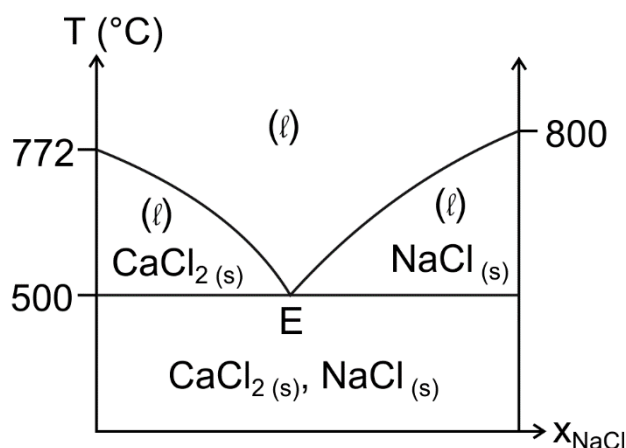


- Q1. Configuration électronique de l'état fondamental du sodium : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$; famille des métaux alcalins.
- Q2. Le temps de demi-vie est le temps au bout duquel la population de l'espèce a été divisée par deux.
La décomposition du ^{22}Na est trop lente ($t_{1/2} = 2,6$ ans) pour une 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^+ : $^{22}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{22}_{10}\text{Ne} + ^0_1e^+ + ^0_0\bar{\nu}$
 ^{24}Na est un émetteur β^- : $^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{24}_{12}\text{Mg} + ^0_{-1}e^- + ^0_0\bar{\nu}$
De façon générale, la loi de vitesse s'écrit $v = k.N$ avec $v = -dN/dt$ et N le nombre de ^ANa .
On montre alors que $T = \ln(2)/k$.
- Q4. $[^{24}\text{Na}]_{6h} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et par intégration de la loi de vitesse $[^{24}\text{Na}]_t = [^{24}\text{Na}]_0 \times \exp(-kt)$.
D'où $[^{24}\text{Na}]_0 \approx 2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, or $[^{24}\text{Na}]_0 = C_0 V_0 / (V_0 + V_{\text{sang}})$. Donc $V_{\text{sang}} \approx 5 \text{ L}$.
Cette valeur est nettement inférieure aux 75 mL.kg^{-1} indiqués (18%).
- Q5. La structure cubique centrée implique $a = \frac{4R_{\text{Na}}}{\sqrt{3}} = 4,30 \times 10^{-10} \text{ m}$.
 $\rho_{\text{Na}} = \frac{2M_{\text{Na}}}{N_A a^3} = 0,96 \text{ kg.L}^{-1} < \rho_{\text{eau}}$ donc le sodium flotte sur l'eau liquide.
- Q6.
$$\left. \begin{array}{l} \text{Na}^+ + e^- = \text{Na}_{(s)} \quad (a) \\ \text{H}^+ + e^- = \text{H}_{2(g)} \quad (b) \end{array} \right\} \text{Na}_{(s)} + \text{H}^+ = \text{Na}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} \quad (1) \text{ en milieu acide}$$

ou $\text{Na}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Na}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} + \text{HO}^- \quad (2) \text{ en milieu basique.}$
(1) = (b) – (a) d'où $RT \ln(K^\circ_1) = \text{FE}^\circ_b - \text{FE}^\circ_a$, soit $K^\circ_1 \approx 1,5 \times 10^{45} \gg 1$ d'où le caractère quantitatif.
 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^- \quad (e)$
(2) = (1) + (e) d'où $K^\circ_2 = K^\circ_1 K_e = 1,5 \times 10^{31} \gg 1$: 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 $\Delta_r H$.
On considère la réaction (2) car le milieu est basique (cf coloration rose).
 $\Delta_r H_2 \approx \Delta_r H^\circ_2 = -180 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en utilisant la loi de Hess et le fait que les enthalpies de formations de $\text{Na}_{(s)}$ et $\text{H}_{2(g)}$ sont nulles (états standard de référence).
 $\Delta_r H_2 < 0$: 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
 $\Delta H = \Delta_r H. \xi + C_p. \Delta T$
 $\xi = \xi_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$
 $C_p = n_{\text{eau}} c_p^\circ_{\text{eau}} + n_{\text{Na}} c_p^\circ_{\text{Na}^+} + n_{\text{HO}^-} c_p^\circ_{\text{HO}^-} + n_{\text{H}_2} c_p^\circ_{\text{H}_2}$
 $n_{\text{eau}} \approx 5,5 \text{ mol}$, d'où $C_p \approx 440 \text{ J.K}^{-1}$. On a donc $\Delta T = 4 \text{ K}$, soit $T_{\text{max}} = 302 \text{ K}$.
- Q8. Oxyde sodium : Na_2O .
Formation : $2 \text{ Na}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_{2(g)} = \text{Na}_2\text{O}_{(s)}$
Dissolution : $\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 2 \text{ Na}^+ + 2 \text{ HO}^-$; les ions hydroxydes sont responsables de la coloration observée.

- Q9. $\text{Na}_{(s)}$ 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 $\text{NaCl}_{(l)}$ 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 :

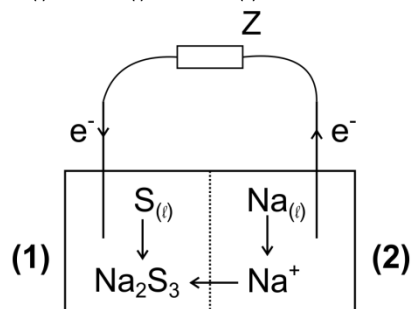


À 600°C pour $x = 0,48$, on se trouve en phase liquide

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 $\text{Cl}_{2(g)}$: $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{e}^-$
À la cathode : $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}_{(l)}$
- 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 $\Delta E_{\min} = 4,07 \text{ V} < 7 \text{ V}$.
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 $\text{Na}_{(l)}$.
- 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-} :
 $4 \text{S}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 3 \text{HS}^- + \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}^+$
ou, pour tenir compte du milieu basique : $4 \text{S}_{(s)} + 5 \text{HO}^- = 3 \text{HS}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
et $4 \text{S}_{(s)} + 8 \text{HO}^- = 3 \text{S}^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- Q17. Formule de Lewis de S_3^{2-} : $\text{S} \equiv \text{S} - \text{S}^-$
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 $\text{S}_{(l)}$: $3 \text{S}_{(l)} + 2 \text{e}^- + 2 \text{Na}^+ = \text{Na}_2\text{S}_{3(s)}$ (3)
 - Oxydation de $\text{Na}_{(l)}$: $\text{Na}_{(l)} = \text{Na}^+ + \text{e}^-$ (4)

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



Q19. $e = E^\circ_{S/Na_2S_3} + 0,03 \log \frac{a_{Na^+}^2 a_{S^3}}{a_{Na_2S_3}} - E^\circ_{Na^+/Na} - 0,06 \log \frac{a_{Na^+}}{a_{Na}} = \Delta E^\circ = e^\circ$ 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).

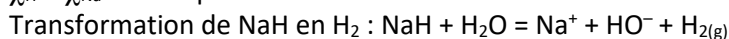
$RT \ln K^\circ_{(R)} = 2F(E^\circ_3 - E^\circ_4) = 2F e^\circ = -\Delta_r G^\circ_{(R)} = -\Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ_{(R)}$

or $\Delta_r S^\circ_{(R)} = 2F de^\circ/dT$, d'où $\Delta_r H^\circ = 2F T de^\circ/dT - 2F e^\circ \approx -454 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 350°C

Q20. $Q = 240 \text{ A}$; $h = 864 \times 10^3 \text{ C}$, soit $8,95 \text{ mol d'e}^-$.

Il faut donc $8,95 \text{ mol}$ de Na et $13,4 \text{ mol}$ 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).

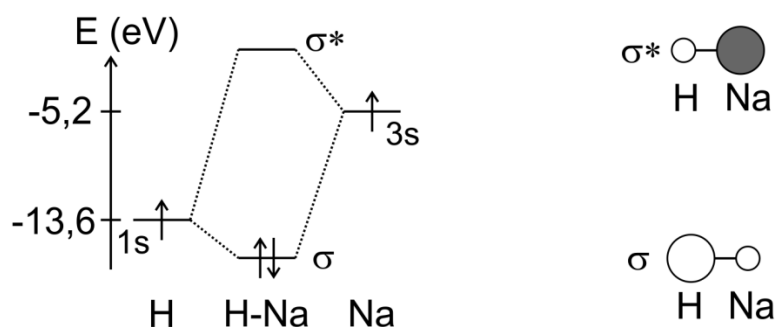
Q21. $\chi_H > \chi_{Na}$ d'où la polarisation $\delta^+ Na - H^{\delta-}$



Exemple d'utilisation de NaH : base pour l'aldolisation

Q22. $\Delta E(3p_{Na}/1s_H) > 10 \text{ eV}$: 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

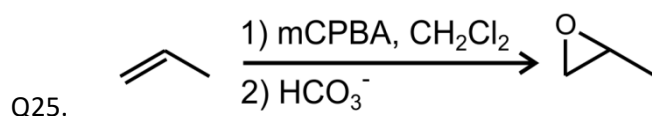
σ^* : OM antiliante localisée majoritairement sur Na

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.

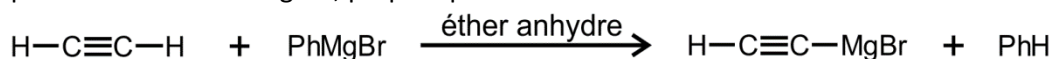
Q24. La molécule n'est pas symétrique : elle est chirale.

$C_{n^3} (R)$; $C_{n^24} (S)$

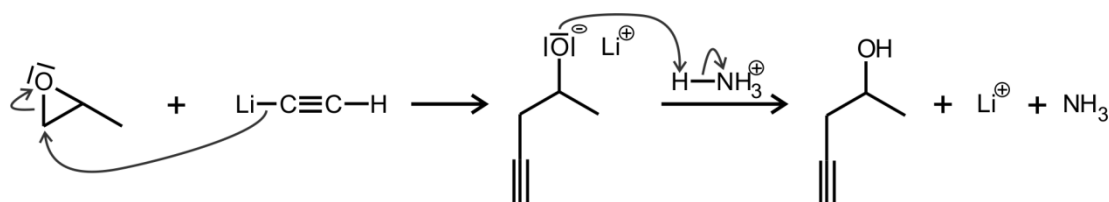


Q26. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li}$ possède une liaison métal-carbone à fort caractère ionique et peut s'écrire $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^{\ominus}, \text{Li}^{\oplus}$ où on voit apparaître des propriétés nucléophiles et basiques localisées sur l'atome de carbone.
Le contrôle de l'atmosphère évite la présence d'eau qui peut protoner l'acétylure.

Q27. On peut utiliser $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Mg}-\text{Br}$, préparé par transmétallation :



Q28. Le DMSO est aprotique il ne réagit pas avec le composé lithié et polaire, ce qui permet de favoriser l'ionisation de la liaison $\text{C}-\text{Li}$.



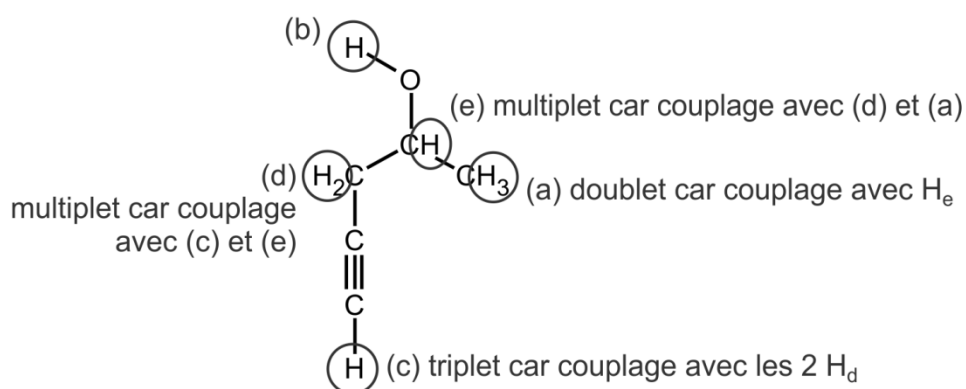
Q29.

Q30. Rôle des différentes opérations :

- Ajout de NH_4Cl pour protoner l'alcoolate
- Ether pour extraire **6** (on extrait aussi les restes de C_2H_2 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 ralongage (diminution de la quantité d'eau en phase organique)

Séchage : on peut utiliser du sulfate de sodium (ou de magnésium) anhydre

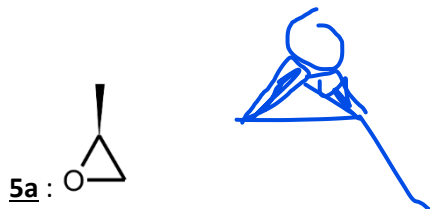
Purification possible par distillation fractionnée

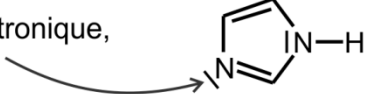


Q31.

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

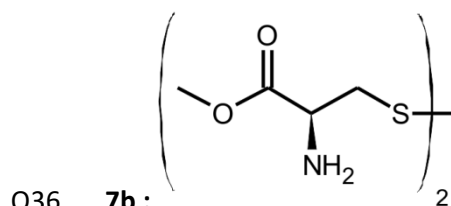
Q33. L'utilisation de **5** racémique conduira à **6** racémique, donc à **4a** racémique.



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

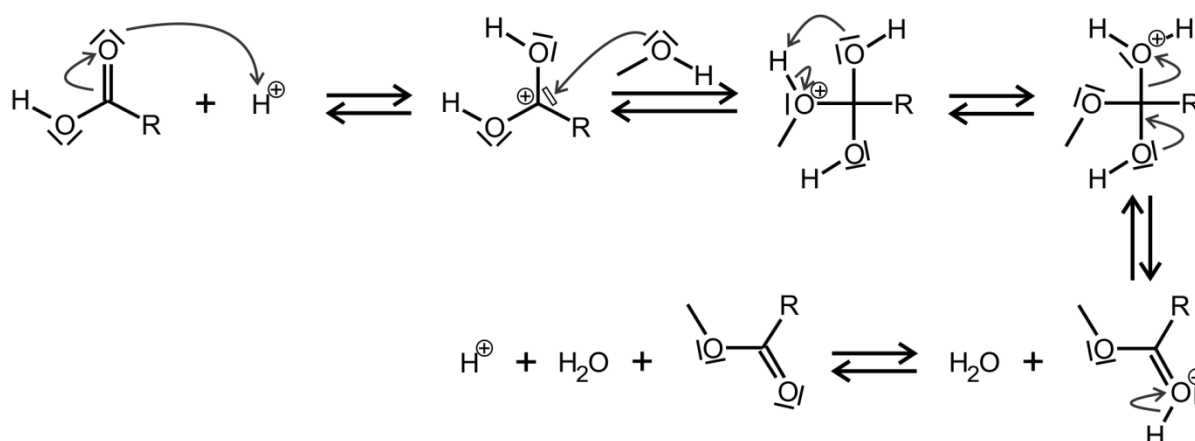
L'imidazole capte H^+ issu de ROH et évite la reformation de $HCl_{(g)}$.

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

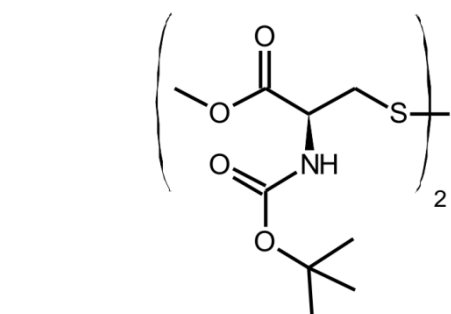


L'APTS est un catalyseur acide qui permet d'activer l'électrophilie de l'acide carboxylique. Une partie des H^+ issus de l'APTS va protoner l'amine, donc pour qu'il puisse jouer le rôle de catalyseur, il faut en mettre plus que la quantité d'amine (2 amines par cystine).

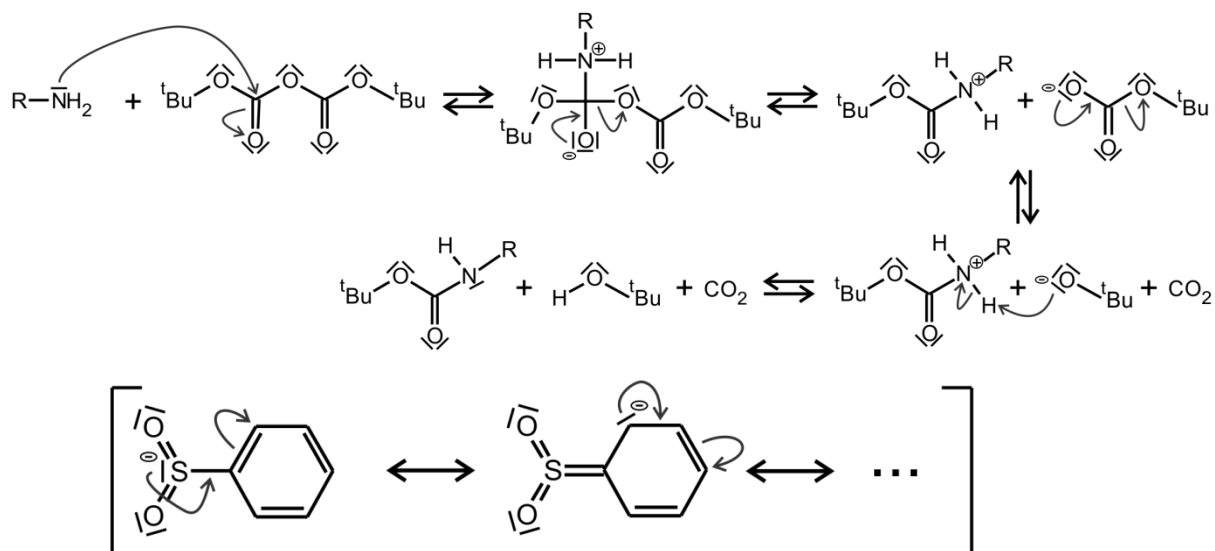
Mécanisme :



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).



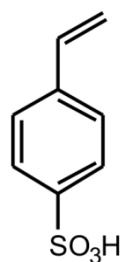
Mécanisme :



La délocalisation électronique est source de stabilisation.

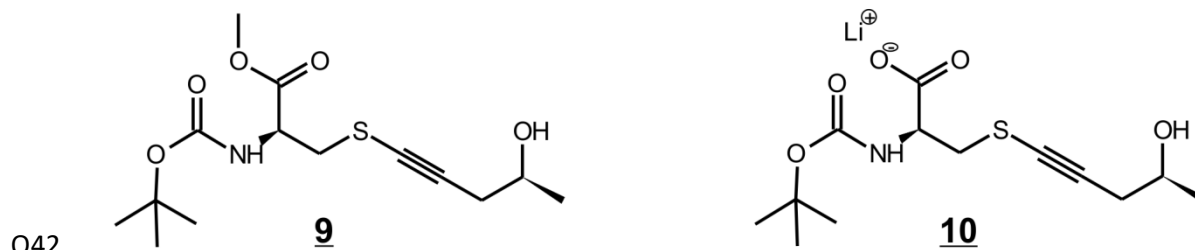
On a placé un bon groupe partant sur le soufre de la cystéine, d'où l'activation électrophile.

Q40. On forme $\text{CH}_{4(g)}$ 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.



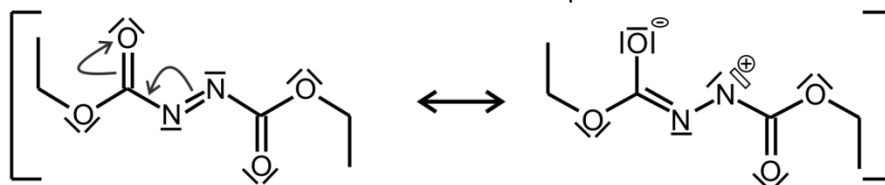
9 → **10** : saponification

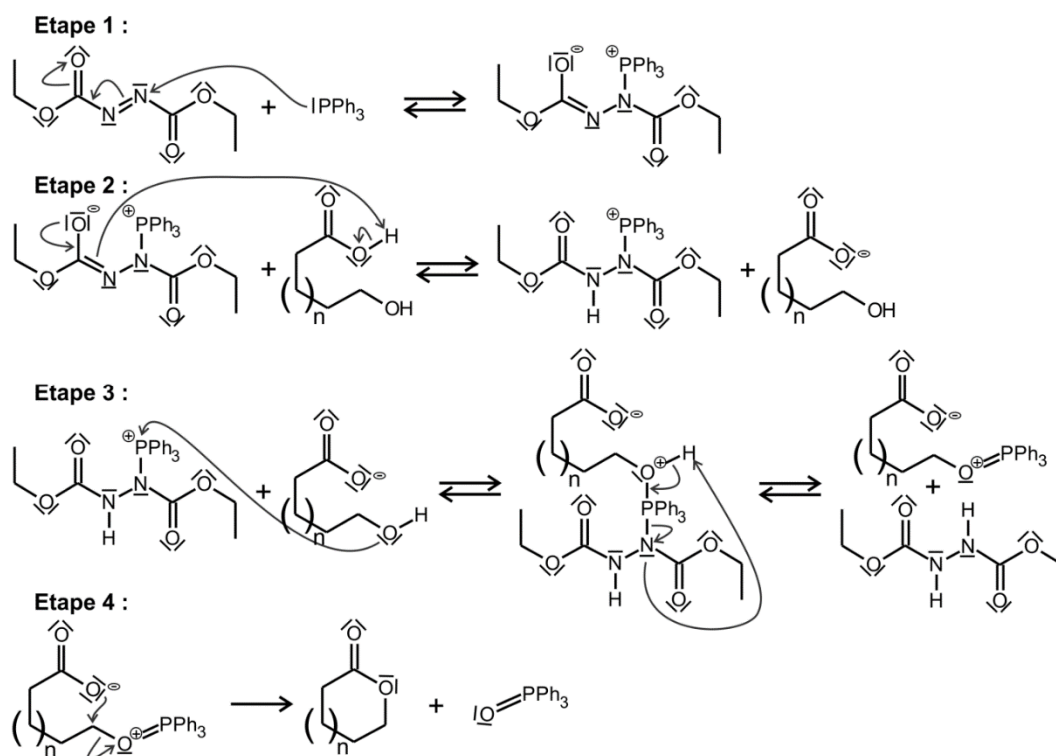
6 → **4a** : permet de masquer l'acidité de l'alcool lors de la réaction avec MeLi

2 → **9** : régénération de l'alcool (déprotection)

Q43. Les deux C AX_3 sont électrophiles (cf polarisation de la liaison $\text{C}=\text{O}$)

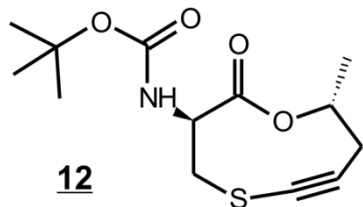
Les N sont électrophiles





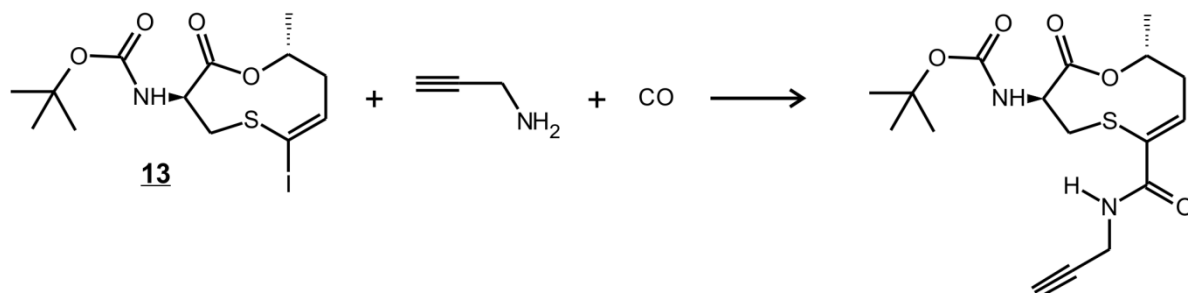
Le moteur de la réaction est la formation de $\text{Ph}_3\text{PO}_{(s)}$ qui déplace les équilibres vers la formation du produit.

Mécanisme de l'étape 4 : S_N (intramoléculaire) analogue à une $\text{S}_\text{N}2$: 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

$\Delta n.o.$ (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 $\rightarrow {}^{\ominus}\text{C}\equiv\text{O}^{\oplus}$

Q50. 3σ : HOMO ; 2π : LUMO

