

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 métalloïdes 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  $^{22}\text{Na}$  est trop lente ( $t_{1/2} = 2,6$  ans) pour une exploitation médicale alors que celle du  $^{24}\text{Na}$  est de l'ordre de grandeur des temps d'expérience accessibles.

Q3.  $^{22}\text{Na}$  est un émetteur  $\beta^+$  :  $^{22}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{22}_{10}\text{Ne} + ^0_1e^+ + ^0_0\bar{\nu}$

$^{24}\text{Na}$  est un émetteur  $\beta^-$  :  $^{24}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{24}_{12}\text{Mg} + ^0_{-1}e^- + ^0_0\bar{\nu}$

De façon générale, la loi de vitesse s'écrit  $v = k.N$  avec  $v = -dN/dt$  et  $N$  le nombre de  $^{24}\text{Na}$ .

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  $75 \text{ mL.kg}^{-1}$  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. 
$$\left. \begin{array}{l} Na^+ + e^- = Na_{(s)} \text{ (a)} \\ H^+ + e^- = H_{2(g)} \text{ (b)} \end{array} \right\} Na_{(s)} + H^+ = Na^+ + \frac{1}{2}H_{2(g)} \text{ (1) en milieu acide}$$

ou  $Na_{(s)} + H_2O_{(l)} = Na^+ + \frac{1}{2}H_{2(g)} + HO^-$  (2) en milieu basique.

(1) = (b) – (a) d'où  $RT\ln(K^{\circ}_1) = \text{FE}^{\circ}_b - \text{FE}^{\circ}_a$ , soit  $K^{\circ}_1 \approx 1,5 \times 10^{45} \gg 1$  d'où le caractère quantitatif.  
 $H_2O = H^+ + HO^-$  (e)

(2) = (1) + (e) d'où  $K^{\circ}_2 = K^{\circ}_1 K_e = 1,5 \times 1031 \gg 1$  : 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  $\Delta_rH$ .

On considère la réaction (2) car le milieu est basique (cf coloration rose).

$\Delta_rH_2 \approx \Delta_rH^{\circ}_2 = -180 \text{ kJ.mol}^{-1}$  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.

$T_{\text{max}}$  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

$$\Delta H = \Delta_rH \cdot \xi + C_p \cdot \Delta T$$

$$\xi = \xi_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$C_p = n_{\text{eau}} c_p^{\circ} \text{eau} + n_{Na^+} c_p^{\circ} Na^+ + n_{HO^-} c_p^{\circ} HO^- + n_{H_2} c_p^{\circ} H_2$$

$$n_{\text{eau}} \approx 5,5 \text{ mol, d'où } C_p \approx 440 \text{ J.K}^{-1}$$

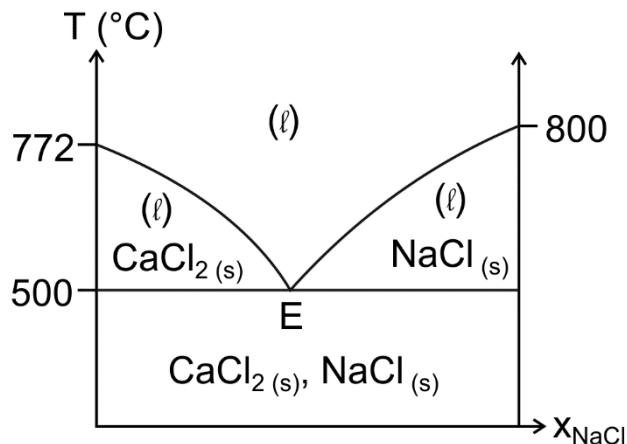
$$\text{On a donc } \Delta T = 4 \text{ K, soit } T_{\text{max}} = 302 \text{ K.}$$

Q8. Oxyde sodium :  $Na_2O$ .

Formation :  $2 Na_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = Na_2O_{(s)}$

Dissolution :  $Na_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} = 2 Na^+ + 2 HO^-$  ; les ions hydroxydes sont responsables de la coloration observée.

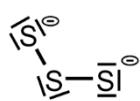
- Q9.  $\text{Na}_{(s)}$  est conservé dans une huile organique ou inorganique non réactive et dans laquelle le dioxygène est peu soluble.
- Q10. Le cas de la solution aqueuse est exclu car le sodium formé réagit avec l'eau. La conductivité à l'état solide est trop faible et l'état solide poserait des 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  $\text{CaCl}_2$ ).
- 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.

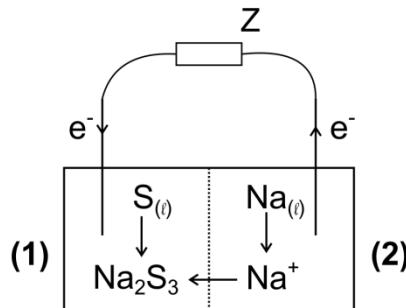
- Q12. À l'anode, on forme  $\text{Cl}_{2(g)}$  :  $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{e}^-$   
À la cathode :  $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}_{(l)}$
- Q13. En se plaçant en conditions standard et en supposant que les valeurs de  $E^\circ$  proposées en solution aqueuse restent valables 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  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  donc on peut aussi avoir Ca et Ba comme impuretés dans  $\text{Na}_{(l)}$ .
- Q15. A :  $\text{HSO}_4^-$  ; B : S ; C :  $\text{H}_2\text{S}$  ; D :  $\text{HS}^-$  ; E :  $\text{S}^{2-}$  ; F :  $\text{SO}_4^{2-}$  en classant les espèces selon leurs propriétés a/b et le n.o. du soufre.
- Q16. En milieu basique, S peut se dismuter en  $\text{HS}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  :  
 $4 \text{S}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 3 \text{HS}^- + \text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}^+$   
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  $\text{S}_3^{2-}$  :  
Géométrie de type  $\text{AX}_2\text{E}_2$  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)



(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).

$$RT \ln K^\circ_{(R)} = 2F(E^\circ 3 - E^\circ 4) = 2Fe^\circ = -\Delta_f G^\circ_{(R)} = -\Delta_f H^\circ + T\Delta_f S^\circ_{(R)}$$

or  $\Delta_f S^\circ_{(R)} = 2Fde^\circ/dT$ , d'où  $\Delta_f H^\circ = 2FTde^\circ/dT - 2Fe^\circ \approx -454 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $350^\circ\text{C}$

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  $206 \text{ g}$  de Na et  $429 \text{ g}$  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).

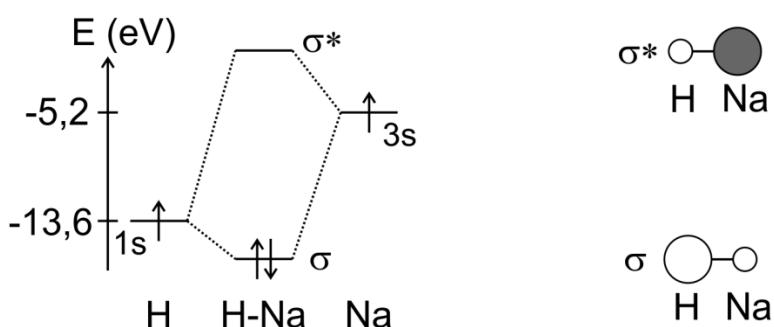
Q21.  $\chi_H > \chi_{Na}$  d'où la polarisation  ${}^{\delta+}Na-H{}^{\delta-}$

Transformation de NaH en  $H_2$  :  $NaH + H_2O = Na^+ + HO^- + H_{2(g)}$

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

Q22.  $\Delta E(3p_{Na}/1s_H) > 10 \text{ eV}$  : elles n'interagissent pas (ou presque).

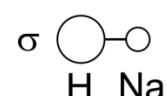
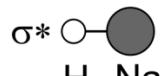
L'interaction  $3s_{Na}/1s_H$  est la seule possible ( $S \neq 0$ )



$\sigma$  : OM liante localisée majoritairement sur H

$\sigma^*$  : OM antiliante localisée majoritairement sur Na

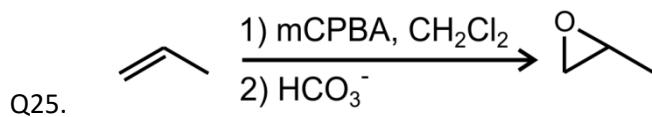
Le recouvrement est de type  $\sigma$  car il n'y a pas de surface nodale passant par l'axe Na-H.



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

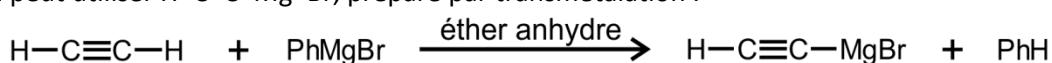
Q24. La molécule n'est pas symétrique : elle est chirale.

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

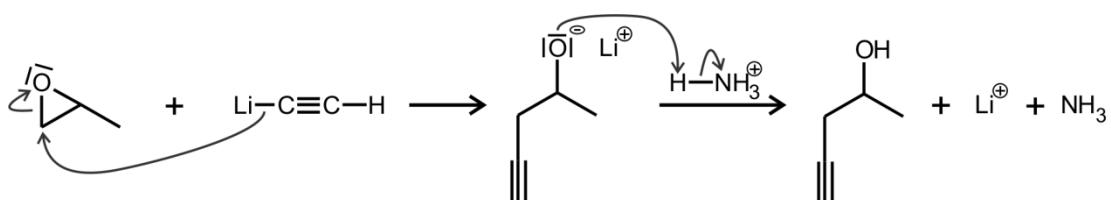


- Q26.  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li}$  possède une liaison métal-carbone à fort caractère ionique et peut s'écrire  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$  où on voit apparaître des propriétés nucléophiles et basique sur localisées sur l'atome de carbone.  
Le contrôle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

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



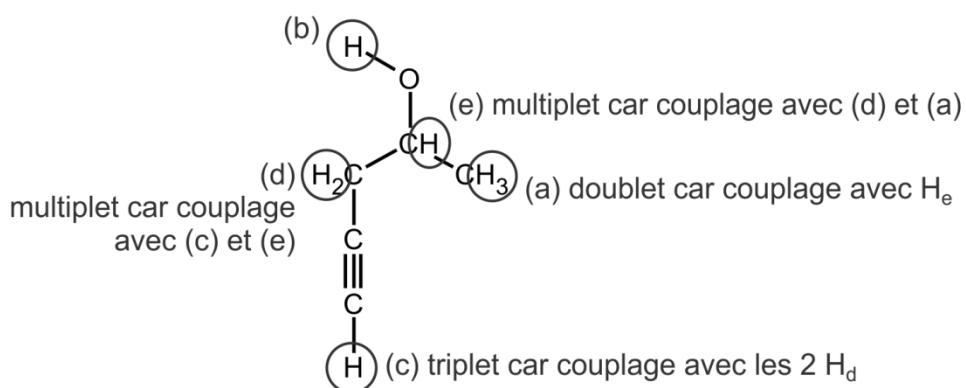
Q29.

- Q30. Rôle des différentes opérations :

- Ajout de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pour protoner l'alcoolate
- Ether pour pour extraire **6** (on extrait aussi les restes de  $\text{C}_2\text{H}_2$  dissous, 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  $\text{NaCl}$  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

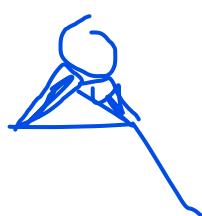
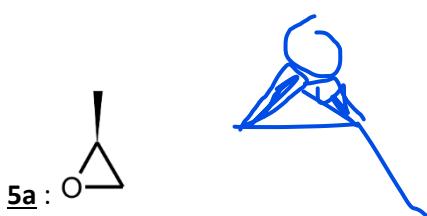
Purification possible par distillation fractionnée



Q31.

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

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



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

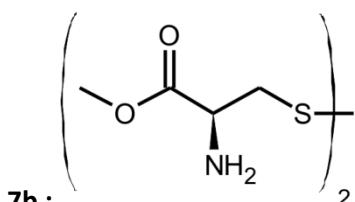
Q34.

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

Q35.

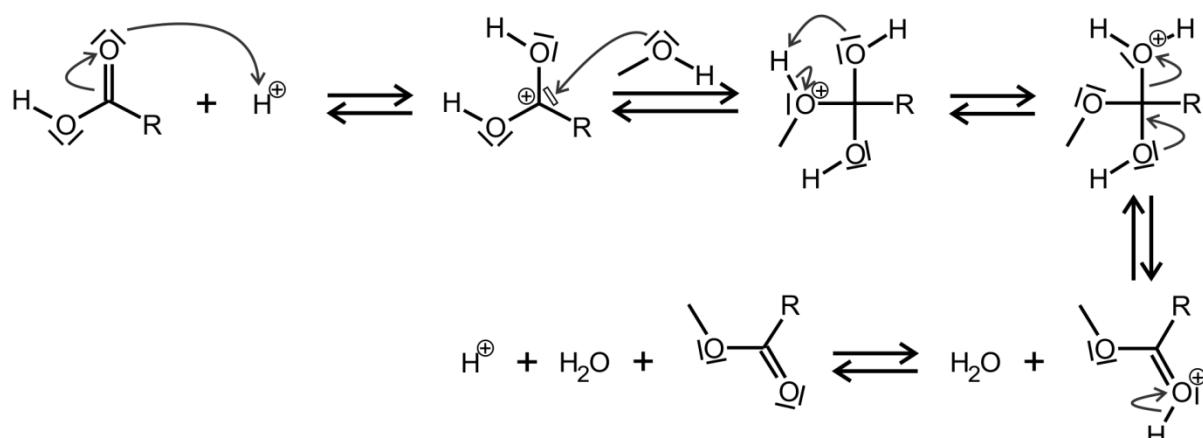
La transformation est une réaction redox qui fait passer le soufre du n.o. -II au n.o. -I.

Q36.



L'APTS est un catalyseur acide qui permet d'activer l'électrophilie de l'acide carboxylique. Une partie des  $\text{H}^+$  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 :

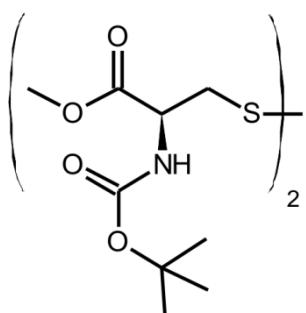


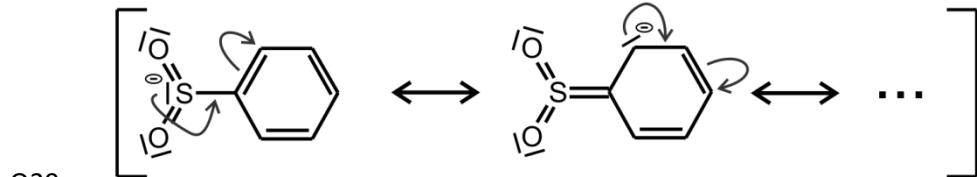
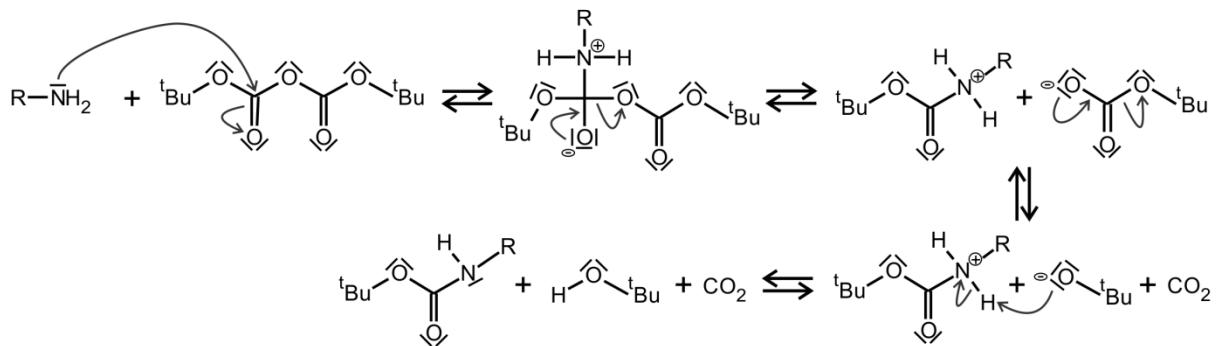
Q37. Méthode 1 : travailler en large excès de  $\text{MeOH}$ . Méthode 2 : éliminer l'eau à l'aide d'un appareil de Dean-Stark (mais risque d'éliminer  $\text{MeOH}$  aussi car il est soluble dans l'eau).

Q38.

8 :

Mécanisme :

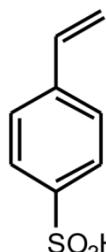




La délocalisation électronique est source de stabilisation.

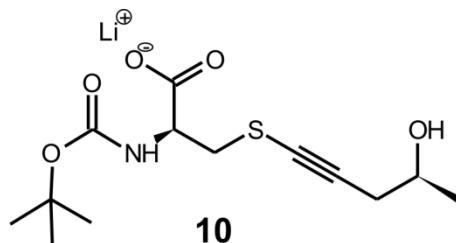
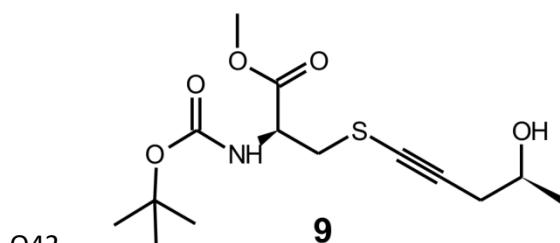
On a placé un bon groupe partant sur le soufre de la cystéine, d'où l'activation électrophile.

Q40. On forme  $\text{CH}_4(g)$  par déprotonation de 4a par  $\text{MeLi}$ .



Q41. Monomère :  $\text{SO}_3\text{H}$

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



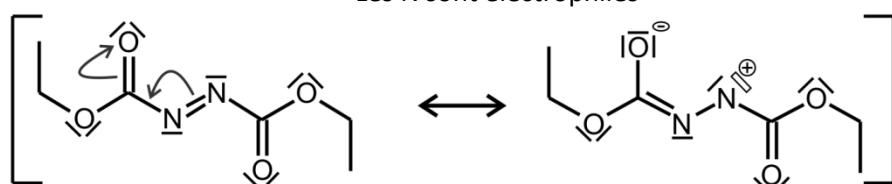
9  $\rightarrow$  10 : saponification

6  $\rightarrow$  4a : permet de masquer l'acidité de l'alcool lors de la réaction avec  $\text{MeLi}$

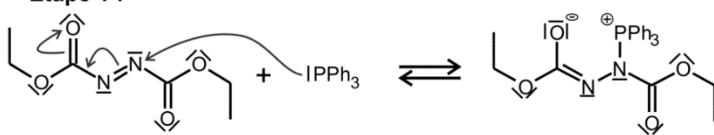
2  $\rightarrow$  9 : régénération de l'alcool (déprotection)

Q43. Les deux  $\text{C AX}_3$  sont électrophiles (cf polarisation de la liaison  $\text{C=O}$ )

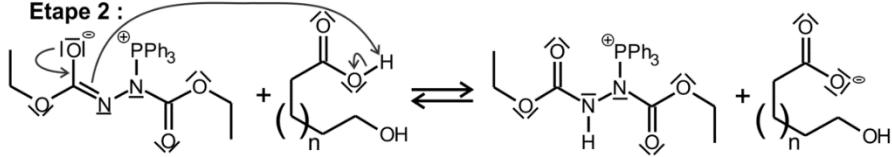
Les N sont électrophiles



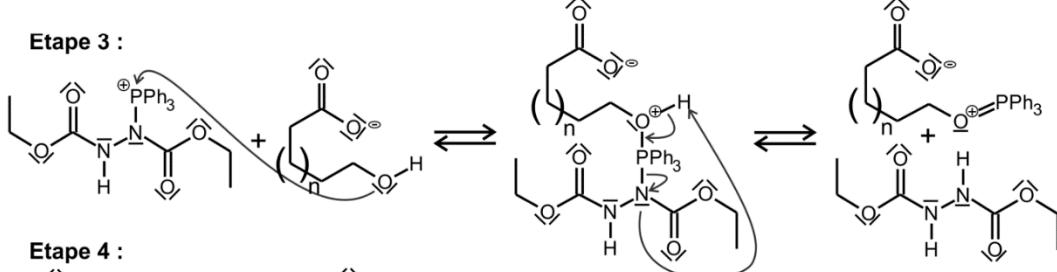
**Etape 1 :**



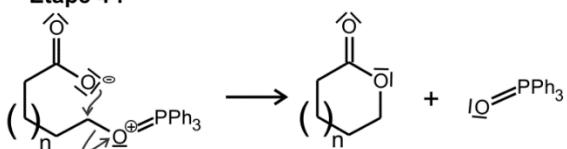
**Etape 2 :**



**Etape 3 :**

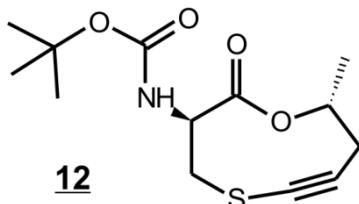


**Etape 4 :**



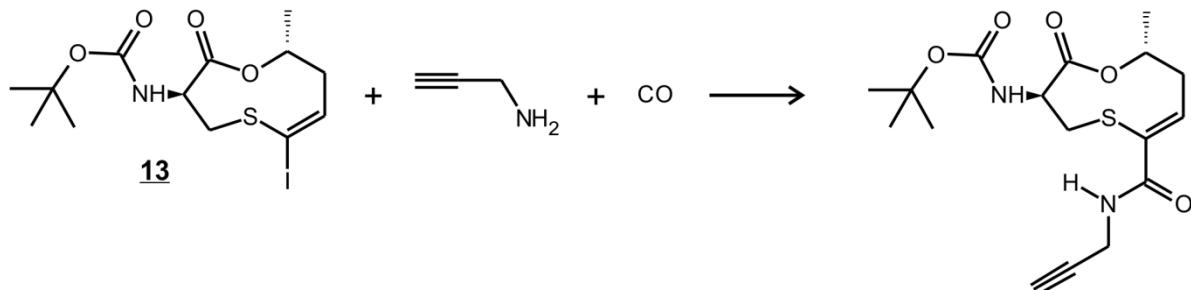
Le moteur de la réaction est la formation de  $\text{Ph}_3\text{PO}_{(s)}$  qui déplace les équilibres vers la formation du produit.

Mécanisme de l'étape 4 :  $\text{S}_{\text{N}}$  (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 :  $\text{PdL}_2$  ; précurseur :  $\text{PdCl}_2\text{L}_2$

$\Delta n.o.$  (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  $3\sigma$  est liante, ordre 3 (elle est plutôt non-liante)

Q49. atome lié au métal  $\rightarrow {}^{\ominus}\text{IC}\equiv\text{O}{}^{\oplus}$

Q50.  $3\sigma$  : HOMO ;  $2\pi$  : LUMO

