

EX I : AGREG INTERNE SCIENCES PHYSIQUE 2008

1. $T = f(x_A)$: courbe d'ébullition ; $T = f(y_A)$: courbe de rosée.
2. On lit sur le diagramme $T_A^* = 90^\circ\text{C} > T_B^* = 77^\circ\text{C} \Rightarrow$ **B est le plus volatil** car bout à une température plus basse, donc $P_B^* > P_A^*$ à T donnée.
3. Mélange idéal : mélange où les interactions intermoléculaires A/A, B/B et A/B sont de même nature et de même ordre de grandeur énergétique. On observe un diagramme à **1 fuseau, fin et symétrique** $\Rightarrow$ **le mélange est idéal**.
4. $Z_A = 16.00/(16.00+4.00)=0.800$, on peut alors déterminer les abscisses de M^L et M^V sur le diagramme : $x_A = 0.88$ et $y_A = 0.75$

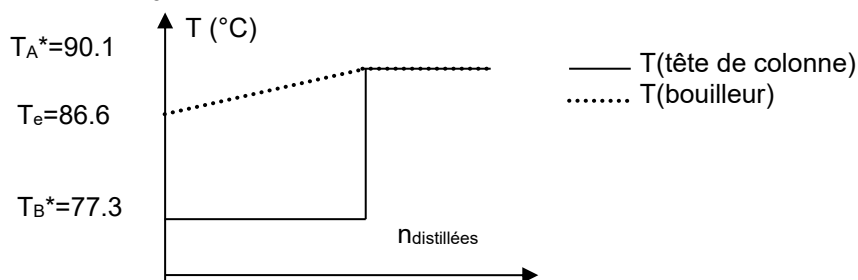
Le th. Des moments est alors $n_V M^V M = n_L M M^L$ soit $n_V(0.80-0.75) = n_L(0.88-0.80)$

Ou encore $n_V = 1.6 n_L$ et $n_V + n_L = 20.00\text{mol}$

$\Rightarrow n_L = 7.7\text{ mol}$ et $n_V = 12.3\text{ mol}$

$\Rightarrow n_{AL} = x_A \times n_L = 6.8\text{ mol}$; $n_{BL} = 0.92\text{ mol}$; $n_{AV} = y_A \times n_V = 9.2\text{ mol}$ et $n_{BV} = 3.1\text{ mol}$

5. On récupère **B pur** dans le distillat (on descend les marches).
- 6.

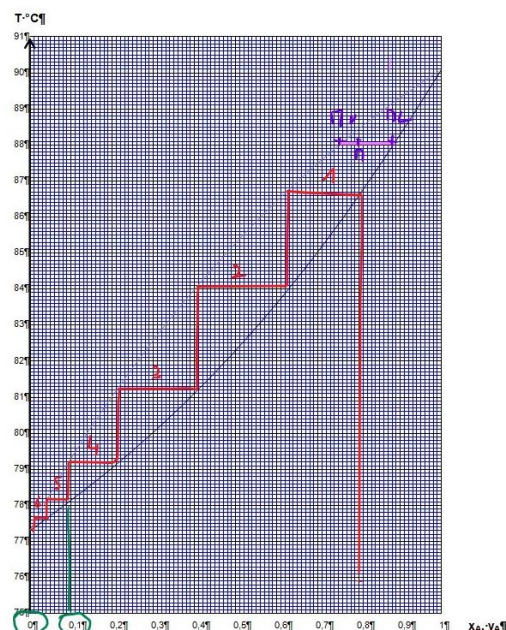


Si la colonne est assez haute :

Au début on distille B, puis lorsque tout B est distillé, il ne reste que du A

Le résidu commence à bouillir à T_e , sa composition et sa T évolue en remontant continument la courbe d'ébullition : T évolue continument de T_e à T_A^* .

7. On lit sur le diagramme environ **4 plateaux théoriques** pour arriver à un distillat de composition $y_A = 0.1$. Pour une **séparation totale il faut 6-7 plateaux**.



8. Le mélange n'est **pas idéal** car il y a **un homoazéotrope** ; c'est prévisible car l'interaction entre 2 molécules de méthanol est principalement assurée par des liaisons hydrogène, pour 2 molécules de butanone (molécule polaire) ce sont des liaisons de Van der Waals de type Keesom, Debye et London, enfin 1 molécule de méthanol et 1 molécule de butanone sont liées par 1 liaison hydrogène. **Les interactions n'étant pas de nature identique, le mélange n'est pas idéal.**

9. C'est l'homoazéotrope : en ce point il y a 2 constituants et la composition de la phase vapeur est la même que celle de la phase liquide (une relation), il y a deux phases qui contiennent chacune les 2 constituants chimiques

Var intensives	Contraintes chimiques	Contraintes physique	Contraintes supplémentaires	V'
T, P, x_1, x_2, P_1, P_2	$A_1^L \rightleftharpoons A_1^V$ $K_1 = P_1/(x_1 P^\circ)$ $A_2^L \rightleftharpoons A_2^V$ $K_2 = P_2/(x_2 P^\circ)$	$X_1 + x_2 = 1$ $P_1 + P_2 = 1$	$X_1 = y_1 = P_1/P$ P fixée	6-2-2-2=0

Ce mélange bout à une température qui est fixée par la nature (il n'y a plus aucun degré de liberté à P fixée).

10. L'homoazéotrope se comporte « presque » comme un corps pur puisqu'il bout à T et composition constante à P fixée, mais sa composition dépend de la pression imposée.

11. Dans la colonne 1 le distillat **D₁** est l'homoazéotrope sous $P=1.0\text{ bar}$ cad avec $x_1 = 0.85$, le résidu **B₁** est la butanone.

12. Dans la colonne 2 le distillat **D₂** est le nouvel homoazéotrope sous $P=0.1\text{ bar}$ avec $x_1 = 0.67$ (qui a changé de composition), le résidu **B₂** est le méthanol. L'intérêt de cette installation est donc que l'on a pu ainsi obtenir d'un côté le méthanol, de l'autre côté la butanone, ce qui n'est pas possible par une distillation fractionnée ordinaire : on joue ici sur le fait que à $P = 0,1\text{ bar}$, on est passé de l'autre côté de l'homoazéotrope.

13. Conservation de la matière globale : $D_1 = B_2 + D_2$

Conservation du méthanol : $D_1X_{D1} = D_2X_{D2} + B_2X_{B2}$

$$B_2 = D_1 - D_2 = 58,3 \text{ kmol.h}^{-1} \text{ et } x_{B2} = \frac{D_1X_{D1} - D_2X_{D2}}{B_2} = 0,98$$

14. Conservation globale : $A + D_2 = D_1 + B_1$

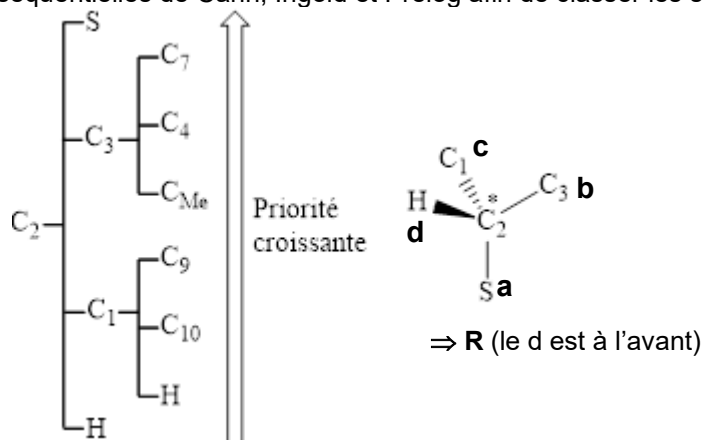
Conservation du méthanol : $Az_A + D_2X_{D2} = D_1X_{D1} + B_1X_{B1}$

$$B_1 = A + D_2 - D_1 = 41,7 \text{ kmol.h}^{-1} \text{ et } x_{B1} = \frac{Az_A + D_2X_{D2} - D_1X_{D1}}{B_1} = 0,02$$

On a donc **une très bonne séparation**.

Partie 2 : Synthèse du (±)-2-thiocyanatoneopupukeanane (Mines Pont 2016)

15. Le groupement thiocyanato- est porté par un atome différent de la chaîne carbonée principale. Ces deux molécules sont donc des **isomères (de constitution) de position**.
16. (-) signifie que cette molécule est **lévogyre**, c'est-à-dire que son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D < 0$: elle dévie le plan de polarisation de la lumière **vers la gauche** pour un examinateur **recevant la lumière**.
17. Les atomes de carbone stéréogènes sont : **C₁, C₂, C₃, C₆, C₇ et C₉**.
18. On utilise les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog afin de classer les substituants du C* :



La configuration absolue de C₂* **est (R)**.

19. Il s'agit d'une **cycloaddition de DIELS-ALDER**.

20. Sous **contrôle thermodynamique**, l'isomérisation du diène non conjugué **A** en **diène conjugué A'** est favorable car ce dernier **est plus stable**.

21. On applique le th. de Fukui

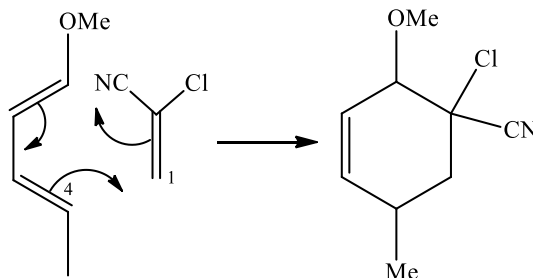
IFP : **L'interaction frontalière prépondérante a lieu entre HO du diène (Ψ_5'') et BV du diénophile (Ψ_4)**.

On considère l'interaction HO/BV de différence d'énergie minimale :

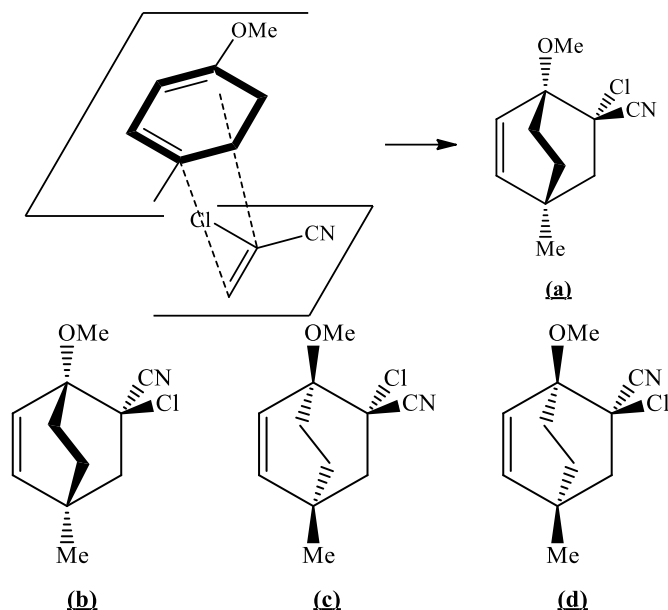
$$\Delta E(\text{HO}_{A''}/\text{BV}_B) = -0.87\beta < \Delta E(\text{HO}_B/\text{BV}_{A''}) = -1.57\beta$$

(on retrouve le fait que A'' est enrichi en e- (-OCH₃ et CH₃ sont +M), il joue donc le rôle de Nu et intervient avec sa HO, et inversement C≡N étant -M appauvrit B qui joue donc le rôle d'électrophile et intervient avec sa BV)

La **régiosélectivité** est dictée le **principe de recouvrement maximum**. Cela a lieu si **l'approche permet une interaction optimale de l'atome 4 de A'' (là où la HO est la plus développée) et de l'atome 1 de B (là où la BV est la plus développée)**. Cette approche conduit donc au régioisomère principal sous contrôle frontalier, à savoir le composé suivant, qui n'est autre que la modélisation de **C**, produit principal obtenu expérimentalement :



22. On obtient potentiellement quatre stéréoisomères, notés (a), (b), (c), (d), car la réaction suit une **diastéréospécificité Synaddition du diène sur le diénophile** (voir exemple d'approche *supra-supra* ci-dessous) :



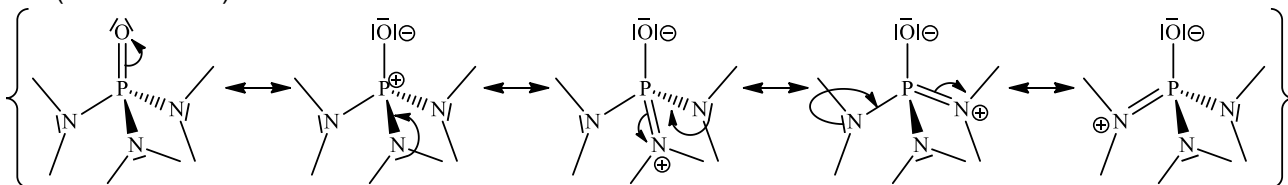
23. Ces quatre stéréoisomères forment deux couples d'énantiomères : ((a),(d)) et ((b),(c)). Au sein de chaque couple, les deux énantiomères formés sont issus d'approches énergétiquement équivalentes, le diénophile approchant le diène par l'une ou l'autre de ses faces de façon équiprobable ; ils sont donc formés en quantité égale. **On obtient ainsi un mélange doublement racémique de ces deux couples d'énantiomères, qui est optiquement inactif.**

Une autre façon de le dire est que cette réaction est diastéréospécifique et diastéréosélective mais **non énantiosélective** : les énantiomères sont produits en quantité égale (pour les raisons ci-dessus), donc le mélange est racémique donc optiquement inactif.

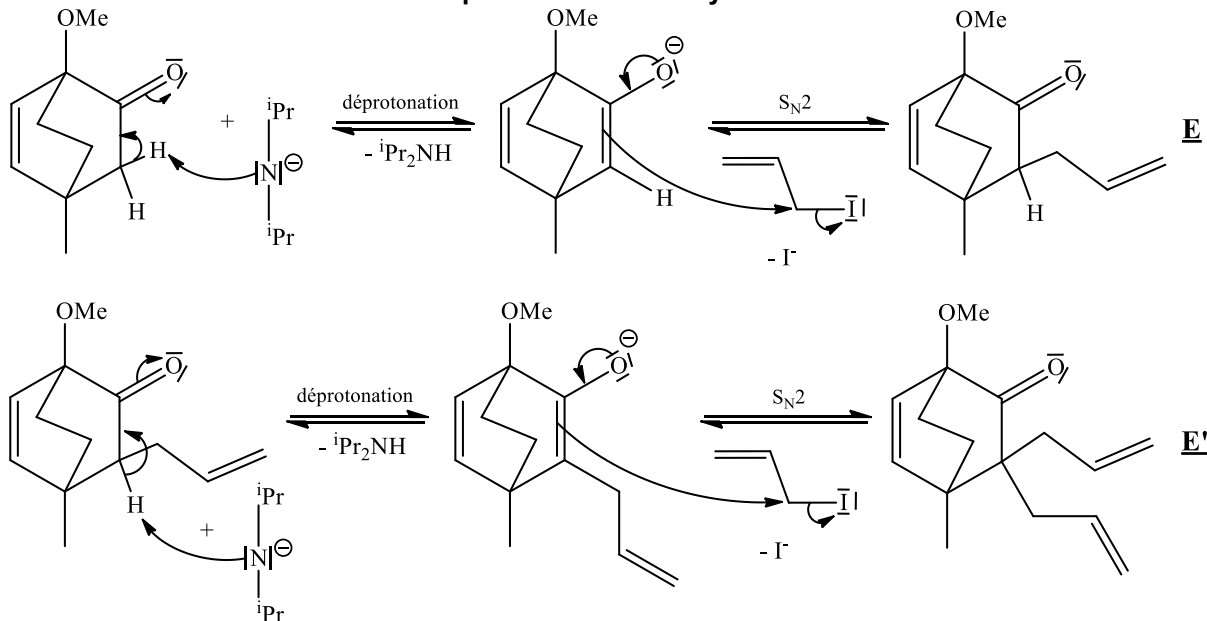
24. Le THF et le HMPT sont des **solvants polaires et aprotiques**.

25. A -78°C , **une solution dans le HMPT**, dont la température de solidification est de $7,2^{\circ}\text{C}$, **serait solide**. Cela empêcherait l'agitation et l'homogénéisation du milieu ainsi que la réaction.

26. La forte **polarisation de la liaison phosphore $\rightarrow$ oxygène** (effet inductif) est renforcée par **les effets mésomères donneurs des groupements diméthylamino-**, ce qui explique l'importance du moment dipolaire permanent du HMPT, de géométrie tétraédrique autour de l'atome de phosphore (VSEPR : AX_4) :

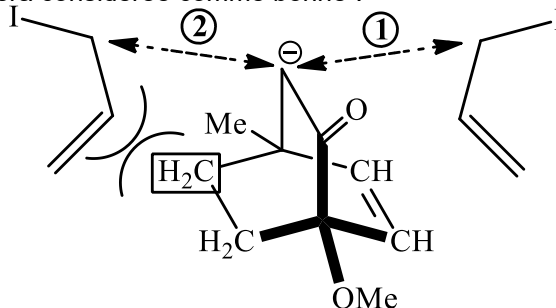


27. On assiste à une réaction de **simple ou double C-alkylation d'énolate** :

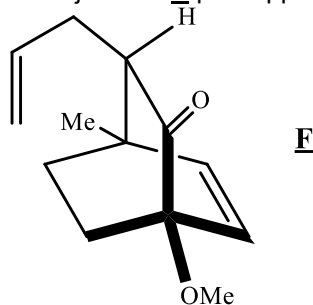


La 2^{ème} étape de S_N peut être une S_N1 , favorisée car le C^+ est stabilisé par effet +M de l'alcène et S_N2 favorisée car le solvant est aprotique. Toute réponse bien argumentée sera considérée comme bonne !

28. Sur la vue arrière en représentation type « sphères de Van der Waals », on observe plus ou moins clairement que l'approche de l'énolate par le 3-iodopropène est favorisée selon la géométrie 1, par rapport à la géométrie 2, plus difficile sous **contrôle cinétique stérique** ; en effet, le groupement $-CH_2-$ génère une gêne stérique plus importante que le groupement $-CH=$ à l'approche :



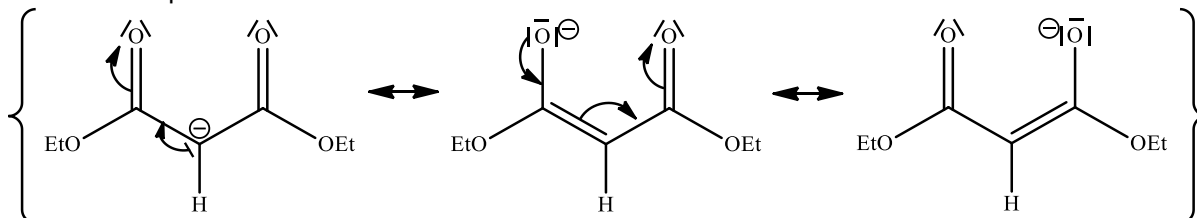
Cela conduit à l'obtention du stéréoisomère majoritaire **E** par rapport à **F** :



Rmq : la vue est trompeuse de l'énoncé car on a l'impression que c'est le $-CH_3$ qui pose problème...

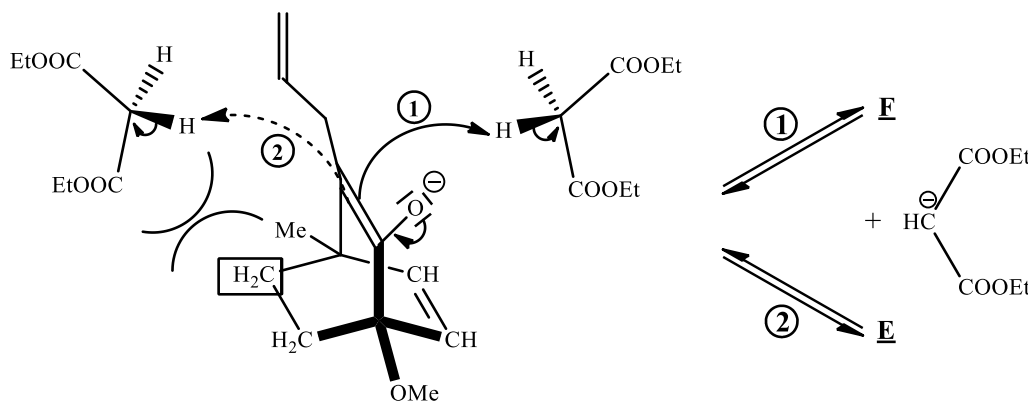
29. Lors de la seconde étape de reprotonation de l'énolate **E**, qui se déroule à basse température, on est vraisemblablement sous **contrôle cinétique**. On ne peut pas être sous contrôle thermodynamique, puisque c'est **F**, moins stable que **E**, qui est obtenu majoritairement : la gêne stérique entre le groupement allyle $-CH_2-CH=CH_2$ est plus importante avec le groupement $-CH_2-$ (dans **F**) qu'avec le groupement $-CH=$ (dans **E**) (cf. question 29).

30. **L'énolate du malonate de diéthyle est davantage stabilisé par conjugaison** que celui issu de **E**, d'où une acidité plus forte des protons en α des deux groupements $-C(=O)OEt$ dans ce premier composé :



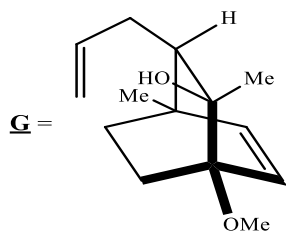
Ceci garantit d'ailleurs que la seconde étape est quantitative.

31.

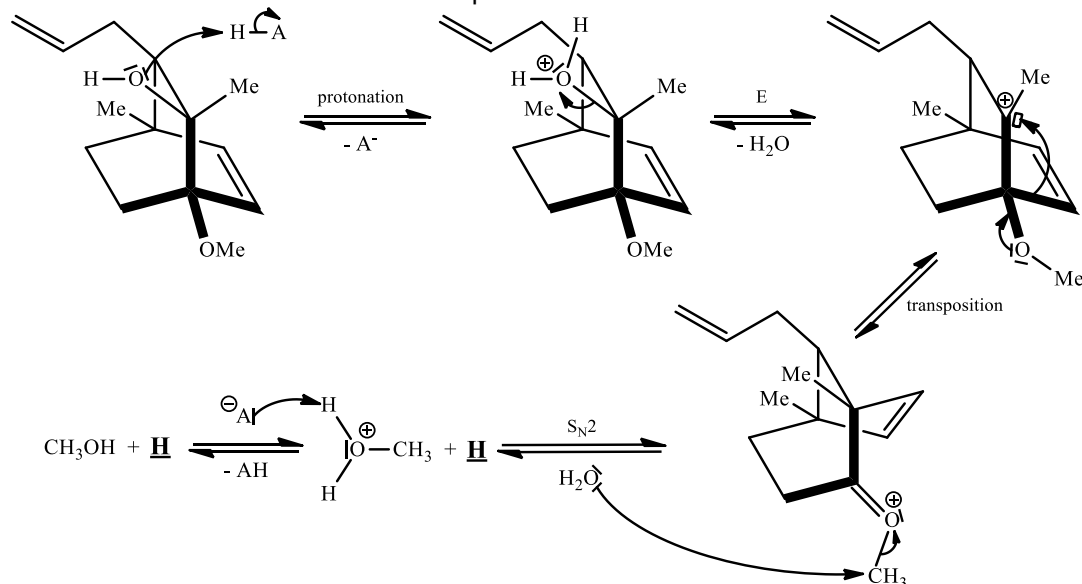


L'approche 1 du malonate de diéthyle (jouant le rôle d'acide encombré) est plus favorable que l'approche 2 sous **contrôle cinétique stérique** (cf. questions précédentes), conduisant à la reprotonation stéréosélective de l'énolate en composé **F** majoritaire.

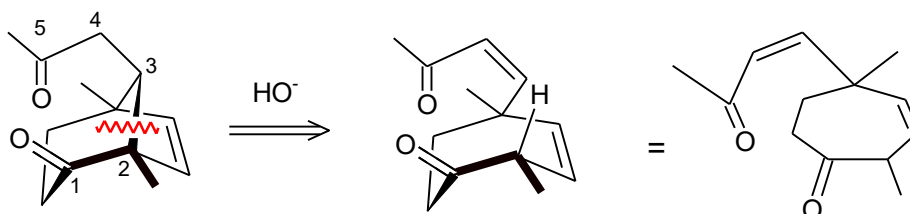
32. On obtient un **alcool tertiaire**, dont on représente ci-dessous le stéréoisomère obtenu majoritairement *a priori* sous contrôle stérique (issu de l'approche la plus favorable entre l'organomagnésien et la cétone).



33. L'activation électrophile de la fonction alcool est suivie de l'élimination d'eau, générant un carbocation qui se réarrange de façon similaire au cas du diol vicinal (document 2), grâce à la présence du groupement méthoxy- voisin. La formation de la fonction cétone est enfin issue d'une réaction de S_N2 de l'eau sur l'intermédiaire carbocationique formé.

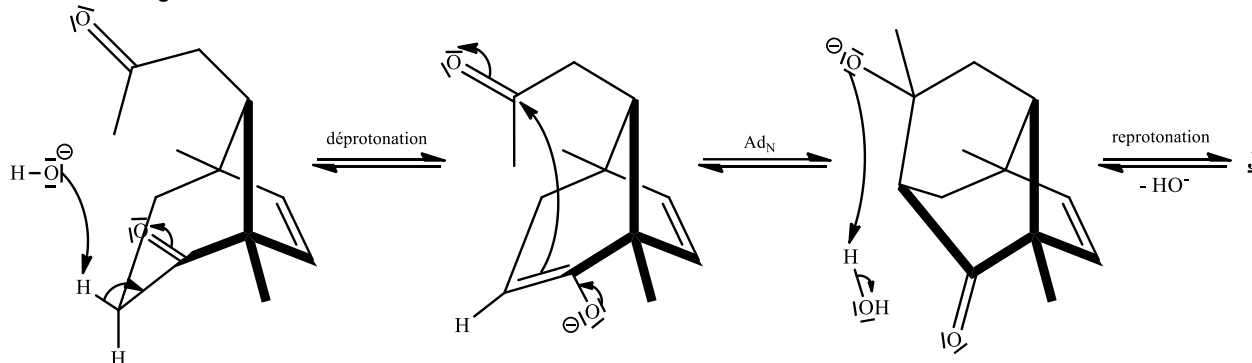


34. Le composé **I** est un composé 1,5 dicarbonylé $\Rightarrow$ on propose **une réaction de Michael intramoléculaire** (puisque l'énoncé nous impose une seule molécule organique), selon :

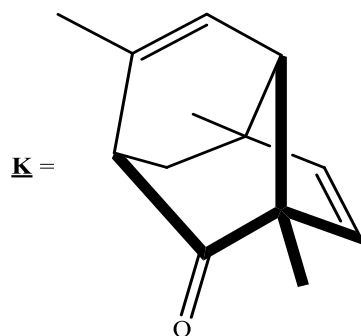


On cherche à former l'énolate thermodynamique (ici conjugué avec la $C=C$ et accessoirement le plus substitué), de plus le produit formé est le plus stable puisque le cycle formé est à 6 atomes. Donc on choisit **HO^- comme base**.

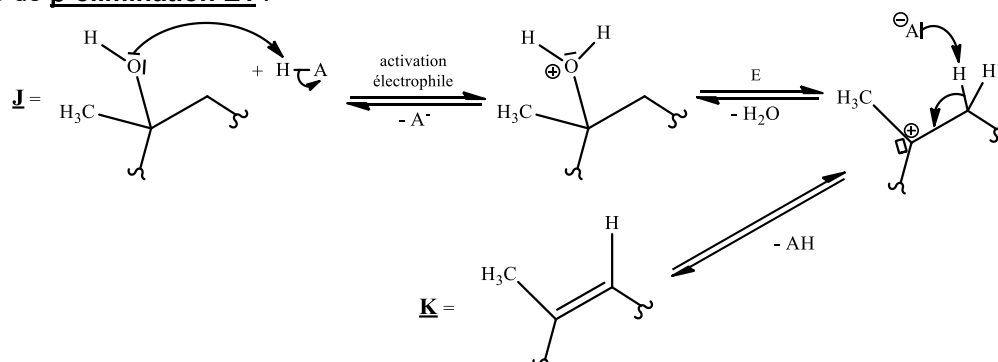
35. Il s'agit d'une **aldolisation croisée intramoléculaire** :



36. **K** est issu d'une réaction de déshydratation intramoléculaire de l'alcool tertiaire, comme le montre la perte de H_2O (voir formule brute). D'après la règle de Bredt (dont le nom n'est pas à connaître mais ça fait classe), on ne forme pas la liaison $C=C$ en tête de pont (la tension de cycle serait trop élevée) :



La déshydratation de **alcool tertiaire**, suivant une activation électrophile en milieu acide, se déroule selon un mécanisme de **β -élimination E1** :



Le montage de DEAN-STARK permet **d'éliminer le sous-produit H_2O** par distillation hétéroazéotropique en continu du mélange réactionnel ; cela entraîne le **déplacement de l'équilibre de déshydratation vers les produits ($\underline{K}$ et H_2O)** : la réaction est quantitative.

Centrale 2024

37. Posons : $n_0 = 0,10$ mmol la quantité initiale d'ibuprofène racémique, $n_{I(R)}^0 = n_{I(S)}^0 = \frac{n_0}{2}$ celle de ses deux énantiomères et $n_{I(R)}^f$, $n_{I(S)}^f$, $n_{ester(R)}^f$ et $n_{ester(S)}^f$ les quantités de matière des ibuprofènes et de leurs esters en fin de réaction. Par conservation de la matière :

$$\begin{cases} n_{I(R)}^0 = \frac{n_0}{2} = n_{I(R)}^f + n_{ester(R)}^f \\ n_{I(S)}^0 = \frac{n_0}{2} = n_{I(S)}^f + n_{ester(S)}^f \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{I(R)}^f = \frac{n_0}{2} - n_{ester(R)}^f \\ n_{I(S)}^f = \frac{n_0}{2} - n_{ester(S)}^f \end{cases} \quad \text{AN : } \begin{cases} n_{I(R)}^f \approx 0,040 \text{ mmol} \\ n_{I(S)}^f \approx 0,010 \text{ mmol} \end{cases}$$

38. En fin d'estérification :

$$\begin{cases} ee = \frac{n_{I(R)}^f - n_{I(S)}^f}{n_{I(R)}^f + n_{I(S)}^f} \\ \tau = 1 - \frac{n_{I(R)}^f + n_{I(S)}^f}{n_0} \end{cases} \quad \text{AN : } \begin{cases} ee \approx 60 \% \\ \tau \approx 50 \% \end{cases}$$

39. On suppose qu'on est sous contrôle cinétique (réactions non renversables). D'après la loi de Van't Hoff :

$$\begin{cases} -\frac{d[R]}{dt} = k_R [R] \\ -\frac{d[S]}{dt} = k_S [S] \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\frac{d[R]}{[R]} = k_R dt \\ -\frac{d[S]}{[S]} = k_S dt \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \int_{[R]_0}^{[R]_f} -\frac{d[R]}{[R]} = \int_{t=0}^{t_f} k_R dt \\ \int_{[S]_0}^{[S]_f} -\frac{d[S]}{[S]} = \int_{t=0}^{t_f} k_S dt \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \ln\left(\frac{[R]_f}{[R]_0}\right) = -k_R t_f \\ \ln\left(\frac{[S]_f}{[S]_0}\right) = -k_S t_f \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{\ln([R]_f/(C_0/2))}{\ln([S]_f/(C_0/2))} = \frac{k_S}{k_R} = s \quad (a)$$

En posant $C_0 = [R]_0 + [S]_0$:

De plus : $ee = \frac{[R]_f - [S]_f}{[R]_f + [S]_f} = \frac{[R]_f - [S]_f}{C_0 \cdot (1 - \tau)}$ donc : $[R]_f - [S]_f = C_0 \cdot (1 - \tau) \cdot ee \quad (c)$

Ainsi :

$$\begin{cases} \frac{(b)+(c)}{2} : [R]_f = \frac{C_0}{2} \cdot (1 - \tau) \cdot (1 + ee) \\ \frac{(b)-(c)}{2} : [S]_f = \frac{C_0}{2} \cdot (1 - \tau) \cdot (1 - ee) \end{cases} \Rightarrow s = \frac{\ln[(1-\tau)(1-ee)]}{\ln[(1-\tau)(1+ee)]} \quad (a)$$

AN : $s \approx 7,2 > 1$

La réaction avec S est 7.2 fois plus rapide qu'avec le R.

Partie IV : ENS BCPST 2020

40. **RCl + NapH = NapR + HCl**

$AlCl_3$ joue **le rôle de catalyseur** car il est consommé puis reformé au cours de la réaction (à l'inverse un IR est formé puis consommé).

L'élément aluminium joue le rôle **d'acide de Lewis**, électrophile, car il interagit avec le chlore base de Lewis du dérivé halogéné.

$$41. \quad v_1 = k_1[RCl][AlCl_3] \quad v_{-1} = k_{-1}[RClAlCl_3] \quad v_2 = k_2[RClAlCl_3][NapH]$$

$$v_{-2} = k_{-2}[AlCl_4^-][NapHR^+] \quad v_3 = k_3[AlCl_4^-][NapHR^+]$$

Vitesse globale : vitesse de formation de NapR : $v = v_3$

42. On applique l'AEQS à $NapHR^+$ car c'est un carbocation très réactif.

$$\frac{d[NapHR^+]}{dt} = 0 = v_2 - v_{-2} - v_3 \approx v_2 - v_3$$

D'où $v_2 = v_3$, c'est-à-dire $k_2[RClAlCl_3][NapH] = k_3[AlCl_4^-][NapHR^+]$

$$[NapHR^+] = \frac{k_2[RClAlCl_3][NapH]}{k_3[AlCl_4^-]}$$

43. (i) $\Rightarrow v_1 = v_{-1}$. Ainsi, $k_1[RCl][AlCl_3] = k_{-1}[RClAlCl_3]$

44. $v = v_3 = v_2 = k_2[RClAlCl_3][NapH]$

Or, $[RClAlCl_3] = \frac{k_1[RCl][AlCl_3]}{k_{-1}}$, d'où $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [RCl][AlCl_3][NapH]$

Les ordres partiels sont 1 pour chaque espèce. L'ordre global est 3.

45. On utilise dans :

- Les exp 1 et 2 : la méthode de la dégénérescence de l'ordre car un des 2 réactifs est en large défaut, qui donne accès à l'ordre partiel du composé en défaut (la concentration en catalyseur est constante)
- Les exp 3 à 8 : la méthode des proportions stœchiométriques qui donne accès à l'ordre global, puis la méthode des temps de demi-réaction.

46. • Exp 1 et 2 :

On remarque que les résultats sont identiques dans les 2 expériences ce qui montre que les ordres partiels des réactifs limitants sont identiques cad pour NapH et RCl.

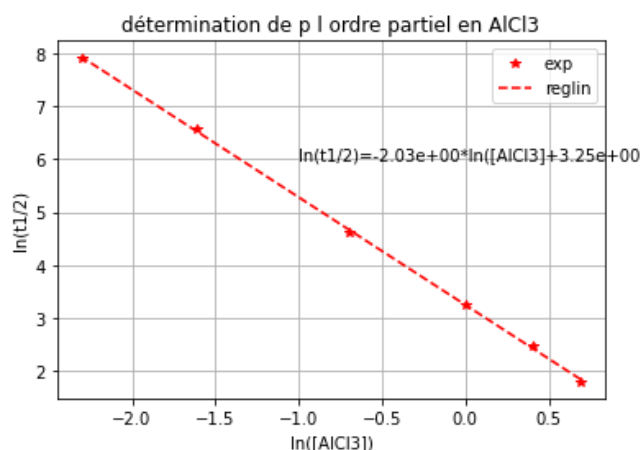
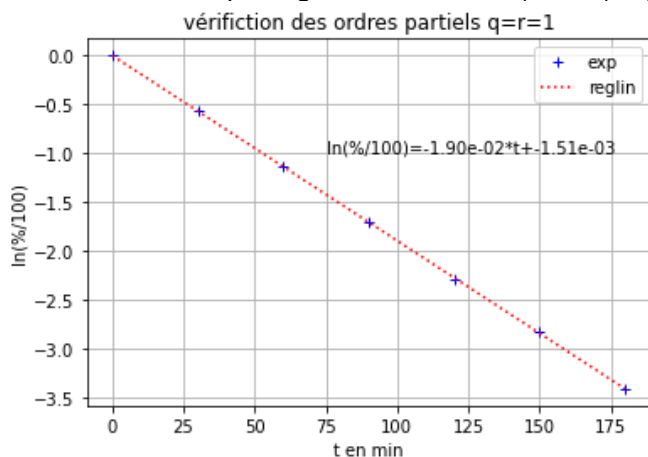
Mise en équation exp 1 : $v_1 = k \times [AlCl_3]^p [RCl]^q [NapH]^r = kapp_1 [RCl]^q$ avec $kapp_1 = k \times [AlCl_3]_0^p [NapH]_0^r$

Exp 2 : $v_2 = k \times [AlCl_3]^p [RCl]^q [NapH]^r = kapp_2 [NapH]^r$ avec $kapp_2 = k \times [AlCl_3]_0^p [RCl]_0^q$

Supposons $q=r=1$

On a alors pour exp 1 $v_1 = -\frac{d[RCl]}{dt} = kapp_1 [RCl]^1 \Rightarrow \ln([RCl]/[RCl]_0) = \ln(\%/100) = -kapp_1 t$

On cherche donc par régression linéaire $\ln(\%/100) = f(t)$



On en conclue que la courbe est bien une droite qui passe par l'origine (ou négligeable) $\Rightarrow$ l'ordre 1 est confirmé pour RCl et NapH

Et $kapp_1 = kapp_2 = 0.0190 \text{ min}^{-1}$ et $q=r=1$

• Exp 3 à 8 :

$\forall i \in [3,8] \quad v_i = k \times [AlCl_3]_i^p [RCl]^1 [NapH]^1 = kapp_i [RCl]^2 = -\frac{d[RCl]}{dt}$ avec $kapp_i = k \times [AlCl_3]_{0,i}^p$

Alors $\frac{1}{[RCl]} - \frac{1}{[RCl]_0} = kapp_i t$

Or à $t_{1/2} [RCl] = \frac{[RCl]_0}{2}$, alors $\frac{2}{[RCl]_0} - \frac{1}{[RCl]_0} = \frac{1}{[RCl]_0} = kapp_i \times t_{i,1/2} \Rightarrow t_{i,1/2} = \frac{1}{kapp_i \times [RCl]_0} = \frac{1}{k \times [AlCl_3]_i^p \times [RCl]_0}$

Ou encore $\ln(t_{i,1/2}) = -\ln(k \times [RCl]_0) + p \times \ln([AlCl_3]_{0,i})$

On trace donc $\ln(t_{i,1/2}) = f(\ln([AlCl_3]_{0,i}))$ (cf. ci-dessus), on trouve $\ln(t_{i,1/2}) = 2.03 \times \ln([AlCl_3]_{0,i}) + 3.25$

⇒ l'ordre partiel p p/r à AlCl_3 vaut 2. Et $k = \exp(-\infty)/[\text{RCl}]_0 = 0.0194 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

Ce que confirme les exp 1 et 2 ou $k_{\text{app}} = k \times [\text{AlCl}_3]_0^2 [\text{NapH}]_0^{-1} = 0.0190 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k = 0.0190 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

⇒ **finalement $v = 0.19 \times [\text{AlCl}_3]^2 [\text{RCl}]^1 [\text{NapH}]^1$**

Le modèle cinétique est donc incohérent avec les valeurs expérimentales : **le mécanisme proposé n'est pas le bon !**

47.

```

8  #1- importation des bibliothèques
9  import matplotlib.pyplot as plt
10 import numpy as np
11
12 #2- données de l'énoncé
13 pourcent=[100,57,32,18,10,5.9,3.3]
14 t=[0,30,60,90,120,150,180]
15
16 # 3- calcul
17 lnpourcent=np.log(np.array(pourcent)/100)
18 reglin=np.polyfit(t,lnpourcent,1)
19
20 #4- tracé des courbes et affichage des résultats
21 plt.plot(t,lnpourcent,'b', label='exp') #trace les points exp
22 plt.plot(t, np.polyval(reglin,t),':r',label='reglin') # trace la droite de régression
23 plt.legend()
24 plt.xlabel('t en min')
25 plt.ylabel('ln(%/100)')
26 plt.title('vérification des ordres partiels q=r=1')
27 plt.text(75,-1,"ln(%/100)={:.2e}*t+{:.2e}".format(reglin[0],reglin[1]))
28 plt.grid() #parce que c'est plus joli
29 plt.show()

```

En jaune les réponses demandées, en bleu les compléments pour que les axes soient bien légendés.

Partie I : (MIX AGRO-VETO TB + ESIM)

48. Pour un dosage pH-métrique, il faut 2 électrodes :

- une **électrode de verre** dont le potentiel est proportionnel au pH

- une **électrode de référence** de potentiel connu, telle que l'ECS : l'électrode au calomel saturée.

Ces 2 électrodes peuvent être rassemblées en 1 appelée **électrode de verre combinée**.

49. **$\Delta pK_a > 4 \Rightarrow$ dosage des 2 acidités successivement.** Déterminons V_{eq1} et V_{eq2} grace aux relations aux équivalences

• Entre 0 et V_{eq1} : $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

$\Rightarrow C_0 V_0 = C V_{eq1} \Rightarrow \mathbf{V_{eq1} = 10 \text{ mL}}$

• Entre V_{eq1} et V_{eq2} : $\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$\Rightarrow C_0 V_0 = C(V_{eq2} - V_{eq1}) \Rightarrow \mathbf{V_{eq2} = 20 \text{ mL}}$

Rmq : comme on dose 2 acidités d'un même acide, on a nécessairement $V_{eq2} = 2 V_{eq1}$.

50.

• **$V=0 \text{ mL}$** : on a que H_2SO_3

$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K = K_{a1} = 10^{-1.8} < 1 \Rightarrow \text{EC}$

El C_0 excès 0 0

EF $C_0 - h$ excès h h

EF_H $\approx C_0$ ex ε ε

H : réaction peu avancée : $K_{a1} = \varepsilon^2 / C_0 \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{K_{a1} C_0} = 10^{-1.9} \text{ mol/L}$

$\Rightarrow \text{pH} = -\log \varepsilon = 1.9$

Vérification des H :

$\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1 \Rightarrow \text{FAUX !!!}$ l'EC n'est pas peu avancé

$\Rightarrow$ On doit résoudre le polynôme du 2nd degré

D'où $K_{a1} = h^2 / (C_0 - h) \Rightarrow h = 6.95 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où $\text{pH} = 2.2$

Vérification des H :

$\text{pH} < 6.5 \Rightarrow \text{APE}$ négligeable

$\text{pH} < \text{p}K_{a2} - 1 \Rightarrow 2^{\text{ème}}$ acidité négligeable

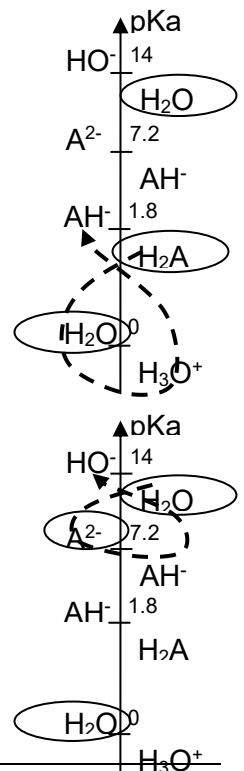
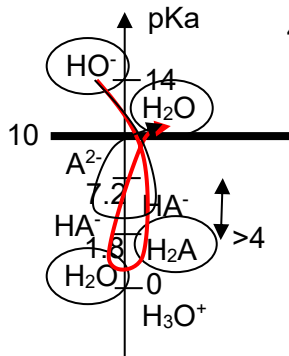
D'où $\text{pH}(V=0 \text{ mL}) = 2.2$

• **$V=2V_{eq1}$, la solution contient C_0 de SO_3^{2-} puisqu'on est à la fin des 2 titrages**

$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \quad K = K_e / K_{a2} = 10^{-6.8} < 1 \Rightarrow \text{EC}$

El C_0 Ex 0 0

EF $C_0 - w$ Ex w w



$$EF_H \approx C_0 \quad Ex \quad \varepsilon \quad \varepsilon$$

$$K = \varepsilon^2 / C_0 \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{KC_0} = 10^{-4.4} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \varepsilon = 9.6$$

Vérification des H :

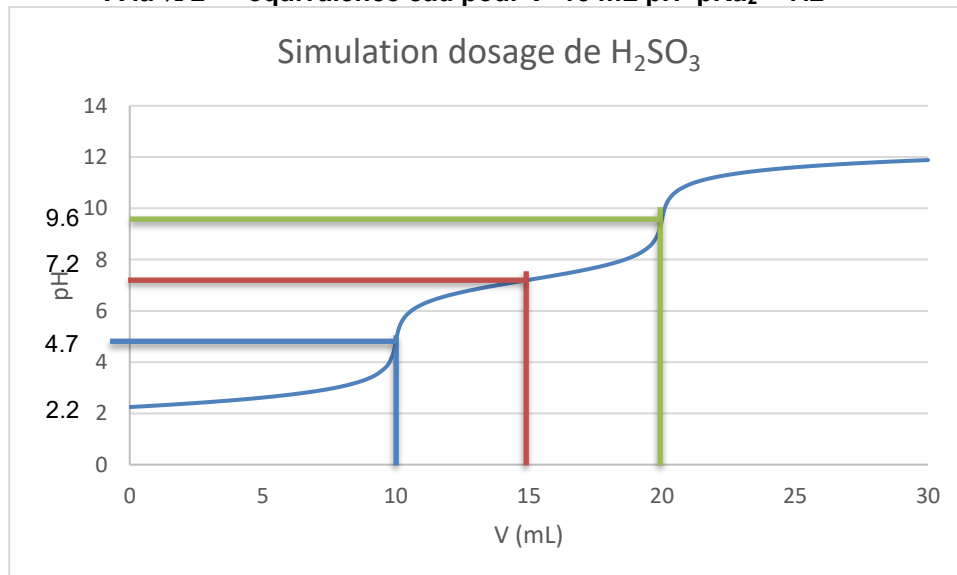
$\text{pH} > \text{pKa}_2 + 1 \Rightarrow$ l'EC est bien peu avancé

$\text{pH} > \text{pKa}_1 + 1 \Rightarrow$ la 1^{ère} acidité est négligeable

$\text{pH} > 7.5 \Rightarrow$ l'APE est négligeable

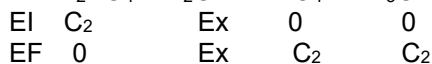
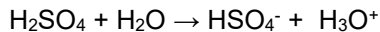
D'où $\text{pH}(2V_{\text{eq},1}) = 9.6$

- **Asymptote pour $V \rightarrow +\infty$ $[\text{HO}^-] \rightarrow 0.1 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH}=13$**
- **A la $\frac{1}{2}$ 2^{ème} équivalence cad pour $V=15 \text{ mL}$ $\text{pH}=\text{pKa}_2 = 7.2$**

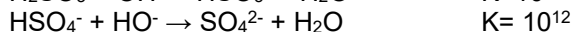
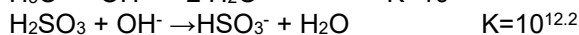
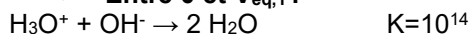


51. On dose 3 acidités simultanément : les 2 de H_2SO_4 et la 1^{ère} de H_2SO_3 .

Comme H_2SO_4 a sa 1^{ère} acidité forte, il n'existe pas dans l'eau et est complètement dissocié selon

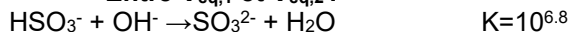


- **Entre 0 et $V_{\text{eq},1}$:**



% H_2SO_3 (4) diminue et % HSO_3^- (3) augmente

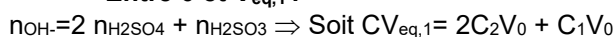
- **Entre $V_{\text{eq},1}$ et $V_{\text{eq},2}$:**



% HSO_3^- (3) diminue et % SO_3^{2-} (2) augmente

52.

- **Entre 0 et $V_{\text{eq},1}$:**



- **Entre $V_{\text{eq},1}$ et $V_{\text{eq},2}$:**



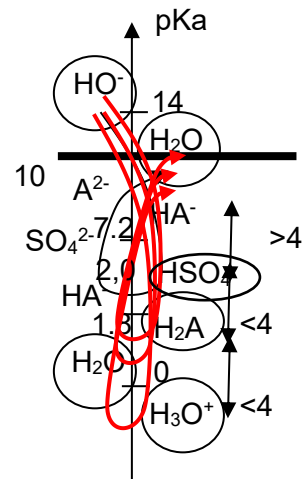
D'où $C_1 = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Et $C_2 = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

53.

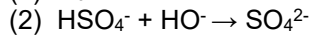
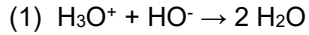
	N_v	Lewis	VSEPR	Structure 3D
SO_3	$6 \times 4 = 24$ $\Rightarrow 12$ doublets		AX_3 : triangulaire plan	
H_2SO_4	$6 \times 5 + 2 = 32$ $\Rightarrow 16$ doublets			

54. On lit sur la courbe de titrage **$V_e = 22 \text{ mL}$**



55. La 1^{ère} acidité est forte : H_2SO_4 est totalement dissociée selon $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

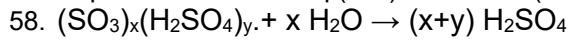
Les 2 acidités sont dosées simultanément (**cf. 51.**) selon :



56. $\Delta pK_a < 4 \Rightarrow$ **les 2 réactions ont lieu simultanément** $\Rightarrow$ on n'observe qu'1 seul saut.

57. relation à l'équivalence : $n_{\text{OH}^- \text{ versé}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + n_{\text{HSO}_4^-,0} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

Soit $C_b V_{eq} = 2 C V_0 \Rightarrow C = C_b V_{eq} / (2 V_0) = 0.10 \times 22 / (2 \times 100) = 0.011 \text{ mol/L}$



EI $\begin{array}{ccc} n_0 & & \text{Ex} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} & & 0 \end{array}$

EF $\begin{array}{ccc} 0 & & \text{Ex} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} & & (x+y) n_0 \end{array}$

$$\Rightarrow C = \frac{(x+y) \times n_0}{V_{tot}} = \frac{(x+y) \times m_0}{V_{tot} \times (x \times M_{\text{SO}_3} + y \times M_{\text{H}_2\text{SO}_4})} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{m_0 - C V_{tot} M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C V_{tot} M_{\text{SO}_3} - m_0} = \frac{1 - 0.011 \times 1 \times 98}{0.011 \times 1 \times 80 - 1} = 0.65 \approx 0.66 = \frac{2}{3}$$

Donc **x=2 et y=3**