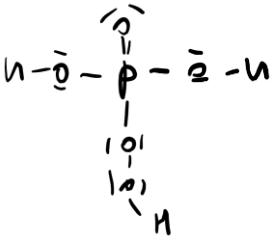
Sujet 1 :

1. P : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

No(min) = -III car P(-III) : [Ar] et no(max) = +V (nbre d'e- de valence)

2. Nv = 3 + 5 + 6×5 = 38 ⇒ 19 doublets à placer



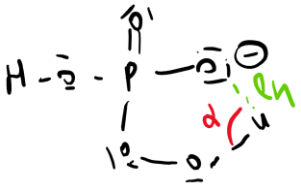
3. pKa_3 >10 ⇒ le saut n'est pas présent car sa réaction de titrage n'est pas quantitative

(1) $H_3PO_5 + HO^- \rightarrow H_2PO_5^- + H_2O$

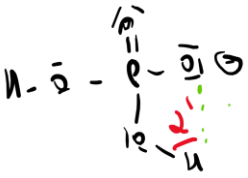
(2) $H_2PO_5^- + HO^- \rightarrow HPO_5^{2-} + H_2O$

On trouve bien $n_0 = C_0V_0 = C(Veq_1) = C(Veq_2 - Veq_1)$ ⇒ C_0 = 0.080 mol/L

4. Liaison H intramoléculaire



Cycle à 5

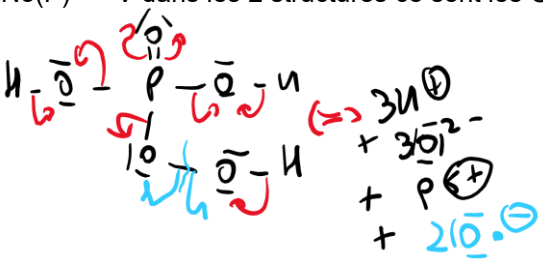


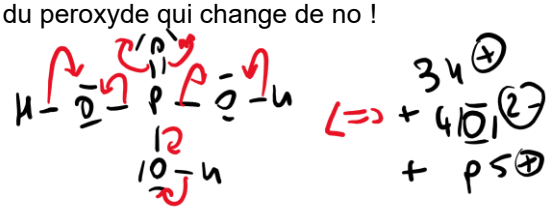
Cycle à 4

Rmq : l_H d'autant plus forte que α=180°

Plus la base est stabilisée, plus le H est acide

5. No(P) = +V dans les 2 structures ce sont les O du peroxyde qui change de no !





$H_3PO_5 + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_3PO_4 + H_2O$

6. Titrage indirect (on titre le produit formé)

$H_3PO_5 + 2H^+ + 2\ I^- \rightarrow H_3PO_4 + H_2O + I_2$

$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$n_0 = C_0V_0 = n_{I2,formé} = n_{S2O32-,eq}/2 = CVeq/2$ ⇒ Veq = 2×C_0V_0/C = 20mL

7. C'est une amine : le N est une base de Lewis et de Brondsted car il porte un dnl

8. $H_2PO_5^-$
9. On titre H_3PO_5 restant selon le protocole de 6/ : en faisant une trempe et en passant en milieu acide.
10. Compte tenu du pH, on ne tient compte que de (6), (7), (10) et (12)

On a alors $[A]_{tot} \approx [H_2PO_5^-]$ et $[B]_{tot} = [B] + [BH^+] = [B](1 + h/K_H)$

Et $v = v_{11} = k_4[H_2PO_5^-][B] = k_4[A]_{tot}\ [B]_{tot}/(1+h/K_H)$ ⇒ $\mathbf{k_{app} = k_4/(1 + 10^{-pH+pKa})}$

Soit $\mathbf{\log(k_{app}) = \log(k_4) - \log(1+10^{-pH+pKa})}$

Sujet 2

0- Ligand H_2O neutre ; ligand $C_2O_4^{2-} \Rightarrow Fe(C_2O_4)(H_2O)_n \Rightarrow$ **Fe(+II)**

Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \Rightarrow$ **Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$** (on enlève les e- de n le plu grand)

A- $Fe(C_2O_4)(H_2O)_x + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2C_2O_4 + x\,H_2O$

1) Réaction 1 : **$2\,MnO_4^- + 6H^+ + 5\,H_2C_2O_4 \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$** | $-RT\ln K_1$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$ ×2 | $-10FE°_3$

$H_2C_2O_4 \rightarrow 2\,CO_2 + 2H^+ + 2\,e^-$ ×5 | $10FE°_2$

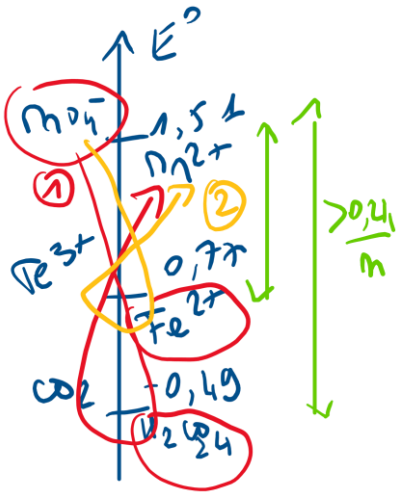
$\Rightarrow -RT\ln K_1 = 10F(E°_2 - E°_3)$ soit $\log K = (E°_3 - E°_2)\times 10/0.06 = 333 \Rightarrow$ **$K_1 = 10^{333}$**

Réaction 2 : **$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$**

Par la même méthode on trouve $-RT\ln K_2 = 10F(E°_1 - E°_3)$

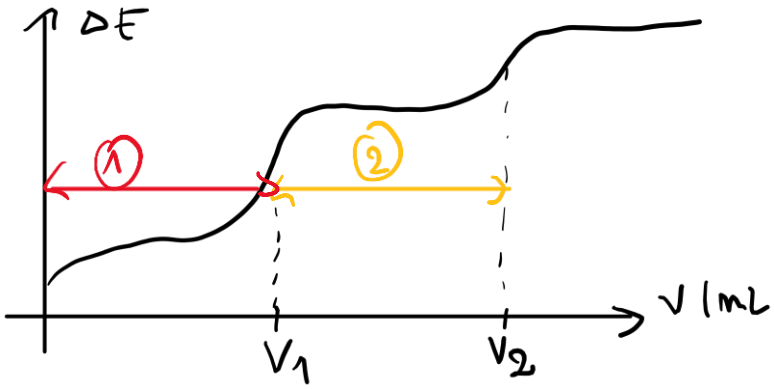
Soit $\log K = (E°_3 - E°_1)\times 5/0.06 = 62 \Rightarrow$ **$K_1 = 10^{62}$**

$\Rightarrow$ Réactions bien quantitatives comme le suggérait $\Delta E°_i$



2) 1 électrode de référence (ECS ou AgCl/Ag saturée) + 1 électrode de travail : Pt

3) a)



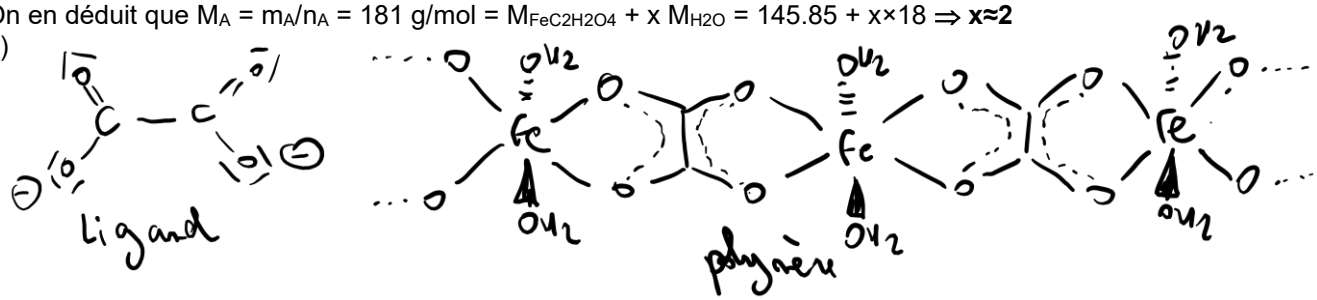
Relations aux équivalences : (1) $\frac{n(H_2C_2O_4)_0}{5} = \frac{n(MnO_4^-)_{entre\ 0\ et\ V_1}}{2} \Rightarrow n_A = \frac{5CV_1}{2} = 0.62\ mmol$

(2) $\frac{n(Fe^{2+})_0}{5} = \frac{n(MnO_4^-)_{entre\ V_1\ et\ V_2}}{1} \Rightarrow n_A = \frac{5C(V_2 - V_1)}{1} = 0.64\ mmol$

Les résultats sont concordants, on a introduit $n_A \approx 0.63$ mmol correspondant à m_A=114 mg

On en déduit que $M_A = m_A/n_A$ = 181 g/mol = $M_{FeC2H2O4} + x\,M_{H2O}$ = 145.85 + x×18 $\Rightarrow$ **x≈2**

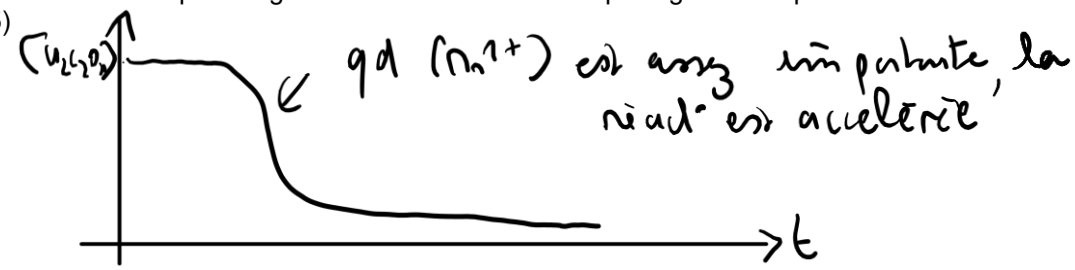
b)



4) Comparaison des courbes :

- Pourquoi trouve-t-on V_1 2 fois plus petit que prévu ? ou encore pourquoi V_2-$V_1|_{théo} = V_1|_{exp}$ et $V_1|_{théo} = V_2$-$V_1|_{exp}$ $\Rightarrow$ **parce qu'on a inversé les titrages** !!! Contrairement à ce qu'on a prévu thermodynamiquement, on dose en 1er Fe^{2+} et ensuite $H_2C_2O_4$. Comment est-ce possible ? ça sent un problème cinétique à plein nez ! **La réaction 1 est trop lente !**
- Influence du débit :
  - Entre 0 et V_1 : pas d'effet du débit
  - Entre V_1 et V_2, plus le débit est lent, plus la solution a un fort potentiel, pourquoi ? Si le potentiel est élevé c'est que $[MnO_4^-]/[Mn^{2+}]$ est plus élevé, alors $E_N(MnO_4^-/Mn^{2+})$ est plus grand. Donc à débit rapide les MnO_4^- s'accumule dans la solution sans avoir réagi : **la réaction 1 est très lente !** Si le débit est trop rapide (d proche de 1) la réaction n'a pas le temps de se faire, le permanganate reste en solution ce qui augmente le potentiel de la solution.

5)



Si le débit est lent, alors plus Mn^{2+} est formé et plus la réaction est rapide : il faut attendre un certain temps pour que la réaction soit efficace cinétiquement.

B-

1) $-\frac{d[S]}{dt} = v_1 = k_1[S][I]$ $\quad -\frac{d[I]}{dt} = v_2 - v_1 = k_2[I] - k_1[S][I]$ $\quad \frac{d[R]}{dt} = v_2 = k_2[I]$

2) par conservation de la population, ce qui reste vrai uniquement s'il n'y a pas de décès.

3) $-\boldsymbol{\frac{dx}{dt} = k_1'\frac{x\times y}{C}}$ $\quad -\boldsymbol{\frac{dy}{dt} = k_2 y - k_1'\frac{x\times y}{C}}$ $\quad \boldsymbol{\frac{dz}{dt} = k_2 y}$

Solution évidente (C,0,0), si pas d'infecté au départ tout le monde reste sain

4) a) v_1 est faible mais non nulle, donc x ↘ et y↗

b) $-\frac{dy}{dt} = k_2 y - k_1'\frac{x\times y}{C} = 0$ pour $x = x_{extremal} = \frac{k_2 C}{k_1'}$ et pour les temps courts $x > x_{extremal}$ et $\frac{dy}{dt} > 0$, donc y ↗, puis pour les temps longs $x < x_{extremal}$ et $\frac{dy}{dt} < 0$, donc y ↘

y passe donc bien par un maximum, tel que $\boldsymbol{x = x_{extremal} = \frac{k_2 C}{k_1'}}$ (avant que la guérison ne s'opère…)

c) $r = \frac{dy}{dz} = -\frac{k_2 y - k_1'\frac{x\times y}{C}}{k_2 y} = \frac{k_1'\times x}{k_2 C} - 1$ et r(0)= $\frac{k_1'\times C}{k_2 C} = \frac{k_1'}{k_2}$

d) y est maximale pour $\boldsymbol{x_{extremal} = \frac{k_2 C}{k_1'} = \frac{C}{r_0}}$

5)a) unité de k_1' et k_2 : s^{-1}

b)

c) Plus k_2/k_1 est grand, plus on se rapproche de l'AEQS : y reste faible tout le temps comme z, et il y a peu de rétablis car peu d'infectés…

d) I correspond à Mn^{2+} : si la quantité de Mn^{2+} est faible et que k_2 >> k_1' la réaction ne démarre pas…

6) Il faudrait ajouter une étape (3) concurrente à (2) : (3) I → D (k_3) avec D les cas de décès

Sujet 3 :

1- La zone de démixtion correspond à l'équilibre entre 2 phases partiellement miscibles : de phénol dans l'eau et d'eau dans le phénol. La zone de solubilité correspond à une phase unique : miscibilité totale. **Miscibilité partielle** car les 2 molécules sont polaires protiques mais le phénol possède une grande chaine carbonée (hydrophobe).
Plus T ↗, plus $w_{phénol\ dans\ l'eau}$ ↗, donc la solubilité et le Ks ↗ ⇒ la réaction de dissolution est **endothermique** d'après la loi de Van t'Hoff

2- $W_{phénol\ dans\ l'eau} = 0.08 = m_{phénol}/(m_{solution})$

donc pour 1L de solution, cad pour 1kg de solution (hypothèse d=1) : $m_{phénol}$ = 0.080 kg = 80g
et $n_{phénol}$ = 80/94 = 0.85 mol/L

3- $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ $K=Ka=h^2/(C_0 - h) \approx h^2/C_0 \Rightarrow h=\sqrt{Ka \times C_0}$

Pour $C_0 = 10^{-2}$mol/L ⇒ h=10^{-6} mol/L⇒ pH=6.0 vérification des H : h << C_0 : eq peu avancé et pH <6.5 APE négligeable

Pour $C_0 = 10^{-4}$mol/L ⇒ h=10^{-7} mol/L⇒ pH=7.0 vérification des H : h << C_0 : eq peu avancé et pH >6.5 APE n'est pas négligeable ⇒ il faut prendre en compte l'APE et 2 équilibres de contrôle.

$2\ H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HO^-$ Ke
$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ Ka

h= $\xi_1 + \xi_2$ = w + $[A^-]$ = Ke/h + Ka[AH]/h ⇒ h^2=Ke + Ka[AH] ≈ Ke + KaC_0 ⇒ $h = \sqrt{Ke + KaC_0}$

et **pH=** $\boldsymbol{-\frac{1}{2}\log(Ke + KaC_0)}$ **= 6.8**

4- Théorème des moment en masse :

$M^{aq}BF=m^{org}FC$ soit $m^{aq}(40-8)=m^{org}(68-40)$: $m^{org}=\frac{8}{7}m^{aq}$ et $m^{org}+m^{aq}$=100g

⇒ m^{org} = 53g et m^{aq} = 47g et $m^{phénol\ org}$ = 0.68×53=36g et $m^{phénol\ aq}$ = 0.08×47 = 4g

5- **<u>Réaction 1</u>** : BrO_3^- et Br^- domaines disjoints en milieu acide : $BrO_3^- + 5Br^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ Br_2 + 3\ H_2O$

$n_{Br2} = 3n_{BrO3-,0}$

<u>Réaction 2 :</u> Ph-OH + 3 Br_2 = 2,4,6-tribromophénol + 3 HBr

Br_2 (en excès) réagit avec PhOH ⇒ $n_{Br2,réagi} = 3n_{PhOH,0}$

<u>Réaction 3 :</u> Br_2 restants et I^- domaines disjoints en milieu acide : $Br_2 + 2\ I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$

⇒ $n_{Br2,restant}= n_{I2,formé}$

<u>Réaction 4 :</u> $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

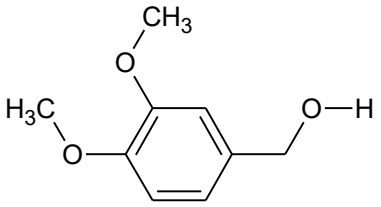
⇒ $n_{I2,formé} = n_{S2O32-,eq}/2$

On remonte avec toutes nos relations $n_{Br2} = 3n_{BrO3-,0} = 3n_{PhOH,0} + n_{S2O32-,eq}/2$

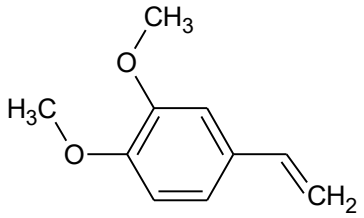
Soit $n_{phOH,0} = n_{BrO3-,0} - n_{S2O32-,eq}/6$

Alors $C_0 = C_LV_L/V_0 - Cveq/(6V_0)$ = 0.025 mol/L

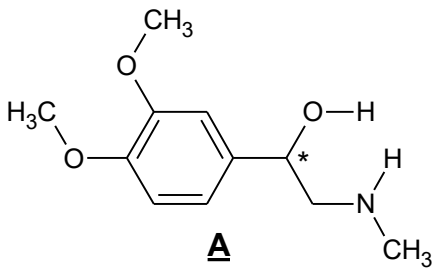
6-



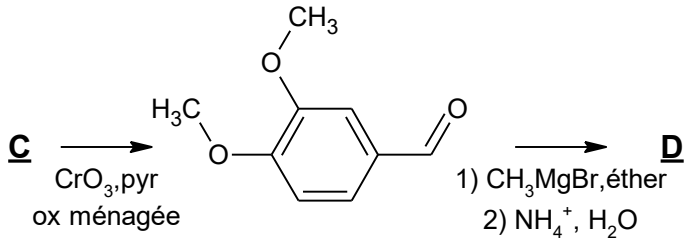
C



E



A

B→C S_N2 car CH_3I est nullaire : réaction de Williamson
D → E, E_1 car milieu acide et C^+ stabilisé par effet +M de -Ph
F → A, S_N2 RX primaire (aucun effet M), on utilise 2 équivalents de CH_3NH_2 : 1 comme nucléophile, l'autre comme base pour déprotoner l'ammonium formé.

7-