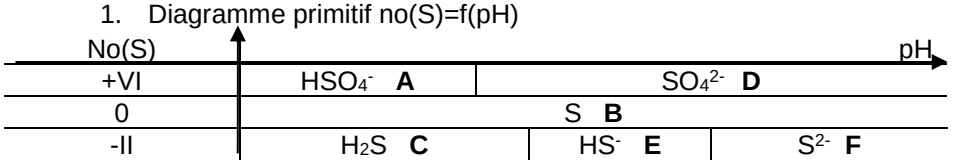
Centrale 2003

1. Diagramme primitif no(S)=f(pH)



Espèce	HSO_4^-	S	H_2S	SO_4^{2-}	HS^-	S^{2-}
No(S)	+VI	0	-II	+VI	-II	-II
domaine	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**

2. • D/F : SO_4^{2-}/S^{2-}

$SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow S^{2-} + 4\ H_2O$

A la frontière $[SO_4^{2-}]_{D/F}=[S^{2-}]_{D/F} = C_{tra}$

$E_{D/F}=E°(SO_4^{2-}/S^{2-}) + 0.06/8 \log(h^8) = E°(SO_4^{2-}/S^{2-}) - 0.06pH$

$Pente_{D/F}$ = - 0.06 V/unité pH

- A la frontière entre HSO_4^- et SO_4^{2-}, on a $[HSO_4^-] = [SO_4^{2-}]$ donc pH = pK_A et on lit sur le diagramme E-pH une frontière entre ces deux espèces pour pH = 1,9 donc **pK_A = 1,9**.
- Couple $H_2S(aq)/S(s)$: $H_2S(aq) = S(s) + 2H^+ + 2e^-$ et à la frontière **C/E** entre les deux espèces $[H_2S]_{C/E} = C_{tra}$ soit pour la formule de Nernst : $E = E° + 0{,}03\log(h^2/C_{tra})$. A pH = 0, E = 0,05 V par lecture graphique à la frontière entre ces deux espèces, soit **$E° = E + 0{,}03\log C_{tra}$**

donc E° = 0,05 + 0,03.(-2) **= -0,01 V**.

3. Il faut superposer le diagramme de S avec celui de H_2O.

Le domaine de stabilité de H_2O est compris entre les droites E_1 – 0.06pH et E_2 = 1.23 – 0.06pH. S et H_2O possèdent des domaines de stabilité conjoints, donc S est stable dans H_2O.

Par contre on voit que pour un pH > 10.5, S n'existe plus. Il se dismute en S(-II) et S(+VI).

- Si 10.5<pH< 13.8 S se dismute en HS^- et SO_4^{2-} selon :

$S + H^+ + 2\ e^- \rightarrow HS^-$ ×3

$S + 4\ H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^-$ ×1

$4S + 4\ H_2O \rightarrow 3\ HS^- + SO_4^{2-} + 5\ H^+$

Soit en milieu basique :

$4S + 5\ HO^- \rightarrow 3\ HS^- + SO_4^{2-} + H_2O$

- Si pH > 13.8 S se dimute en S^{2-} et SO_4^{2-} selon :

$4S + 8\ HO^- \rightarrow 3\ S^{2-} + SO_4^{2-} + 4\ H_2O$

4. H_2S et O_2 possèdent des domaines disjoints, il y a alors réaction :

O_2 est réduit en H_2O et H_2S oxydé en S :

$H_2S \rightarrow 2H^+ + S + 2\ e^-$

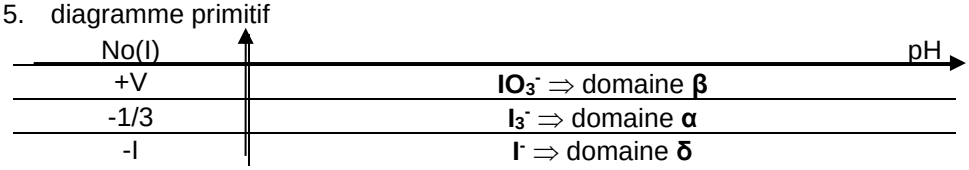
$\frac{1}{2}\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O$

$H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O$.

On a donc bien la formation d'un précipité jaune de soufre.

Rmq : Si on attend vraiment longtemps, S ayant un domaine disjoint de celui de O_2, il y aura oxydation de S en SO_4^{2-}. Cependant les réactions avec les solides sont souvent très lentes.

5. diagramme primitif



6.

- 1ière étape :

La solution de départ est constituée de I_3^- avec I^- car I_2 + KI → I_3^-

Or si on augment le pH I_3^- se dismute en IO_3^- et I^- selon :

$I_3^- + 9\ H_2O \rightarrow 3\ IO_3^- + 18\ H^+ + 16\ e^-$ ×1

$I_3^- + 2\ e^- \rightarrow 3\ I^-$ × 8

$9\ I_3^- + 9\ H_2O \rightarrow 24\ I^- + 3\ IO_3^- + 18\ H^+$

Soit en milieu basique :

$9\ I_3^- + 18\ HO^- \rightarrow 24\ I^- + 3\ IO_3^- + 9\ H_2O$

Ou encore :

$3\ I_3^- + 6\ HO^- \rightarrow 8\ I^- + 1\ IO_3^- + 3\ H_2O$ (1)

EI	n_0	Ex	Ex	0	Ex
EF	ε	Ex	Ex	$n_0/3$	Ex

- <u>2ième étape :</u> S^{2-}, I^-, IO_3^-, HO^-, H_2O

IO_3^- et S^{2-} ont des domaines disjoints ⇒ réaction

$IO_3^- + 6H^+ + 6\ e- \rightarrow I^- + 3\ H_2O$ ×4

$S^{2-} + 4\ H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 8\ e-$ ×3

$4\ IO_3^- + 3\ S^{2-} \rightarrow 4\ I^- + 3\ SO_4^{2-}$ (2)

EI	n_0	$n_?$	Ex	0
EF	$n_0/3 - 4n_?/3$	ε'	Ex	$n_?$

En effet si on veut doser les S^{2-}, il faut que cette espèce soit limitante ⇒ à la fin de cette étape, il reste l'excès de IO_3^-, I^-, SO_4^{2-}, HO^- et H_2O.

- <u>3ième étape :</u>

On peut supposer qu'une partie de l'acide va neutraliser SO_4^{2-} en HSO_4^- et HO^- en H_2O. Par contre IO_3^- et I^- ne peuvent coexister en milieu acide. Il y a médiamutation en I_3^- selon :
(Réaction inverse de l'étape 1 mais en milieu acide)

$8\ I^- + 1\ IO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ H_2O$ (3)

EI	Ex	$n_0/3 - 4n_?/3$	Ex	0	Ex
EF	Ex	ε"	Ex	$n_0 - 4\ n_?$	Ex

<u>4ième étape :</u> dosage du "diode" ici complexé par le thiosulfate

$I_3^- + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3\ I^-$ (4)

A l'équivalence on a $n(S_2O_3^{2-})_{eq}/2 = n(I_3^-)_{dosé}$

Soit en utilisant les tableaux d'avancement :

$CVeq/2 = n_0 - 4n_?$

⇒ $n_? = n_0/4 - Cveq/8 = 20\times10^{-3}\times0.10/4 - 0.10\times22.4\times10^{-3}/8 = 2.2\ 10^{-4}$mol

⇒ $[S^{2-}]=n_?/V_{sol\ à\ titrer} = 2.2\ 10^{-4}\ /20\ 10^{-3} = 1.1\ 10^{-2}$ mol/L

Rmq : autre raisonnement sans tableau d'avancement :
Il s'agit d'un titrage en retour : on titre l'excès de diiode par le thiosulfate :

$n(I_3^-)_{initial} = n(I_3^-)_{ayant\ réagi} + n(I_3^-)_{excès} = 4n(S^{2-}) + \frac{1}{2}n(S_2O_3^{2-})$ soit $n(S^{2-}) = \frac{1}{4}n(I_3^-)_{initial} - \frac{1}{8}n(S_2O_3^{2-})$

et $n(S_2^-) = 20{,}0\times0{,}10/4 - 0{,}10\times22{,}4/8 =$ **0,22 mmol et c = $\frac{0{,}22}{20}$ = 1,1.10^{-2} mol.L^{-1}.**

NB : Pour titrer les ions sulfures, il a fallu se placer en milieu basique.

Partie II : Dosage électrochimique de la vitamine C (Centrale)

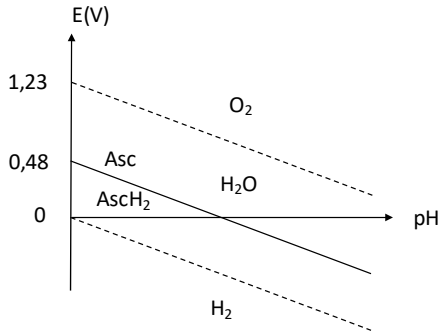
7. $AscH_2$ = Asc + 2 H^+ + 2 e- : il s'agit bien d'un couple redox

8.

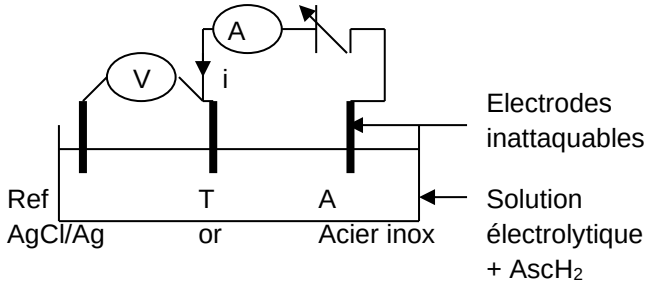
$E°(Asc/AscH_2) = 0{,}48$ V.

$E_{app} = 0{,}48 - 0{,}06.pH$

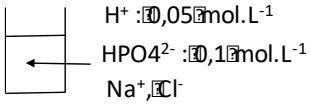
$AscH_2$ est un réducteur stable en milieu aqueux quel que soit le pH, d'où son utilisation possible comme additif alimentaire. Il est qualifié d'«antioxydant » car il va réagir avec les oxydants potentiels du milieu, comme O_2, à la place des composés d'intérêt que l'on souhaite protéger.

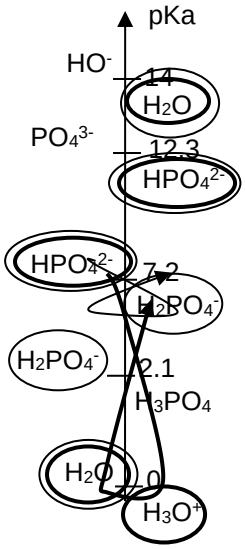


9.



10.





Calcul de pH : on applique la méthode de la RP

RP1 : $HPO_4^{2-} + H_3O^+ = H_2PO_4^- + H_2O$ $K = 1/Ka_2 = 10^{7,2} > 1 \Rightarrow$ RPQ

EI	0,1	0,05	
EF	0,05	ε	0,05

RP2 : $HPO_4^{2-} + H_2PO_4^- \leftrightarrows H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ K=1 ⇒ EC

D'où $pH = pKa_2 + \log[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$

$pH = pKa_2 = 7.2$

On obtient ainsi une solution tampon

<u>Vérification des H</u> : $\varepsilon = 10^{-7,2}$ mol.L^{-1} << 0,05 mo/L

On a négligé :

a) $HPO_4^{2-} + H_2O = \mathbf{H_2PO_4^-} + HO^-$
b) $2\ HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + \mathbf{H_2PO_4^-}$
c) $2\ H_2PO_4^- = H_3PO_4 + \boldsymbol{HPO_4^{2-}}$
d) $H_2PO_4^- + H_2O = \boldsymbol{HPO_4^{2-}} + H_3O^+$
e) $HPO_4^{2-} + H_2O = PO_4^{3-} + H_3O^+$
f) $H_2PO_4^- + H_2O = H_3PO_4 + HO^-$
g) $HPO_4^{2-} + H_2PO_4^- \leftrightarrows H_3PO_4 + PO_4^{3-}$
h) $2\ H_2O = H_3O^+ + HO^-$

On peut vérifier que toutes les espèces produites par les réactions secondaires sont bien négligeables devant celle de l'EC :

$[HO^-] = 10^{-6.8}$ mol/L << $[H_2PO_4^-]_{EC} \Rightarrow$ **a) << EC**

$[H_3O^+] = h = 10^{-7.2}$ mol/L << $[HPO_4^{2-}]_{EC} \Rightarrow$ **d) <<EC**

$[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]h/K_{A1} = 0.050\times10^{-7.2}/10^{-2.1} = 0.050\ 10^{-5.1} = 4.0\ 10^{-7}$ mol/L << $[HPO_4^{2-}]_{EC} \Rightarrow$ **c) << EC**

$[PO_4^{3-}] = K_{A3}\times[HPO_4^{2-}]/h = 10^{-12.3}\times0.050/10^{-7.2} = 4.0\ 10^{-7}$ mol/L << $[H_2PO_4^-]_{EC} \Rightarrow$ **b) << EC**

e) = b) + d) << EC

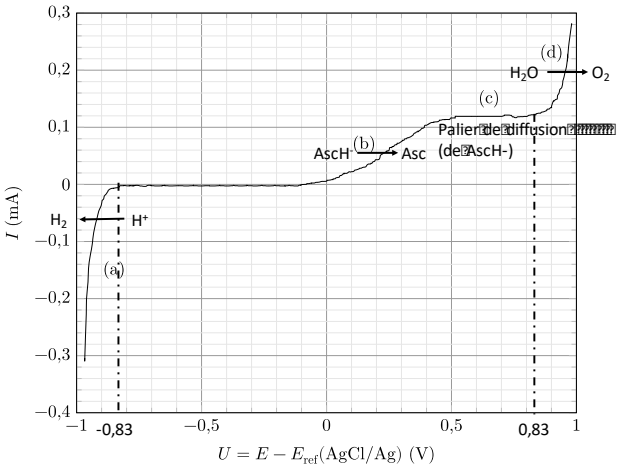
f) = c) + a) << EC

g) = c) + b) << EC

h) = a) + d) << EC Rmq : bien que 6.5 < pH < 7.5, l'APE est négligeable !!!

⇒ $pKa_1 + 1 = 5.1 < pH = 7.2 < pKa_2 - 1 = 10.8$: l'acide ascorbique est sous forme $AscH^-$.

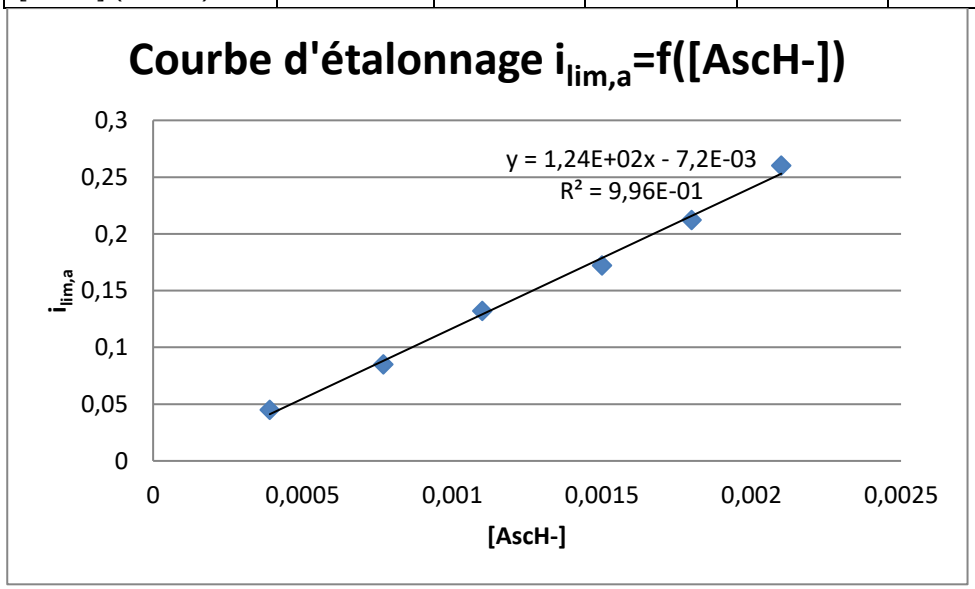
11.(a) réduction de l'eau $2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$ ou encore $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$ en milieu neutre
(b) oxydation de AsH^- : $AsH^- \rightarrow As + H^+ + 2\,e^-$
(c) est le palier de diffusion : i est limitée par l'acheminement de AsH^- à l'électrode par diffusion.
(d) oxydation de H_2O : $2\,OH^- \rightarrow ½\,O_2 + H_2O + 2\,e^-$
12.Surtension cathodique seuil : couple H^+/H_2
$E_N = -\,0{,}06\times pH = -0.06\times 7.2 = -\,0{,}43$ V
On lit graphiquement que la courbe décolle pour
$U < -\,0{,}83$ V soit $E < -\,0{,}83 + E_{ref}(AgCl/Ag) = -\,0{,}63$ V
$E = E_N + \eta_{c,0} \Rightarrow$ **$\eta_{c,0}$ = - 0.20 V**



De même pour le couple O_2/H_2O :
$E'_N = 1.23 - 0{,}06.pH = 0.80$ V
$E' = 0{,}83 + E_{ref}(AgCl/Ag) = 1.03$ V
$E' = E'_N + \eta_{a,0} \Rightarrow$ **$\eta_{a,0}$ = 0.23 V**

13. On sait que le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive, toutes choses égales par ailleurs : $i_{lim,a} = k.[AscH^-]$
Les courbes donnés figure 4 permettent de tracer une droite d'étalonnage : $i_{lim} = f([AscH^-])$, et d'en déduire la valeur de k qui est la pente de la droite. $[AscH^-]_{ajout\ n} = n\times 1\ 10^{-3}\times 20.10^{-3}/((50 + n)10^{-3})$

i_{lim} (mA)	0,045	0,085	0,132	0,172	0,212	0,260
mL d'$AscH^-$	1	2	3	4	5	6
$[AscH^-]$ (mol.L^{-1})	$3.9.10^{-4}$	$7.7.10^{-4}$	$1.1.10^{-3}$	$1.5.10^{-3}$	$1.8.10^{-3}$	$2.1.10^{-3}$

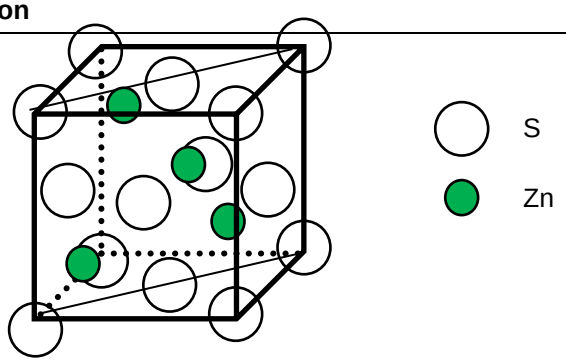


Tracé sur la calculatrice : les points s'alignent bien, la régression linéaire donne une droite d'équation
$I_{lim,a} = 124\times[AscH^-] - 0.0071$
La mesure de $i_{lim,a}$ figure 5 donne $i_{lim} = 0.159$ mA ce qui correspond à $[AscH^-] = 1{,}34.10^{-3}$ mol.L^{-1}
soit une quantité de matière dans les 50 mL de $n_{AscH2} = 6.75.10^{-5}$ mol et une masse $m_{AscH2} = 12$ mg.
Ces 12 mg de $AscH_2$ étaient présent dans les 40 mg du comprimé, donc dans un comprimé entier on a une masse d'acide ascorbique égale à **$m°_{AscH2} = (12/40)\times 1825 = 5.4\ 10^2$ mg.**
A comparer à la quantité attendue de 500 mg : écart relatif de (5.4 – 5.0)/5.0 = 8%

Partie I : CCINP 2017

14. • **Structure A :** $Z_{Cu}=8\times1/8 + 2\times1/2 = 2$ et $Z_{Zn} = 4\times1/2 = 2$ Soit $Cu_2Zn_2 \Leftrightarrow CuZn \Rightarrow$ **Accord**
- **Structure B :** $Z_{Cu}=8\times1/8 = 1$ et $Z_{Zn}=6\times1/2 = 3$ Soit $CuZn_3 \Rightarrow$ **Désaccord**
- **Structure C :** $Z_{Cu}=8\times1/8 = 1$ et $Z_{Zn}=1\times1=1$ Zn Soit CuZn $\Rightarrow$ **Accord.**

15.



16. $\rho = \frac{4\times M(Zn)+4\times M(S)}{Na\times a^3}$, car Z_{Zn} =4×1 et Z_S = 8×1/8 + 6×1/2 = 4

Alors $\boldsymbol{a} = \sqrt[3]{\frac{4\times M(Zn)+4\times M(S)}{Na\times\rho}}$ = **5.41 10^{-10} m**

17. La ligne de contact anion cation est ¼ de la grande diagonale du cube donc :

$\boldsymbol{a}\frac{\sqrt{3}}{4} = \boldsymbol{r}_+ + \boldsymbol{r}_-$ =**2.34 10^{-10} m = 0.234 nm**

Or r(Zn^{2+}) + r(S^{2-}) = 0.258 nm

Aussi $\boldsymbol{r}_+ + \boldsymbol{r}_-$ **< r(Zn^{2+}) + r(S^{2-}), donc la liaison réelle n'est pas totalement ionique mais a aussi un léger caractère covalent**

18.

	Zn(s)	**Zn^{2+}**	**$Zn(OH)_2$(s)**	**$Zn(OH)_4^-$**
No(Zn)	0	+II	+II	+II
domaine	**D**	**A**	**B**	**C**

19. Dans le procédé présenté, le réactif est Zn^{2+}, il faut donc se placer dans le **domaine A**.
20. Explication du procédé: Les OH^- sont générés par électrolyse et la réduction de O_2, le précipité de $Zn(OH)_2$ peut se former directement sur la plaque (où sont générés les OH^-).

Si on ajuste le pH, le précipité se formera dans toute la solution et non localement sur le substrat.

21. On applique la loi de faraday : ½ O_2(aq) + H_2O + 2 e- ⟶ 2OH^-

$$q = idt = nFd\xi = 2F\frac{dn(OH^-)}{2}$$

Or en supposant les étapes 2 et 3 quantitatives : $\frac{n(OH^-)}{2} = n(Zn(OH)_2) = n(ZnO) = n(précipité)$

Alors $q = idt = nFd\xi = 2F \times dn(précipité) = 2F \times \frac{dm(précipité)}{M(précipité)}$

$\Rightarrow m(précipité) = \frac{M(précipité)}{2F}q$, $m(précipité)$ est donc une fonction liéaire de q, de pente = $\frac{M(précipité)}{2F}$

Donc $\boldsymbol{M(précipité) = 2F \times pente}$**= 2×96500×0.39 10^{-3} = 75 g.mol^{-1}**

Or M(ZnO) = 81.4 g.mol^{-1} et M($Zn(OH)_2$)=99.4 g.mol^{-1}

On trouve bien $M(précipité)$≈M(ZnO), **la couche obtenue est bien constituée de ZnO**

22. D'après la courbe, pour q_{surf}=600mC.cm^{-2}, alors m_{surf}=265 µg.cm^{-2}

Or m=ρ'×S×e $\Rightarrow e = \frac{m}{\rho' S} = \frac{m_{surf}}{\rho'} = \frac{265}{5.6\ 10^6}$ =4.7 10^{-5} cm =4.7 10^{-9} m= **47 nm =e**

Rmq : ρ' = 5,6 10^3 kg.m^{-3} =5,6 10^{12} µg.m^{-3} = 5,6 10^6 µg.cm^{-3}

23. On utilise la **réponse 21** : $q = idt = nFd\xi = 2F \times \frac{dm(ZnO)}{M(ZnO)}$

On cherche $v_{f,mass}(ZnO) = \frac{dm(ZnO)}{S\times dt} = \frac{iM(ZnO)}{2FS} = \boldsymbol{\frac{j\times M(ZnO)}{2F} = v_{f,mass}(ZnO)}$

24. Au dessus de 500s, on voit que J=f(t)≈constte, donc $\boldsymbol{v_{f,mass}(ZnO)}$ est constante, ce que confirme l'allure de M=f(t) qui est linéaire, donc $\boldsymbol{v_{f,mass}(ZnO) = k}$**, ainsi l'ordre est égal à 0.**

Grâce à ce réseau de courbes, on pourrait déterminer k pour différentes températures.

Ensuite par la régression linéaire lnk=f$\left(\frac{1}{T}\right)$, on pourrait déduire la valeur de Ea et A puisque $lnk = lnA - \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$

25. L'équation de la réaction de fonctionnement est la combinaison linéaire des demi-équations ci-dessous :

Zn + H_2O = ZnO + 2 H^+ + 2 e^- soit en milieu basique Zn + 2 HO^- = ZnO + H_2O + 2 e^-

et O_2 + 4 H^++ 4 e^- = 2 H_2O soit en milieu basique O_2 + 2 H_2O + 4 e^- = 4 HO^-

Le zinc est oxydé, la poudre de zinc en contact avec A_1 constitue donc l'anode.

A_2 constitue la cathode, où se déroule la réduction du dioxygène entrant par les orifices C et traversant la membrane semi-perméable.
Les électrons sont libérés à l'anode et consommés à la cathode, et circulent en sens opposé à celui du courant électrique, la cathode constitue donc le pôle + de la pile, l'anode le pôle -.

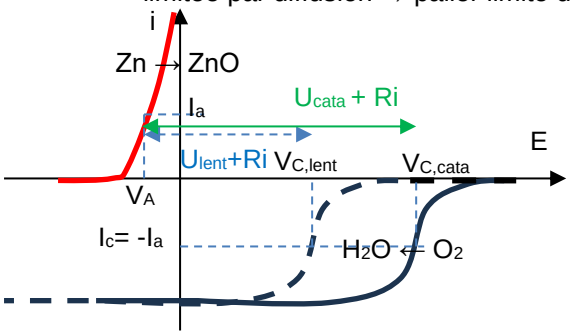
26. La tension à vide standard aux bornes de la pile vaut : $\boldsymbol{e° = E°(O_2/H_2O) - E°(ZnO/Zn) = 1.66V}$

27. Pour l'équation de la réaction de fonctionnement :

$2\ Zn_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{K} 2\ ZnO_{(s)}$		-RTlnK
$Zn + H_2O \xrightarrow{ox} ZnO + 2\ H^+ + 2\ e^-$	(×2)	+4FE°(Zn/ZnO)
$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \xrightarrow{red} 2\ H_2O$	(×1×)	-4FE°(O_2/H_2O)

Alors -RT×lnK = +4FE°(ZnO/Zn^{2+}) - 4FE°(O_2/H_2O) ⇒ 0.06logK = 4(E°(O_2/H_2O) - 4FE°(Zn/ZnO)) = 4×e°
Enfin logK = 4×1.66/0.06=111 ⇒ **K=10^{111}**
Donc la réaction est quantitative (voie totale comme Zn est pur dans sa phase et sera le réactif limitant, O_2 étant apporté en continu à la cathode)
Rmq : dans le cas d'une pile K >> 1 et ici ΔE° = e° > 0.24/n ⇒ on s'attendait bien à une réaction quantitative.

28. Anode : Zn + 2 HO^- = ZnO + H_2O + 2 e^- ⇒ pas de palier car l'oxydant est l'électrode
Cathode : O_2(g) + 2 H_2O + 4 e^- = 4 HO^- ⇒ O_2 est un gaz, donc sa quantité de matière peut être limitée par diffusion ⇒ palier limite de diffusion



U_{pile} = V_C - V_A – Ri, on voit que à courant est imposé, **$V_{C,Cata}$ > $V_{C,lent}$ ⇒ $U_{pile,cata}$ > $U_{pile,lent}$**

29. La durée théorique de fonctionnement vérifie $q = i\Delta t = 4F\xi_{max} = 2Fn(\mathrm{Zn})_0$ (Zn est le réactif limitant car O_2 est apporté en continu à la cathode), avec : $n_{\mathrm{Zn},i} = \frac{m_{\mathrm{Zn},i}}{M_{\mathrm{Zn}}}$.

D'où : $\Delta t = \frac{2Fm_{\mathrm{Zn},0}}{i \times M_{\mathrm{Zn}}}$. AN : $\boldsymbol{\Delta t} = \frac{2\times96500\times0{,}65}{0{,}80\cdot10^{-3}\times65.4} = \frac{20}{0{,}8} \times 10^5 = \mathbf{2{,}4 \cdot 10^6\ s}$ (soit environ $\frac{2{,}4\cdot10^6}{24\times3600} \simeq 28$ jours).

30. L'énergie électrique que peut fournir la pile vaut : $W_{\text{él}} = Ui\Delta t$ où U est la tension de fonctionnement.

AN : $\boldsymbol{W_{\text{él}} = 1{,}5 \times 0{,}80 \cdot 10^{-3} \times 2{,}4 \cdot 10^6 = 2.9 \cdot 10^3\ \mathrm{J}}$

Centrale 2024

31. Faisons un tableau d'avancement pour comprendre la sélectivité :

	IBB	Ac_2O	Produit
Entrée	$F_{\mathrm{IBB},e} = 6{,}0\ \mathrm{mol \cdot h^{-1}}$	$F_{\mathrm{Ac_2O},e} = F_{\mathrm{IBB},e}$	0
Sortie	$F_{\mathrm{IBB},e} - \dot{\xi}$	$F_{\mathrm{IBB},e} - \dot{\xi}$	$\dot{\xi}$
Sortie	$F_{\mathrm{IBB},s} = F_{\mathrm{IBB},e} \cdot (1 - X_{\mathrm{IBB}})$	$F_{\mathrm{Ac_2O},s} = F_{\mathrm{IBB},s} = F_{\mathrm{IBB},e} \cdot (1 - X_{\mathrm{IBB}})$	$F_{\mathrm{IBB},e} \cdot X_{\mathrm{IBB}}$

Alors $\boldsymbol{F_{4-\mathrm{IBAP},S}} = X_{\mathrm{IBB}} \times F_{\mathrm{IBB,e}} = 0{,}85 \times 6{,}0 = \mathbf{5{,}1 mol \cdot h^{-1}}$

32. Faisons le bilan pour IBB pour le réacteur :

{Flux entrant de IBB} + {Débit de production de IBB} = {Flux sortant de IBB} + {Débit d'accumulation}

En régime stationnaire, il n'y a pas d'accumulation :

$$F_{\mathrm{IBB},e} - r \cdot V = F_{\mathrm{IBB},s}$$

D'après les données : $r = k \cdot [\mathrm{IBB}] \cdot [\mathrm{Ac_2O}]$, les concentrations étant celles dans le réacteur, donc en sortie puisque le réacteur est parfaitement agité. Les proportions en entrée étant stœchiométriques, $[\mathrm{IBB}] = [\mathrm{Ac_2O}]$ dans le réacteur (et en sortie). D'autre part, $F_{\mathrm{IBB},s} = F_{\mathrm{IBB},e} \cdot (1 - X_{\mathrm{IBB}})$ et $F_{\mathrm{IBB},s} = D_s \cdot [\mathrm{IBB}]$ avec $D_s = D_e$, d'où : $[\mathrm{IBB}] = [\mathrm{Ac_2O}] = \frac{F_{\mathrm{IBB},e}}{D_e}(1 - X_{\mathrm{IBB}})$. Ainsi :

$$F_{\text{IBB},e} - k \cdot \left(\frac{F_{\text{IBB},e} \cdot (1 - X_{\text{IBB}})}{D_e}\right)^2 \cdot V = F_{\text{IBB},e} \cdot (1 - X_{\text{IBB}})$$

$$\boldsymbol{V = \frac{D_e^2 \cdot X_{\text{IBB}}}{k \cdot F_{\text{IBB},e} \cdot (1 - X_{\text{IBB}})^2}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{\tau = \frac{V}{D_e}}$$

<u>AN</u> : $\boldsymbol{V = 39\ \text{L}}$ et $\boldsymbol{\tau = 3{,}9\ \text{h}}$

33. $\mathcal{P}_{th}^{ext}$ = $D_m\Delta H$ = 0 car la transformation est adiabatique isobare.

On décompose le chemin réel en 2 étapes :

- échauffement de ce que l'on a à l'entrée (inertes inclus)

$$\mathcal{P}_{\varphi} = \sum_{jE\ dont\ inerte} F_{j,E} \int_{T_{jE}}^{T_S} Cp_j dT \approx Dv \times \rho \times Cp_{mass}(HF)(T_S - T_E)$$

- réaction à T_S

$$\mathcal{P}_{\chi} = \dot{\xi}\Delta rH(T_S) = F_{IBB,e}X_{IBB,e}\Delta rH°(T_S)$$

Alors $0 = F_{IBB,e}X_{IBB}\Delta rH°(T_S) + Dv \times \rho(HF) \times Cp_{mass}(HF)(\boldsymbol{T_S - T_E})$, avec Dv le débit volumique total des solutions en entrée, Cp_{mass}(HF) la capacité massique de HF et $\rho(HF)$ la masse volumique de HF

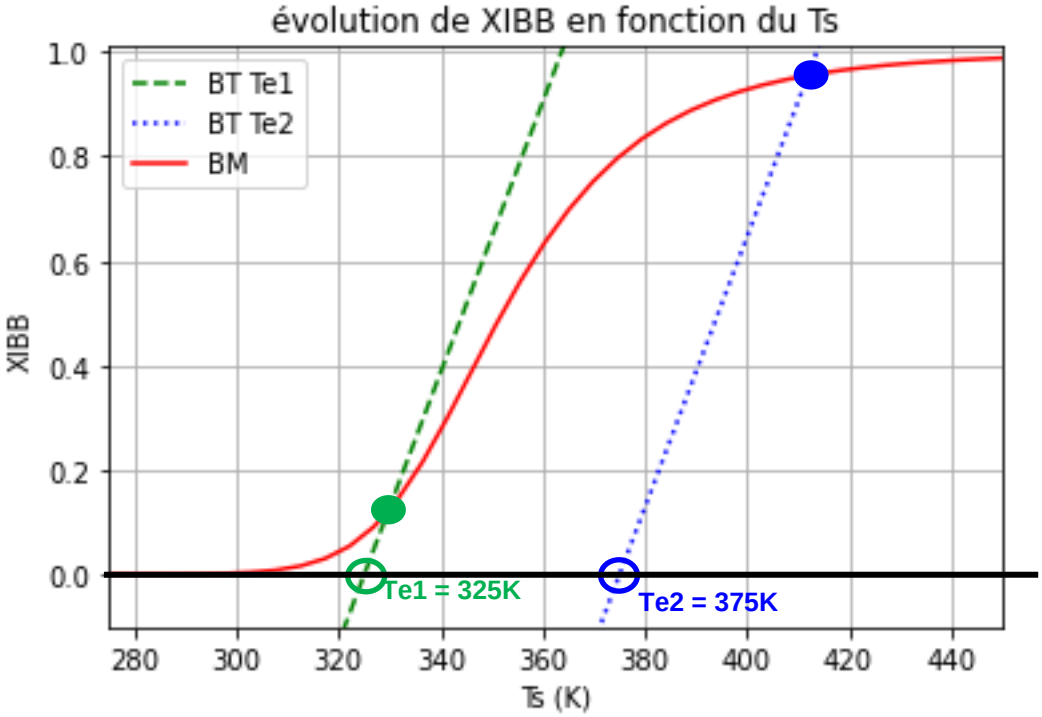
Alors $\boldsymbol{X_{IBB,BT} = -\frac{Dv \times \rho \times Cp_{mass}(HF)}{F_{IBB,e}\Delta rH°(T_S)}(T_S - T_E)}$

On peut mettre cette expression sous la forme $T_S = T_E + JX_{IBB}$ avec

$$J = -\frac{F_{IBB,e}\Delta rH°}{\boldsymbol{Dv \times \rho \times Cp_{mass}(HF)}}$$

J est l'élévation de température de la réaction, J représente l'élévation de température correspondant à une réaction totale entre l'entrée et la sortie du réacteur.

34. On trouve $T_S = T_e$ lorsque $X_{IBB,BT} = 0$ (abscisse à l'origine)



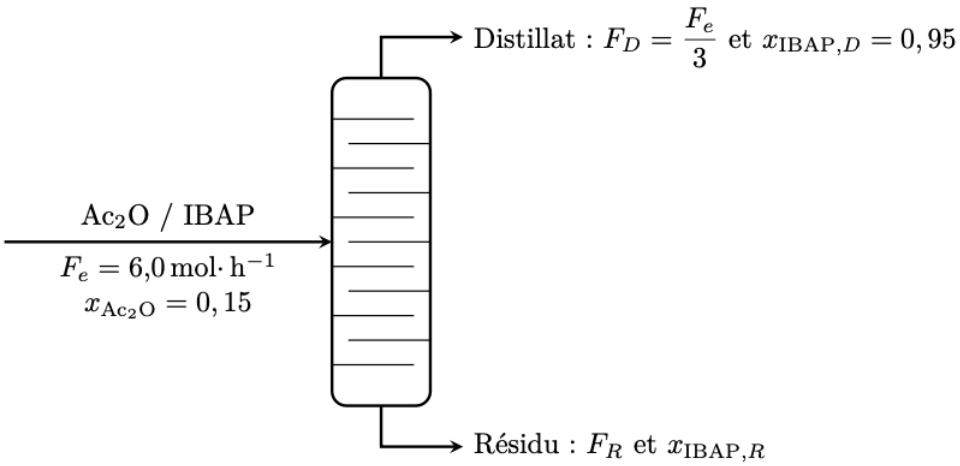
⇒ Te1=325K et Te2=375K

35.

Te (K)	325	375
Ts (K)	≈ 330	412
X_{IBB}	0.12	0.95

Plus la température d'entrée est élevée, plus le taux de conversion est grand. En effet la réaction est plus rapide et comme elle est exothermique : le milieu s'échauffe plus vite et la réaction s'accélère !

36.



Conservation du débit total de matière : $F_e = F_D + F_R$ d'où : $F_R = \frac{2}{3}F_e$ $\Rightarrow \boldsymbol{F_R = 4,0\ \mathrm{mol\cdot h^{-1}}}$

Flux de 4-IBAP dans le distillat : $F_{\mathrm{IBAP},D} = x_{\mathrm{IBAP},D} \cdot \frac{F_e}{3}$ $\Rightarrow \boldsymbol{F_{\mathrm{IBAP},D} = 1,9\ \mathrm{mol\cdot h^{-1}}}$

Conservation de 4-IBAP : $(1 - x_{Ac_2O}) \cdot F_e = x_{\mathrm{IBAP},D} \cdot \frac{F_e}{3} + F_{\mathrm{IBAP},R}$

d'où le flux de 4-IBAP dans le résidu : $F_{\mathrm{IBAP},R} = (1 - x_{Ac_2O}) \cdot F_e - x_{\mathrm{IBAP},D} \cdot \frac{F_e}{3}$ $\Rightarrow \boldsymbol{F_{\mathrm{IBAP},R} = 3,2\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}}$

Flux de matière du résidu : $\boldsymbol{4,0\ \mathrm{mol\cdot h^{-1}}}$
On récupère en 1 h : 3,2 mol de 4-IBAP dans le résidu et 1,9 mol dans le distillat.

37. Pour la longueur d'onde choisie, l'imipénem absorbe majoritairement ; on peut négliger la contribution des produits de dégradation à l'absorbance (coefficients d'extinction molaires tels que $\varepsilon_{\mathrm{Im}} \gg \varepsilon_{\mathrm{produit}}$) :

$\boldsymbol{A = \varepsilon_{\mathrm{Im}}\, l\, [\mathrm{Im}]}$ d'après la loi de Beer-Lambert (*l* longueur de la traversée du faisceau dans la solution)
$[\mathrm{Im}]_0 \ll [HPO_4^{2-}]$ et $[H_2PO_4^-]$: **le milieu peut être tamponné par le couple $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-}**.
La réaction acido-basique la plus favorisée est $HPO_4^{2-} + H_2PO_4^- = H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ qui ne modifie pas la composition. Ainsi : $\boldsymbol{pH} = pK_{a2} + \log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = pK_{a2} = \boldsymbol{7,2}$.

38. Au vu des incertitudes associées aux différentes mesures, on constate que seule la droite de régression de $\ln A = f(t)$ passe par toutes les barres d'incertitude (dans les autres cas, les 1er et derniers points posent problème). On fait donc l'hypothèse que la cinétique est **d'ordre 1** :

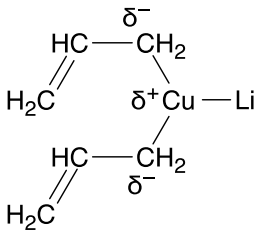
Alors $-\frac{d[\mathrm{Im}]}{dt} = \boldsymbol{k\,[\mathrm{Im}]} \Rightarrow [\mathrm{Im}] = [\mathrm{Im}]_0 \exp(-kt)$ soit d'après la loi de Beer-Lambert $A = A_0\exp(-ft)$
Alors $\ln A = \ln A_0 - k\times t = \ln A = \ln A_0 - kt = -0{,}00157 - 0{,}0397\,t$
On en déduit que les résultats sont compatibles avec un **ordre 1**. La constante de vitesse vaut :
$\boldsymbol{k = 3,97 \times 10^{-2}\ \mathrm{h^{-1}}}$.

39. Temps de demi-réaction : temps au bout duquel $[Im]_{t1/2} = \frac{[\mathrm{Im}]_0}{2} = [\mathrm{Im}]_0 \exp(-kt_{1/2})$

$\boldsymbol{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{k}$ (indépendant de la concentration initiale) $\Rightarrow \boldsymbol{t_{1/2} = 17,5\ \mathrm{h}}$

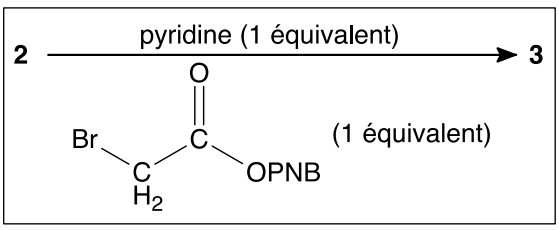
IV.B – Synthèse totale de la (+)-thiénamycine

40.



$\chi_C > \chi_{Cu}$: les liaisons $\mathbf{Cu^{\delta+} - C^{\delta-}}$ **sont polarisées** de sorte que ces **atomes de carbone** sont **nucléophiles**.

41.



(S_N2 de l'azote de **2** sur le composé halogéné et déprotonation finale par la pyridine).

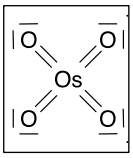
Bilan :
RR'NH + R''Br + pyr → RR'NR'' + pyrH⁺ + Br⁻

42. Le numéro atomique de l'osmium est $Z = 76$. D'après le principe de Pauli (dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques) et la règle de Klechkowski (les sous-couches sont remplies par ordre de $(n + l)$ croissant, et à $(n + l)$ identique, par ordre de n croissant, où n est le nombre quantique principal et l le nombre quantique azimutal), la configuration électronique de l'osmium à l'état fondamental est :

$$\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^6}$$

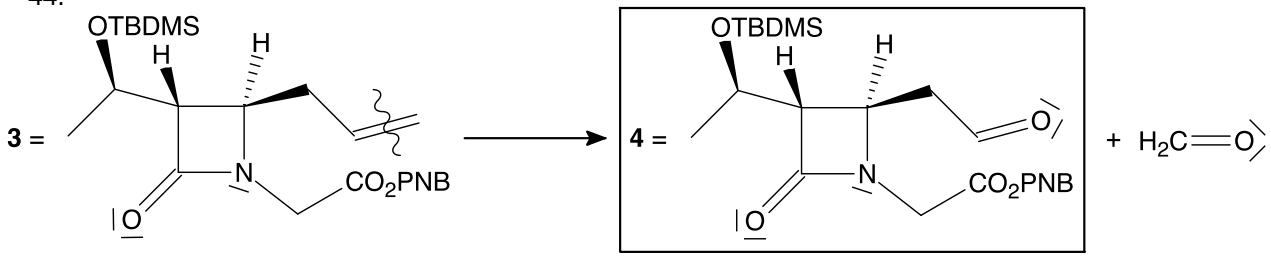
Les sous-couches de valence sont : $6s$ et $5d$ et sont peuplées de 8 électrons de valence.

43. $\underline{OsO_4}$: $\underbrace{8}_{Os} + 4 \times \underbrace{6}_{O} = 32$ électrons de valence



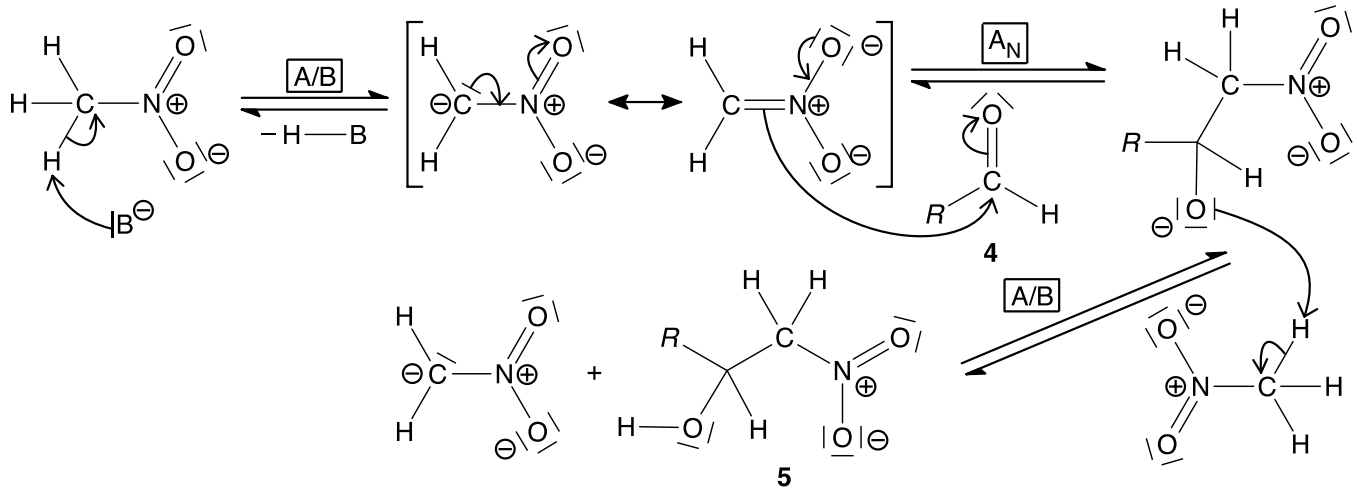
On utilise l'hypervalence possible de l'osmium.

44.



45. Cette alternative permet de travailler avec une quantité catalytique de **tétraoxyde d'osmium**, qui est à la fois **cher** (beaucoup plus que le périodate de sodium pour une quantité de matière équivalente) **et toxique** (en solution diluée, sa toxicité est moindre).

46. Mécanisme équivalent à l'aldolisation : A_N d'un carbanion stabilisé sur un carbonyle.

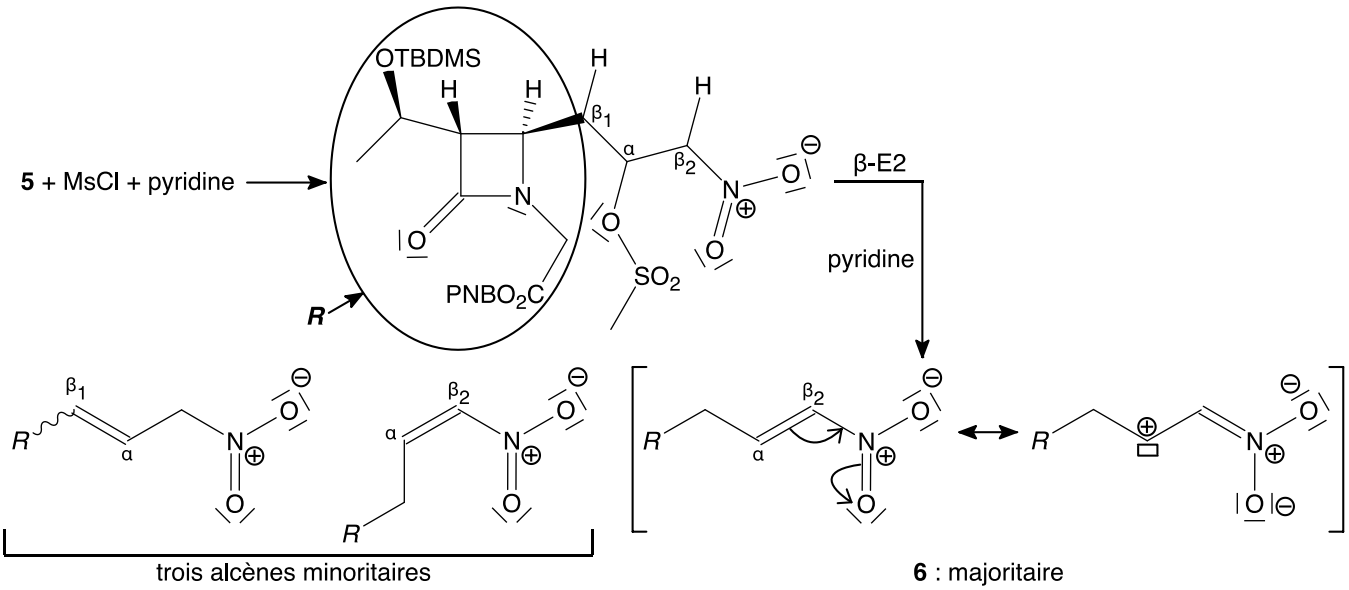


47. Le pKa du nitrométhane vaut 10.2, si on veut que la déprotonation soit efficace, il faut une base de pKa >> 10.2 (idéalement pKa > 10.2+4 = 14.2). Au vu des données de pK_A, seules la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine et la soude sont des **bases suffisamment fortes pour déprotoner quantitativement le nitrométhane**.

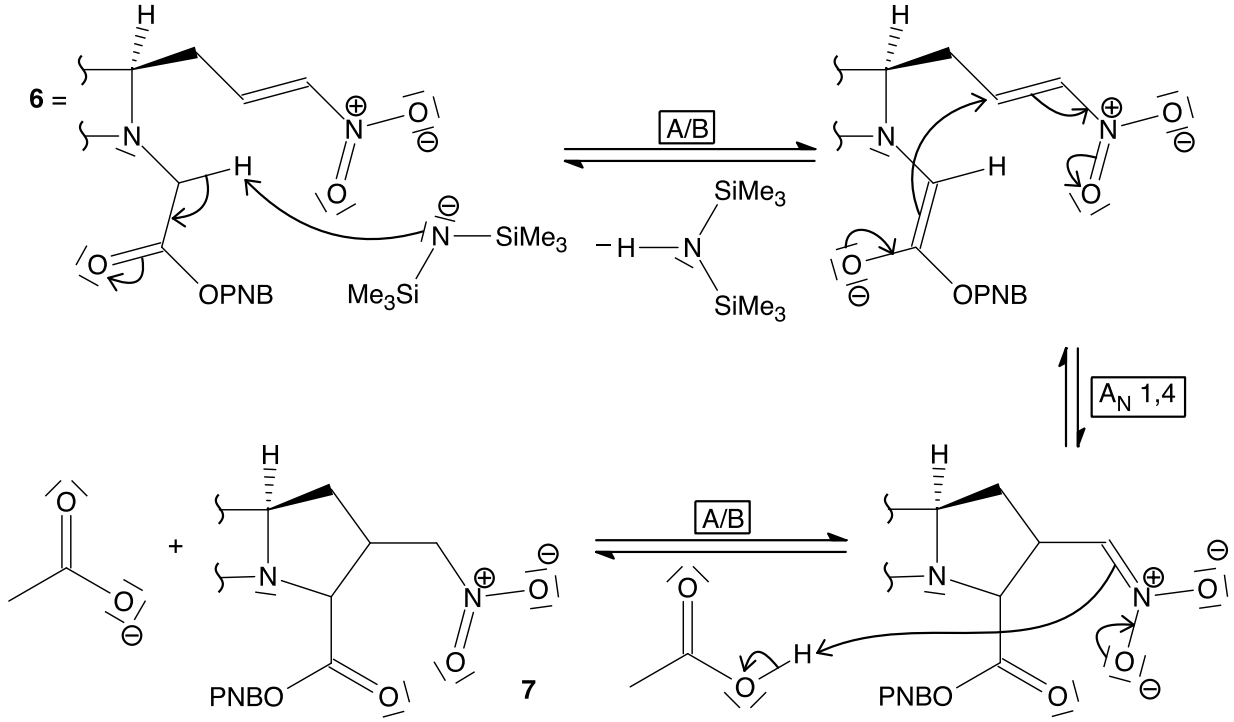
Par ailleurs, la soude est susceptible d'altérer la fonction ester (saponification) du composé **4**, voire la fonction lactame (amide cyclique à quatre chaînons, victime d'une tension de cycle substantielle). Ce n'est pas le cas de la 1,1,3,3-tétraméthylguanidine, **base faiblement nucléophile**, qui est de plus beaucoup plus **soluble dans le nitrométhane** que la soude.

On choisira donc la **1,1,3,3-tétraméthylguanidine**.

48. La mésylation de l'alcool secondaire permet son **activation électrophile en aménageant un groupement $\mathbf{-O-SO_2-Me}$, meilleur groupement partant que $\mathbf{-OH}$**, en vue de la β-élimination E2 qui suit. Le produit majoritaire correspond à l'**alcène le plus stable** (**règle de Zaïtsev**) car il est **conjugué et de configuration (*E*)**, contrairement à son stéréoisomère de configuration (*Z*) et aux deux alcènes stéréoisomères non conjugués obtenus comme produits minoritaires :



49. On assiste à la formation quantitative d'un énolate d'ester, suivie d'une addition 1,4 de type **Michael généralisé intramoléculaire**. Après reprotonation, le composé **7** est obtenu :



50. $\mathbf{H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-Li + HN(SiMe_3)_2 = Li-N(SiMe_3)_2 + H_3C-CH_2-CH_2-CH_3(g)}$

Cette étape permet la formation *in situ* de la base forte LiHMDS dans le THF. La **transformation** est **totale** car l'acide conjugué du *n*-butyllithium est le **butane, gaz qui est éliminé du milieu réactionnel** sous flux d'argon. On forme ainsi une **excellente base mauvaise nucléophile** car encombrée (contrairement au BuLi qui a aussi un caractère nucléophile)

51. Calculons les quantités de matière des divers réactants introduits :

$n^0_{n\text{-BuLi}} \approx 0{,}413$ mmol $\quad n^0_{\text{HMDS}} \approx 0{,}428$ mmol $\quad n^0_7 \approx 0{,}400$ mmol $\quad n^0_{\text{PhSeCl}} \approx 0{,}470$ mmol

À l'issue du traitement à l'acide acétique (jusqu'à $\text{p}H = 5$), le milieu réactionnel contient, outre le produit principal **8**, $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}_2^+$ (HMDS et LiHMDS résiduels protonés), PhSeCl en excès (ou son produit d'acétolyse), Cl^-, CH_3COO^- ainsi que le solvant, mélange de THF, d'hexane et de CH_3COOH.

L'ajout de la solution saturée de chlorure de sodium correspond au **relargage** et a 3 intérêts :

- le passage en phase aqueuse des composés hydrosolubles ($(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}_2^+$, Cl^- et CH_3COO^- principalement, une partie de l'acide acétique et du THF), et le pré-séchage de la phase organique.

- le composé **8**, hydrophobe, d'autant moins soluble que la phase aqueuse est saturée en (Na^+, Cl^-) reste en phase organique
- La phase aqueuse devient plus dense : meilleure séparation des phases

L'extraction de la phase aqueuse par l'acétate d'éthyle permet de récupérer le résidu de composé **8** encore présent en phase aqueuse. Une **double extraction** permet un **meilleur rendement** d'extraction qu'une simple extraction avec un volume total équivalent.

52. Les étapes omises dans le protocole sont, de façon classique :

– le **séchage de la phase organique** sur un sel hygroscopique comme le sulfate de sodium anhydre : élimination des traces d'eau dans cette phase ;

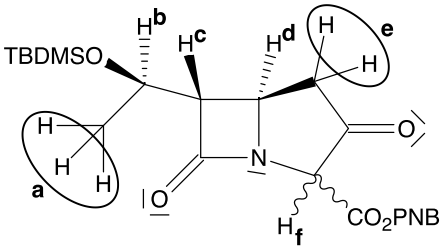
– la **distillation des solvants** (acétate d'éthyle, THF, hexane, acide acétique) **sous pression réduite** : on utilise un évaporateur rotatif.

53. À partir des composé introduits, il se forme du LiHMDS : $n^0_{\text{LiHMDS}} \approx 0{,}413$ mmol, réactant en léger excès par rapport à **7**, tout comme PhSeCl. Ainsi, $n_{\mathbf{8},\max} = n^0_7 \approx 0{,}400$ mmol.

Par ailleurs, en fin de purification, $n^f_{\mathbf{8}} = \frac{184}{650{,}1}$ mmol $\approx 0{,}283$ mmol.

On en déduit le rendement en produit isolé pur : $\boldsymbol{\eta} = \frac{n^f_8}{n_{8,\max}} \approx \mathbf{70{,}8}\ \%$

54.

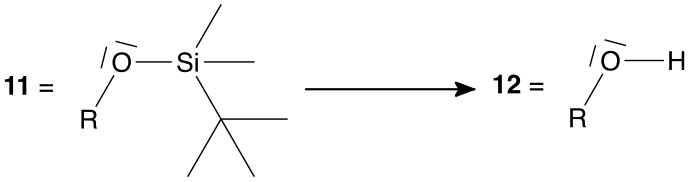


H	I	Voisins	Multiplet	**Attribution (δ ppm)**
a	3	1H^b	D	**1.28ppm grâce a l'intégration et le multiplet ⇒ J^{ab}=6Hz**
b	1	3H^a + 1 H^c	QD ou DQ ou Hex	**4.31ppm car J^{ab} = 6Hz ⇒ J^{bc} = 5.1Hz**
c	1	1H^b + 1 H^d	DD	**3.15ppm car J^{bc} =5.1Hz ⇒ J^{cd} =1.9 Hz**
d	1	1H^c + 2 H^e	TD ou DT ou Q	**4.14ppm car J^{cd}= 1.9Hz ⇒ J^{de} ≈ 7.4 Hz**
e (e' et e'')	1+1	1H^d + 1 H^e	DD	
f	1	0	s	**4.75ppm**

En résumé :

H	**a**	**b**	**c**	**d**
Attribution	**1.28 ppm**	**4.31 ppm**	**3.15 ppm**	**4.14ppm**

55.



Equation de réaction :

$$\mathbf{R-O-Si(CH_3)_2(C(CH_3)_3)\ +\ F^-\ +\ CH_3COOH\ =\ R-OH\ +\ F-Si(CH_3)_2(C(CH_3)_3)\ +\ CH_3COO^-}$$

Le groupement $-\text{TBDMS}$ permet de protéger la fonction alcool secondaire qui, sinon, aurait pu réagir :

– par réaction A/B lors de l'**étape 1 ⟶ 2** avec $(H_2C = CH - CH_2)_2CuLi$, organométallique, base forte déprotonerait l'alcool ;

– lors de l'**étape 5 ⟶ 6** : la mésylation ne serait pas sélective entre les deux fonctions alcool secondaire ;

– par réaction A/B lors des **étapes 6 ⟶ 7 et 7 ⟶ 8** : LiHMDS déprotonerait l'alcool.