

PARTIE I 1 : CENTRALE / CCINP PC

$$1. \mu_{2,c}^0 = \mu_{2,c,\infty}^0 + \int_{P^\circ}^P Vm_{2,\infty} dP + RT \ln\left(\frac{C_2}{C^\circ}\right) \approx \mu_{2,c,\infty}^0 + RT \ln\left(\frac{C_2}{C^\circ}\right) \text{ en négligeant la dépendance en P}$$

$$2. \mu_1 = \mu_1^0 + \int_{P^\circ}^P Vm *_1 dP + RT \ln(x_1) \approx \mu_1^0 + RT \ln(x_1) \text{ en négligeant la dépendance en P}$$

3. A l'équilibre $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$, égalité des potentiels chimiques : $\mu_{I_2,\infty,c} = \mu_{I_2,s,x}$

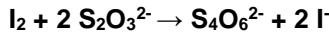
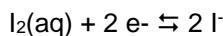
$$\text{Soit } \mu_{2,c,\infty}^{0,aq} + RT \ln\left(\frac{C_2}{C^\circ}\right) = \mu_{2,c,\infty}^0 + RT \ln\left(\frac{s}{C^\circ}\right) = \mu_{I_2,solide}^0 + RT \ln(1) = 0$$

$$\Rightarrow \mu_{2,c,\infty}^{0,aq} = -RT \ln\left(\frac{s}{C^\circ}\right) = 16,4 \times 10^3 \text{ J/mol}^{-1}$$

4. Le dosage spectrophotométrique :

- On effectue une échelle de teinte, cad plusieurs solutions de concentration connue fabriquée par dilution d'une solution mère.
- On mesure A pour chaque C en se plaçant à λ_{max} afin de minimiser les incertitudes
- On trace la **courbe d'étalonnage : droite linéaire $A = f(C)$** puisque $A = \varepsilon \times \ell \times C_{I_2}$ et on détermine le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert (cad le domaine de concentrations où la relation $A=f(C)$ est bien linéaire : pour des concentrations assez faibles)
- On mesure l'absorbance de la solution, on détermine la concentration grâce à la courbe d'étalonnage
- Rmq : si la solution est trop concentrée, on la dilue d'un facteur connu f, puis on mesure l'absorbance de la solution diluée, on détermine C_{dil} grâce à la courbe d'étalonnage et on en déduit $C = f \times C_{dil}$

5. Bilan rédox :



$$\text{A l'équivalence : } \frac{n(S_2O_3^{2-})_{eq}}{2} = \frac{n(I_2,aq)_0}{1} \Rightarrow C_{2,aq} = \frac{c(S_2O_3^{2-}) \times V_{eq}}{2 \times V_0} = 8.49 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

6. On considère l'équilibre $I_2,aq \rightleftharpoons I_2,CCl_4$

A l'équilibre égalité des potentiels $\mu_{2,c,\infty}^{0,aq} = \mu_{2,c,\infty}^{0,org}$

$$\mu_{2,c,\infty}^{0,aq} + RT \ln\left(\frac{C_{2,aq}}{C^\circ}\right) = \mu_{2,c,\infty}^{0,org} + RT \ln\left(\frac{C_{2,org}}{C^\circ}\right)$$

$$\mu_{2,c,\infty}^{0,org} = \mu_{2,c,\infty}^{0,aq} + RT \ln\left(\frac{C_{2,aq}}{C_{2,org}}\right) = 16,4 \times 10^3 + 8.314 \times 298 \times \ln\left(\frac{8.49 \times 10^{-4}}{7.40 \times 10^{-2}}\right) = 5.33 \times 10^3 \text{ J/mol} = \mu_{2,c,\infty}^{0,org}$$

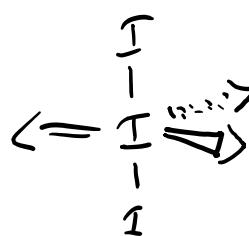
7. On considère l'équilibre $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(org)$

A l'équilibre égalité des potentiels chimiques : $\mu_{2,s}^0 = \mu_{2,c,\infty}^{0,org}$

$$\mu_{2,c,\infty}^{0,org} + RT \ln\left(\frac{C_{2,org}}{C^\circ}\right) = \mu_{2,c,\infty}^0 + RT \ln\left(\frac{S_{2,org}}{C^\circ}\right) = \mu_{I_2,solide}^0 + RT \ln(1) = 0$$

$$\text{Alors } S_{2,org} = C^\circ \times \exp\left(-\frac{\mu_{2,c,\infty}^{0,org}}{RT}\right) = 0.116 \text{ mol/L}$$

8. I_3^- Nv=7×3+1=22 ⇒ 11 doublets à placer.



Le I centrale est de type $AX_2E_3 \Rightarrow$ géométrie linéaire

- La réaction (0) $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$ est déplacé dans le sens direct par la réaction de complexation
- (1) $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

⇒ la solubilité augmente.

Toute consommation du produit de solubilisation augmente la solubilité.

$$10. \text{ Il existe donc une 2nde réaction de dissolution (2) : } I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3^- \quad K_2 = K_0 K_1 = \frac{[I_3^-]_{eq}}{[I^-]_{eq}} = s_{aq} \times K = 0.6256$$

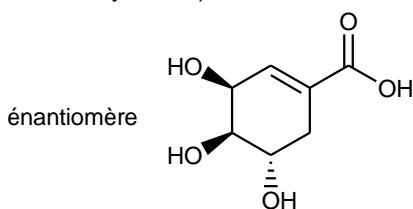
$$s' = \xi_0 + \xi_2 = [I_2] + [I_3^-] = s_{aq} + K_2 [I^-]_{eq}$$

$$\text{or } [I^-]_{eq} = [I^-]_0 - [I_3^-]_{eq} = [I^-]_0 - K_2 [I^-]_{eq} \Rightarrow [I^-]_{eq} = \frac{[I^-]_0}{1 + K_2}$$

$$\text{Alors } s' = s_{aq} + K_2 \frac{[I^-]_0}{1 + K_2} = s_{aq} \left(1 + \frac{K [I^-]_0}{1 + s_{aq} K}\right) = 0.194 \text{ mol/L} = s'$$

Partie II : CCINP PC 2016

11. L'acide shikimique est non identique à son image dans 1 miroir (3 C* et aucun plan ou centre de symétrie), il est donc chiral.



💡 : pour dessiner l'énantiomère, vous pouvez soit dessiner l'image dans un miroir, soit garder la même structure mais inverser TOUS les C*.

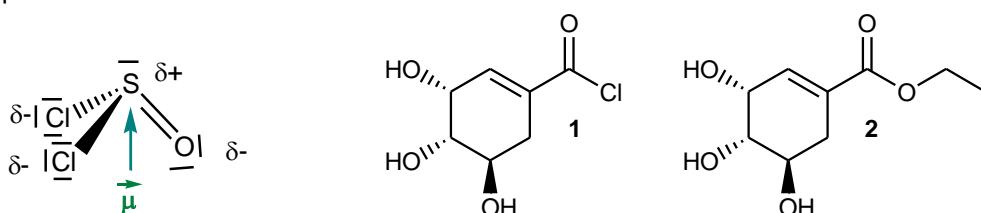
12. L'acide shikimique possède 3 fonctions alcools, 1 fonction alcène conjuguée avec une fonction acide carboxylique.

13. Les 2 bandes sont autour de $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$, elles correspondent à la vibration d'élongation de liaisons doubles conjuguées : C=O pour 1, et C=C pour 2.

Rmq : La **conjugaison** affaiblit le caractère double des liaisons, ce qui entraîne un **effet batochrome**, avec une augmentation de la longueur d'onde et une **diminution du nombre d'onde**.

14. SOCl_2 : $Nv = 6+6+7 \times 2 = 26 \Rightarrow 13$ doublets à placer.

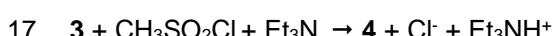
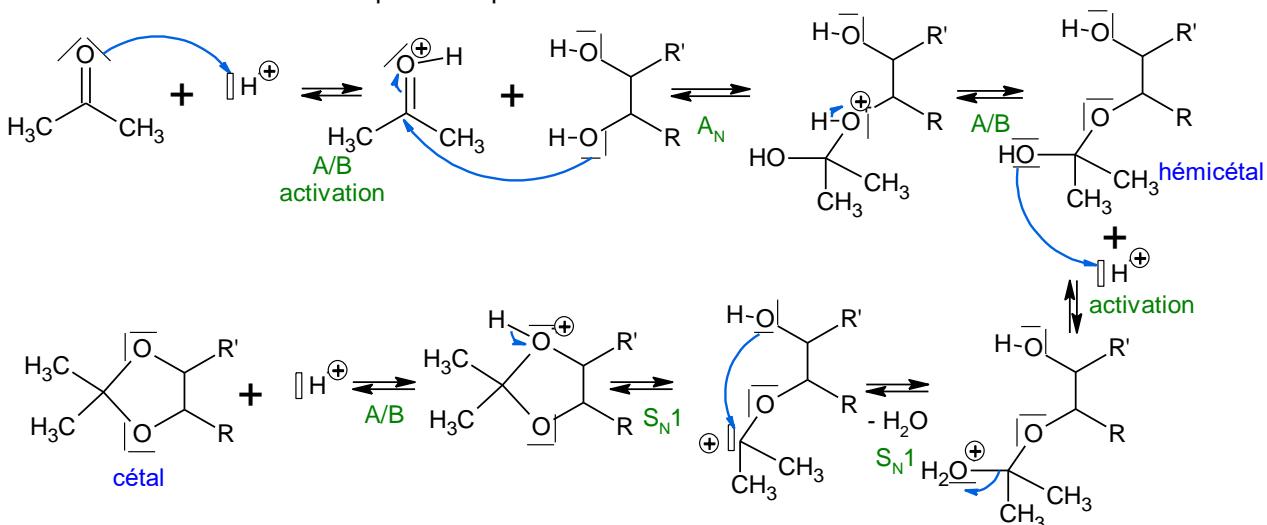
Le S est de type $\text{AX}_3\text{E}_1 \Rightarrow$ géométrie de type pyramide à base triangulaire selon la VSEPR. L'angle de base est **109°5**. Il est en réalité plus faible que cette valeur parce que la répulsion dnl/dl est plus forte que dl/dl.
 SOCl_2 est polaire car le barycentre des charges négatives n'est pas superposé au barycentre des charges positives.



15. 1 est issu de l'activation de l'acide shikimique en chlorure d'acyle. (2 correspond à l'estérification de 1.)

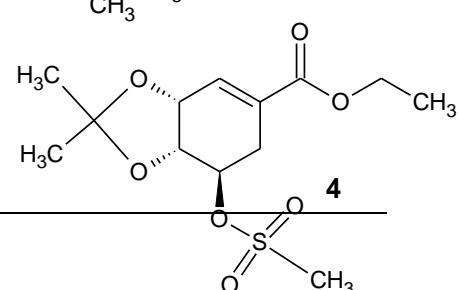
16. La fonction créée est une fonction acétale produite par réaction de 2 sur la propanone.

COP : H^+ (APTS), propanone, toluène comme co-solvant, Δ , montage Dean Stark pour enlever l'eau au fur et à mesure de sa formation et déplacer l'équilibre.

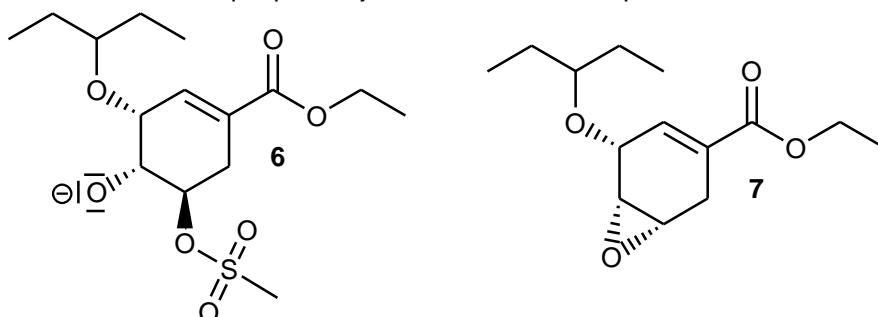


Et_3N joue le rôle de solvant et de base pour éviter la formation de HCl .

Remarque : Elle joue aussi le rôle de catalyseur de la réaction car en réalité la triéthylamine réagit sur le chlorure de méthyle pour former un ammonium qui est meilleur nucléofuge que l'ion chlorure.



18. Il faut une base de pK_a supérieur à celui d'un alcool $\approx 15-16 \Rightarrow (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^-$ (LDA) est bien adaptée. La LDA étant encombrée elle ne risque pas de jouer le rôle de nucléophile contrairement à $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^-$.



19. Il faut activer la nucléofugacité de l'alcool car OH^- est un très mauvais groupe partant ($pK_a=14$). On aurait pu en théorie utiliser :

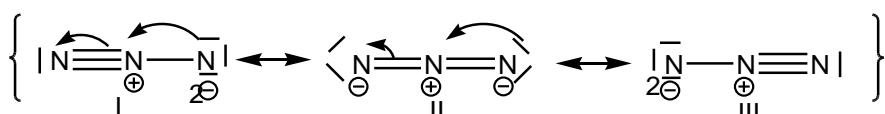
- les chlorures de sulfonyle pour former un sulfonate bon GP
- APTS ou H_2SO_4 pour faire une activation protonique (H_2O Bon GP formé) ou HCl (HBr) pour obtenir un halogénoalcane (X^- bon GP formé). Cependant ce sont tous des acides fort qui risquent d'hydrolyser la fonction ester ou la fonction acétal.

20. Cf. ci-dessus

$$N_l(7) = (2 \times 14 + 2 - 22)/2 = 4 \text{ on trouve bien } 2 \text{ liaisons } \pi + 2 \text{ cycles}$$

La stéréochimie de 7 est imposée par le mécanisme de type S_N2 : énantiospécifique qui impose une inversion de Walden.

21. $Nv = 5 \times 3 + 1 = 16 \Rightarrow 8$ doublets à placer

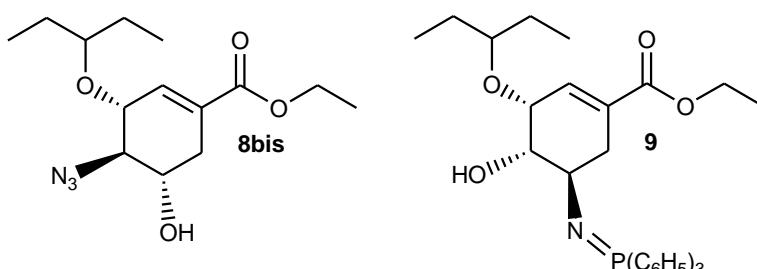


Toutes les formes ont la même séparation de charge et vérifie l'octet.

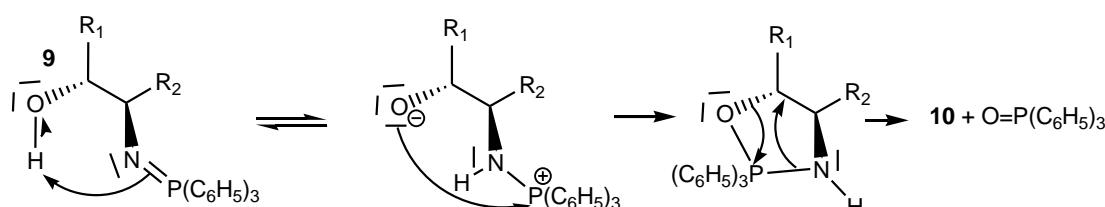
Cependant les charges sont mieux délocalisées sur la forme II qui représente donc un plus fort poids statistique sur l'hybride de résonance.

22.

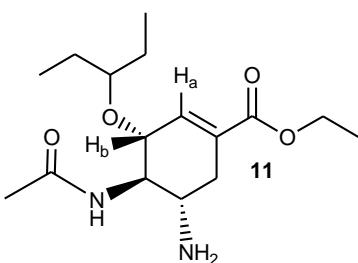
23.



24.



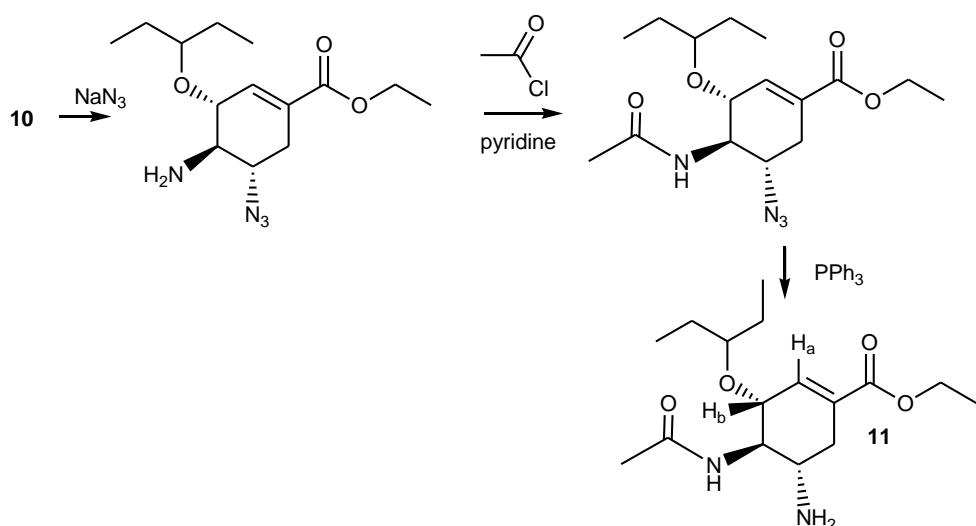
25.



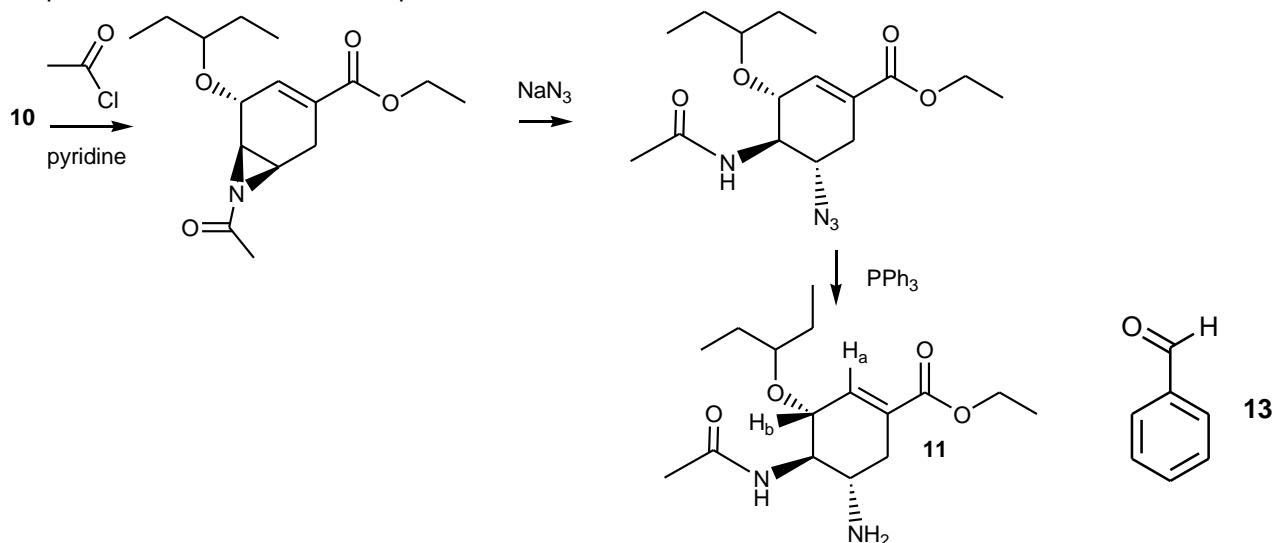
26. Si on utilise NH_3 , on aura un mélange issu de polyalkylation : mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire. Ceci nuit au rendement et nécessite un traitement ultérieur pour isoler l'amine primaire.

~~Les composés 11 et l'oseltamivir possèdent une fonction ester qui peut être réduite par LiAlH_4 ou hydrolysée en milieu basique et une fonction alcène qui peut être réduite par hydrogénéation catalytique. On peut choisir les méthodes 3, 4 ou 10.~~

Mécanisme avec la 3^{ème} méthode pour former l'amine primaire :



Préparation 2 en inversant les étapes



27. Ce signal de RMN correspond au proton H_a inclus dans la double liaison qui résonne bien autour de 5-7ppm. De plus il est couplé à $^1\text{H}_b$ ce qui dédouble son signal.

PARTIE III : E3A 2016

28. 5 Paramètres intensifs inconnus : P , T , $P(\text{N}_2)$, $P(\text{H}_2)$, $P(\text{NH}_3)$

3 contraintes :

- 1 phase : $P = P(\text{N}_2) + P(\text{H}_2) + P(\text{NH}_3)$
- 1 équilibre : $K(T) = P(\text{NH}_3)^2 P^{\circ 2} / (P(\text{N}_2) P(\text{H}_2)^3)$

- 1 relation de particularisation : proportion stœchiométrique : $P(H_2)/3=P(N_2)$

D'où la variance $v' = 5-3 = 2$ On peut fixer arbitrairement deux paramètres intensifs, pour connaître les 3 autres.

29. A l'équilibre $K(T) = Q_{eq} = \frac{x_{NH3,eq}^2 P^{o2}}{x_{N2,eq} x_{H2,eq}^3 P^2}$, or $x_{N2,eq} + x_{H2,eq} + x_{NH3,eq} = 1$ et $3x_{N2,eq} = x_{H2,eq}$

$$\text{Alors } 4x_{N2,eq} = 1 - x_{NH3,eq} \Rightarrow x_{N2,eq} = \frac{1-x_{NH3,eq}}{4}, \text{ alors } K(T) = \frac{x_{NH3,eq}^2 P^{o2}}{\frac{1-x_{NH3,eq}}{4} \times \left(3\frac{1-x_{NH3,eq}}{4}\right)^3 P^2} = \frac{4^4 x_{NH3,eq}^2 P^{o2}}{3^3 \times (1-x_{NH3,eq})^4 P^2}$$

$$\text{On propose alors } 4^4 x_{NH3,eq}^2 P^{o2} - K(T) \times 3^3 \times (1 - x_{NH3,eq})^4 P^2 = f(x_{NH3,eq}) = 0$$

```

26 def dichotomie(a,b,f,precision):
27     while abs(b-a) > precision :
28         m=(a+b)/2
29         if f(a)*f(m) < 0:
30             b=m
31         else:
32             a=m
33     return (a+b)/2
34
35 # 3- fonction DrG0
36 def DrG0(T):
37     return DrH0 - T*DrS0
38
39 #3- fonction K
40 def K(T):
41     return np.exp(-(DrG0(T))/(R*T))
42
43 #3- definition du polynome à annuler
44 def f(x,T,P):
45     return 4**4*(x**2)*(P0**2)-K(T)*(27*(1-x)**4*(P)**2)
46
47 #3- liste des abscisses
48 T_abs=np.linspace(Tmin,Tmax,N)
49
50 #3-recherche des tau_eq pour chaque T
51 x_eq=[]
52
53 for i in range(len(T_abs)):
54     def g(x):
55         return f(x,T_abs[i],Ptot)
56     x_eq.append(dichotomie(x_min,x_max,g,precision))

```

30. $X_{NH3,eq}$ est une fonction décroissante de T , or $K(T) = \frac{x_{NH3,eq}^2 P^{o2}}{x_{N2,eq} x_{H2,eq}^3 P^2}$ donc K° est une fonction décroissante de T .

Relation de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta r H^\circ}{RT^2} < 0$ donc $\Delta r H^\circ < 0$

31. A température fixée, $x_{NH3,eq}$ est une fonction croissante de P : **la synthèse est favorisée par une élévation de pression.**

DS 4

$$\text{Dem : } Q_r = \frac{(P_{NH_3})^2 (P^o)^2}{P_{N_2} (P_{H_2})^3} = \frac{(n_{NH_3})^2}{n_{N_2} (n_{H_2})^3} \frac{n_{tot}^2 P^{o2}}{P^2}$$

⇒ Q_r est une fonction décroissante de P . Quand P croît à partir d'un état d'équilibre, $Q_{r,F} < Q_{r,i} = K_i = K_F^\circ \Rightarrow$

$$\Delta rG_F = RT \ln \frac{Q_{r,F}}{K^o} < 0$$

D'après le critère d'évolution spontanée : $\Delta rGd\xi < 0$, **le système évolue dans le sens direct** de la synthèse de NH_3 , **en accord avec le document 8**.

32. L'introduction de gaz inertes à température et pression constantes diminue $x(\text{NH}_3)$: c'est donc défavorable à la synthèse de l'ammoniac. En effet, à T et P constantes, si n_{tot} croît, $Q_{r,F}$ croît ; donc $Q_{r,F} > K^\circ$, et $\Delta rG > 0$. Le système évolue dans le sens indirect : celui de la dissociation de NH_3 .

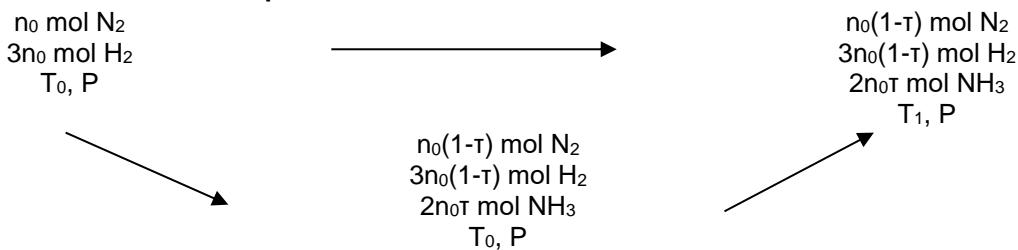
33. Pour un **temps de passage très grand**, l'équilibre est établi : on vérifie que τ est une fonction décroissante de T , en accord avec la variation de K° avec T .

Pour un temps de passage court, l'équilibre n'est pas établi. Les variations de τ sont un compromis entre cinétique (la vitesse est une fonction croissante de T), phénomène prépondérant à basse température, et thermodynamique (K° est une fonction décroissante de T), phénomène prépondérant à haute température quand la vitesse devient suffisamment grande.

34. $\text{N}_{2(g)}$ et $\text{H}_{2(g)}$ sont des corps simples dans l'état standard de référence à la température T_0 : leur enthalpie standard de formation est donc nulle.

$$\Delta_f H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(NH_3) = -46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

35. la réaction n'est pas totale !!! on donne le taux d'avancement !



On a une transformation adiabatique isobare, donc $\Delta H_{\text{tot}}=0$ J

On décompose la transformation en 2 étapes :

- La réaction à Tamb : $\Delta H_x = \Delta rH^\circ \times \xi = \Delta rH^\circ \times n_{0,T}$
 - L'échauffement de ce qu'il reste : $\Delta H_\infty = n_0(1-T)C_p^\circ(N_2) + 3n_0(1-T)C_p^\circ(H_2) + 2n_{0,T} C_p^\circ(NH_3)l(T_1 - T_0)$

$$\text{Or } \Delta H_x + \Delta H_\phi = n_0 T \Delta r H^{\circ} + [n_0(1-T)C_p(N_2) + 3n_0(1-T)C_p(H_2) + 2n_0 T C_p(NH_3)](T_1 - T_0) = 0$$

$\Rightarrow T_1 = 773\text{ K}$ On lit sur la courbe $T \approx 770\text{ K}$: accord vérifié.

36. A $t = t_1$, $\tau = 0,3$ (doc 12) or $T_{\max} = 0,3$ (doc 13) \Rightarrow la réaction est terminée , mais le taux d'avancement est faible. En refroidissant le milieu réactionnel, cela permet d'augmenter le taux d'avancement maximal dans le second lit fluidisé

Partie IV

37. Réaction : $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{Cr(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$

$$38. \quad \Delta rH^\circ = 2\Delta fH^\circ(\text{Cr}) + 3 \Delta fH^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta fH^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 3 \Delta fH^\circ(\text{H}_2) = 414 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta rH^\circ >> 0 \Rightarrow$ la réaction est très endothermique

- $$\bullet \quad \Delta r S^\circ = 2S^\circ(\text{Cr}) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 3S^\circ(\text{H}_2) = 141 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$\Delta rS^\circ > 0 \Rightarrow$ le désordre augmente au cours de la réaction, ce qui n'est pas prévisible car l'équation de la réaction montre que le nombre de molécule de gaz n'évolue pas

- $\Delta rG^\circ(T) = \Delta rH^\circ - T \times \Delta rS^\circ$ soit $\Delta rG^\circ(1300K) = 231 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta G^\circ \gg 0 \Rightarrow$ la réaction est endergonique : l'équilibre sera peu avancé

- $$\bullet \quad K(T) = \exp(-\Delta G^\circ(T)/RT) \text{ soit } K(1300K) = 5.37 \cdot 10^{-10}$$

$K = 10^{-4} \Rightarrow$ l'équilibre est peu avancé

39. La valeur ne semble pas très cohérente par rapport à celle trouvée (rapport 100...). Cependant la température $T_2=1407\text{ K} > T_1=1300\text{K}$, or la réaction étant endothermique, $K(T_2) > K(T_1)$

On peut évaluer $K(T_2)$ à l'aide de la relation de Van't Hoff intégrée : $K(T_2) = K(T_1) \times \exp\left(-\frac{\Delta r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

On trouve alors $K(T_2) = 9.88 \cdot 10^{-9} \approx 1 \cdot 10^{-8}$. La valeur de $K(T_2)$ est donc bien cohérente.

On
40

DS 4

mol	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	+	$3\text{H}_{2(\text{g})}$	\rightleftharpoons	$2\text{Cr}_{(\text{s})}$	+	$3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.
EI	$5.0 \cdot 10^{-4}$		0.1		0		0
EF	$5.0 \cdot 10^{-4} - \xi$		$0.1 - 3\xi$		2ξ		3ξ
EF_H	$5.0 \cdot 10^{-4} - \xi$		≈ 0.1		2ξ		3ξ
$H : \xi \ll 0.1/3$							
EF	$4.3 \cdot 10^{-4}$		≈ 0.1		$1.4 \cdot 10^{-4}$		$2.15 \cdot 10^{-4}$

$$\text{Or à l'équilibre } K = \frac{P(\text{H}_2\text{O})^3}{P(\text{H}_2)^3} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})^3}{n(\text{H}_2)^3} = \frac{(3\xi)^3}{(0.1)^3} \Rightarrow \xi = 7.17 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \ll 0.1/3 \Rightarrow H : OK$$

On peut calculer les pressions partielles à l'aide de la loi des GP, il faut juste faire attention aux unités :

$$P(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} \approx \frac{0.1 \times 8.314 \times 1407}{10 \cdot 10^{-3}} = 1.17 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.2 \text{ Bar}$$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})RT}{V} = \frac{0.000215 \times 8.314 \times 1407}{10 \cdot 10^{-3}} = 2.5 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

41. On se place à la limite de disparition de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \Rightarrow \xi = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{Soit } K(T) = \frac{P(\text{H}_2\text{O})^3}{P(\text{H}_2)^3} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})^3}{n(\text{H}_2)^3} \approx \frac{(3 \times 0.0005)^3}{(0.1)^3} = 3.375 \cdot 10^{-6} = \exp\left(-\frac{\Delta rH^\circ - T \times \Delta rS^\circ}{R \times T}\right), \text{ on cherche } T$$

On trouve $T = 1.68 \cdot 10^3 \text{ K}$

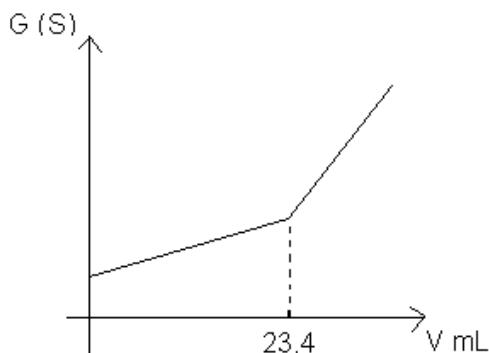
42. La conductimétrie consiste à déterminer la conductance de la solution qui a lieu grâce à la migration des ions présents dans la solution, lorsqu'on applique une différence de potentiel entre 2 électrodes. On utilise un conductimètre relié à une sonde conductimétrique constituée de 2 plaques de platine de surface S et distantes de la longueur l. Pour que le comportement $G=f(V)$ soit linéaire, on peut au choix :

- ajouter un gros volume d'eau pour que l'effet de dilution lié à l'ajout de titrant soit négligeable
- tracer la conductivité corrigée ou la conductance corrigée : $G_{\text{corr}} = G \times V_{\text{tot}}$

43. Réaction de dosage : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} | 2 \text{Na}^+ | 2 \text{K}^+$

ions	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	OH^-	CrO_4^{2-}	Na^+	K^+	Pente
Av eq	↓	→	↗ × 2	↗ × 2	→	$-\lambda(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + 2\lambda(\text{CrO}_4^{2-}) + 2\lambda(\text{Na}^+)$
Après eq	→	↗ × 2	→	↗ × 2	→	$2\lambda(\text{HO}^-) + 2\lambda(\text{Na}^+)$

⇒ 0 < Pente avant << pente(après), d'où l'allure suivante car les ions OH^- sont beaucoup conducteurs que les autres ions.

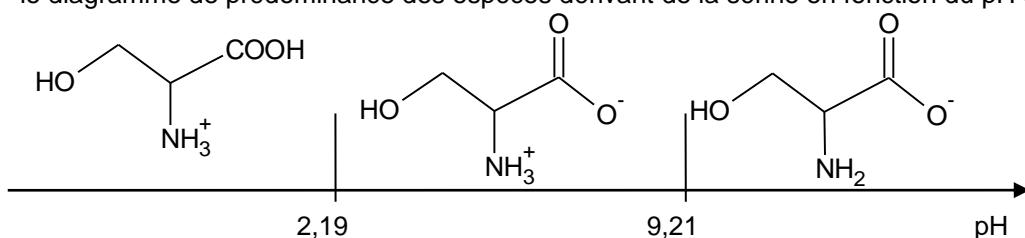


44. A l'équivalence : $\frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{1} \Big|_0 = \frac{n(\text{HO}^-)}{2} \Big|_{eq}$, soit $C_1 : \frac{13.4}{2V_1} \dots ?V_1 = 3.35 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

⚠ : ●●●●● attention aux coefficients stœchiométriques

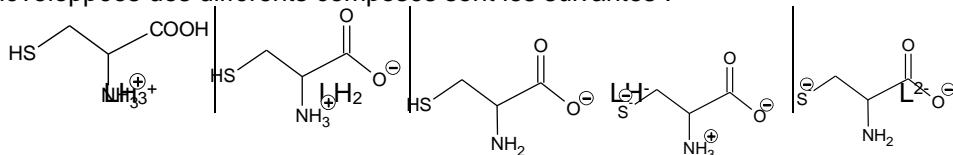
PARTIE V : G2E 2016

45. Compte tenu des valeurs habituelles des pK_A d'un acide carboxylique (2-6) et d'un ammonium (9-10) le diagramme de prédominance des espèces dérivant de la sérine en fonction du pH est le suivant :

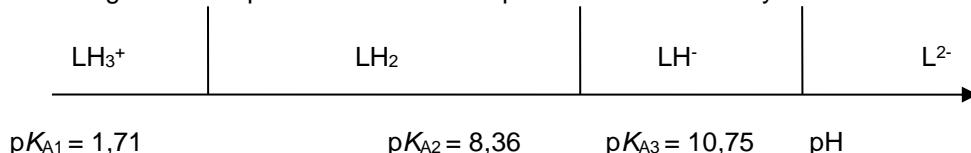


DS 4

46. Compte-tenu des indications figurant dans le document 1 concernant la cystéine, les formules semi-développées des différents composés sont les suivantes :



47. Le diagramme de prédominance des espèces dérivant de la cystéine est donc le suivant :



48. On observe 2 sauts : un saut de pH très marqué pour $V_{E1} = 5,0 \text{ mL}$ puis 1 autre très peu marqué pour $V_{E2} = 10 \text{ mL}$ (on devine vaguement un 3^{ème} saut $V_{E3} = 15 \text{ mL}$). $pK_{a3} > 10 \Rightarrow$ la réaction ne sera pas quantitative ce qui ne donne pas un saut exploitable. $\Delta pK_{a1,2} > 4 \Rightarrow$ dosage successif.

- (1) $0 < V < V_{E1} : LH_3^+ + OH^- \rightarrow LH_2 + H_2O \quad K_1 = \frac{K_e}{K_{a1}} = 10^{12.29} > 10^4$ réaction quantitative
- (2) $V_{E1} < V < V_{E2} : LH_2 + OH^- \rightarrow LH^- + H_2O \quad K_2 = \frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{5.64} > 10^4$ réaction quantitative
- (3) $V_{E2} < V \quad LH^- + OH^- \rightarrow L^{2-} + H_2O \quad K_3 = \frac{K_e}{K_{a3}} = 10^{3.25} < 10^4$ réaction non quantitative

49. La concentration C_0 en chlorure de cystéinium est déduite de la relation à l'équivalence (égalité des quantités de matière initiale en acide et versée à l'équivalence en base) :

$$C_0 V_0 = C V_{E1} \text{ soit : } C_0 = C \frac{V_{E1}}{V_0} \quad \text{AN : } C_0 = 0,100 \text{ mol/L}$$

$$50. \text{ Les lois de composition des incertitudes permettent d'écrire : } \frac{u_{C_0}}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{E1}}}{V_{E1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_0}}{V_0}\right)^2}$$

$$51. \text{On déduit : } u_{C_0} = C_0 \cdot \frac{u_{C_0}}{C_0} \quad \text{AN : } u_{C_0} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

On constate au cours du calcul que les termes prépondérant de $\frac{u_{C_0}}{C_0}$ sont $\frac{u_C}{C}$ et $\frac{u_{V_{E1}}}{V_{E1}}$ (dont l'ordre de grandeur est 10^{-2} , le dernier terme étant de l'ordre de 10^{-3}). Pour améliorer la précision du dosage, il faut agir sur u_C (la solution titrante doit être fraîchement préparée par pesée la plus précise possible) ; il faut resserrer les points autour de V_{E1} pour minimiser l'incertitude de la mesure du volume équivalent (ce qui semble avoir été fait sur la courbe fournie).

52. Avec un facteur d'élargissement de 2, l'intervalle de confiance à 95% pour l'estimation de C_0 est : $U_{C_0} = 2 \times u_{C_0} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $9,72 \cdot 10^{-2} < C_0 (\text{mol/L}) < 10,28 \cdot 10^{-2}$.

53. On attribue les différentes courbes aux différentes espèces en analysant l'évolution des courbes selon le pH :

① : espèce présente en milieu acide dont le pourcentage décroît donc espèce la plus protonnée : $\boxed{\textcircled{1}} = LH_3^+$

② : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ① puis décroît après la première équivalence : $\boxed{\textcircled{2}} = LH_2$

③ : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ② puis décroît après la deuxième équivalence : $\boxed{\textcircled{3}} = LH^-$

④ : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ③ et seule espèce présente après la troisième équivalence : $\boxed{\textcircled{4}} = L^{2-}$

pK_{a2} et pK_{a3} peuvent être déterminés expérimentalement comme les valeurs des pH aux deuxième ($V = 7,5 \text{ mL}$) et « troisième » ($V = 12,5 \text{ mL}$) demi-équivalences : on retrouve bien les valeurs théoriques à la précision de la mesure près.

Le chlorure de cystéinium est avant titrage déjà fortement dissocié du fait de la faible valeur de pK_{a1} et la constante d'acidité ne peut être déterminée simplement.

Rmq : Grâce aux courbes simulées, on peut retrouver le pK_a en se plaçant à $V \approx 0,6 \text{ mL}$ intersection de ① et ② et en reportant sur la courbe de dosage, on y lit $pK_{a1} = pH \approx 1,8$

DS 4

54. La préparation de $V_{Ni} = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de nickel(II) de concentration $C_0/2$ c'est-à-dire $0,050 \text{ mol/L}$ s'effectue ainsi :

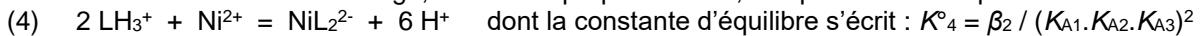
- on prélève une quantité de matière $n_{Ni} = V_{Ni} \cdot C_0/2$ de nitrate de nickel(II), soit pesée d'une masse

$$m_{Ni} = M(Ni(NO_3)_2 \times n_{Ni}) = 182.3 \times 5.00 \times 10^{-3} = 911.5 \text{ mg},$$

- cette masse est placée dans une fiole jaugée de **100,0 mL** ; après ajout d'eau distillée (environ la moitié de la fiole), on agite à la main jusqu'à dissolution totale,

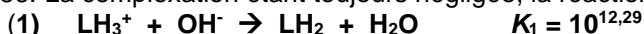
- enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

55. Avant de commencer le dosage, la réaction prépondérante, compte tenu des espèces introduites est :

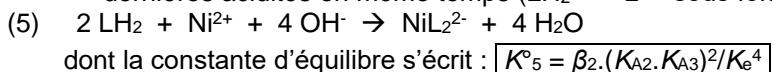


AN : $K^4 = 10^{-21.46}$ Cette réaction n'est clairement pas favorable et la complexation est bien négligeable.

56. La complexation étant toujours négligée, la réaction qui se produit pour $0 < V(\text{mL}) < 5$ reste :



57. Dans la deuxième partie du dosage ($5 < V(\text{mL}) < 10$ et même jusqu'à 15 mL car on dose les 2 dernières acidités en même temps ($LH_2 \rightarrow "L^{2-}"$ sous forme de NiL_2^{2-})), le complexe se forme selon :



58. Tableau d'avancement (en quantités de matière)

	$2 LH_2$	$+ Ni^{2+}$	$+ 4 OH^- \rightarrow$	NiL_2^{2-}	$+ 2 H_2O$
EI :	$C_0 V_0$	$C_0 V_0/2$	n_{aj}	0	Ex
E :	$C_0 V_0 - 2\xi$	$C_0 V_0/2 - \xi$	$n_{aj} - 4\xi$	ξ	Ex
EF :	$C_0 V_0/2$	$C_0 V_0/4$	ϵ	$C_0 V_0/4$	Ex

On cherche n pour que $n_F(Ni^{2+}) = n_F(NiL_2^{2-})$ et que OH^- soit limitant

Donc $C_0 V_0/2 - \xi = \xi$ et $n_{aj} \approx 4\xi$, cad $\xi = C_0 V_0/4$ et $n_{aj} \approx C_0 V_0 = CV_E$

Il faut donc ajouter V_E (en plus des V_E qui ont servi pour le 1^{er} saut) : $V_{versé} = 2V_E = 10 \text{ mL}$

Donc pour un volume versé de 10,0 mL, situé à la demi-équivalence de la réaction (5), on peut déterminer la constante β_2 ; en effet, l'ion métallique et le complexe seront alors en même concentration et la concentration résiduelle de LH_2 sera facile à calculer grâce au tableau d'avancement. La seule inconnue sera alors β_2 .

Le volume total est $2V_0$ (volume de solution initiale) + $V_0/2$ (= V_E volume versé à la première équivalence) + $V_0/2$ (= V_E volume versé pour atteindre la demi-équivalence de (5)) = $2V_0 + V_0/2 + V_0/2 = 3V_0$.

$$\text{On a donc bien : } [NiL_2^{2-}] = [Ni^{2+}] \left(= \frac{C_0 V_0}{4 \times 3 V_0} = \frac{C_0}{12} \right)$$

L'espèce majoritaire parmi les espèces acido-basiques est LH_2 dont la concentration est

$$[LH_2] = \frac{C_0 V_0}{2 \times 3 V_0} = \frac{C_0}{6}$$

$$\text{Or } K^5 = \frac{\beta_2 K_{A2}^2 K_{A3}^2}{K_e^4} = \frac{[NiL_2^{2-}] C^{\circ 4}}{[Ni^{2+}] [LH_2]^2 [OH^-]^4} = \frac{[NiL_2^{2-}] C^{\circ 4} h^4}{[Ni^{2+}] [LH_2]^2 K_e^4} = \frac{C^{\circ 4} h^4}{\left(\frac{C_0}{6}\right)^2 K_e^4}$$

$$\text{D'où } \log K^5 = \log \beta_2 - 2pK_{A2} - 2pK_{A3} + 4pK_e = -4pH - 2\log\left(\frac{C_0}{6}\right) + 4pK_e$$

$$\Rightarrow \log \beta_2 = 2pK_{A2} + 2pK_{A3} - 4pH - 2\log\left(\frac{C_0}{6}\right) = 2(pK_{A2} + pK_{A3} - 2pH - \log\left(\frac{C_0}{6}\right))$$

Soit **AN : $\log \beta_2 = 21,4$; valeur cohérente**