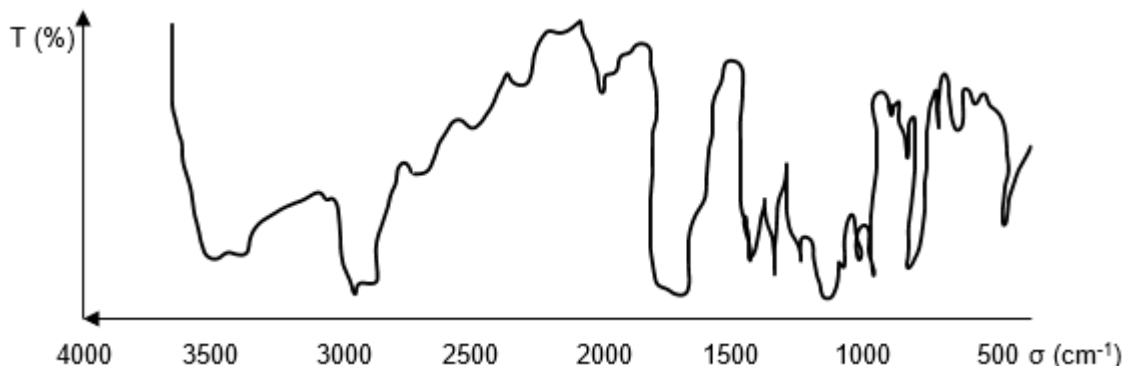


CCINP 1 22025 : Merci à Melle Simoncini

QO : Analysez le protocole de réaction. Donner la structure de 2 et 3 et calculer le rendement de cette synthèse.

On place dans un montage à distillation fractionnée, sous agitation, 15 mL d'acide méthanoïque et 10 mL d'un alcool 2 et 2 mL d'acide sulfurique concentré.

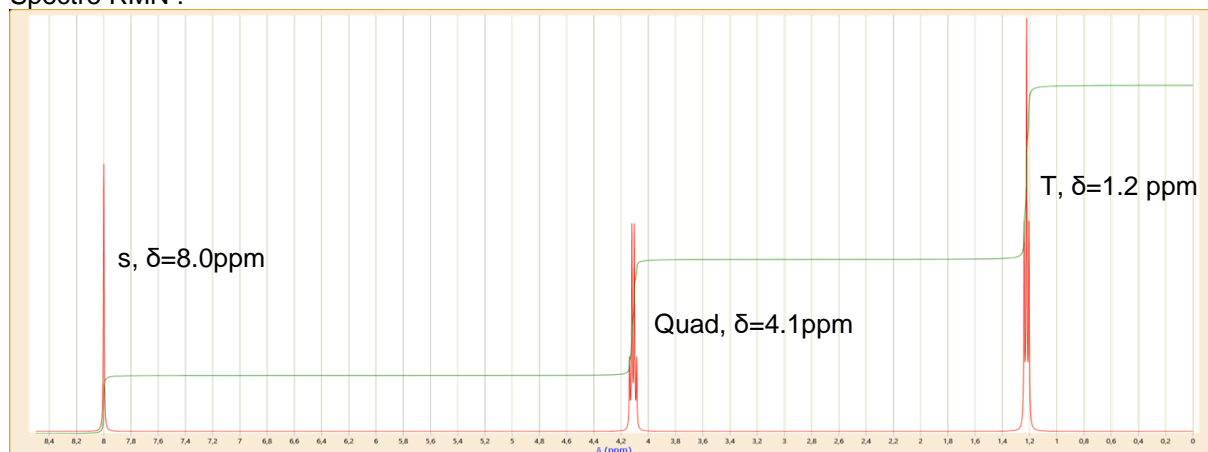
Le distillat obtenu est trouble et la température en tête de colonne est de 50°C, le spectre IR du distillat est donné ci-dessous.



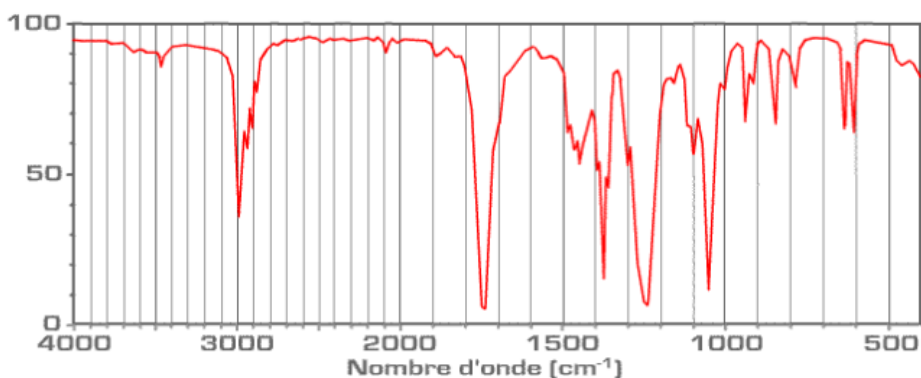
On traite le distillat en ajoutant du NaCl, puis on extrait avec 2 fois 20 mL d'éther. Après séchage, on évapore le solvant. On obtient 12 g de produit 3.

L'analyse de 3 est la suivante : Formule brute  $C_3H_6O_2$ .

Spectre RMN :



Spectre IR :



Données :

Espèce chimique	Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	d	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éthanol
Acide méthanoïque	46	1,22	100,7	Grande	Faible
<u>2</u>	46	0,81	78,0	Grande	***
<u>3</u>	74	0,92	54,5	Faible	Faible

**Exercice :**

On produit l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  principe actif de l'eau de javel par électrolyse d'1 litre d'une solution aqueuse à 1 mol/L de chlorure de sodium à pH=7 à l'aide d'électrodes au graphite.

1- Quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction possibles à l'anode ? à la cathode ?

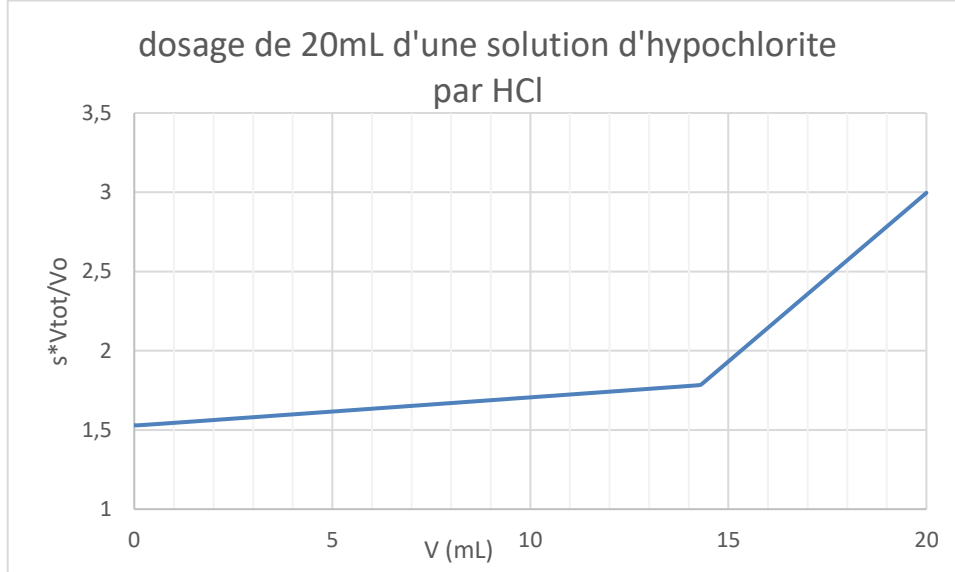
2- Tracer les courbes i-E associées, en déduire la tension minimale à appliquer pour que la réaction démarre. On applique une tension de 3.2V et un courant  $I=2.00 \text{ A}$  pendant 30 min. On obtient une solution à  $[\text{ClO}^-] = 0.0150 \text{ mol/L}$ . Calculer le rendement faradique. Interpréter

3- On considère la réaction d'ordre 2 :  $\text{ClO}^- \rightarrow \frac{2}{3} \text{ClO}_3^- + \frac{1}{3} \text{Cl}^-$ , avec  $k=3.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Déterminer l'évolution de la concentration  $[\text{ClO}^-]$  en fonction du temps.

4- Calculer  $t_{1/2}$  le temps de demi réaction pour  $C_0 = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

5- On considère le titrage conductimétrique de  $V_0=20 \text{ mL}$  des ions hypochlorite d'une solution antiseptique de Dakin par une solution d'acide chlorhydrique à  $C=0.10 \text{ mol/L}$ . La solution de dakin sera modélisée par un mélange équimolaire  $[\text{NaClO}]_0=[\text{NaCl}]_0=C_0$ . Justifier l'allure de la courbe et déterminer  $C_0$ .



6- Analysez la courbe de titrage.

Données :

Couple	$\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$
$E^\circ \text{ (V)}$	0.80 V	-2.71	1.23	0

Surpotentiel : sur Cgra :  $\eta_{\text{c,H}^+ \rightarrow \text{H}_2,0} = -0.3 \text{ V}$  ;  $\eta_{\text{a,H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2,0} = 1.6 \text{ V}$  ;  $\eta_{\text{a,Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-,0} = 0.3 \text{ V}$   
 $F=96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire (g/mol) : Cl : 35.5 ; O : 16.0 ; H : 1.0

• Conductivités molaires ioniques  $\lambda_i^\circ$

	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\lambda_i^\circ \text{ (mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	7.6	5.2	5.0	19.8	35.0

$\text{pKa}(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7.6$

CCINP 2 2025 : Merci à Melle Rodriguez et Melle Couty

**QO : Est-ce que l'eau est un bon solvant de recristallisation pour l'acide benzoïque**

Pour répondre à cette question, on réalise 3 expériences identiques à 3 températures différentes. Pour réaliser des solutions saturées en acide benzoïque, il faut dissoudre à chaud une masse d'acide benzoïque excédentaire, puis laisser refroidir la solution dans un bécher à double enveloppe thermostaté par circulation d'eau, jusqu'à la température souhaitée.

- Peser 0,55 g d'acide benzoïque.
- Placer l'acide benzoïque dans un erlenmeyer et ajouter 100 mL d'eau déminéralisée.
- Chauffer au bain-marie afin de dissoudre l'acide benzoïque.
- Refroidir sous courant d'eau froide jusqu'à une température supérieure de 5 °C à la température souhaitée.
- Verser le contenu de l'erlenmeyer dans le bécher thermostaté, adapter le couvercle et la sonde thermométrique. Attendre que la température se stabilise (15 à 20 minutes).
- Arrêter l'agitation et laisser le solide se déposer. En prenant soin de ne pas aspirer de solide, prélever, 25 mL pour le dosage.
- Doser par la soude 0.1 mol/L.

On trouve les résultats suivants :

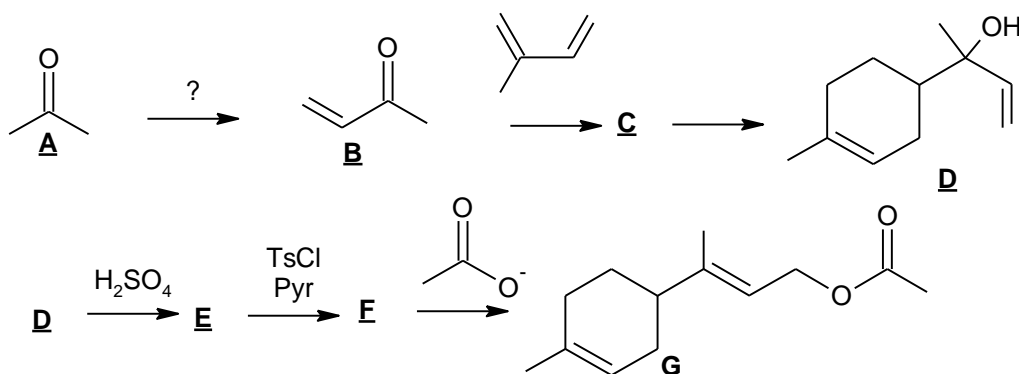
T	10°C	30°C	60°C
Ve <sub>q</sub>	3.88	8.03	20.3

**Données :**

pK<sub>a</sub>(Acide benzoïque/Benzoate)=4.2

M(Acide benzoïque)=122 g/mol

**Ex :**



1- Donner les COP (réactifs, catalyseur...) de **A**→**B** ?

2- Donner **C** et le nom de la réaction. Justifier sa régiosélectivité.

Orbitales frontalières de **B** calculées selon le modèle de Huckel,  $\alpha$  et  $\beta < 0$

	E	2p <sub>zC1</sub>	2p <sub>zC2</sub>	2p <sub>zC3</sub>	2p <sub>zC4</sub>	2p <sub>zO</sub>	
HO	$\alpha + \beta$	-0.58	-0.58	0	0	0.58	
BV	$\alpha - 0.41\beta$	-0.67	0.27	0.55	-0.16	-0.39	

	E	2p <sub>zC1'</sub>	2p <sub>zC2'</sub>	2p <sub>zC3'</sub>	2p <sub>zC4'</sub>	2p <sub>zC5'</sub>	
HO	$\alpha + 0.57\beta$	-0.65	-0.37	0.31	0.55	0.18	
BV	$\alpha - 0.64\beta$	0.56	-0.36	-0.40	0.62	0.10	

3- Proposer une suite d'étape pour passer de **C** à **D**.

4- La réaction de **D** → **E** est une isomérisation. Proposer une structure pour **E** et donner son mécanisme de formation.

5- Proposer une structure pour **F**. Expliquer l'intérêt de l'étape **E**→**F**. Quel type de mécanisme proposeriez-vous pour la formation de **G**.

6- On s'intéresse à la cinétique de la réaction : (1)  $\mathbf{A} + \mathbf{I}_2 = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{l} + \text{H}^+ + \text{I}^-$

On suppose la loi de vitesse suivante :  $v = k \cdot [\mathbf{A}]^\alpha \cdot [\text{H}^+]^\beta \cdot [\text{I}_2]^\gamma$

L'étude de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

- la réaction est totale
- la température est constante  $t = 25^\circ\text{C}$  le volume du milieu réactionnel est constant

## TD 6 : sujets complets

---

• on note  $[A]_0$ ,  $[H^+]_0$ ,  $[I_2]_0$  les concentrations initiales en propanone, en ions  $H^+$  et en diiode  
On réalise successivement plusieurs expériences avec des conditions initiales différentes, ce qui permet de déterminer :

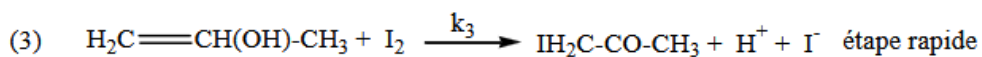
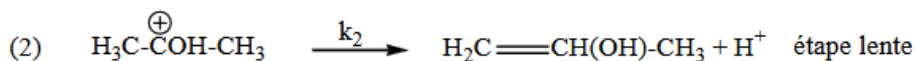
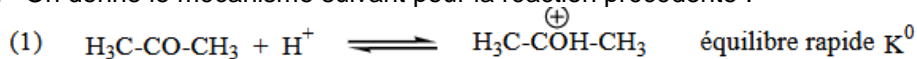
- le temps de demi-réaction, les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après
- que  $[I_2]$  évolue linéairement avec le temps.

On détermine.

Expérience	$[A]_0$ (mol/L)	$[H^+]_0$ (mol/L)	$[I_2]_0$ (mol/L)	$t_{1/2}$ (s)
1	0.8	0.02	$4.0 \cdot 10^{-5}$	95
2	0.8	0.01	$4.0 \cdot 10^{-5}$	178
3	0.4	0.02	$4.0 \cdot 10^{-5}$	198

Déterminer  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

7- On donne le mécanisme suivant pour la réaction précédente :

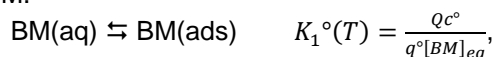


Ce mécanisme est-il compatible avec la loi de vitesse proposée ?

CCINP 3 2025 : Merci à M. Tillement

QO : On étudie le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène par de la cendre.

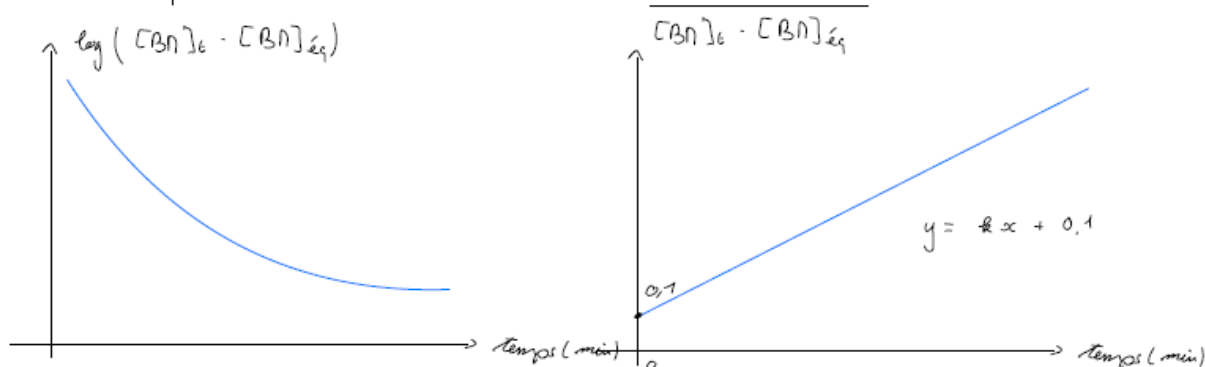
On réalise une solution A à partir de 12 g de cendre dans 1 L d'une solution de concentration massique inconnue de bleu de méthylène BM.



où Q est la masse de BM adsorbé,  $q^\circ = 1\text{g}$ ,  $[\text{BM}]_{\text{eq}}$  Concentration massique à l'équilibre et  $c^\circ = 1\text{g/L}$

On modélise la vitesse par  $v = kx([\text{BM}]_t - [\text{BM}]_{\text{eq}})^\alpha$

L'étude cinétique donne :



$$[\text{BM}]_{\text{eq}} = 9.5 \text{ g.L}^{-1}$$

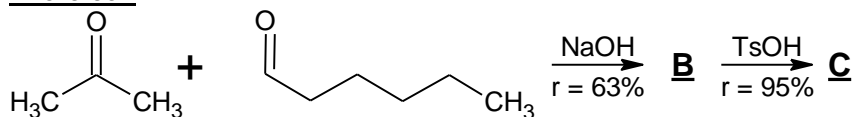
Étudier la cinétique et la thermodynamique de la réaction. Que vaut la concentration initiale en BM :  $[\text{BM}]_0$  ?

Données :

$$\Delta_r H^\circ(311\text{K}) = -5.95 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ(311\text{K}) = -15.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Exercice :



- 1- Comment étalonner un conductimètre. Que faut-il tracer pour obtenir  $V_{\text{eq}}$ . On titre 10.00 mL de NaOH par HCl à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V_{\text{eq}} = 15.96 \text{ mL}$ . Déduire  $C_{\text{NaOH}}$  et donner l'allure de  $\sigma = f(V)$ .
- 2- Donnée **B**. Attribuez les pics IR,  $\sigma_1 = 1730 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma_2 = 3420 \text{ cm}^{-1}$
- 3- Donner le mécanisme de formation de **B**. Donnez l'autre isomère possible.
- 4- Donnée **C** sachant que sa formule brute est  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ . Justifiez la régiosélectivité.

Attribuer les signaux des spectres RMN et IR.

Justifier la stéréosélectivité Z ou E.

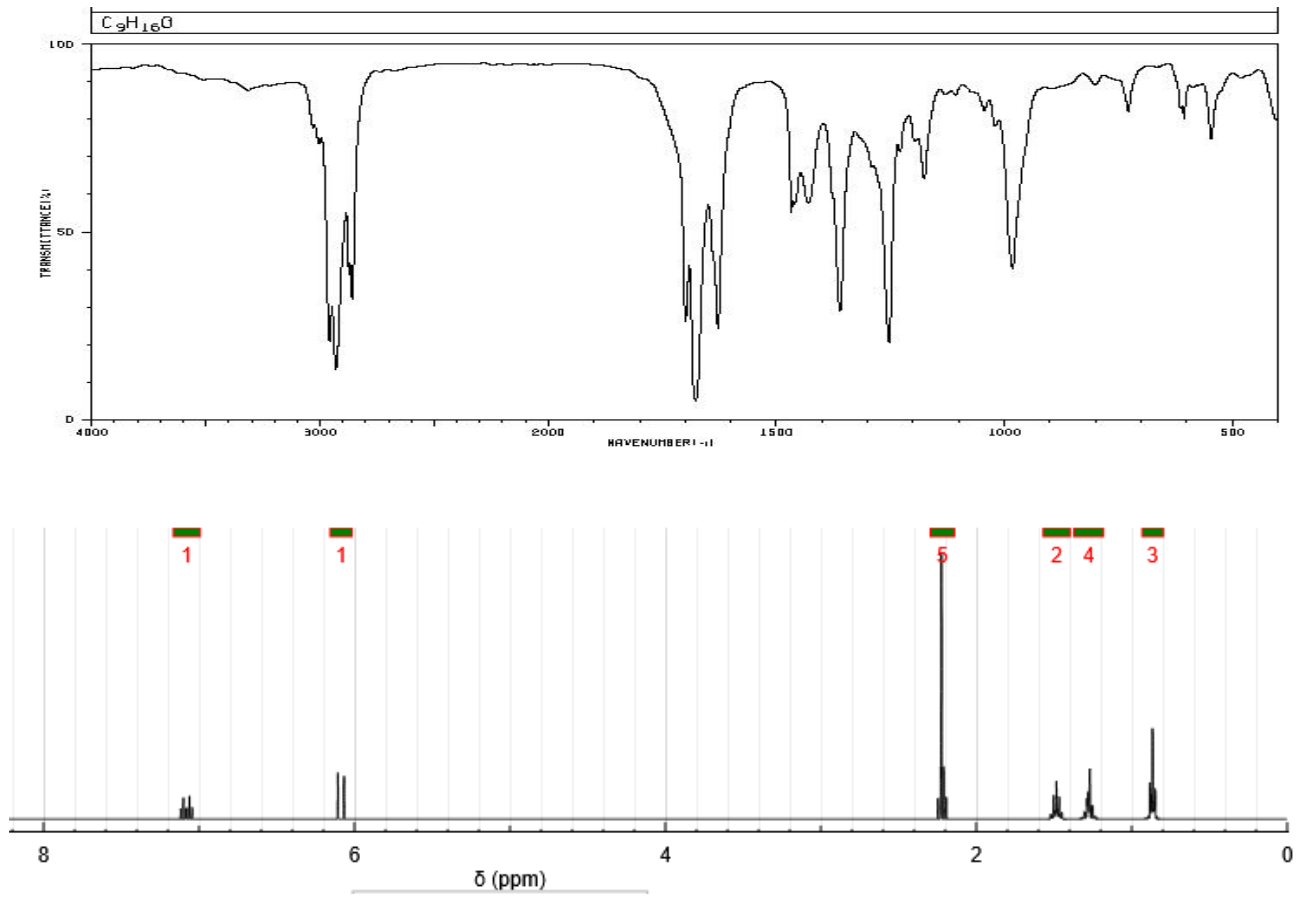
- 5- Expliquez le protocole suivant pour obtenir **C** :

Protocole

- Ajoutez 100 mL de  $\text{NaHCO}_3$  au brut réactionnel
  - Laver avec  $2 \times 100\text{mL}$  d'eau salée
  - Gardez les phases organiques
  - Ajouter un sel anhydre et filtré
- 6- Donnez un protocole pour titrer  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl}$  par de la soude 2 méthodes.

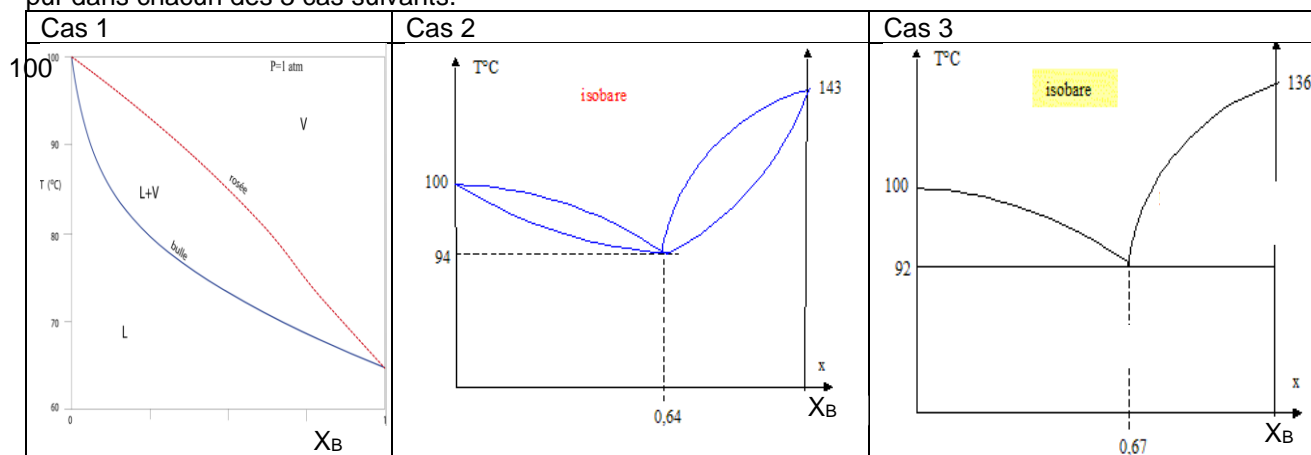
$$\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6.3 \text{ et } \text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10.3$$

TD 6 : sujets complets

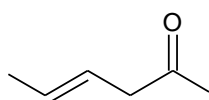


CCINP 4 2024 : Merci à Melle Capra

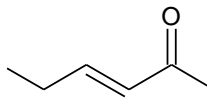
QO : On dispose d'un mélange binaire eau noté A et B. Proposer un dispositif expérimental pour récupérer B pur dans chacun des 3 cas suivants.



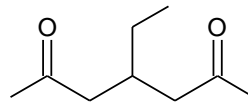
Exercice :



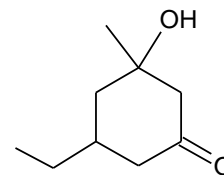
**D**



**E**



**F**



**G**

1. Proposer une synthèse de **D** à partir du 1-bromo-but-2-ène. Indiquez le solvant.
2. Comment passer de **D** à **E** en milieu basique ?
3. Donnez la configuration électronique fondamentale du chrome, sachant que c'est une exception à la règle de Klechkowski.
4. Pourquoi y a-t-il 2 longueurs de liaison Cr-O dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ?
5. Le chrome cristallise-t-il en CFC ou CC ? Sachant que  $\mu=7.72 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^3$  et  $a=288\text{pm}$ .
6. **R** réagit avec **E** pour former **F**. Proposez une structure de **R** et le mécanisme associé.
7. Donnez le mécanisme de formation de **G**.

Donnée :

$Z(\text{Cr})=24$

$N_a=6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$M(\text{Cr}) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$

Orbitales frontalières calculées selon le modèle de Huckel

	$2p_{zC1}$	$2p_{zC2}$	$2p_{zC3}$	$2p_{zC4}$	$2p_{zO}$	
HO	-0.58	-0.58	0	0	0.58	
BV	-0.67	0.27	0.55	-0.16	-0.39	