CCP Chimie PC 2017 – Éléments de correction
J. Joubert & Y. Loquais

Q1. Configuration électronique de l'état fondamental du sodium : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$; famille des métaux alcalins.

Q2. Le temps de demi-vie est le temps au bout duquel la population de l'espèce a été divisée par deux.
La décomposition du ^{22}Na est trop lente ($t_{1/2}$ = 2,6 ans) pour une exploitation médicale alors que celle du ^{24}Na est de l'ordre de grandeur des temps d'expérience accessibles.

Q3. ^{22}Na est un émetteur β^+ : $^{22}_{11}Na \rightarrow {}^{22}_{10}Ne + {}^{0}_{1}e^+ + {}^{0}_{0}\bar{\nu}$
^{24}Na est un émetteur β^- : $^{24}_{11}Na \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + {}^{0}_{-1}e^- + {}^{0}_{0}\bar{\nu}$
De façon générale, la loi de vitesse s'écrit v = k.N avec v = –dN/dt et N le nombre de ^{A}Na.
On montre alors que T = ln(2)/k.

Q4. $[^{24}Na]_{6h} = 1{,}5\times10^{-6}$ mol.L^{-1} et par intégration de la loi de vitesse $[^{24}Na]_t = [^{24}Na]_0 \times \exp(-kt)$.
D'où $[^{24}Na]_0 \approx 2\times10^{-6}$ mol.L^{-1}, or $[^{24}Na]_0 = C_0V_0/(V_0+V_{sang})$. Donc $V_{sang} \approx 5$ L.
Cette valeur est notoirement inférieure aux 75 mL.kg^{-1} indiqués (18%).

Q5. La structure cubique centrée implique $a = \frac{4R_{Na}}{\sqrt{3}} = 4{,}30 \times 10^{-10} m$.
$\rho_{Na} = \frac{2M_{Na}}{N_A\, a^3} = 0{,}96\ kg.L^{-1} < \rho_{eau}$ donc le sodium flotte sur l'eau liquide.

Q6. $\left.\begin{array}{l} Na^+ + e^- = Na_{(s)} \ (a) \\ H^+ + e^- = H_{2(g)} \ (b) \end{array}\right\} Na_{(s)} + H^+ = Na^+ + \frac{1}{2}H_{2(g)}$ (1) en milieu acide
ou $Na_{(s)} + H_2O_{(l)} = Na^+ + \frac{1}{2}H_{2(g)} + HO^-$ (2) en milieu basique.
(1) = (b) – (a) d'où $RT\ln(K°_1) = FE°_b - FE°_a$, soit $K°_1 \approx 1{,}5\times10^{45} >> 1$ d'où le caractère quantitatif.
$H_2O = H^+ + HO^-$ (e)
(2) = (1) + (e) d'où $K°_2 = K°_1Ke = 1{,}5\times1031 >> 1$: la réaction est quantitative indépendamment du milieu considéré.

Q7. À P constante, on sait que l'enthalpie se conserve pour une transformation adiabatique (qui est le cas qui conduit à la plus forte variation de T) : on travaille sur H et/ou Δ_rH.
On considère la réaction (2) car le milieu est basique (*cf* coloration rose).
$\Delta_rH_2 \approx \Delta_rH°_2 = -180$ kJ.mol^{-1} en utilisant la loi de Hess et le fait que les enthalpies de formations de $Na_{(s)}$ et $H_{2(g)}$ sont nulles (états standard de référence).
$\Delta_rH_2 < 0$: la réaction est exothermique conformément aux informations du doc. 1.
T_{max} est atteinte si Q = 0. À P constante, $\Delta H = Q = 0$
H est une fonction d'état : on calcule sa variation par un chemin fictif :
- Réaction isotherme isobare
- Montée en température du système produit

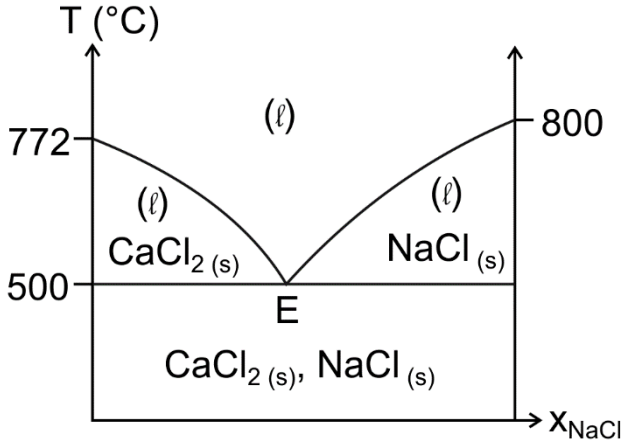
$\Delta H = \Delta_rH.\xi + C_p.\Delta T$
$\xi = \xi_{max} = 1{,}0\times10^{-2}$ mol
$C_p = n_{eau}c_p°_{eau} + n_{Na^+}c_p°_{Na^+} + n_{HO^-}c_p°_{HO^-} + n_{H_2}c_p°_{H_2}$
$n_{eau} \approx 5{,}5$ mol, d'où $C_p \approx 440$ J.K^{-1}. On a donc $\Delta T = 4$ K, soit $T_{max} = 302$ K.

Q8. Oxyde sodium : Na_2O.
Formation : $2\ Na_{(s)} + ½\ O_{2(g)} = Na_2O_{(s)}$
Dissolution : $Na_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} = 2\ Na^+ + 2\ HO^-$; les ions hydroxydes sont responsables de la coloration observée.

Q9. $Na_{(s)}$ est conservé dans une huile organique ou inorganique non réactive et dans laquelle le dioxygène est peu soluble.

Q10. Le cas de la solution aqueuse est exclu car le sodium formé réagit avec l'eau. La conductivité à l'état solide est trop faible et l'état solide poserait des problèmes de transport de matière : c'est exclu.
Le cas de $NaCl_{(l)}$ pur est envisageable mais requiert de hautes températures (d'où l'intérêt du mélange avec $CaCl_2$).

Q11. Pour un mélange de composés non miscibles à l'état solide, on a un diagramme binaire d'allure suivante :



À 600°C pour x = 0,48, on se trouve en phase liquide
NB : il faut se placer à une composition voisine de E si on veut n'avoir que du liquide à 600°C.

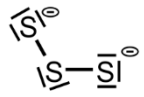
Q12. À l'anode, on forme $Cl_{2(g)}$: $2\ Cl^- = Cl_{2(g)} + 2\ e^-$
À la cathode : $Na^+ + e^- = Na_{(l)}$

Q13. En se plaçant en conditions standard et en supposant que les valeurs de E° proposées en solution aqueuse restent valables pour le sel fondu, on a $\Delta E_{min} = 4{,}07\ V < 7\ V$.
En pratique on se place à 7 V car on veut un courant non négligeable et qu'il peut y avoir des phénomènes de surtension.

Q14. L'électrolyse peut engendrer la réduction de Ca^{2+} et Ba^{2+} donc on peut aussi avoir Ca et Ba comme impuretés dans $Na_{(l)}$.

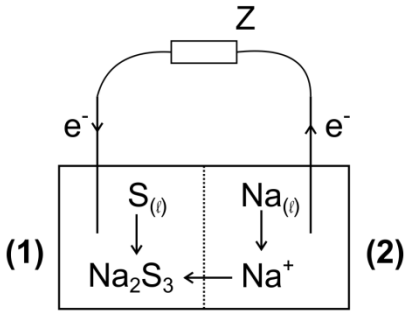
Q15. A : HSO_4^- ; B : S ; C : H_2S ; D : HS^- ; E : S^{2-} ; F : SO_4^{2-} en classant les espèces selon leurs propriétés a/b et le n.o. du soufre.

Q16. En milieu basique, S peut se dismuter en HS^- et SO_4^{2-} ou S^{2-} et SO_4^{2-} :
$4\ S_{(s)} + 4\ H_2O_{(l)} = 3\ HS^- + SO_4^{2-} + 5\ H^+$
ou, pour tenir compte du milieu basique : $4\ S_{(s)} + 5\ HO^- = 3\ HS^- + SO_4^{2-} + H_2O_{(l)}$
et $4\ S_{(s)} + 8\ HO^- = 3\ S^{2-} + SO_4^{2-} + 4\ H_2O_{(l)}$

Q17. Formule de Lewis de S_3^{2-} : 
Géométrie de type AX_2E_2 pour l'atome de soufre central : coudé avec un angle voisin de 109°.

Q18. À la décharge :
- Réduction de $S_{(l)}$: $3\ S_{(l)} + 2\ e^- + 2\ Na^+ = Na_2S_{3(s)}$ (3)
- Oxydation de $Na_{(l)}$: $Na_{(l)} = Na^+ + e^-$ (4)

équation de la réaction : $3\ S_{(l)} + 2\ Na_{(l)} = Na_2S_{3(s)}$ (R)

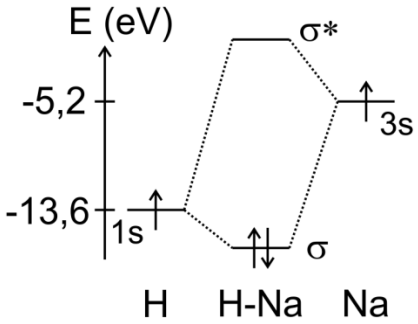


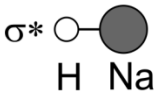
Q19. $e = E°_{S/Na_2S_3} + 0{,}03log\frac{{a_{Na^+}}^2 {a_S}^3}{a_{Na_2S_3}} - E°_{\frac{Na^+}{Na}} - 0{,}06log\frac{a_{Na^+}}{a_{Na}} = \Delta E° = e°$ car les activités de $Na_{(l)}$, $S_{(l)}$ et $Na_2S_{3(s)}$ valent 1. cqfd
La réaction (R) correspond à la réaction de formation de $Na_2S_{3(s)}$ à la température considérée ($Na_{(l)}$ et $S_{(l)}$ sont les états standard de référence à cette température).
$RT\ln K°_{(R)} = 2F(E°3–E°4) = 2Fe° = –\Delta_rG°_{(R)} = –\Delta_fH° + T\Delta_rS°_{(R)}$
or $\Delta_rS°_{(R)} = 2Fde°/dT$, d'où $\Delta_fH° = 2FTde°/dT – 2Fe° \approx –454$ kJ.mol$^{–1}$ à 350°C

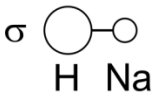
Q20. Q = 240 A ; h = 864×10^3 C, soit 8,95 mol d'e$^–$.
Il faut donc 8,95 mol de Na et 13,4 mol de S au minimum soit 206 g de Na et 429 g de S : on est bien dans l'ordre de grandeur de la masse indiquée pour le prototype (le reste étant dû au conditionnement et au système de membrane).

Q21. $\chi_H > \chi_{Na}$ d'où la polarisation $^{\delta+}Na–H^{\delta–}$
Transformation de NaH en H_2 : $NaH + H_2O = Na^+ + HO^– + H_{2(g)}$
Exemple d'utilisation de NaH : base pour l'aldolisation

Q22. $\Delta E(3p_{Na}/1s_H) > 10$ eV : elles n'interagissent pas (ou presque).
L'interaction $3s_{Na}/1s_H$ est la seule possible ($S \neq 0$)



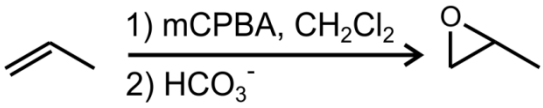


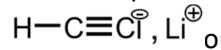


σ : OM liante localisée majoritairement sur H
σ* : OM antiliante localisée majoritairement sur Na
Le recouvrement est de type σ car il n'y a pas de surface nodale passant par l'axe Na–H.

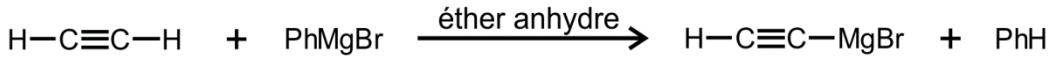
Q23. Configuration électronique de l'état fondamental : σ^2 ; les électrons sont localisés majoritairement sur H d'après la forme de l'OM, en accord avec la question 21.

Q24. La molécule n'est pas symétrique : elle est chirale.
$C_{n°3}$ (R) ; $C_{n°24}$ (S)

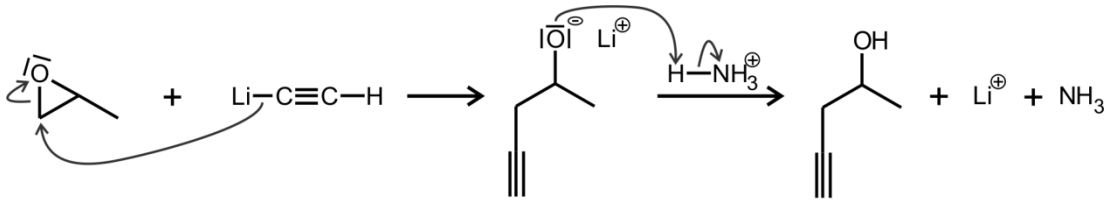
Q25. 

Q26. H–C≡C–Li possède une liaison métal-carbone à fort caractère ionique et peut s'écrire  où on voit apparaître des propriétés nucléophiles et basique sur localisées sur l'atome de carbone.
Le contrôle de l'atmosphère évite la présence d'eau qui peut protoner l'acétylure.

Q27. On peut utiliser H–C≡C–Mg–Br, préparé par transmétalation :

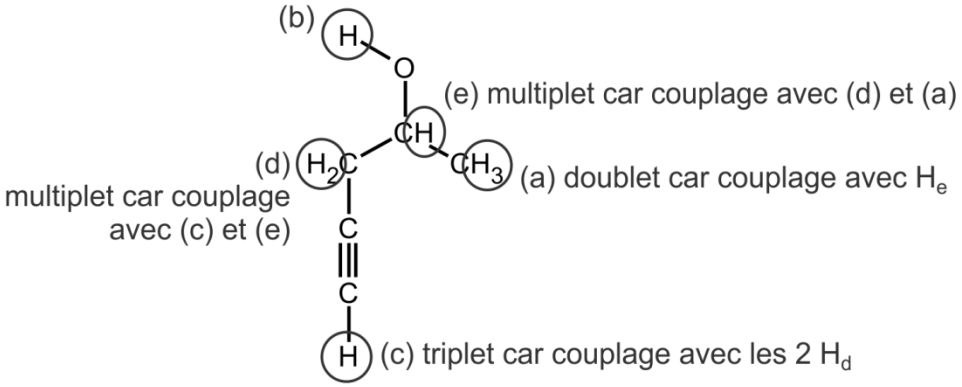


Q28. Le DMSO est aprotique il ne réagit pas avec le composé lithié et polaire, ce qui permet de favorisé l'ionisation de la liaison C–Li.

Q29. 

Q30. Rôle des différentes opérations :
- Ajout de NH_4Cl pour protoner l'alcoolate
- Ether pour pour extraire **6** (on extrait aussi les restes de C2H2 dissouts, issus de la protonation de l'acétylure en excès, et la diamine)
- Lavage acide pour éliminer l'amine qui part en phase aqueuse sous forme d'ammonium
- Ajout de NaCl pour effectuer un ralargage (diminution de la quantité d'eau en phase organique)

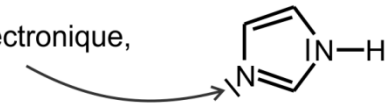
Séchage : on peut utiliser du sulfate de sodium (ou de magnésium) anhydre
Purification possible par distillation fractionnée

Q31. 

Q32. Le complexe acétylure est placé en excès (peut-être pour compenser le risque de sa destruction par des composés protiques polluants)
ρ = 80%

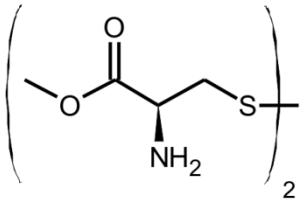
Q33. L'utilisation de **5** racémique conduira à **6** racémique, donc à **4a** racémique.

5a :

Q34. doublet non impliqué dans la délocalisation électronique, responsable des propriétés basiques 

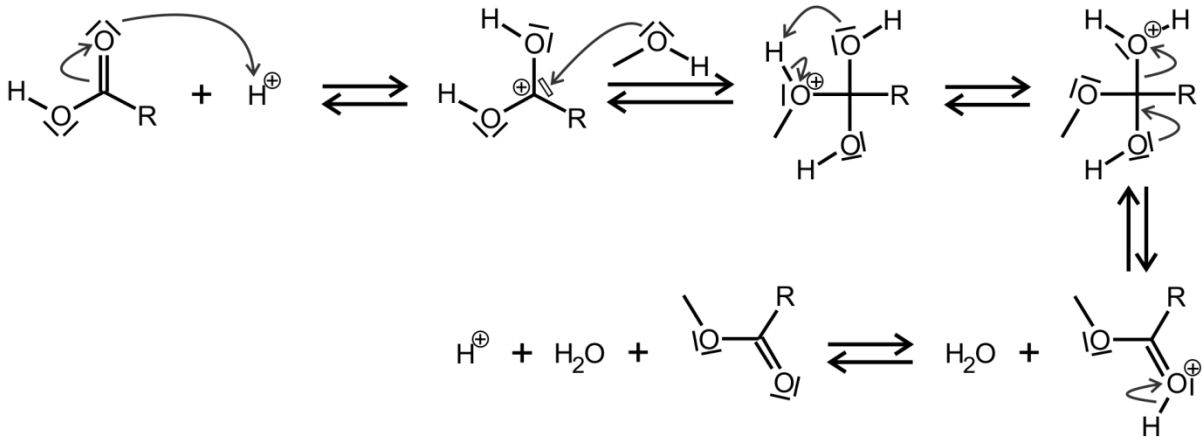
L'imidazole capte H^+ issu de ROH et évite la reformation de $HCl_{(g)}$.

Q35. La transformation est une réaction redox qui fait passer le soufre du n.o. –II au n.o. –I.

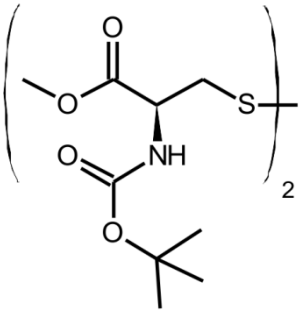
Q36. **7b :** 

L'APTS est un catalyseur acide qui permet d'activer l'électrophilie de l'acide carboxylique. Une partie des H^+ issus de l'APTS va protoner l'amine, donc pour qu'il puisse jouer le rôle de catalyseur, il faut en mettre plus que la quantité d'amine (2 amines par cystine).

Mécanisme :

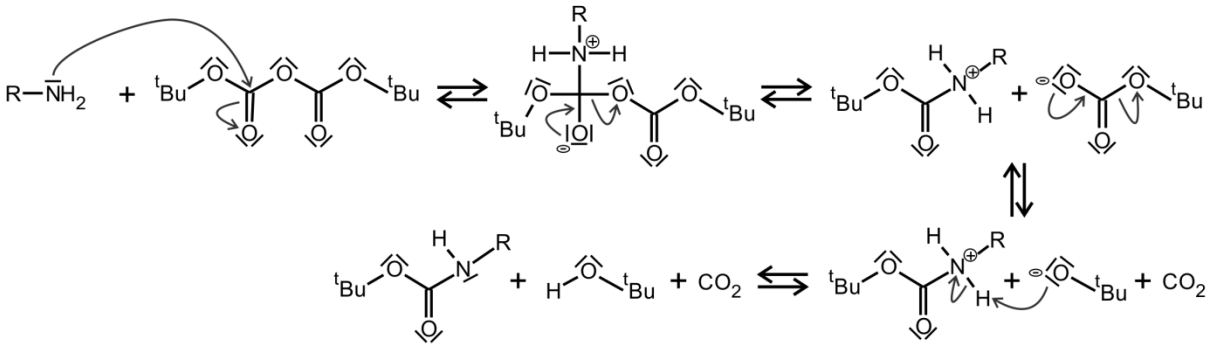


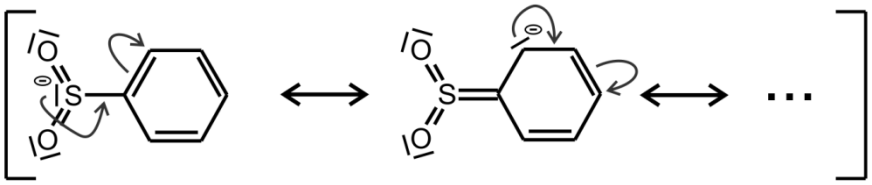
Q37. Méthode 1 : travailler en large excès de MeOH. Méthode 2 : éliminer l'eau à l'aide d'un appareil de Dean-Stark (mais risque d'éliminer MeOH aussi car il est soluble dans l'eau).



Q38. **8 :**

Mécanisme :



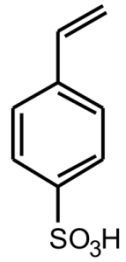


Q39.

La délocalisation électronique est source de stabilisation.
On a placé un bon groupe partant sur le soufre de la cystéine, d'où l'activation électrophile.

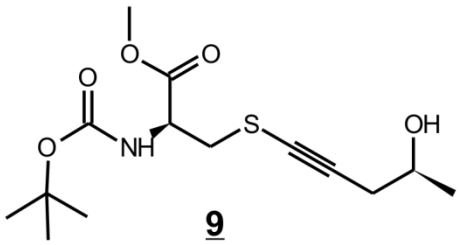
Q40. On forme $CH_{4(g)}$ par déprotonation de **4a** par MeLi.

Q41. Monomère :

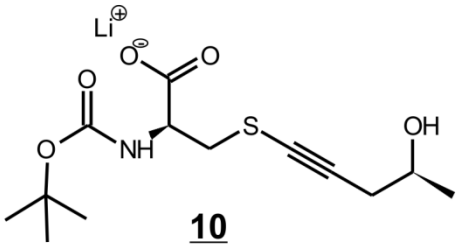


La résine permet de donner des protons (fonction acide sulfonique). Elle est facilement séparable du milieu réactionnel.

Q42.



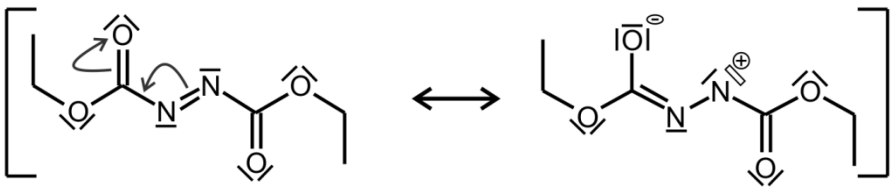
9

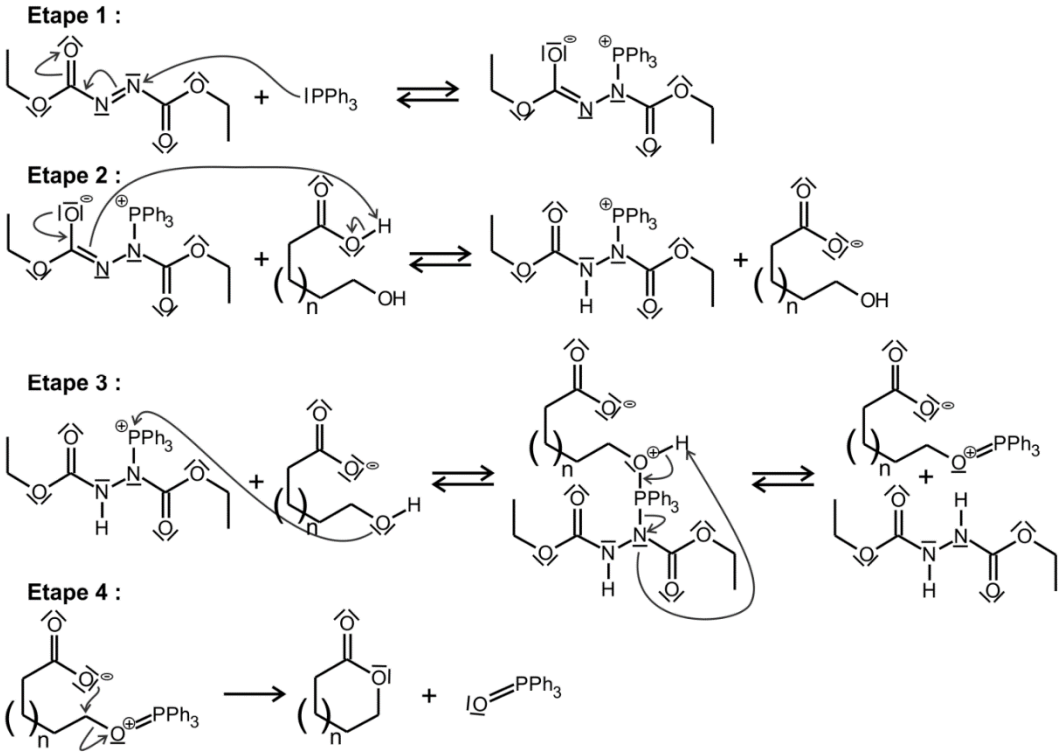


10

9 → **10** : saponification
6 → **4a** : permet de masquer l'acidité de l'alcool lors de la réaction avec MeLi
2 → **9** : régénération de l'alcool (déprotection)

Q43. Les deux C AX_3 sont électrophiles (*cf* polarisation de la liaison C=O)
Les N sont électrophiles

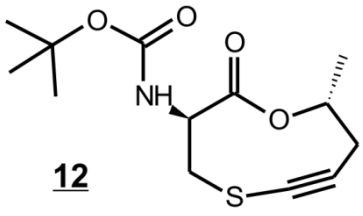




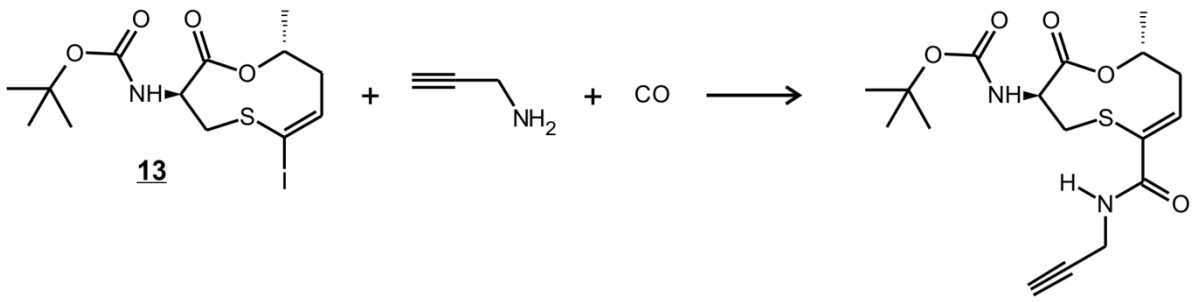
Le moteur de la réaction est la formation de $Ph_3PO_{(s)}$ qui déplace les équilibres vers la formation du produit.

Mécanisme de l'étape 4 : S_N (intramoléculaire) analogue à une S_N2 : on observe une inversion de configuration (relative) du C portant la fonction hydroxyle.

Q44.



Q45.



Catalyse organométallique

Q46. Catalyseur : PdL_2 ; précurseur : $PdCl_2L_2$
Δn.o. (étape 0) = –II
i. addition oxydante
ii. insertion 1,1
iv. élimination réductrice

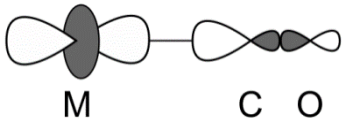
Q47. *cf* produit de Q45.

Q48. $\chi_O > \chi_C$ d'où la position relative des OA
CO : $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$
Ordre de liaison : si on admet que 3σ est liante, ordre 3 (elle est plutôt non-liante)

Q49. atome lié au métal → $^{\ominus}[C\equiv O]^{\oplus}$

Q50. 3σ : HOMO ; 2π : LUMO

Donation :



Rétrodonation :