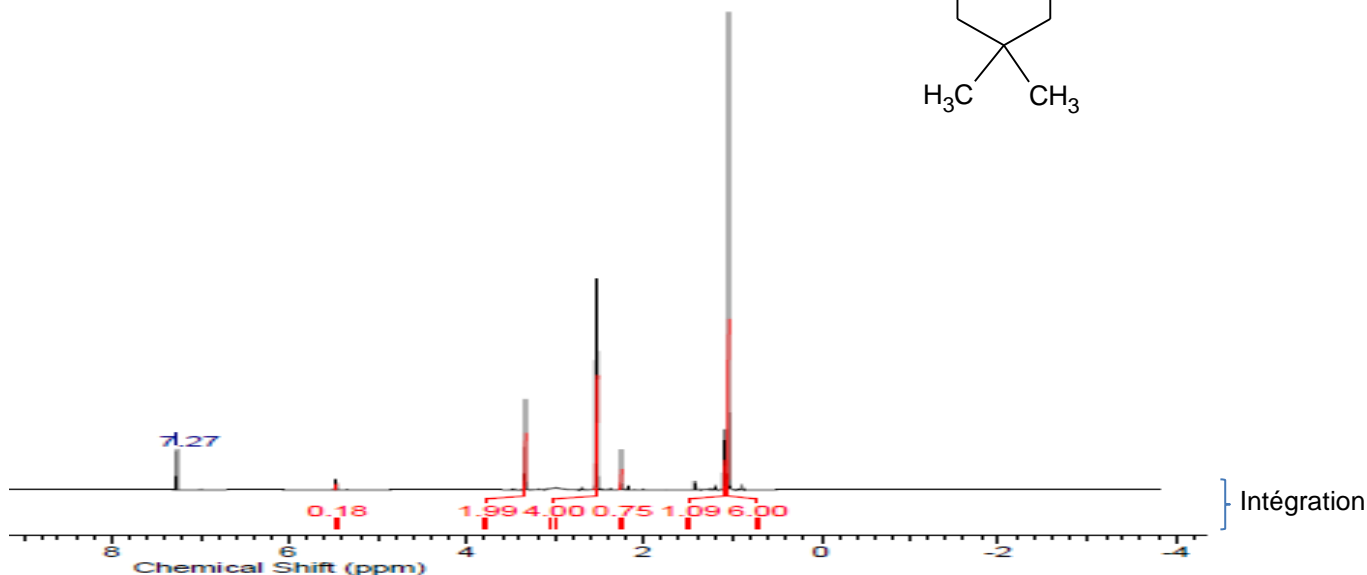
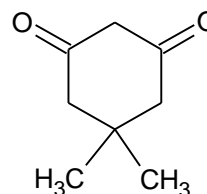


	RPAC	Lewis	Dosage indirect	Cinétique	Solubilité
2024	5	3	4	3	3
2025	2	1		2	

Ex 1 : eq céto-enolique 2023

I/ On dispose du spectre RMN de la molécule ci-contre dans CDCl₃.



- 1/ Montrer que ce spectre traduit la présence de cette molécule sous forme énolique. Attribuer les signaux à chaque groupe d'hydrogène, on ne tiendra pas compte du H de l'hydroxyle.
- 2/ Calculer le pourcentage de la forme énolique et la constante de cet équilibre.

II/ On cherche à caractériser l'équilibre céto-énolique pour la curcumine en versant un tensio-actif noté CTAB. Ce tensio-actif permet de former des micelles à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique ou CMC.

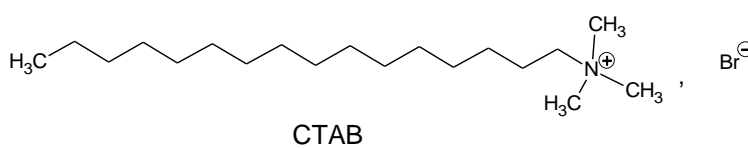
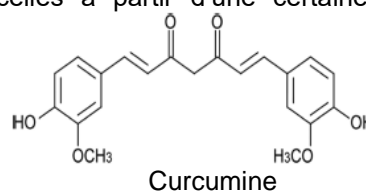
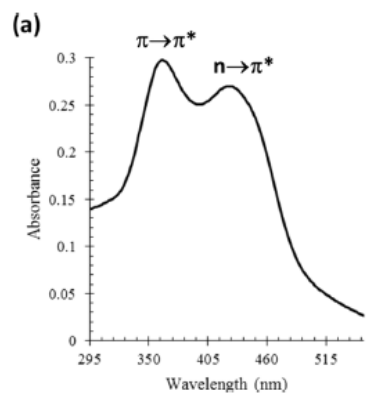
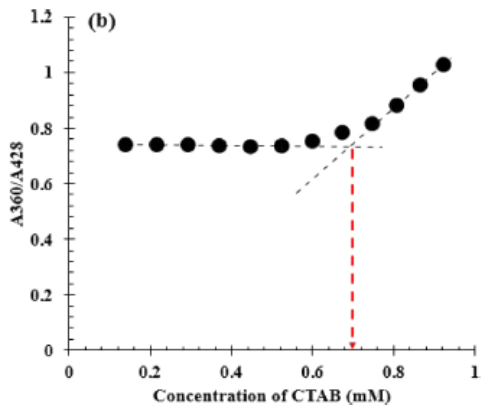
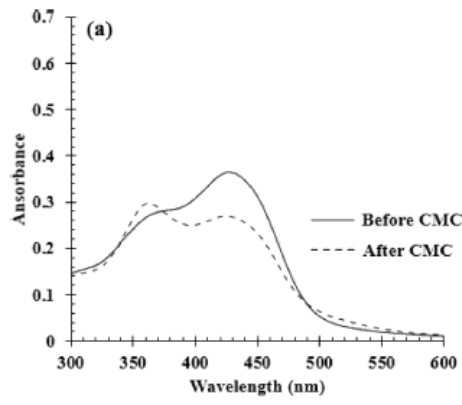


Figure 4. (a) UV-vis absorption spectrum of aqueous solution of curcumin blank solution (0.004 mg/mL).



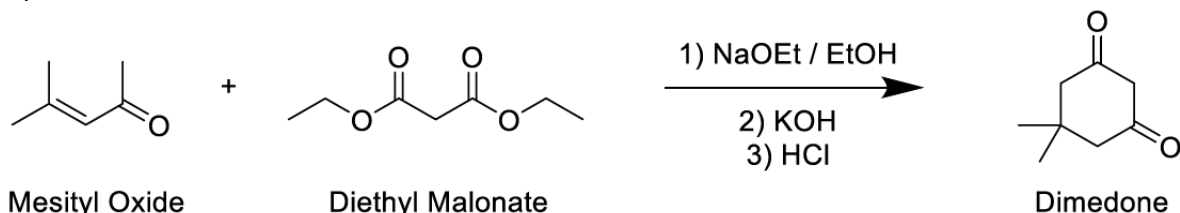
Révisions Centrale

Figure 5. (a) UV-vis absorption spectrum of aqueous solution of CTAB with 10.84 μM curcumin before (solid line) and after (dashed line) CMC. (b) A plot between the ratio of absorbances at 360 and 428 nm (A_{360}/A_{428}) against CTAB concentration.

3) exploiter les 3 graphiques dans le cadre de cette expérience :

4) Sachant que les micelles conduisent peu, comment évolue la conductivité de la solution en fonction de la concentration en CTAB ? Prévoir l'allure des courbes.

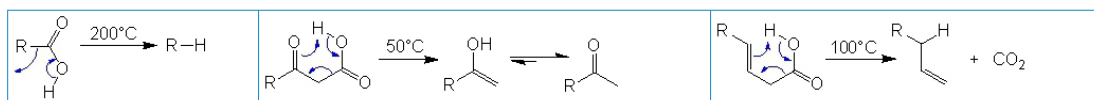
III- Une synthèse de la dimédone est proposée ci-dessous. Proposer le mécanisme pour chacune des étapes.



Document : décarboxylation (consulté le 13/06/2024

https://ressources.unisciel.fr/L2_chimie_organique/co/9_8_decarboxylation.html)

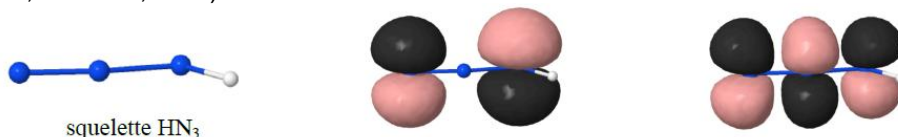
La décarboxylation se produit lorsque l'on chauffe un acide. Si en β de la fonction acide, on a une double liaison (alcène ou carbonyle) alors la décarboxylation se fait à température plus basse.



Ex 2 : Centrale 2021

I. Structure de N_3H et NaN_3

- 1) Dans la molécule de N_3H les distances entre atomes d'azote sont de 124 pm et 113 pm et les angles de 109° et 171° . Attribuez ces données et justifiez avec précision.
- 2) Lorsque l'on ajoute un excès de soude, les distances entre atomes d'azote sont les mêmes. Pourquoi ?
- 3) Les orbitales frontalières de N_3H sont représentées. Attribuez la HO et la BV sur le schéma (d'énergies respectives : - 10,1 eV et 0,7 eV)



squelette HN_3

Donnée : représentation en couleur type Orbimol des orbitales de N_3H

4) Donnez l'allure de la HO de l'ion azoture N_3^- .

II. Titrage des ions azoture.

On a $V_0=10$ mL de solution d'acide azothydrique HN_3 acidifiée de concentration C_0 . On rajoute $V_1=20$ mL de solution contenant des ions Ce^{4+} de concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe un dégagement gazeux de N_2 .

On ajoute ensuite de l'acide sulfurique concentré ainsi que de l'orthophénantroline (notée phen dans la suite).

On titre cette solution par une solution d'ions Fe^{2+} de concentration $C_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, on observe un changement de couleur pour un volume versé de 15 mL.

Calculer C_0 .

Données :

$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$

Couleur du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$: rouge sang ; Couleur du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{3+}$: bleu azur

III. Suivi cinétique d'une substitution nucléophile.

On étudie l'action des ions azoture N_3^- sur le bromoéthane. La réaction est réalisée dans le méthanol.

On dissout $2 \cdot 10^{-4}$ mol de bromoéthane dans 100 mL d'une solution d'ions azoture de concentration C (comprise entre 0,02 et 0,15 mol.L^{-1}). A différents instants t , on prélève 10 mL du milieu réactionnel que l'on

Révisions Centrale

verse dans 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol.L⁻¹. On titre ce mélange par une solution de nitrate d'argent de concentration 10⁻³ mol.L⁻¹, et on relève le volume V_{eq} versé à l'équivalence.

Un dernier dosage est réalisé après 25 heures de réaction.

1) Expliquer en détail le principe du suivi de la cinétique et proposer notamment une méthode expérimentale pour suivre le dosage.

2) Montrer que cette étude ne permet d'accéder qu'à un ordre partiel de réaction. Etablir l'expression de la vitesse de la réaction en fonction d'une constante notée k_{app}.

3) Pour C = 0,1 mol.L⁻¹ et à la température de 273 K, on a obtenu les résultats suivants :

t (min)	0	8	25	50	85	127	160
V _{eq} (mL)	0	0.7	2.0	3.9	6.3	8.5	10.1

La mesure au bout de 25 h de réaction a donné V_{eq} = 20,0 mL.

Déterminer, à l'aide du squelette de programme python fourni, l'ordre de la réaction ainsi que la valeur de la constante k_{app}.

4) La même étude, menée pour différentes concentrations en ions azoture, a donné les résultats suivants :

C (mol/L)	0.05	0.07	0.12	0.15
10 ⁵ k _{app} (s ⁻¹)	4.3	5.8	8.7	10.5

Déterminer, en complétant la fin du squelette de programme python fourni, l'ordre de la réaction par rapport aux ions azoture et la valeur de k, constante de vitesse de la réaction dans l'expérience décrite en 3).

Donnée : pK_s(AgBr) = 12,3

Fonctions pythons de la bibliothèque numpy utiles :

- **polyfit(x , y , deg)** : Modélise un nuage de points de coordonnées **x** et **y** par un polynôme de degré **deg**.

La fonction polyfit retourne un tableau numpy à une dimension de coefficients **p** qui minimisent l'erreur à l'aide de la méthode des moindres carrés dans l'ordre : **deg** , **deg-1** , ... 0 :

$$P(x)=p[0]\times x^{deg}+p[1]\times x^{deg-1}...+p[deg]$$

- **polyval(p,x)** : Evalue un polynôme défini par le vecteur **p** aux valeurs **x** spécifiées.

p est un vecteur qui spécifie les coefficients en ordre décroissant de puissance du polynôme à évaluer.

Renvoie un vecteur qui contient les valeurs évaluées de **p** selon l'équation suivante : **c** = **p**[0]×**x**^{deg}+**p**[1]×**x**^{deg-1}...+**p**[deg].

2015 : L'acide peracétique

L'acide peracétique (ou APA) est un désinfectant et un stérilisant à large spectre utilisé dans le domaine agroalimentaire et en milieu hospitalier. Il n'existe pratiquement pas à l'état pur. Il se présente en solution aqueuse en mélange avec l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène. Une fiche technique transmise par la société qui le commercialise indique les caractéristiques suivantes :

- agent oxydant fort ;
- faible aptitude à la bioaccumulation (période de demi-vie d'environ 20 minutes) ;
- les solutions concentrées peuvent renfermer jusqu'à 40% d'acide peracétique, 45% d'acide acétique, ainsi que du peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Des solutions plus diluées renferment de 0,4 à 2,5% d'APA.

Le but de cet exercice est d'étudier la structure, les propriétés et la composition d'une solution commerciale d'APA.

1. Étude structurale

a. Écrire le schéma de Lewis de l'APA (CH₃COOOH) et évaluer l'énergie de la liaison O – O en effectuant les approximations nécessaires. Commenter le résultat obtenu.

b. En comparant les deux ruptures hétéropolaires de la liaison O – O, indiquer l'atome d'oxygène de l'APA qui constitue le site électrophile. Citer une utilisation de cette propriété en synthèse organique. S'agit-il d'une réaction d'oxydation ?

2. Propriétés oxydantes

a. Déduire des données la valeur du potentiel standard du couple O₂ (g)/H₂O₂ (aq) à 25 °C.

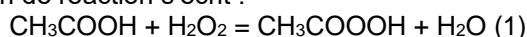
b. Quelle réaction est prévue par la thermodynamique lors de la mise en solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène ? Donner la valeur de la constante associée à 25 °C.

c. On nomme « eau oxygénée » les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène. Quel critère peut-on invoquer pour justifier l'existence de solutions aqueuses d'eau oxygénée ?

3. Obtention de la solution commerciale

L'acide peracétique est obtenu par action de l'acide acétique sur l'eau oxygénée en catalyse acide (H₂SO₄).

La transformation aboutit à un état d'équilibre (de constante associée égale à K° = 2 à 298 K) entre les différentes espèces, et l'équation de réaction s'écrit :



Proposer un mécanisme réactionnel associé à la formation de l'APA dans les conditions indiquées.

4. Résolution de problème : Titrage d'une solution commerciale d'acide peracétique

On cherche à évaluer la teneur massique en peroxyde d'hydrogène et en APA d'une solution commerciale S d'acide peracétique dans l'acide acétique dilué. On titre tout d'abord le peroxyde d'hydrogène par manganimétrie, puis directement après l'APA par iodométrie, selon le protocole suivant :

- Placer dans un erlenmeyer une masse m (de l'ordre de 500 mg) de solution S, mesurée avec précision.
- Rajouter 90 mL de solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Tirer par une solution aqueuse de permanganate de potassium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Arrêter le titrage dès que la couleur persiste. Noter le volume V_1 de permanganate versé.
- Ajouter alors 1 g d'iodure de potassium et placer sous agitation durant 10 minutes, puis titrer par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Noter le volume V_2 à l'équivalence.

Lors de l'application de ce protocole, on trouve pour $m = 437 \text{ mg}$: $V_1 = 13,4 \text{ mL}$ et $V_2 = 18,3 \text{ mL}$.

Analyser le protocole expérimental et déterminer la teneur massique des espèces contenues dans la solution S.

5. Stabilité des solutions d'APA

En supposant que la dégradation de l'APA en solution est associée à son hydrolyse, déterminer — en effectuant les approximations correspondantes — la constante de vitesse de la réaction correspondante.

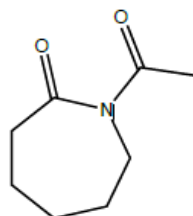
6. Analyse de la fiche technique

Mener une analyse critique (qualitative et quantitative) de la fiche technique en comparant notamment le pouvoir oxydant de l'APA par rapport à l'eau oxygénée.

7. Synthèse alternative

Les utilisateurs des solutions d'APA se plaignent « de l'odeur de vinaigre » concomitante à la désinfection. Pour remédier à cet inconvénient, la société « Phera » synthétise l'APA par action de l'eau oxygénée sur l'acétylacaprolactame (dont la formule est donnée ci-dessous) plutôt que sur l'acide acétique. Le sous-produit formé est utilisé dans l'industrie des polymères.

Présenter les avantages et inconvénients de cette synthèse alternative (en termes d'économie d'atomes notamment) et proposer des conditions opératoires pour obtenir le polymère (dont on donnera l'unité de répétition) dérivé du sous-produit.



Données

Potentiels standard à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,78 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

On prendra $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) H : 1,0 ; C : 12,0 ; N 14,0 ; O : 16,0

Numéros atomiques H : 1 ; C : 6 ; O : 8

Énergie de liaison $\Delta_r H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

liaison	O = O	H - H	O - H
$\Delta_r H^\circ$	494	432	460

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

composé	eau	H_2O_2
$\Delta_f H^\circ$	-241	-136