\text{aniline}})$  en supposant dans cette question que l'eau et l'aniline sont totalement non miscibles à l'état liquide. Identifier chaque domaine de ce diagramme, en précisant le contenu de chaque phase.
- 2) Déterminer la masse minimale d'eau permettant de récupérer la totalité de l'aniline lors de la réalisation de l'hydrodistillation.

La teneur résiduelle en eau dans l'aniline préparée se détermine par titrage de l'eau par la méthode de Karl Fischer. Cette méthode repose sur la réduction du diiode par le dioxyde de soufre, réduction qui nécessite la présence d'eau, selon l'équation ci-dessous :

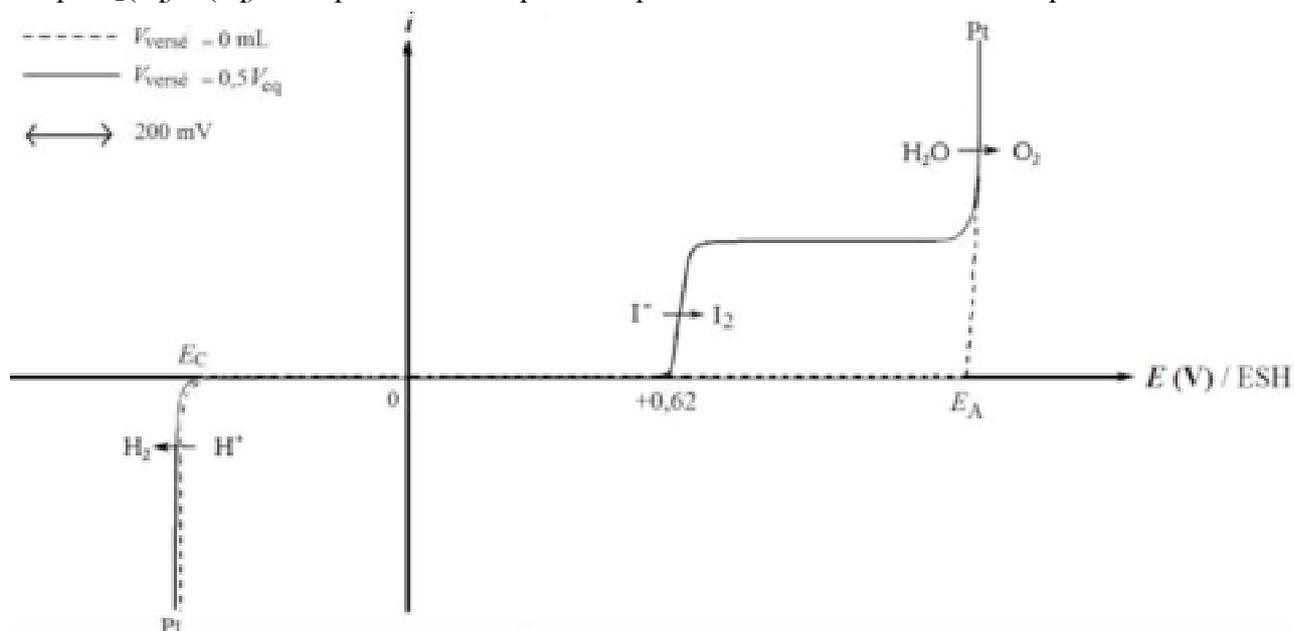


En pratique, à l'aide d'une burette automatique, on ajoute le réactif titrant de Karl Fischer (réactif contenant  $I_2$  et  $SO_2$  en solution dans le méthanol) dans l'échantillon dont on cherche à déterminer la composition massique en eau.

- 3) Dans le cas où l'échantillon à doser est incolore, indiquer et expliquer le changement de couleur observé à l'équivalence du titrage de l'eau.

Pour augmenter la précision de détection de l'équivalence, le dosage de l'eau peut être suivi par ampérométrie à deux électrodes en platine. On impose une tension fixe entre les deux électrodes et on mesure l'intensité du courant électrique au cours du titrage. Dans le cas du titrage de l'eau par la méthode de Karl Fischer, la valeur choisie pour la tension est  $\Delta E = 200 \text{ mV}$ .

Pour déterminer comment est repérée l'équivalence au cours de ce titrage suivi par ampérométrie, on s'intéresse dans un premier temps au dosage du dioxyde de soufre par le diiode en milieu aqueux à  $\text{pH} = 7$ . La figure ci-dessous représente deux courbes  $i$ - $E$ , l'une correspondant à un volume versé de solution de diiode  $V_{\text{versé}} = 0 \text{ mL}$  et l'autre à un volume versé  $V_{\text{versé}} = 0,5 V_{\text{éq}}$ . On précise que le couple  $I_2(\text{aq})/I^-(\text{aq})$  est rapide sur Pt et que les espèces soufrées sont électrochimiquement inertes ici.

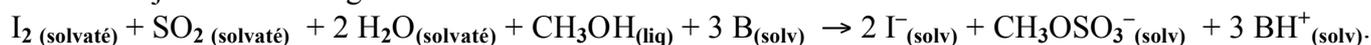


- 4) Déterminer les valeurs des potentiels notés  $E_A$  et  $E_C$  sur cette figure. Justifier l'existence d'un palier horizontal pour une vague d'oxydation.
- 5) Compléter le faisceau de courbes  $i$ - $E$  pour des volumes versés de diiode  $V_{\text{versé}} = V_{\text{éq}}$ ,  $1,5 V_{\text{éq}}$  et  $1,75 V_{\text{éq}}$ . On considérera que le potentiel à courant nul varie peu au cours du titrage et reste sensiblement proche de  $0,62 \text{ V}$  pour le couple  $I_2/I^-$ .

6) Pour une tension imposée  $\Delta E = 200$  mV, représenter l'allure de la courbe  $i = f(V_{\text{versé}})$  observée au cours du titrage du dioxyde de soufre par le diiode.

7) En supposant des courbes  $i$ - $E$  analogues en milieu aqueux et en milieu méthanol (pour la méthode de Karl Fischer), expliquer alors comment est repérée l'équivalence lors du dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer si le titrage est suivi par ampérométrie à 2 électrodes de platine.

Le solvant méthanol intervient en réalité dans l'équation de titrage et le réactif de Karl Fischer contient aussi une base B, permettant de fixer le pH vers 7. L'équation plus complète de la réaction mise en jeu lors du titrage de l'eau est :



Les 3 étapes du dosage permettant de déterminer la composition massique en eau d'un échantillon d'aniline sont décrites ci-après.

– Etape 1 : pré-titrage du solvant utilisé (méthanol) afin d'éliminer les éventuelles traces d'eau contenues dans ce solvant. On introduit 20,0 mL de méthanol dans la cellule de dosage. On impose une tension  $\Delta E = 200$  mV. On agite la solution et on mesure l'intensité du courant  $i$  pour des ajouts réguliers (20  $\mu$ L) de réactif titrant de Karl Fischer. On effectue 3-4 ajouts après l'équivalence. On note  $V_{\text{pré}}$  le volume à l'équivalence.

– Etape 2 : étalonnage du réactif titrant de Karl Fischer. On ajoute à la solution contenu dans la cellule de dosage 5  $\mu$ L d'eau à l'aide d'une seringue. On continue les ajouts réguliers (20  $\mu$ L) de réactif titrant de Karl Fischer et on dépasse également légèrement l'équivalence (3-4 points). On note  $V_{\text{ét}}$  le volume à l'équivalence.

– Etape 3 : Dosage de l'eau contenue dans une masse connue et précise d'aniline. On pèse  $m_i$  d'aniline qu'on ajoute à la solution présente dans la cellule de dosage et on procède de la même façon que pour l'étalonnage du réactif titrant. On note  $V_i$  le volume à l'équivalence. Ce dosage est répété 5 fois, en continuant toujours les ajouts réguliers de réactif de Karl Fischer dans la solution contenue dans la cellule de dosage.

Les résultats obtenus sont les suivants :  $V_{\text{pré}} = 0,50$  mL ;  $V_{\text{ét}} = 1,48$  mL et ceux du tableau :

$m_i$ (g)	0,1253	0,1182	0,1489	0,1618	0,1564
$V_i$ (mL)	2,28	3,04	4,02	5,06	6,04

8) Déterminer la teneur massique en eau de l'échantillon d'aniline.

#### Données :

Aniline :  $T_{\text{vap}} = 184^\circ\text{C}$  sous 1 bar,  $T_{\text{fus}} = -6^\circ\text{C}$  sous 1 bar, solubilité dans l'eau = 36 g.L<sup>-1</sup> à 25°C

Hétéroazéotrope eau-aniline :  $x_{\text{aniline}} = 0,044$  et  $T = 98,6^\circ\text{C}$  sous 1,013 bar

Potentiels standard d'oxydo-réduction  $E^\circ$  et surtensions sur électrode de platine à courant nul :

$H^+(\text{aq})/H_2(\text{g})$	$E^\circ_1 = 0,00$ V	$\eta_C = -0,09$ V
$O_2(\text{g})/H_2O(\text{l})$	$E^\circ_2 = 1,23$ V	$\eta_A = 0,50$ V
$I_2(\text{aq})/I^-(\text{aq})$	$E^\circ_3 = 0,62$ V	