

2015 : L'acide peracétique

L'acide peracétique (ou APA) est un désinfectant et un stérilisant à large spectre utilisé dans le domaine agroalimentaire et en milieu hospitalier. Il n'existe pratiquement pas à l'état pur. Il se présente en solution aqueuse en mélange avec l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène. Une fiche technique transmise par la société qui le commercialise indique les caractéristiques suivantes :

- agent oxydant fort ;
- faible aptitude à la bioaccumulation (période de demi-vie d'environ 20 minutes) ;
- les solutions concentrées peuvent renfermer jusqu'à 40% d'acide peracétique, 45% d'acide acétique, ainsi que du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Des solutions plus diluées renferment de 0,4 à 2,5% d'APA.

Le but de cet exercice est d'étudier la structure, les propriétés et la composition d'une solution commerciale d'APA.

Données

Potentiels standard à 25 °C :

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,78 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}_{(\text{aq})}^-) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,08 \text{ V}$$

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

On prendra $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25 °C

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) H : 1,0 ; C : 12,0 ; N 14,0 ; O : 16,0

Numéros atomiques H : 1 ; C : 6 ; O : 8

Énergie de liaison $\Delta_r H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

liaison	O = O	H - H	O - H
$\Delta_r H^\circ$	494	432	460

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

composé	eau	H_2O_2
$\Delta_f H^\circ$	-241	-136

1. Étude structurale

- Écrire le schéma de Lewis de l'APA (CH_3COOOH) et évaluer l'énergie de la liaison O - O en effectuant les approximations nécessaires. Commenter le résultat obtenu.
- En comparant les deux ruptures hétéropolaires de la liaison O - O, indiquer l'atome d'oxygène de l'APA qui constitue le site électrophile. Citer une utilisation de cette propriété en synthèse organique. S'agit-il d'une réaction d'oxydation ?

2. Propriétés oxydantes

- Déduire des données la valeur du potentiel standard du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ à 25 °C.
- Quelle réaction est prévue par la thermodynamique lors de la mise en solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène ? Donner la valeur de la constante associée à 25 °C.
- On nomme « eau oxygénée » les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène. Quel critère peut-on invoquer pour justifier l'existence de solutions aqueuses d'eau oxygénée ?

3. Obtention de la solution commerciale

L'acide peracétique est obtenu par action de l'acide acétique sur l'eau oxygénée en catalyse acide (H_2SO_4). La transformation aboutit à un état d'équilibre (de constante associée égale à $K^\circ = 2$ à 298 K) entre les différentes espèces, et l'équation de réaction s'écrit :



Proposer un mécanisme réactionnel associé à la formation de l'APA dans les conditions indiquées.

4. Résolution de problème : Titrage d'une solution commerciale d'acide peracétique

On cherche à évaluer la teneur massique en peroxyde d'hydrogène et en APA d'une solution commerciale S d'acide peracétique dans l'acide acétique dilué. On titre tout d'abord le peroxyde d'hydrogène par manganimétrie, puis directement après l'APA par iodométrie, selon le protocole suivant :

- Placer dans un erlenmeyer une masse m (de l'ordre de 500 mg) de solution S, mesurée avec précision.
- Rajouter 90 mL de solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Titrer par une solution aqueuse de permanganate de potassium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Arrêter le titrage dès que la couleur persiste. Noter le volume V_1 de permanganate versé.

Révisions Centrale

– Ajouter alors 1 g d'iodure de potassium et placer sous agitation durant 10 minutes, puis titrer par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Noter le volume V_2 à l'équivalence.

Lors de l'application de ce protocole, on trouve pour $m = 437 \text{ mg}$: $V_1 = 13,4 \text{ mL}$ et $V_2 = 18,3 \text{ mL}$.

Analyser le protocole expérimental et déterminer la teneur massique des espèces contenues dans la solution S.

5. Stabilité des solutions d'APA

En supposant que la dégradation de l'APA en solution est associée à son hydrolyse, déterminer — en effectuant les approximations correspondantes — la constante de vitesse de la réaction correspondante.

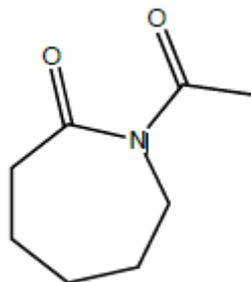
6. Analyse de la fiche technique

Mener une analyse critique (qualitative et quantitative) de la fiche technique en comparant notamment le pouvoir oxydant de l'APA par rapport à l'eau oxygénée.

7. Synthèse alternative

Les utilisateurs des solutions d'APA se plaignent « de l'odeur de vinaigre » concomitante à la désinfection. Pour remédier à cet inconvénient, la société « Phera » synthétise l'APA par action de l'eau oxygénée sur l'acétylcaprolactame (dont la formule est donnée ci-dessous) plutôt que sur l'acide acétique. Le sous-produit formé est utilisé dans l'industrie des polymères.

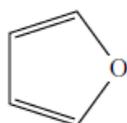
Présenter les avantages et inconvénients de cette synthèse alternative (en termes d'économie d'atomes notamment) et proposer des conditions opératoires pour obtenir le polymère (dont on donnera l'unité de répétition) dérivé du sous-produit.



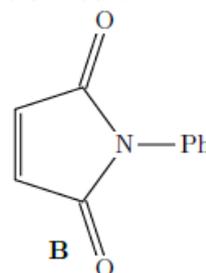
2017 : Endo - exo

A Produits endo ou exo dans une réaction de Diels-Alder

On envisage la réaction Diels-Alder entre le furane **A** et le N-phénylmaléimide **B**.



A



B

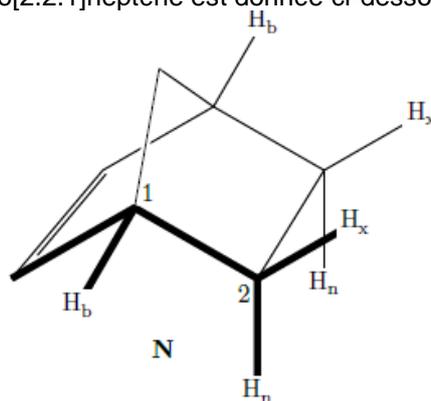
Les auteurs de la publication (Journal of Chemical Education - 1997 - vol 74(5) p 582) précisent qu'un premier traitement du brut réactionnel permet d'éliminer le furane. Se trouvent alors dans le mélange le produit exo, le produit endo et l'imide n'ayant pas réagi. On en donne les pourcentages des différentes formes dans le tableau suivant :

Temps	Température	% exo	% endo	% N-phénylmaléimide
7 jours	0 °C	36	49	15
7 jours	Ambiante	48	41	11
20 jours	Ambiante	68	23	9

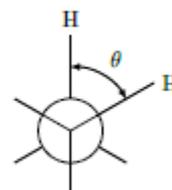
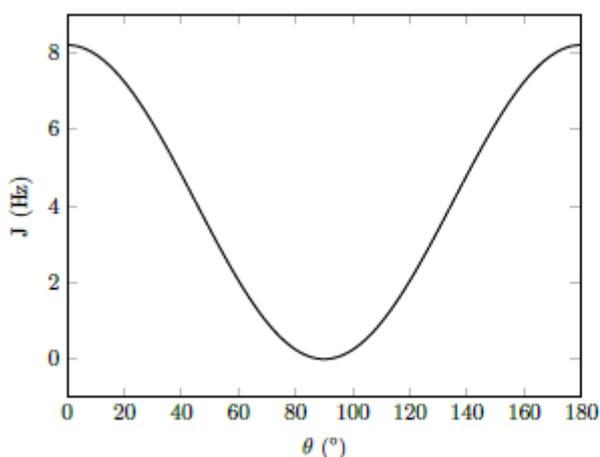
1. Représenter les produits endo et exo.
2. Combien de stéréoisomères de configuration de chacun des produits obtient-on ? Quelle(s) relation(s) d'isomérisie existe(nt) entre ces différentes structures ?
3. Commenter les résultats expérimentaux obtenus.

B Structure du bicyclo[2,2,1]heptène

La représentation spatiale du bicyclo[2.2.1]heptène est donnée ci-dessous.



Le spectre RMN de ce composé permet de déterminer la constante de couplage 3J entre les protons H_b et H_n d'une part, H_b et H_x d'autre part. L'une de ces constantes est quasi-nulle, l'autre vaut environ 5,5 Hz. L'équation de Karplus permet d'estimer la constante de couplage 3J en RMN du proton en fonction de l'angle dièdre θ entre les deux protons étudiés. La représentation graphique de la courbe est donnée ci-dessous.



1. Comment peut-on déterminer une valeur de constante de couplage en RMN ?
2. Attribuer, à l'aide d'une projection de Newman pertinente, les constantes de couplages ci-dessus.

C Spectre de RMN du mélange réactionnel

Au bout d'un « certain » temps, après traitement du mélange réactionnel, les auteurs de la publication proposent un spectre RMN du mélange obtenu. Les signaux qui nous intéressent ici sont :

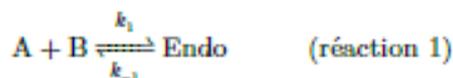
- un pic vers 6,8 ppm (d'intégration 0,7) correspondant aux atomes d'hydrogène de la double liaison de l'imide de départ ;
- un signal vers 3 ppm d'intégration 0,9 apparaissant quasiment sous forme de singulet ;
- un signal vers 3,7 ppm d'intégration 1,0 apparaissant quasiment sous forme de doublet.

Ces deux derniers signaux sont attribués aux atomes d'hydrogène de type H_b présents dans les produits endo et exo.

1. Estimer le rapport endo/exo des quantités de produits endo et exo .
2. Estimer le pourcentage des formes endo, exo et d'imide « libre » dans le mélange

D Évolution des concentrations en fonction du temps

On connaît les constantes de vitesse à 25 °C pour une réaction tout à fait similaire (anhydride maléique à la place de l'imide **B**). Le système est alors modélisé par deux réactions parallèles :



On donne, à 25 °C, les valeurs numériques des constantes :

$$k_1 = 26 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$k_{-1} = 150 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$k_{-2} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

- Déterminer la valeur du rapport endo/exo des quantités de produits endo et exo à l'équilibre.
- Estimer, moyennant une approximation que l'on précisera, ce même rapport en début de réaction.
- Tracer, à l'aide du squelette de programme python fourni, l'évolution des concentrations en fonction du temps.

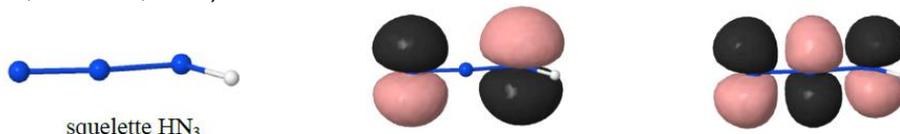
On suppose que l'on part d'un mélange équimolaire de A et de B à la concentration $C_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Les constantes de vitesse sont introduites comme variables globales ;
 - le code correspondant au tracé des courbes est donné ;
 - vous devez donc créer les 4 tableaux de valeurs : Temps, Endo, Exo et Réactif permettant le tracé des pourcentages en fonction du temps.
- Discuter des résultats (on pourra être amené à effectuer un tracé pour $t < 1 \text{ h}$, 10 h , 100 h).

Centrale 2021

I. Structure de N_3H et NaN_3

- Dans la molécule de N_3H les distances entre atomes d'azote sont de 124 pm et 113 pm et les angles de 109° et 171° . Attribuez ces données et justifiez avec précision.
- Lorsque l'on ajoute un excès de soude, les distances entre atomes d'azote sont les mêmes. Pourquoi ?
- Les orbitales frontalières de N_3H sont représentées. Attribuez la HO et la BV sur le schéma (d'énergies respectives : - 10,1 eV et 0,7 eV)



squelette HN_3

Donnée : représentation en couleur type Orbimol des orbitales de N_3H

- Donnez l'allure de la HO de l'ion azoture N_3^- .

II. Titrage des ions azoture.

On a $V_0=10 \text{ mL}$ de solution d'acide azothydrique HN_3 acidifiée de concentration C_0 . On rajoute $V_1=20 \text{ mL}$ de solution contenant des ions Ce^{4+} de concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On observe un dégagement gazeux de N_2 .

On ajoute ensuite de l'acide sulfurique concentré ainsi que de l'orthophénantroline (notée phen dans la suite).

On titre cette solution par une solution d'ions Fe^{2+} de concentration $C_2 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on observe un changement de couleur pour un volume versé de 15 mL.

Calculer C_0 .

Données :

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$$

Couleur du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$: rouge sang ; Couleur du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{3+}$: bleu azur

III. Suivi cinétique d'une substitution nucléophile.

On étudie l'action des ions azoture N_3^- sur le bromoéthane. La réaction est réalisée dans le méthanol.

On dissout $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de bromoéthane dans 100 mL d'une solution d'ions azoture de concentration C (comprise entre 0,02 et 0,15 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A différents instants t , on prélève 10 mL du milieu réactionnel que l'on verse dans 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On titre ce mélange par une solution de nitrate d'argent de concentration $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et on relève le volume V_{eq} versé à l'équivalence.

Un dernier dosage est réalisé après 25 heures de réaction.

Révisions Centrale

- 1) Expliquer en détail le principe du suivi de la cinétique et proposer notamment une méthode expérimentale pour suivre le dosage.
- 2) Montrer que cette étude ne permet d'accéder qu'à un ordre partiel de réaction. Etablir l'expression de la vitesse de la réaction en fonction d'une constante notée k_{app} .
- 3) Pour $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et à la température de 273 K, on a obtenu les résultats suivants :

t (min)	0	8	25	50	85	127	160
V _{eq} (mL)	0	0.7	2.0	3.9	6.3	8.5	10.1

La mesure au bout de 25 h de réaction a donné $V_{eq} = 20,0 \text{ mL}$.

Déterminer, à l'aide du squelette de programme python fourni, l'ordre de la réaction ainsi que la valeur de la constante k_{app} .

- 4) La même étude, menée pour différentes concentrations en ions azoture, a donné les résultats suivants :

C (mol/L)	0.05	0.07	0.12	0.15
$10^5 k_{app}(\text{s}^{-1})$	4.3	5.8	8.7	10.5

Déterminer, en complétant la fin du squelette de programme python fourni, l'ordre de la réaction par rapport aux ions azoture et la valeur de k , constante de vitesse de la réaction dans l'expérience décrite en 3).

Donnée : $pK_s(\text{AgBr}) = 12,3$

Fonctions pythons de la bibliothèque numpy utiles :

- **polyfit(x, y, deg)** : Modélise un nuage de points de coordonnées **x** et **y** par un polynôme de degré **deg**.

La fonction polyfit retourne un tableau numpy à une dimension de coefficients **p** qui minimisent l'erreur à l'aide de la méthode des moindres carrés dans l'ordre : **deg**, **deg-1**, ..., **0** :

$$P(x) = p[0] \times x^{deg} + p[1] \times x^{deg-1} \dots + p[deg]$$

- **polyval(p, x)** : Evalue un polynôme défini par le vecteur **p** aux valeurs **x** spécifiées.

p est un vecteur qui spécifie les coefficients en ordre décroissant de puissance du polynôme à évaluer.

Renvoie un vecteur qui contient les valeurs évaluées de **p** selon l'équation suivante : **c** = $p[0] \times x^{deg} + p[1] \times x^{deg-1} \dots + p[deg]$.