

Épreuve orale de Chimie

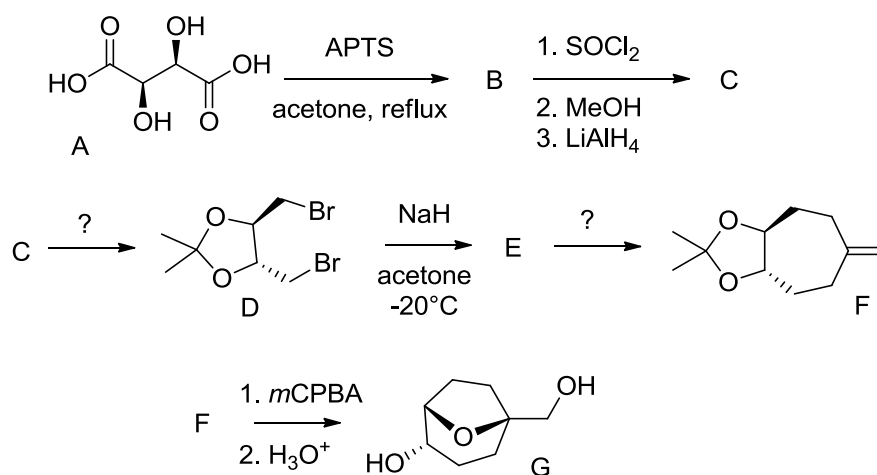
L'épreuve orale de chimie option PC a la particularité, tout comme celles de mathématique et de physique, de placer les candidats face à un sujet qu'ils découvrent et qu'ils n'ont pas pu préparer. Ce sujet peut être soit à dominante chimie organique ou chimie générale, soit comporter les deux parties à la fois. Il est en général accompagné de tables de données physicochimiques permettant par exemple l'interprétation de spectres de RMN proton le cas échéant (à confirmer avec les examinateurs, aussi présence ou pas d'une table périodique).

Il est très important de prendre du temps pour lire le sujet dans sa globalité et vérifier la présence de données fournies avec l'énoncé, souvent placées à la fin du texte. Les examinateurs ont conscience du caractère déstabilisant d'une telle épreuve, et laissent volontiers au candidat le temps nécessaire pour déchiffrer l'exercice proposé, mais cette durée ne doit toutefois pas excéder quelques minutes.

L'épreuve se déroule alors sous forme d'un dialogue, l'examineur prodiguant s'il y a lieu des remarques lorsque le candidat se bloque dans la progression de son exercice, ou s'il s'oriente dans la mauvaise direction avec trop de persévérance, ne remettant par exemple pas en cause certaines de ses hypothèses de départ. Ces remarques sont le plus souvent des indications précieuses pour la résolution de l'exercice proposé et sont toujours à prendre en considération. Il n'est pas impossible qu'un nouveau texte soit proposé au candidat lorsqu'il s'avère incapable de progresser malgré l'aide fournie par l'examineur. Il en est bien évidemment tenu compte dans la note attribuée pour l'ensemble de la planche. Enfin, l'utilisation par le candidat de notions hors programme pour la résolution de l'exercice à traiter conduira invariablement l'examineur à lui demander une solution alternative en phase avec le programme.

Dix sujets d'oral de chimie, filière PC, sont proposés en exemple. Ils sont accompagnés d'une partie intitulée « Indications sur la résolution », permettant de mettre les futurs lecteurs sur la voie de leur résolution et d'une autre intitulée « mots-clés ». Ce sont des expressions courtes qui précisent quelles notions du programme sont abordées dans l'exercice ; elles permettent aussi une recherche plus rapide par thème.

Cyclisation (2)

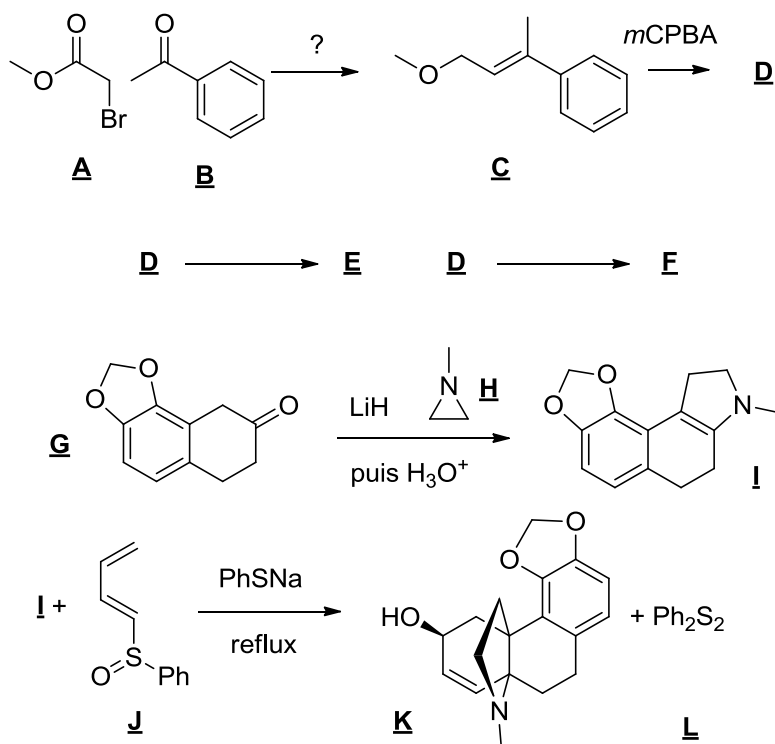


1. Donnez les stéréoisomères possibles de l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque.
2. L'acide L-(+)-tartrique réagit en présence d'APTS au reflux de l'acétone pour conduire à un composé B. Donnez la structure de B et la configuration absolue des centres asymétriques potentiels.
3. B réagit successivement avec le chlorure de thionyle, puis le méthanol et enfin LiAlH₄ dans le THF pour conduire à un composé C. Donnez le nom de LiAlH₄ et la structure du composé C.
4. Donnez les réactifs nécessaires pour transformer C en D.
5. Lorsque deux équivalents d'hydruure de sodium sont ajoutés à une solution de D dans l'acétone, il se forme un composé unique E. Donnez la structure de ce composé et le mécanisme de formation de celui-ci.
6. Comment transformer E en F ? donnez les réactifs, conditions et le mécanisme de la transformation.
7. La réaction de F avec le mCPBA suivi d'un traitement acide faible conduit à un composé unique G. Donnez la structure de mCPBA, de l'intermédiaire obtenu et le mécanisme de transformation en G. Discutez les aspects de la stéréochimie de la réaction.

Aide à la résolution

1. Attention au composé méso.
2. Acétalisation
3. Esterification puis réduction
4. Question de cours
5. NaH est une base.
6. Question de cours, réaction de Wittig
7. Question de cours, époxidation.

Cycloaddition

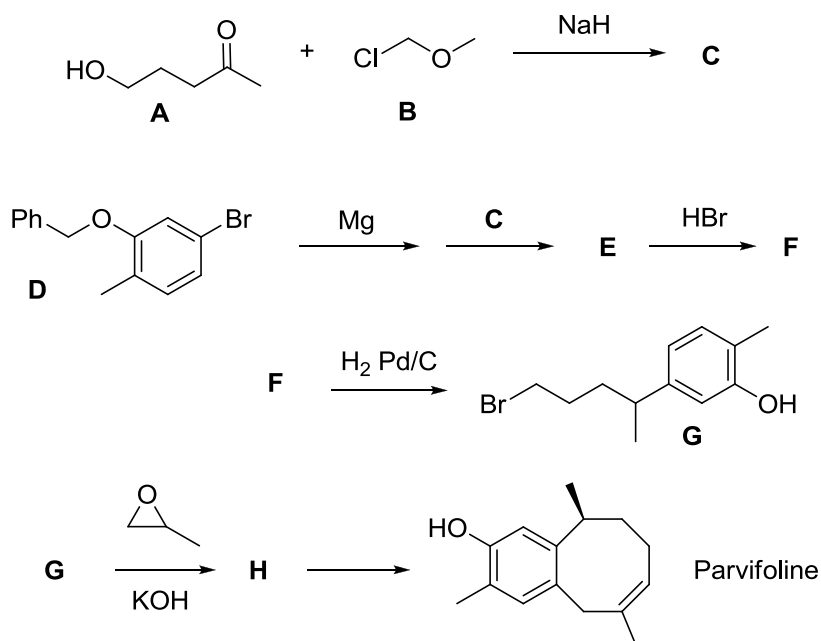


1. Comment synthétiser **C** à partir de **A** et **B** (3 étapes) ?
2. C est transformé en **D** par action de *m*CPBA, à quelle famille de composés **D** appartient-il ?
3. D est transformé en **E** par action d'éthanolate de sodium. Donnez la structure de **E**
4. D est transformé en **F** par action d'acide éthanoïque. Donnez la structure de **F**
5. Les aziridines réagissent de manière analogue aux époxydes. En présence d'hydrure de lithium et de méthylaziridine **H**, la cétone **G** conduit à un composé intermédiaire qui lors de l'hydrolyse en milieu acide conduit de manière univoque au composé **I**. Donnez un mécanisme raisonnable pour cette transformation.
6. En présence du diène **J** et de thiophénolate de sodium, au reflux du méthanol, le composé **I** réagit pour conduire à **K** et au disulfure **L**. Le mécanisme se décompose en trois étapes successives : une cycloaddition, un réarrangement, et une étape d'élimination de Ph₂S₂. Proposez des mécanismes détaillés permettant d'expliquer la structure du produit obtenu et discutez la stéréochimie du produit **K**.

Aide à la résolution

1. Une des étapes fait intervenir un ylure.
2. Question de cours ; époxidation
3. Question de cours ; réactivité des époxydes en milieu basique
4. Question de cours ; réactivité des époxydes en milieu acide
5. LiH est une base, se référer aux questions précédentes pour l'analogie aziridine/époxyde
6. J est un diène, les sulfures sont de bons nucléophiles.

Synthèse de la parvifoline

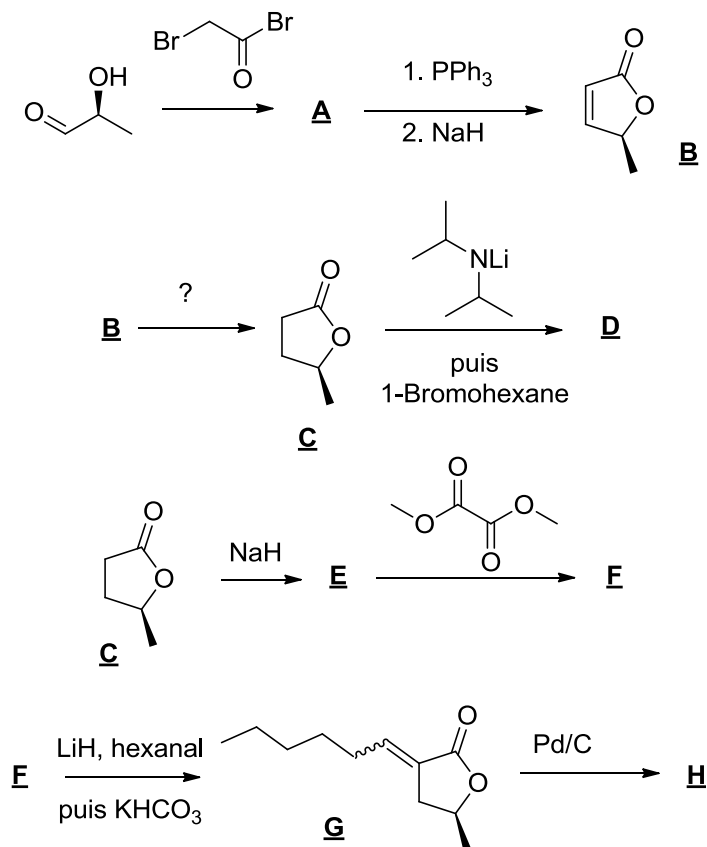


1. Donnez le nom de la molécule **A**
2. Lorsque **A** est mis en présence d'hydruide de sodium, il se forme un anion qui réagit sur la molécule **B** pour conduire à **C**. Donnez les structures des intermédiaires, le mécanisme de la réaction et la structure du produit **C**
3. En présence de magnésium dans l'éther, **D** est transformé en un anion intermédiaire qui réagit sur **C**. Après hydrolyse, le produit de condensation est isolé sous forme d'un alcool **E**. Donnez les structures et mécanismes.
4. En présence d'acide bromhydrique, l'alcool **E** est transformé en **F** qui est transformé par hydrogénation catalytique en **G**. Donnez les mécanismes des réactions de la transformation de **E** en **F**. Combien d'isomères sont obtenus ?
5. Lorsque **G** réagit avec un équivalent de potasse et de l'époxypropène, le produit **H** est obtenu. Justifiez la régiosélectivité de la réaction.
6. Comment pensez-vous que la synthèse de la parvifoline puisse être achevée ?

Aide à la résolution

1. Question de cours
2. NaH est une base.
3. Question de cours, réactivité des organomagnésiens.
4. La fonction acétal réagit. Les alcools présents réagissent.
5. La potasse est une base. Question de cours, réactivité des époxydes.
6. Réaction de Wittig

Synthèse de parfums



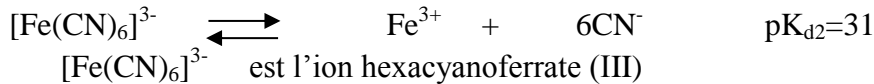
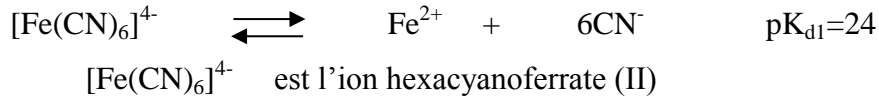
1. Donnez la structure de A ; donnez le mécanisme de la réaction.
2. Donnez le mécanisme de la transformation de A en B, comment s'appelle la réaction clé.
3. Quel réactif permettrait de transformer B en C ? donnez un mécanisme approché.
4. Comment s'appelle l'espèce lithiée utilisée dans la transformation de C en D en nomenclature IUPAC ?
5. Donnez la structure de D, précisez la stéréochimie majoritairement obtenue.
6. Donnez la structure de F
7. En présence d'hydruide de lithium et d'hexanal, le composé F se réarrange lors du traitement post opératoire avec KHCO₃ pour conduire à l'alcène G. Proposez un mécanisme raisonnable pour cette transformation.
8. Donnez la stéréochimie et la structure du produit H
9. Les composés D et H sont des parfums. Que pensez-vous de leur odeur ?

Aide à la résolution

1. Le bromure d'acide réagit de manière similaire à un chlorure d'acide.
2. Question de cours, réaction de Wittig.
3. Question de cours. Seules les étapes sont demandées dans le mécanisme, sans les détails moléculaires
4. Question de cours
5. Le bromohexane réagit comme électrophile
6. La réactivité est similaire à la question 5, l'électrophile change.
7. LiH est une base, KHCO₃ fait partie des deux couples acidobasiques avec CO₂-H₂O et CO₃²⁻
8. Question de cours.
9. Réfléchir sur l'interaction d'objets chiraux entre eux.

Complexation du fer

L'influence des réactions de complexation sur le potentiel d'oxydo-réduction de solutions contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est parfois très importante. L'addition de cyanure de potassium KCN à une solution renfermant les espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} entraîne les équilibres suivants :



1. Donner la structure électronique des éléments C et N.
2. Donner le schéma de Lewis pour l'ion cyanure.
3. Quel est l'évolution du pouvoir oxydo-réducteur du couple Fe(III)/Fe(II) après addition de KCN.

4. Interpréter les deux expériences suivantes :

1^{ère} expérience :

On mélange une solution de KI avec une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: aucune réaction observée.

2nd expérience :

On mélange une solution de KI avec une solution de FeCl_3 : on observe la formation de I_2 .

Données :

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,77 \text{ V}$$

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

On souhaite étudier la réaction des deux complexes "cyano" précédents sur un composé C qui joue le rôle de transporteur d'électrons dans une réaction biochimique. La fonction de C met en jeu le passage d'une forme oxydée (C_{ox}) à une forme réduite (C_{red}). L'étude est effectuée dans un milieu de pH 7,2. Pour cela, on dispose d'une solution tampon réalisée à l'aide du couple acido-basique BH^+/B ($pK_a=8$), où B est le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,2-diol.

5. Calculer le volume de la solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 100 mL d'une solution de la base B à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ pour obtenir la solution tampon à pH 7,2.

6. On introduit dans la solution tampon précédente à 25°C le composé C sous sa forme oxydée et l'ion hexacyanoferrate (II) avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\text{C}_{\text{ox}}]_i=2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_i=2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

A l'équilibre, on a $[\text{C}_{\text{red}}]=10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{C}_{\text{ox}}/\text{C}_{\text{red}}$.

Commentaires :

Exercice qui a posé certains problèmes aux candidats notamment au niveau de la chimie des solutions.

Éléments de correction :

3. Il faut calculer le nouveau E° avec la présence de CN^- . On observe que le pouvoir oxydant du couple diminue.

4. Il faut comparer les potentiels standards.

5. Utiliser la relation $\text{pH}=\text{pK}_a + \log [\text{B}]/[\text{BH}^+]$

6. Exprimer le potentiel standard du couple en fonction du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et de la constante d'équilibre de la réaction.

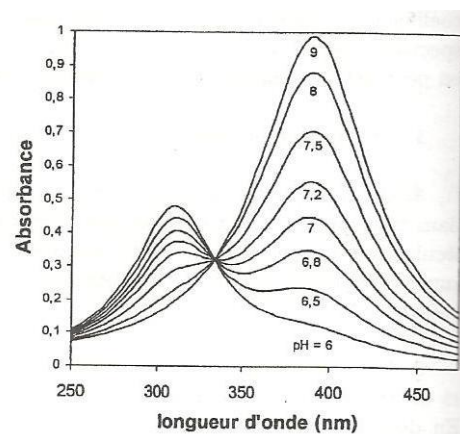
Dosage d'un acide

1. Une solution colorée de concentration $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ présente par spectrophotométrie UV-visible une absorbance de 0,020 dans une cuve de trajet optique (l) de 1 cm pour une longueur d'onde donnée. Estimer le coefficient d'absorption molaire de la molécule. Quelle est la concentration maximale que l'on puisse mesurer ?
2. On considère une solution contenant deux composés (X_1 et X_2). Exprimer l'absorbance pour cette solution en fonction de l , ϵ_1 , ϵ_2 , la concentration totale c_0 et de x_1 , la fraction molaire en X_1 , définie comme le rapport du nombre de moles de X_1 au nombre totale de moles X_1+X_2 .

On cherche à doser le *p*-nitrophenol. Son pKa est de 7.

3. Prévoir la courbe de titrage de 10 mL de *p*-nitrophenol de concentration $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le volume équivalent. Comment peut-on déterminer le pKa ?

Le titrage est également suivi par spectrophotométrie UV-Visible. On obtient les courbes ci-contre :

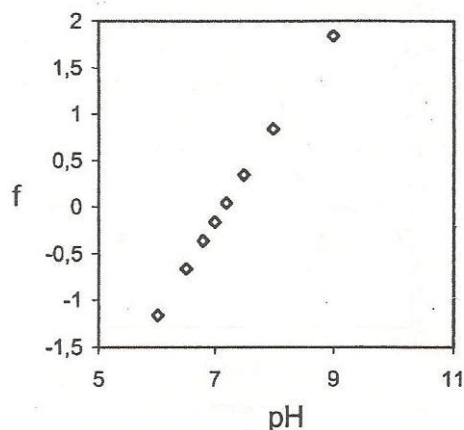
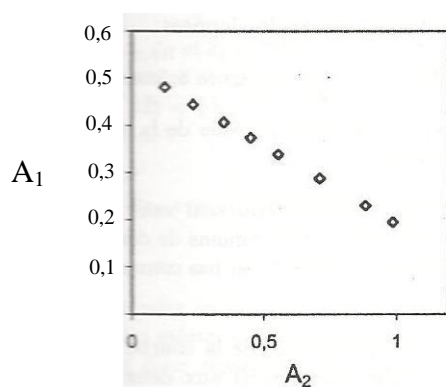


4. Les longueurs d'onde des deux maximums sont 310 nm et 390 nm. Identifier les deux formes du *p*-nitrophenol correspondantes. On note un point particulier à 390 nm appelé point isobestique. Exprimer l'absorbance pour ce point et montrer qu'elle ne dépend pas du pH.

5. La figure suivante donne les points représentant la variation de l'absorbance A_1 à 310 nm en fonction de l'absorbance A_2 à 390 nm. Soit $\epsilon_{i,BH}$ et $\epsilon_{i,B}$ les coefficients d'absorption molaire du *p*-nitrophenol (BH) et du phenate (B) à une longueur d'onde λ_i , calculer A_i , l'absorbance à cette longueur d'onde. En déduire que la relation suivante est vraie quel que soit le pH :

$$A_1(\epsilon_{2,B} - \epsilon_{2,BH}) = A_2(\epsilon_{1,B} - \epsilon_{1,BH}) - lc_0(\epsilon_{1,B}\epsilon_{2,BH} - \epsilon_{1,BH}\epsilon_{2,B})$$

Comparer avec les données expérimentales.



6. Montrer qu'il existe une relation linéaire entre la fonction f et le pH. $f = \log \left[\frac{A_1 - l\epsilon_{1,BH}c_0}{l\epsilon_{1,B}c_0 - A_1} \right]$

En déduire le pKa du *p*-nitrophenol. Comparer cette méthode avec un dosage pH-métrique.

Commentaires :

Dosage d'un acide par spectroscopie UV-visible, utilisation de la loi de Beer-Lambert, discussion de l'influence du pH sur les courbes d'absorbance...

Éléments de correction :

1. Utilisation de la loi de Beer-Lambert.
2. Il faut sommer les deux absorbances et utiliser la loi de Beer-Lambert.
3. Saut de pH très peu marqué, détermination du pKa à la demi-équivalence.
4. Egalité des coefficients d'extinction molaire au point isobestique.
5. Il faut utiliser la relation établie à la question 2 et l'appliquer pour deux longueurs d'onde différentes. On obtient bien une droite de pente négative en traçant $A_1=f(A_2)$.
6. Utiliser la relation entre le pH et le pKa et utiliser la relation établie à la question 5 pour exprimer la concentration en base B puis en acide BH^+ . Si $f=0$, alors $pH=pKa$.

Etude d'électrodes de référence

On considère quelques utilisations d'électrodes au calomel et à quinhydrone.

1. Décrire brièvement le principe de fonctionnement de l'électrode au calomel. Calculer son potentiel lorsque la solution de chlorure de potassium qu'elle contient est à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

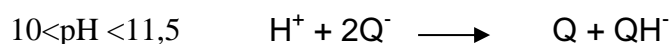
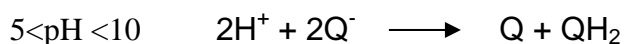
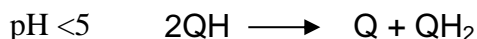
2. On considère la pile associant par l'intermédiaire d'un pont salin, la demi-pile (I) : $\text{Hg(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, à la demi pile (II) : $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}/\text{Cl}^-$. Le mercure constitue le pôle positif de la pile. On désigne par C la valeur commune en ions chlorures se trouvant dans chaque demi-pile.

a) Ecrire le bilan de la réaction (a) qui a lieu dans la pile. Montrer que cette pile a une fem (ε) indépendante de la concentration C des ions chlorures. Sachant que cette fem vaut $0,047 \text{ V}$ à 25°C , en déduire la valeur du produit de solubilité de AgCl à cette température.

b) A 25°C , le coefficient de température de la pile $\frac{d\varepsilon}{dT}$ vaut $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$. En déduire successivement : $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ pour la réaction (a).

3. On étudie à présent l'électrode à quinhydrone (Q_2H_2). On considère les équilibres redox (b) et (c) entre les formes Q (quinone), QH (semi-quinone) et QH_2 (hydroquinone). La quinhydrone Q_2H_2 , assez peu stable en solution aqueuse, est obtenue à partir d'un mélange équimolaire de Q et QH_2 .

L'étude en solution aqueuse des différentes espèces : Q, Q^- , Q^{2-} , QH, QH et QH_2 montre qu'il se produit suivant le pH les réactions suivantes :



a) On se place dans le domaine $0 < \text{pH} < 14$ à 25°C . Indiquer, dans des zones de pH à préciser, quelle sont les espèces stables rencontrées. En déduire quels sont les couples acido-basiques stables, ainsi que leur pKa respectifs. Quels sont les couples redox stables à considérer ? Tracer, pour ces espèces chimiques stables, en solution, le diagramme : potentiel apparent $E=f(\text{pH})$ correspondant.

b) En déduire que l'utilisation d'un mélange équimolaire de Q et QH_2 permet la mesure de pH si possible inférieur à 10. Expliquer.

Données à 25°C : $E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}) : 0,793\text{V}$ $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) : 0,799\text{V}$
 $E^\circ (\text{Q}/\text{QH}_2) : 0,702\text{V}$, Produit de solubilité de Hg_2Cl_2 (calomel) : $3 \cdot 10^{-18}$

Commentaires :

Calcul de quelques grandeurs thermochimiques puis tracé du diagramme E-pH de la quinhydrone pour expliquer son utilisation comme électrode à pH.

Eléments de correction :

1. $E=0,327V$

2. a) Exprimer les potentiels aux deux bornes de la pile en fonction des produits de solubilité, puis en déduire le fem pour montrer qu'elle ne dépend pas de la concentration C.

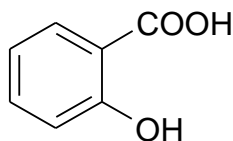
2. b) Utilisation des relations thermodynamiques.

3. a) Faire le bilan des espèces stables et des couples mis en jeu en fonction du pH (5, 10 et 11,5). Utiliser ensuite la relation de Nernst pour exprimer le potentiel.

b) Dans ces conditions, on a une relation linéaire entre E et le pH, de plus dE/dpH est maximale permettant la mesure du pH.

Acide salicylique

L'acide salicylique, noté H_2A , a pour formule suivante :

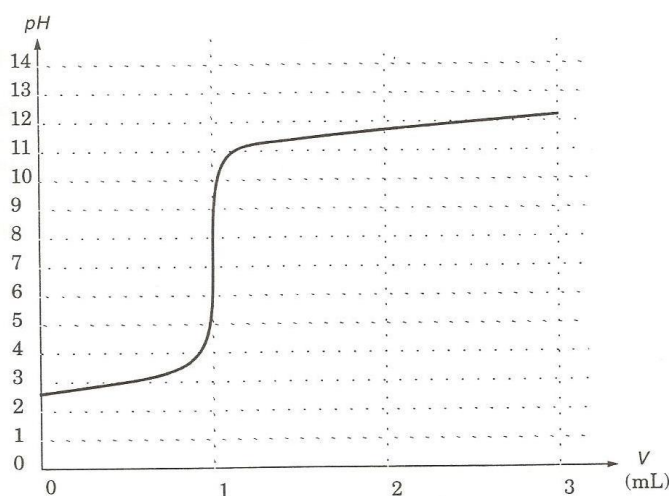


1. Calculer le pH d'une solution à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2A .

Données :

$$K_{a1} = 10^{-3} \quad K_{a2} = 10^{-13}$$

On dose 10 mL de H_2A à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de titrage est représentée ci-dessous :

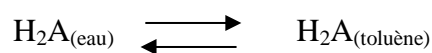


2. Commenter l'allure de la courbe et calculer le pH à l'équivalence.

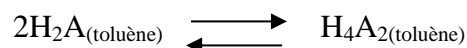
3. Calculer le pH de la solution lorsque $V=2 \text{ mL}$.

L'acide salicylique est légèrement soluble dans l'eau et le toluène. On considère que le caractère acide ne se manifeste pas dans le toluène et que l'eau et le toluène ne sont pas miscibles.

L'acide salicylique introduit dans un mélange eau-toluène se dissout dans les deux solvants et on observe l'équilibre suivant de constante K_1 :



Dans le toluène a lieu l'équilibre suivant de constante K_2 :



On note :

C_a : concentration de l'acide salicylique sous forme neutre dans la phase aqueuse

C_m : la concentration de l'acide salicylique sous forme monomère dans le toluène

C_d : la concentration du dimère de formule H_4A_2 que l'acide salicylique peut former dans le toluène

4. Exprimer K_1 et K_2 en fonction des données de l'énoncé.
5. Exprimer C_0 , la concentration totale d'acide salicylique dans le toluène, en fonction de C_d et de C_m .
6. Etablir la relation $C_0/C_a = aC_a + b$, où a et b dépendent uniquement de K_1 et de K_2 .
7. A 22°C , les résultats expérimentaux sont les suivants :

C_a	$0,50 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$	$2,11 \times 10^{-2}$	$2,94 \times 10^{-2}$	$4,08 \times 10^{-2}$
C_0	$0,80 \times 10^{-2}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$8,01 \times 10^{-2}$	$14,50 \times 10^{-2}$	$26,40 \times 10^{-2}$

Déterminer les valeurs de K_1 et de K_2 .

8. Calculer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction 2. On donne :

$T(^\circ\text{C})$	0,0	41,4	52,5
K_2	177	41	29

9. Quelle est la nature de l'interaction responsable de la dimérisation de l'acide salicylique dans le toluène ?
10. Evaluer l'enthalpie de dissociation de cette liaison.

Commentaires :

Exercice portant sur la chimie des solutions dans une première partie par le calcul de pH. Dans une seconde partie, le calcul de différentes grandeurs thermodynamiques est abordé.

Eléments de correction :

1. pH d'un acide faible avec résolution de l'équation du second degré car les approximations ne sont pas vérifiées.
2. Un seul saut de pH visible compte de la seconde acidité très faible. A l'équivalence, solution de AH^- .
3. Solution de A^{2-} , ne pas négliger la dilution.
4. Application de la loi d'action de masse.
5. $C_0 = C_m + 2C_d$
6. Utiliser la relation établie en 5. et l'expression des concentrations en fonction de K_1 et K_2 .
7. Tracer la droite $C_0/C_a = f(C_a)$
8. Tracer la droite $\ln K_2 = f(1/T)$
9. Liaisons H.

Composés carbonylés

La penta-3-one (**A**) agit sur le bromure d'éthylmagnésium. Le composé obtenu, détruit par l'eau donne **B** qui réagit sur le pentachlorure de phosphore pour donner **C**.

De l'acétylène barbote dans de l'ammoniaque contenant du sodium. Il précipite le monacétylure de sodium que l'on isole et que l'on fait agir sur le 1-iodopropane. Soit **D** le corps formé, on le fait réagir à nouveau avec du sodium dans l'ammoniaque, on obtient **E**.

On fait agir **E** sur **C** pour donner **F**. **F**, chauffé légèrement en présence d'eau et de sulfate mercurique donne par addition électrophile, **G** et **H** qui sont deux composés carbonylés. Sur **G** et **H**, on fait agir successivement l'amidure de sodium puis l'iodoéthane.

1. Donner le mécanisme d'obtention de **B** et la formule semi-développée de **C**.
2. Ecrire la formule semi-développée de **D** et de **E**.
3. Donner le mécanisme d'obtention de **F**, **G** et **H**.
4. Quelles sont les produits obtenus lors de la dernière étape ? Cette réaction peut-elle se répéter ? Ecrire le mécanisme.

Commentaires :

Différentes réactions de chimie organiques sont abordées dont la synthèse magnésienne et la substitution nucléophile sur un alcyne vrai.

Éléments de correction :

1. Obtention d'un alcool (**B**) puis d'un dérivé chloré (**C**).
2. Exploitation de la mobilité du H d'un alcyne terminal. Formation d'un alcynure puis réaction SN_2 .
3. Obtention de **F** par SN_1 , puis addition électrophile d'eau (aide de la part de l'examineur).
4. Formation d'un enolate puis réaction de substitution nucléophile, la réaction peut se répéter tant qu'il existe des H en α du carbonyle.

Synthèse du (-) ipsénol

L'ipsénol est la phérome (hormone messagère) sexuelle de la mouche du pin. Nous envisageons la synthèse stéréospécifique du (S) (-) ipsénol à partir de la (S) (+) leucine, noté **A**.



1. Indiquer la signification des signes (+) et (-). Donner pour les deux molécules, une représentation spatiale des deux isomères possibles en précisant leur configuration absolue. Quelle est la relation existant entre les deux ?

Par action de l'acide nitreux, on transforme **A** en acide leucique **A'** sans inversion de configuration. Lors de cette transformation le groupe $-NH_2$ est transformé en $-OH$. **A'** est ensuite dissous dans 400 mL d'éthanol pur, on ajoute 200 mL de toluène qui présente la propriété de donner avec l'eau et l'éthanol un azéotrope ternaire dont le point d'ébullition est de $75^\circ C$. On ajoute 2 mL de HCl concentré et on maintient le mélange au reflux, en distillant lentement le solvant. En fin de réaction, on isole un produit **B**.

2. Donner le mécanisme réactionnel pour l'obtention de **B** à partir de **A'**. Quel est le rôle du toluène ?

3. **B** est hydrolysé par $LiAlH_4$. Quelle quantité de $LiAlH_4$ faut-il pour transformer une mol de **B** en **C** ?

C est estérifié par le chlorure de tosylate ($TsCl$). On obtient **D**. **D** est ensuite traité par une solution saturée de KOH dans un mélange eau-éthanol. On obtient **E**.

4. Donner le mécanisme réactionnel pour l'obtention de **D** puis **E**.

On forme le magnésien du chloroprène (RCl) dans de l'éther anhydre. On ajoute ensuite une solution étherée de **E** puis on hydrolyse par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther et traitement classique on obtient le (S) (-) ipsénol.

5. Donner le mécanisme réactionnel.

6. Justifier l'obtention exclusive de l'isomère (S) de l'ipsénol.

7. A partir de la structure électronique de l'atome de magnésium, donner une formule covalente possible pour un magnésien et justifier le choix de l'éther comme solvant.

Commentaires :

Exercice de chimie organique traitant différents mécanismes réactionnels comme la substitution nucléophile intramoléculaire, notions de stéréochimie.

Eléments de correction :

1. Relation d'énantiomérisation.

2. Réaction d'estérification.

3. Réduction par $LiAlH_4$ qui joue le rôle d'hydrure.

4. Formation d'un époxyde.

5. Ouverture de l'époxyde par l'organomagnésien. Obtention d'un alcool avec rétention de configuration.

Le cuivre : structure

I – Etude structurale

I.1. L'élément cuivre Cu et propriétés structurales.

I.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de cuivre ($Z = 29$) dans son état fondamental.

I.1.2. En déduire les ions les plus courants de cet élément.

I.2. *Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Ce fait d'ailleurs expliquant probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible.* Donner deux autres métaux pouvant exister à l'état natif.

I.3. Structure cristalline du cuivre.

I.3.1. Le cuivre cristallise également dans un système cubique à face centré (C.F.C.). Faire un schéma en perspective de la maille élémentaire de type C.F.C.

I.3.2. Combien contient-elle d'atomes ?

I.3.3. Calculer la masse volumique.

I.3.4. Calculer la compacité de Cu.

I.3.5. Sites interstitiels.

On veut disposer en position interstitielle des atomes étrangers représentés par des sphères de rayons r . Il existe deux types de sites :

- entre quatre sphères dont les centres forment des tétraèdres réguliers.

- entre quatre sphères dans les centres forment des octaèdres réguliers.

Combien y-a-t'il de sites de chaque types dans la maille (on fera un dessin pour chaque type de site) ?

I.3.6. Calculer le rayon maximum des atomes étrangers susceptibles de s'insérer dans chacun des sites.

I.4. Structure cristalline de l'oxyde de cuivre CuO (ténorite).

I.4.1. La structure de CuO peut se décrire à l'aide d'un réseau cubique à faces centrées (C.F.C.) d'arêtes a , b et c et d'un motif cristallin formé d'un atome de cuivre et d'un atome d'oxygène. Calculer la masse volumique de CuO (masse atomique de Cu : $63,55 \text{ g.mol}^{-1}$, masse atomique de O : 16 g.mol^{-1}). Sous quelle forme est l'oxygène dans les oxydes métalliques ?

I.4.2. *La structure de CuO n'est pas identique à celle de NaCl. Les atomes d'oxygène occupent, pour CuO, la moitié des positions du premier site interstitiel décrit précédemment (cf. question I.3.4.).* Faire un schéma en perspective de la maille élémentaire de CuO et expliquer le choix des positions occupées par les atomes d'oxygène. Combien contient-elle d'atomes d'oxygène ?

I.4.3. Les atomes de Cu sont les nœuds du réseau formé en empilement compacte. Quelle est la compacité de CuO, en faisant l'hypothèse que les atomes d'oxygène sont au contact avec les atomes de cuivre ?

On donne : paramètre de la maille de cuivre : $a = 361,5 \text{ pm}$

rayon métallique du cuivre : 128 pm .

rayon métallique de l'oxygène : $60,4 \text{ pm}$.

Masse atomique du cuivre : $63,55 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse atomique de l'oxygène : $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Paramètre de la maille de CuO : $a = 0,405 \text{ nm}$, $b = 0,341 \text{ nm}$, $c = 0,372 \text{ nm}$

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

N.B. Exercice qui n'a pas posé de problème particulier aux candidats mise à part la localisation des sites tétraédriques et le calcul des rayons octaédriques et tétraédriques.

I.1.1. Configuration électronique de l'atome de cuivre ($Z = 29$) dans son état fondamental : $[Ar]3d^{10} 4s^1$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$) et non pas $[Ar]3d^9 4s^2$

I.1.2. Ions les plus courants de cet élément : Cu^+ (car départ facile d'un électron s, sous couche 4s vide et 3d¹⁰ remplie $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$), Cu^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^0$) et Cu^{3+} (plus rare, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^0$).

I.2 Autres métaux pouvant exister à l'état natif : Au, Pt

I.3. Structure cristalline du cuivre.

I.3.1. Maille élémentaire du type cubique à faces centrées (CFC) :

*I.3.2. La maille cubique à faces centrées possède donc $8 * 1/8 + 6 * 1/2 = 4$ atomes ou nœuds en propre. Le mode de calcul est simple :*

- les 8 atomes de Cu aux 8 sommets sont partagés chacun entre 8 autres mailles ;
- les 6 atomes de Cu aux centres des 6 faces du cube sont partagés chacun entre 2 mailles.

I.3.3. Cuivre (CFC) 4 atomes / maille. Masse volumique 8938 kg.m^{-3}

I.3.4. Compacité $C_{Cu} = 0,744$

I.3.5. La maille élémentaire cubique faces centrées comporte deux types de sites interstitiels ou peuvent se loger, si l'espace est suffisant, un atome (en général) plus petit.

- sites tétraédriques :

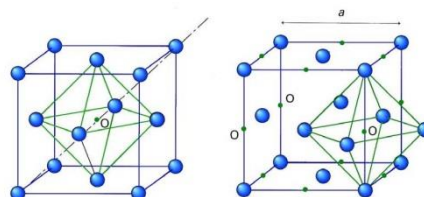
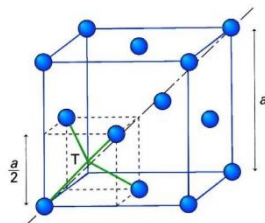
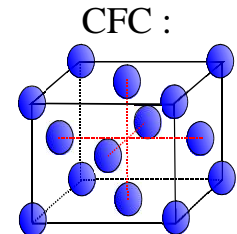
Situés dans le tétraèdre formé par un atome de coin et les 3 atomes centraux des faces se coupant à ce même coin. Chaque coin est lié à un site tétraédrique, qui sont tous internes à la maille, ce qui fait 8 sites tétraédriques.

Sites Td : 8 sites Td / maille (au centre de chacun des 8 petits cubes contenu dans la maille, soit 8 sites Td / maille).

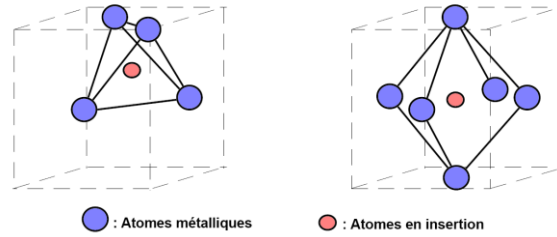
- sites octaédriques :

*La maille élémentaire cubique faces centrées comporte un site octaédrique au centre de la maille, donc interne à la maille (compte pour 1). Elle comporte aussi un site au centre de chaque arête, partagé par 4 mailles, ce qui fait au total $12 * 1/4 = 3$ sites. La maille élémentaire cfc comporte donc 4 sites octaédriques par maille.*

Sites Oh : 4 sites / maille (1 au centre du cube comptant pour 1 et 12 au milieu de chaque arête comptant pour 1/4).



I.3.6. Rayons maximums des atomes étrangers susceptibles de s'insérer dans chacun des sites :



Insertions tétraédrique et octaédrique dans le réseau cubique faces centrées

Chaque site O est entouré de 6 voisins distants de $a/2$. Le rayon du site R_o vaut :

- Rayon maximum des sites octaédriques (cf Schéma)

$$R_o = \frac{a}{2} - r_{Cu} = 0,414r_{Cu} = 0,414 \times 128 \cdot 10^{-12} = 52,99 \cdot 10^{-12} m = 53 pm$$

$$r_{Cu} = \frac{a\sqrt{2}}{4} \text{ d'où } R_o = \frac{a}{2} - r_{Cu} = \frac{a}{2} \left[1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right] = 52,94 \cdot 10^{-12} m = 53 pm$$

ou

- Rayon maximum des sites tétraédriques : (cf schéma)

Chaque site T est entouré de 4 voisins distants de

$$R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{Cu} = 0,225r_{Cu} = 0,225 \times 128 \cdot 10^{-12} = 28,80 \cdot 10^{-12} m = 29 pm$$

I.4. Structure cristalline de l'oxyde de cuivre CuO (ténorite).

I.4.1. Calcul de la masse volumique de CuO :

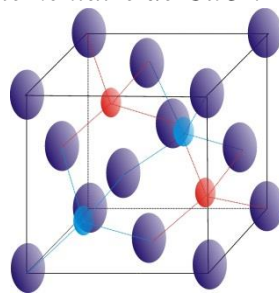
$$\rho_{CuO} = \frac{4 \times M_{CuO}}{N_A \times a \times b \times c} = \frac{4 \times (63,55 + 16,00)}{6,02 \cdot 10^{23} \times (405 \cdot 10^{-12}) \times (341 \cdot 10^{-12}) \times (372 \cdot 10^{-12})} = 10288,48 \cdot 10^3 g \cdot m^{-3}$$

$$= 10288 kg \cdot m^{-3}$$

CuO solide ionique où la forme des atomes d'oxygènes dans les oxydes métalliques est du type O^{2-} .

I.4.2. Structure de CuO : les atomes d'oxygène occupent, la moitié des sites interstitiels tétraédriques décrit précédemment (cf. question I.3.4.).

Schéma en perspective de la maille élémentaire de CuO :



Les atomes d'oxygènes occupent la moitié des sites Tétraédriques et se placent de manière alternés de manière à avoir un minimum d'encombrement.

Nombre d'atomes d'oxygène : 4 par mailles

I.4.3. Compacité de CuO en faisant l'hypothèse que les atomes d'oxygène sont au contact avec les atomes de cuivre : 0,756

La compacité est évidemment supérieure à celle du cuivre puisque les interstices sont maintenant à moitié occupés.

Nickel à l'état solide

Le nickel est fréquemment utilisé pur ou en alliage. Il cristallise selon une structure cubique à faces centrées.

1. Représenter la maille conventionnelle du nickel.
2. Calculer le paramètre de maille a et le rayon métallique du nickel.
3. Le nickel peut former des alliages.

Indiquer la position dans la maille, des sites interstitiels dans lesquels un atome quelconque pourrait se placer. Distinguer et nommer les deux sites.

Exprimer en fonction du rayon métallique du nickel, puis calculer, la taille maximale du rayon d'un atome susceptible de se placer dans chacun de ces sites sans induire de distorsions. Faire l'application numérique.

4. L'alliage de fer et de nickel est appelé ferronickel.

Le rayon métallique du fer est $r_{Fe} = 124,1 \text{ pm}$.

Indiquer si le ferronickel est un alliage de substitution ou d'insertion, justifier.

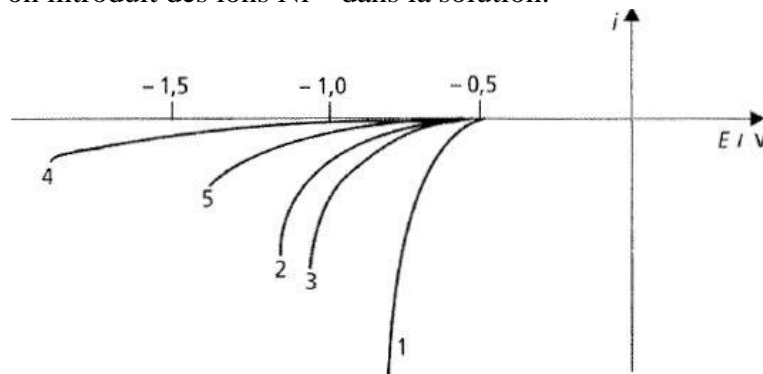
Dépôt électrolytique de nickel

On réalise le dépôt de nickel à la surface d'une pièce par électrolyse d'une solution de chlorure et de sulfate de nickel (II). Pour éviter le dépôt d'hydroxyde de nickel, la solution est acidifiée.

Afin de déterminer les conditions optimales de dépôt du nickel, on étudie les branches cathodiques des courbes intensité-potentiel pour divers bains, la cathode étant en nickel.

1. Ecrire l'équation de la réaction se produisant à la cathode en l'absence d'ions nickel(II). Donner une raison conduisant au déplacement de la courbe vers les potentiels plus bas lorsque le pH augmente.

2. Expliquer pourquoi, à pH et à potentiel fixé, la valeur absolue de l'intensité augmente quand on introduit des ions Ni^{2+} dans la solution.



- 1 : pH = 1,2, absence d'ions Ni^{2+} 4 : pH = 3,5, absence d'ions Ni^{2+}
2 : pH = 1,5, absence d'ions Ni^{2+} 5 : pH = 3,5, présence d'ions Ni^{2+}
3 : pH = 1,5, présence d'ions Ni^{2+}

3. On réalise le nickelage pour un potentiel fixé à $E = -0,65 \text{ V}$, à pH = 4,5, d'une solution dont la concentration en Ni^{2+} est $C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La densité de courant mesurée est $J = -5,0 \text{ A.dm}^{-2}$.

La surtension pour la réduction des ions nickel $\eta_{Ni^{2+}}$ est donnée par la relation :

$$\eta_{Ni^{2+}} = -0,15 \log |J_{Ni^{2+}}| - 0,31$$

avec $\eta_{Ni^{2+}}$ en V et $J_{Ni^{2+}}$ en A.dm^{-2} .

- 3.1. Définir et calculer la surtension pour la réduction des ions Ni^{2+} .
- 3.2. Définir et calculer le rendement faradique pour le dépôt de nickel.

3.3. Calculer la vitesse de dépôt de nickel inerte, écrire la réaction qui se produit à l'anode.

4. Lors de l'électrolyse, l'anode peut-être en métal inerte, écrire la réaction qui se produit à l'anode.

5. L'anode peut-aussi être en nickel. Expliquer l'intérêt d'un tel choix.

On donne $\rho_{\text{Ni}} = 8,902 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

$M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g mol}^{-1}$

N.B. Pas de problème particulier pour la première partie. La seconde partie de l'exercice est assez difficile à traiter par les candidats qui n'ont pas l'habitude d'utiliser la densité de courant pour calculer par exemple l'épaisseur du film déposé.

Partie Ni à l'état solide : 2) $a = 352 \text{ pm}$; $R_{\text{Ni}} = 125 \text{ pm}$. 3) $r_{\text{Td}} = 28,1 \text{ pm}$; $r_{\text{Oh}} = 51,8 \text{ pm}$. 4) Alliage Ni-Fe : alliage de substitution, les atomes de Fe remplaçant des atomes de Ni.

Partie dépôt électrolytique : 1) cathode : $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$. La branche cathodique se déplace vers la gauche (explication en écrivant la loi de Nernst). 2) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$. L'intensité du courant augmente en valeur absolue, car on a la somme de la réduction des H_3O^+ et Ni^{2+} . 3.1) $+0,4 \text{ V}$. 3.2) Rendement faradique = 80 %. 3.3) $dl/dt = 0,82 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$. 4) Anode : $3\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$. 5) Si anode en Ni, elle s'oxyderait en Ni^{2+} qui pourraient par diffusion venir se réduire sur la cathode.

Partie I : Structure de l'uranite

1. On considère un réseau cubique centrées (CFC) dont les nœuds sont occupés par des atomes de rayon r . Rappeler la position, le nombre de sites tétraédriques par maille et la dimension de ces sites (exprimée en fonction de r).

2. L'uranite UO_2 est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} (de rayon 114 pm) et d'ions oxydes O^{2-} (de rayon 140 pm). Les ions U^{4+} forment un réseau CFC et les ions O^{2-} occupent les sites tétraédriques du réseau précédent.

a. Vérifier que la structure cristalline respecte la formule de l'uranite.

b. Déterminer l'arête de la maille et la coordinence de chacun des ions dans cette structure.

c. Calculer la masse volumique de l'uranite.

Données :

Masse molaire atomique O 16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, nombre d'Avogadro $6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Partie II : Propriétés de l'uranite en solution aqueuse – Diagramme potentiel-pH de l'uranium.

On donne le diagramme E-pH de l'uranium à 298 K, pour une concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes contenant de l'uranium. Ce diagramme a été obtenu en tenant compte des espèces U, U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $\text{U}(\text{OH})_3$, $\text{U}(\text{OH})_4$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

1. Déterminer le degré d'oxydation de l'uranium pour les espèces UO_2^{2+} et $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

2. Déterminer pour chaque degré d'oxydation de l'uranium et pour une concentration des espèces dissoutes de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ le domaine d'existence ou de prédominance des différentes espèces contenant de l'uranium.

3. Calculer dans différents domaines de pH que l'on précisera l'équation $E = f(\text{pH})$ pour les couples contenant de l'uranium au degrés III et IV.

4. Attribuer les domaines A, B, C, D, E et F à une espèce de l'uranium.

5. Calculer le potentiel standard d'oxydo-réduction du couple U^{4+}/U .

6. Déterminer l'équation frontière délimitant les domaines des espèces A et F.

Données à 298 K

$2,3 \text{ RT}/F = 0,06 \text{ V}$

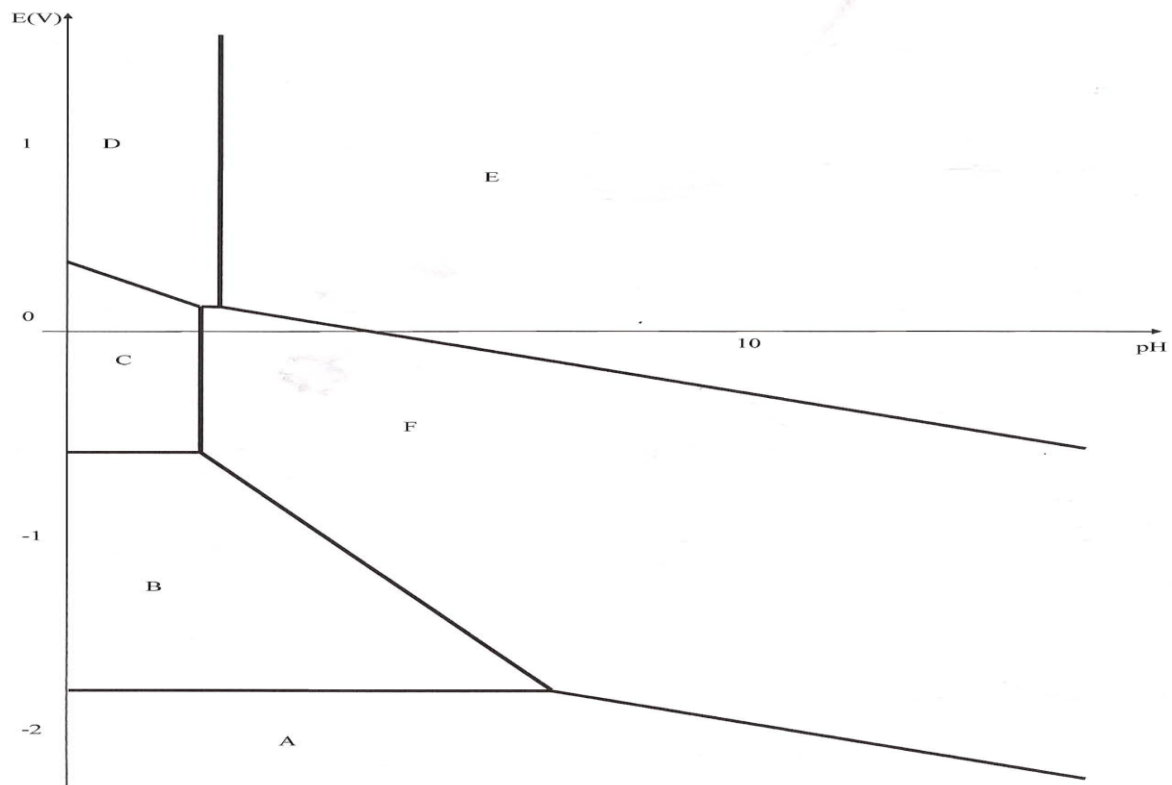
Constante de solubilité K_s :

composé	$\text{U}(\text{OH})_3$	$\text{U}(\text{OH})_4$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$
$\text{p}K_s$	18,5	49,0	24,0

Potentiel standard d'oxydoréduction E^0 à $\text{pH} = 0$:

Couple	U^{3+}/U	$\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$	$\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$
$E^0(\text{V})$	-1,80	-0,61	0,33

Diagramme E-pH de l'uranium :



N.B. Diagramme E-pH qui pose toujours des difficultés notamment lorsque l'on demande, une fois le diagramme tracé au tableau, d'établir un nouveau diagramme à une concentration de tracé plus faible ou plus forte. La première partie ne pose pas de problème particulier.

I.1) 8 sites tétraédriques. $R_{Td} = r.(\sqrt{3/2} - 1)$.

I.2a) 4 ions U^{4+} par maille, 8 ions O^{2-} par maille.

I.2b) $a = 549,6 \text{ pm}$; coordinence des ions O^{2-} : 4 ; coordinence des ions U^{4+} : 8.

I.2c) masse volumique : $10,8 \text{ kg.m}^{-3}$.

II.1) UO_2^{2+} : U(+VI) ; $UO_2(OH)_2$: U(+VI).

II.2) $U(OH)_3$ précipite si $pH =$ ou $> 7,8$; $U(OH)_4$ précipite si $pH =$ ou $> 1,75$; $UO_2(OH)_2$ précipite si $pH =$ ou $> 2,0$

II.3) $pH < 1,75$ U^{4+}/UO_2^{2+} $E = 0,33 - 0,12 \text{ pH}$

$1,75 > pH > 2,0$ $UO_2^{4+}/U(OH)_4$; $E = E^0(UO_2^{4+}/U(OH)_4) = 0,12 \text{ V}$;

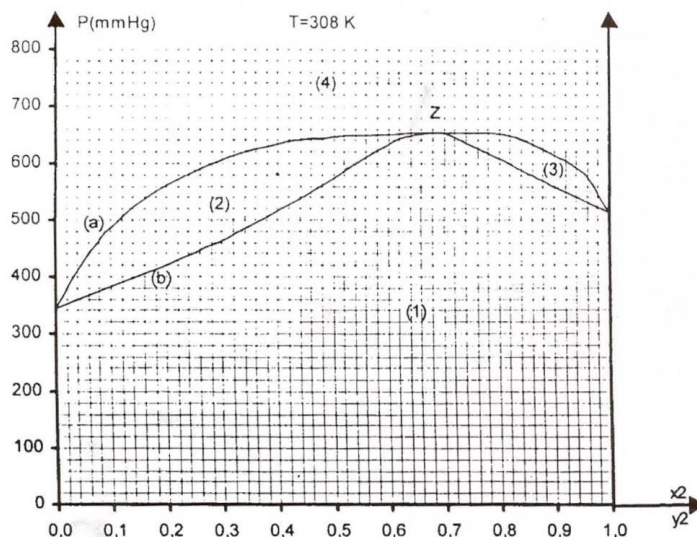
$pH > 2,00$: $UO_2(OH)_2/U(OH)_4$; $E = 0,24 - 0,06 \text{ pH}$.

II.4) A = U ; B = U^{3+} ; C = U^{4+} ; D = UO_2^{2+} ; E = $UO_2(OH)_2$; F = $U(OH)_4$

II.5) $E^0(U^{4+}/U) = -1,50 \text{ V}$. II.6) $E = -1,395 - 0,06 \text{ pH}$.

Etude du diagramme binaire sulfure de carbone-propanone

Le diagramme binaire isotherme liquide-vapeur de la propanone (notée 1) et du sulfure de carbone (noté 2) est donné ci-après. La composition est exprimée en fraction molaire en CS_2 , on note x_2 la fraction molaire en CS_2 dans la phase liquide et y_2 la fraction molaire en CS_2 dans la phase vapeur.



1)

1a) Indiquer le nombre et la nature des phases présentes dans les domaines numérotés (1), (2), (3) et (4) sur la figure.

1b) Nommer les courbes (a) et (b). Quel est le nom donné au mélange liquide de composition égale à celle du maximum Z ? Quelles sont les propriétés du mélange ?

2) A $T = 300 \text{ K}$, un mélange liquide de propanone et de sulfure de carbone commence à bouillir sous la pression $P = 440 \text{ mm Hg}$. En déduire :

2a) la composition du mélange liquide et celle de la première bulle de vapeur qui apparaît.

2b) la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.

3) A $T = 308 \text{ K}$, on considère un mélange obtenu en mélangeant 4,0 mol de CS_2 et 6,0 mol de CH_3COCH_3 :

3a) Calculer les quantités de matière n^L et n^V de liquide et de vapeur en équilibre sous la pression $P = 580 \text{ mm Hg}$.

3b) Calculer la quantité de matière n_1^L de propanone liquide présente dans ce système.

4)

4a) Indiquer lequel des 2 constituants possède la température d'ébullition la plus élevée. Justifier brièvement la réponse.

4b) Représenter l'allure du diagramme binaire isobare ($P = P_z = 658 \text{ mm Hg}$) liquide-vapeur du système binaire propanone – sulfure de carbone.

4c) On réalise, sous la pression $P = P_Z = 658 \text{ mm Hg}$, la distillation fractionnée d'un mélange contenant de la propanone et du sulfure de carbone. Indiquer la nature du distillat et la nature du résidu de distillation dans les 2 cas suivants :

- Cas n°1 : la fraction molaire en CS_2 du mélange liquide initial est égale à $x_2 = 0,3$.
- Cas n°2 : la fraction molaire en CS_2 du mélange liquide initial est égale à $x_2 = 0,8$.

N.B. Exercice où les candidats n'ont pas ou très peu l'habitude de raisonner avec en ordonnée des pressions.

1a) (1) Phase vapeur de sulfure de carbone+propanone ; (2) phase liquide (sulfure de carbone+propanone) + 1 phase vapeur (sulfure de carbone+propanone) ; (3) 1 phase liquide (sulfure de carbone+propanone) + 1 phase vapeur (sulfure de carbone+propanone) ; (1) Phase liquide de sulfure de carbone+propanone.

1b) courbe a = courbe d'ébullition ; courbe b = courbe de rosée. Maximum Z : mélange azéotrope. Un mélange azéotrope bout à une température constante.

2a) $x_2 = 0,06$ et $y_2 = 0,25$ (composition de la première bulle de vapeur). 2b) Composition de la dernière goutte de liquide $x_2 = 0,01$.

3a) $X_2 = 0,4$ (fraction molaire en CS_2). $n^V = 5,9 \text{ mol}$; $n^L = 4,1 \text{ mol}$. 3b) $n_1^L = 3,1 \text{ mol}$.

4a) le constituant de température d'ébullition la plus forte est la propanone. 4b) Allure du diagramme isobare. 4c) cas n°1 : composition du distillat est celle de l'azéotrope le résidu est la propanone pure. Cas n°2 : composition du distillat est celle de l'azéotrope le résidu est CS_2 .

Propriétés basiques de NH₃

On dose $v_0 = 10$ mL d'une solution d'ammoniaque NH₃ de $pK_a = 9,2$ (couple NH₄⁺/NH₃) de concentration $c_0 = 0,09$ M par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 0,10$ M. La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductivité σ de la solution au fur et à mesure de l'addition d'acide chlorhydrique.

On note v le volume d'acide chlorhydrique versé, et λ_i^0 la conductivité molaire équivalente de l'ion $n^{\circ}i$ de la solution.

Rappel : la conductivité d'une solution a pour expression : $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 [X_i^{z_i}] |z_i|$ où $[X_i^{z_i}]$ est la

concentration de l'ion $X_i^{z_i}$ et z_i son nombre de charge.

Le tableau ci-dessous donne les conductivités molaires équivalentes :

Ions	H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	OH ⁻
λ_i^0 (mS.m ² .mol ⁻¹)	34,98	7,34	7,63	19,92

1) a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage. Montrer que la réaction est quasiment totale. Définir le volume équivalent v_e de la réaction.

b) Donner le tableau des nombres de moles (valeurs littérales) des réactifs et produits, en distinguant les cas où $v < v_e$; $v = v_e$; $v > v_e$.

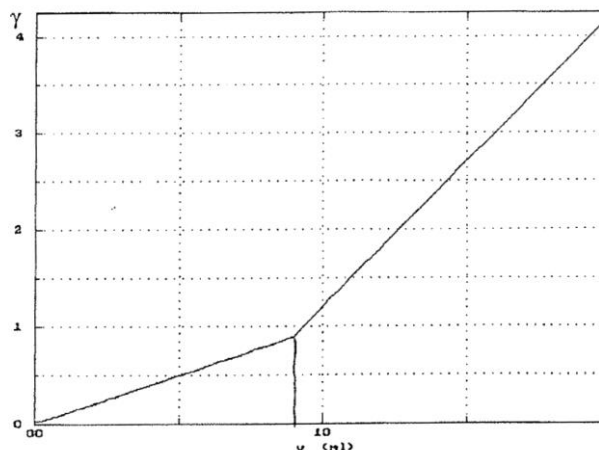
c) Calculer la valeur de pH pour $v = 0$; $v_e/2$; v_e ; $2 v_e$.

Représenter la courbe $pH = f(v)$ pour $v \in [0, 2v_e]$. Ajouter sur ce graphique le pourcentage des espèces NH₃ et NH₄⁺ (pas de calcul).

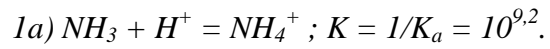
2) On porte sur un graphe la conductivité corrigée $\sigma' = \sigma(v_0 + v)$ (voir figure).

a) Exprimer, en fonction de v , c , c^0 , la concentration de tous les ions présents en solution, avant et après l'équivalence. En déduire l'expression de σ' en fonction de v , c , c^0 et des λ_i^0 ; avant et après l'équivalence.

b) Vérifier que σ' est linéaire par morceaux, et que les deux droites obtenues se coupent pour $v = v_e$. Grâce au graphe ou avec l'aide d'une calculatrice, déterminer le rapport expérimental des pentes p_2/p_1 des deux droites. Vérifier s'il correspond bien aux valeurs théoriques.



N.B. Exercice qui semble facile, mais qui en fait n'a pas été si évident pour certain candidat. Parmi les questions posées oralement, la description de la cellule de conductivité qui est peu maîtrisée.



1c) $v = 0$: $\text{pH} = 11,07$; $v = v_e/2$: $\text{pH} = 9,20$; $v = v_e$: $\text{pH} = 5,26$; $v = 2v_e$: $\text{pH} = 1,5$.

2a) pente 1, $v < v_e$: $p1 = (\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \lambda^\circ_{\text{NH}_4^+})c$; pente 2 $v > v_e$: $p2 = (\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \lambda^\circ_{\text{H}^+})c$.

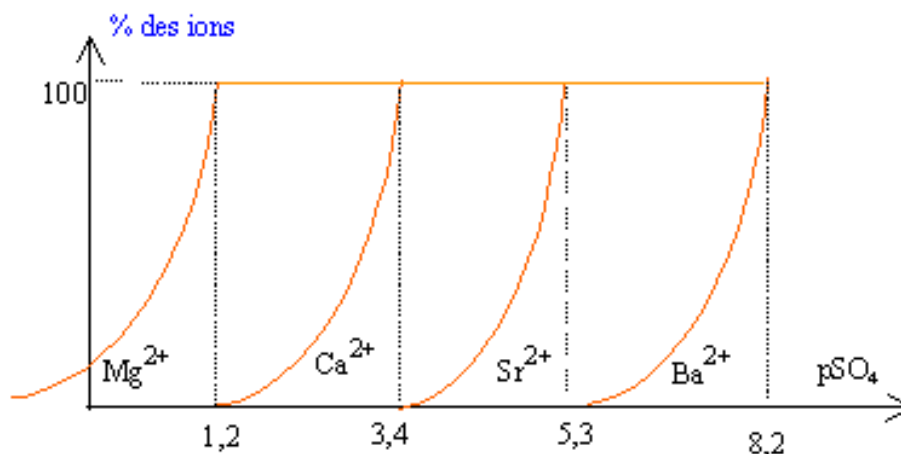
2b) $v = 9 \text{ mL}$; $c_0 = 0,09 \text{ M}$; $p2/p1 = 0,3/0,1 = 3,00$. Pente théorique = $p2/p1 = (\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \lambda^\circ_{\text{NH}_4^+})/(\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \lambda^\circ_{\text{H}^+}) = 2,84$.

Précipitation successive de MSO_4

Dans 1 L d'eau pure on introduit 7,624 g de chlorure de magnésium, 6,666 g de chlorure de calcium, 6,344 g de chlorure de strontium et 4,166 g de chlorure de baryum. La solution n'est pas saturée.

On donne : $\text{Mg} = 24,3$; $\text{Ca} = 40,1$; $\text{Sr} = 87,6$; $\text{Ba} = 137,3$; $\text{Cl} = 35,5$ g/mol. On y ajoute alors progressivement une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} .

Diagramme théorique de distribution des espèces :



- 1) Calculer les produits de solubilité des différents ions Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} en présence d'ion sulfate.
- 2) Quels sont les volumes d'acides sulfuriques faisant apparaître successivement les précipités ?
- 3) Dès que le sulfate de strontium précipite, quelle est la concentration des ions baryum ?
- 4) Quelle est l'application de ces précipitations successives ?

N.B. Exercice qui a donné pas mal de fil à retordre aux candidats.

Il ne faut pas oublier dans le calcul de la masse molaire les ions chlorures !

Il faut également exploiter le diagramme qui donne des informations importantes sur les équilibres successifs et ne pas raisonner sur un seul équilibre.

1) On note X^{2+} l'un quelconque des ions Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}

Le produit de solubilité s'écrit : $K_s = [X^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$ ou encore $\log K_s = \log [X^{2+}] + \log [\text{SO}_4^{2-}]$
 $-\text{p}K_s = \log [X^{2+}] - \text{pSO}_4$. et $\text{p}K_s = -\log [X^{2+}] + \text{pSO}_4$.

	MgCl_2	CaCl_2	SrCl_2	BaCl_2
Masse molaire (g/mol) <i>Attention à ne pas oublier les contre-ions !</i>	95,3	111,1	158,6	208,3
Concentration $[X^{2+}] \text{ mol/L}$	$7,624 / 95,3$ = 0,08	$6,666 / 111,1$ = 0,06	$6,344 / 158,6$ = 0,04	$4,166 / 208,3$ = 0,02
$-\log [X^{2+}]$	1,1	1,22	1,40	1,7
	MgSO_4	CaSO_4	SrSO_4	BaSO_4
$\text{p}K_s$	$1,1 + 1,2 = 2,3$	$1,22 + 3,4 = 4,62$	$1,4 + 5,3 = 6,7$	$1,7 + 8,2 = 9,9$
$K_s = 10^{-\text{p}K_s}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-10}$

Les précipités apparaissent dans l'ordre croissant des produits de solubilité, soit dans l'ordre BaSO_4 ; SrSO_4 ; CaSO_4 ; MgSO_4

2) Volume de la solution acide :

• Au début de la précipitation du sulfate de baryum $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-8,2} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$
on a alors versé $v_1 \text{ L}$ de solution d'acide sulfurique

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \text{Quantité matière (mol)} / \text{volume total solution (L)} = 1 \cdot v_1 / (1+v_1)$$

$$6,3 \cdot 10^{-9}(1+v_1) = v_1 \text{ d'où } v_1 = \mathbf{6,3 \cdot 10^{-9} \text{ L}}, \text{ précipitation immédiate.}$$

• Au début de la précipitation de SrSO_4 :

$$[\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ donne } [\text{SO}_4^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-10} / [\text{Ba}^{2+}]$$

$$\text{et } [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Sr}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ donne } [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-7} / [\text{Sr}^{2+}] ; \text{ soit } 1,26 \cdot 10^{-10} [\text{Sr}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7} [\text{Ba}^{2+}]$$
$$\mathbf{[\text{Sr}^{2+}] = 1587 [\text{Ba}^{2+}]}$$

on a ajouté $v_2 \text{ L}$ d'acide sulfurique : $[\text{Sr}^{2+}] = 0,04 / (1+v_2)$ et $[\text{Ba}^{2+}] = (0,02-v_2) / (1+v_2)$

$$0,04 = 1587 (0,02-v_2) \text{ d'où } v_2 = \mathbf{0,02 \text{ L}}.$$

• Au début de la précipitation de CaSO_4 :

$$[\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ca}^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ donne } [\text{SO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5} / [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{et } [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Sr}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ donne } [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-7} / [\text{Sr}^{2+}]$$

$$\text{soit } 2,4 \cdot 10^{-5} [\text{Sr}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7} [\text{Ca}^{2+}] ; \mathbf{[\text{Ca}^{2+}] = 120 [\text{Sr}^{2+}]}$$

on a ajouté $v_3 \text{ L}$ d'acide sulfurique :

Quantité de matière (mol) d'ion Sr^{2+} ayant précipité : $(v_3-v_2) \text{ mol}$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,06 / (1+v_3) \text{ et } [\text{Sr}^{2+}] = (0,04-(v_3-v_2)) / (1+v_3)$$

$$0,06 = 120 (0,04-(v_3-v_2)) \text{ d'où } v_3 - v_2 = 39,5 \text{ mL et } v_3 = \mathbf{59,5 \text{ mL}}.$$

• Au début de la précipitation de MgSO_4 :

$$[\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ca}^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ donne } [\text{SO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5} / [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{et } [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Mg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ donne } [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} / [\text{Mg}^{2+}]$$

$$\text{soit } 2,4 \cdot 10^{-5} [\text{Mg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} [\text{Ca}^{2+}] ; \mathbf{[\text{Mg}^{2+}] = 208 [\text{Ca}^{2+}]}$$

on a ajouté $v_4 \text{ L}$ d'acide sulfurique :

Quantité de matière (mol) d'ion Ca^{2+} ayant précipité : $(v_4-v_3) \text{ mol}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,08 / (1+v_4) \text{ et } [\text{Ca}^{2+}] = (0,06-(v_4-v_3)) / (1+v_4)$$

$$0,08 = 208 (0,06-(v_4-v_3)) \text{ d'où } v_4 - v_3 = 59,6 \text{ mL et } v_4 = \mathbf{119,1 \text{ mL}}.$$

3) $[\text{Ba}^{2+}]$ lorsque SrSO_4 commence à précipiter :

Au début de la précipitation du sulfate de strontium $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-5,3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ donne } [\text{Ba}^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-10} / 5 \cdot 10^{-6} = \mathbf{2,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}} \text{ négligeable.}$$

Lorsque les différents précipités apparaissent les ions en solution correspondant aux précipités restent ultra minoritaires.

4) On peut donc faire une séparation par précipitation ; on élimine les précipités successifs par filtration.