

Corrigé

Partie A

1 La molécule d'eau

1.1

1.1.1 Nombre de protons du noyau dans l'un des représentants de l'élément (atome isolé ou combiné, ion)

1.1.2 O : $1s^2 2s^2 2p^4$; H : $1s^1$

1.1.3

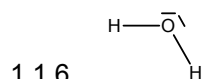
1.1.3.1 les orbitales sont classées par énergie croissante par valeurs de $(n + l)$ croissantes ; à valeurs de $(n + l)$ égales, l'énergie croît avec n .

1.1.3.2 L'ensemble des électrons dont le nombre quantique principal n est le plus élevé ou qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.

1.1.3.3 Le noyau et les orbitales de cœur sont représentés par le symbole de l'élément. Autour du symbole on répartit les électrons de valence. On représente les électrons, par un tiret si l'orbitale de valence est occupée par un doublet, par un point si elle est occupée par un électron célibataire. $\cdot \bar{\text{O}} \cdot$; $\text{H} \cdot$

1.1.4 Les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans leur état fondamental sont des radicaux car ils possèdent des électrons célibataires.

1.1.5 Les isotopes naturels de l'hydrogène sont ^1_1H , deutérium ^2_1H ; tritium ^3_1H



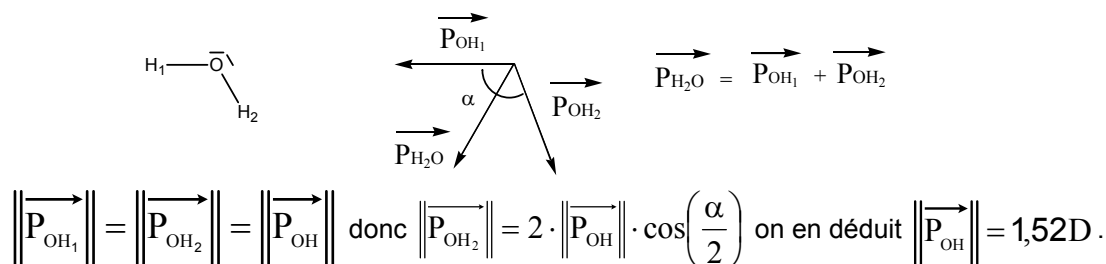
1.1.7 On suppose que toutes les paires liantes ou non liantes ainsi que l'électron célibataire se répartissent à la surface d'une sphère dont le noyau de l'atome central est le centre, de façon à minimiser les répulsions électroniques. H_2O : type AX_2E_2 ; la figure de répulsion est donc un tétraèdre ; la géométrie est donc une molécule coudée dont l'angle entre les liaisons OH est inférieur à $109^\circ 28'$. En effet, les répulsions entre doublets non liants sont plus fortes qu'entre doublets liants.

1.2

1.2.1

1.2.1.1 On électrise par frottements un double décimètre en plexiglas ; celui dévie alors un mince filet d'eau en écoulement.

1.2.1.2



Le pourcentage de caractère ionique de la liaison O-H, est tel que $\|\vec{P}_{\text{OH}}\| = \delta \cdot e \cdot d_{\text{OH}}$, par suite $\delta = 0,327 = 32,7\%$

- 1.2.2 Les trois types d'interactions regroupées sous le nom de forces de Van de Waals sont :
- Interaction de type dipôle permanent - dipôle permanent (Keesom)
 - Interaction de type dipôle permanent - dipôle induit (Debye)
 - Interaction de type dipôle instantané - dipôle induit instantané (London)

La valeur de l'énergie associée à ces interactions est généralement faible de l'ordre de 0,1 à 10 kJ.mol⁻¹.

La seule interaction systématiquement présente est celle de London, car elle est liée aux polarisabilités des deux molécules et ne nécessite pas la présence d'un moment dipolaire permanent.

Les forces de Van der Waals sont attractives.

- 1.2.3 Observation 1 : T_{eb} diminue de la période 5 à la période 3.

Interprétation sur l'exemple de la colonne 16 : H₂Te est plus polarisable que H₂Se, elle-même plus polarisable que H₂S. Les interactions de London et Debye sont donc plus importantes pour H₂Te que pour H₂Se par suite il est logique que T_{eb}(H₂Te) > T_{eb}(H₂Se).

Observation 2 : T_{eb} augmente de la période 3 à la période 2.

Interprétation : C'est donc que les interactions moléculaires sont plus intenses pour H₂O que pour H₂S, (pour HF que pour HCl etc.). Et donc qu'il existe un autre type d'interaction, la liaison hydrogène plus intense que les interactions de type van der Waals.

La liaison hydrogène résulte d'une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif noté A (O, N, F...) et un atome électronégatif noté B (N, O, F, Cl...). On la représente : A-H...B

- 1.2.4 L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 30 kJ.mol⁻¹ L

- 1.2.4.1 Le diiode est une molécule apolaire, tout comme benzène, par contre l'eau est une molécule polaire par suite le diiode est plus soluble dans le benzène que dans l'eau.

La solubilité du diiode dans le benzène s'explique aussi par l'existence de complexe de transfert de charge dans lequel le diiode joue le rôle d'accepteur et le benzène de donneur, comme en témoigne la coloration rougeâtre prise par la solution.

- 1.2.4.2 Le saccharose est un soluté dont la cohésion à l'état solide est assuré par des liaisons hydrogène, il est donc plus soluble dans des solvants à liaisons hydrogène comme l'eau. Le benzène étant apolaire et ne présentant pas de liaison H ne solubiliser pas le saccharose.

1.2.5

- 1.2.5.1 Rupture d'une liaison A-B par le solvant

- 1.2.5.2 Etape ionisation solvation :

- o plus son moment dipolaire est élevé plus il est ionisant **vrai**
- o plus sa polarisabilité est élevée ~~moins~~ **plus** il est ionisant **faux**
- o les solvants bases de Lewis solvatent bien les ~~ions~~ **cations**

- 1.2.5.3 L'étape de dissociation de la paire d'ions est caractérisée par la constante diélectrique du

solvant. La force d'attraction étant $f = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon^0 \cdot \epsilon_r \cdot r^2}$, plus ϵ_r est grand plus la paire est dissociée.

- 1.2.5.4 L'acide acétique est un solvant polaire protique non dissociant. L'eau est un solvant polaire protique dissociant. Il y a donc essentiellement des paires d'ions dans l'acide acétique (paires d'ions très solvatées).

Lors de la solubilisation du chlorure, il y a une forte solvation du cation et de l'anion. L'anion est solvaté par liaison hydrogène, le cation grâce au site basique du solvant eau.

- 1.2.5.5 Un nucléophile est une espèce susceptible de céder un doublet d'électron, une espèce est d'autant meilleur nucléophile qu'elle cède rapidement son doublet.

La nucléophilie est un concept cinétique, la basicité un concept thermodynamique.

- 1.2.5.6 a) > signifie meilleur nucléophile. La nucléophilie évolue souvent dans le même sens que la basicité : HO⁻ > H₂O

b) Ces deux nucléophiles ont même atome centre nucléophile, ont des basicités voisines, et donc des nucléophilies comparables. Vis à vis de CH₃I, il semble que HO⁻ réagisse plus vite que HO⁻ alors que lors d'une SN sur aromatique (fluoroarènes), CH₃O⁻ réagit plus vite que HO⁻.

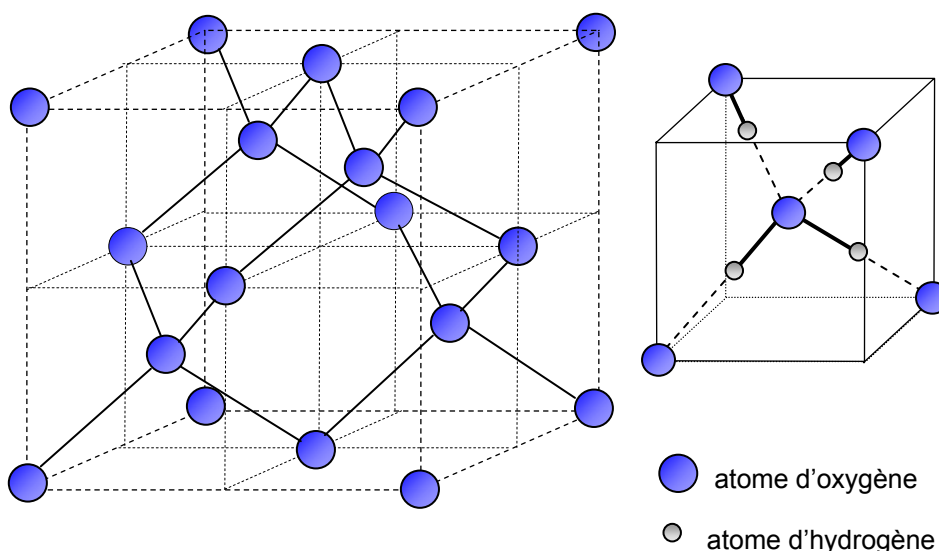
c) $\text{HO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ même si l'ion tertbutylate est plus basique que l'ion HO^- , il est très encombré et est donc moins nucléophile.

1.2.5.7 I⁻ est très polarisable c'est donc un très bon nucléophile.

1.3

1.3.1

1.3.1.1 Représentation de la maille élémentaire de la glace III :



1.3.1.2 C'est un cristal moléculaire et les forces de cohésion sont assurées par des liaisons hydrogène.

1.3.1.3 Sur le quart de la grande diagonale du grand cube, on a :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = d_1 + d_2 \text{ d'où } d_2 = 176 \text{ pm}$$

1.3.1.4 Le volume de la maille est $V = a^3 = 2,59 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$, Le nombre de motifs d'eau par maille est $Z = 8$: huit atomes aux sommets du cube, comptant donc chacun pour $1/8$; six au milieu des faces, donc comptant pour $1/2$ et quatre dans les sites tétraédriques, comptant chacun pour 1.

$$\text{On a } \rho = \frac{Z \cdot M}{N_a \cdot V} = 923 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.3.1.5 Au cours de la sublimation de l'eau, on rompt toutes les liaisons hydrogène, il faut donc rompre deux moles de liaisons hydrogène par mole d'eau sublimée.

$$\Delta_{\text{sub}} H^0 \approx 2 \cdot D(\text{O} \dots \text{H}) \text{ d'où } D(\text{O} \dots \text{H}) = 25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.3.2 La température de congélation de l'eau diminue lorsque la pression augmente. Pour la glace

$$dP/dT < 0 \text{ car pour l'équilibre de fusion de la glace : } \left(\frac{dP}{dT} \right)_f = \frac{L_f}{T(v_\ell - v_s)} \text{ avec}$$

$$(v_\ell - v_s) < 0 \text{ (formule de Clapeyron)}$$

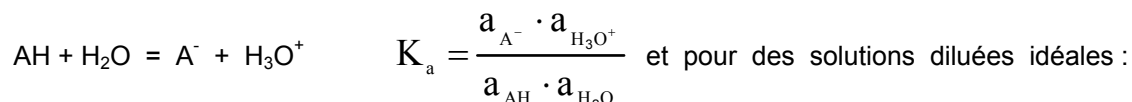
2 Dosage du calcium ou du magnésium

2.1

2.1.1 Une solution tampon est constituée d'un acide faible et de sa base conjuguée dans des proportions comparables de telle sorte que la valeur de son pH soit proche de celui du pKa du couple concerné. Une solution possède un effet tampon si son pH varie peu :

- par addition d'acides ou de bases en petite quantité.
- par une dilution modérée.

2.1.2 On appelle constante d'acidité d'un couple acido-basique (AH/A⁻), la constante de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse suivante :



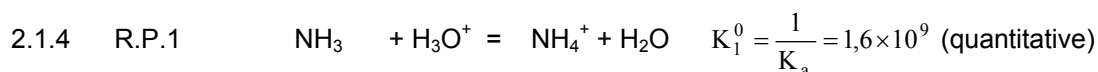
$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \cdot C_0 \cdot 1} \text{ avec } C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Couple de l'eau H₃O⁺/H₂O : H₃O⁺ + H₂O = H₂O + H₃O⁺ K_A = 1 pK_A = 0

Couple de l'eau H₂O / HO⁻ : H₂O + H₂O = HO⁻ + H₃O⁺ K_A = K_e pK_e = 14 à 20°C

$$2.1.3 \quad \text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}\right) \text{ avec } C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \lim_{\sum C_i \rightarrow 0} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \text{ c'est-à-dire}$$

dire lorsque la solution devient infiniment diluée. On se placera donc dans le secondaire dans le cas de solution diluée idéale (γ_i=1).



	NH ₃	H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺
Quantité de matière initiale en mol	C.V _b	C.V _a	0
Quantité de matière finale en mol	C.(V _b - V _a)	ε	C.V _a

R.P.2 NH₃ + NH₄⁺ = NH₄⁺ + NH₃ K₂⁰ = 1 Réaction qui, au pH considéré, ne modifie pas le bilan de matière précédent.

$$\text{Donc } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{V_b - V_a}{V_a} \right) = 9,5$$

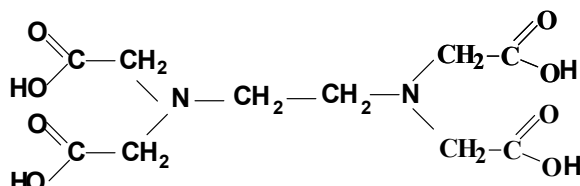
Il suffit donc de résoudre le système suivant :

$$V_a + V_b = V_0 \text{ et } \frac{V_b - V_a}{V_a} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}$$

$$\text{d'où } V_a = \frac{V_0}{10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)} + 2} = 25 \text{ mL et } V_b = 75 \text{ mL}$$

2.2

2.2.1



2.2.2 H_4Y est très peu soluble dans l'eau contrairement à son sel disodique.

2.2.3 Y^{4-} est un ligand hexadentate donc type AX_6 donc géométrie octaédrique.

2.2.4 La réaction prépondérante est a priori la réaction entre les espèces majoritaires initialement présentes dont la constante d'équilibre est la plus élevée.

2.2.5 Avant ajout d'EDTA : $Mg^{2+} + HI^{2-} + NH_3 = [MgI]^- + NH_4^+$
 Excès Défaut Rouge violacé




Après ajout d'EDTA $Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2 NH_3 = [MgY]^{2-} + 2 NH_4^+$
 Incolore

La solution garde la couleur rouge de $[MgI]^-$.

Juste avant l'équivalence : $[MgI]^- + H_2Y^{2-} + NH_3 = [MgY]^{2-} + HI^{2-} + NH_4^+$
 Rouge violacé Incolore Bleue

2.2.6 A l'équivalence la solution passe du rouge violacé au bleu.

2.2.7

	Tampon pH = 5 	Tampon pH=10 	Eau permutée + qqs gouttes de soude diluée 
Mesurer le pH	≈ 5	≈ 10	≈ 10
	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET	On ajoute un peu de NET
Couleur observée	violet	bleu	bleu
	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}	Ajouter 2 mL de sol Mg^{2+}
Couleur observée	rouge violacé	rouge violacé	rouge violacé
Espèces formées	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$
Espèces ayant disparu	H_2I^- et Mg^{2+}	HI^{2-} et Mg^{2+}	H_2I^- et Mg^{2+}
	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA	Ajouter un excès d'EDTA
Couleur observée	Violet	bleue	violet
Espèces formées	$[MgY]^{2-}$ et H_2I^-	$[MgY]^{2-}$ et HI^{2-}	$[MgY]^{2-}$ et H_2I^-
Espèces colorées ayant disparu	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$	$[MgI]^-$
Mesurer le pH	≈ 5	≈ 10	≈ 4 ou 5

Il faut que la couleur du NET libre soit différente de celle du NET complexé avec le magnésium au pH considéré d'où une valeur de pH comprise entre 7,5 et 10,5. On la prend la plus élevée possible pour déplacer les équilibres chimiques dans le sens 1 par consommation des H^+ formés. On travaille en milieu tamponné pour éviter que l'ajout de l'acide H_2Y^{2-} ne fasse baisser le pH jusqu'à une valeur inférieure à 7,5.

2.2.8 A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

2.2.9

V_1 (cm ³)	10,30	10,40
--------------------------	-------	-------

Volume retenu : $V_1 = 10,35 \text{ cm}^3$

Concentration retenue : $C_1 = 0,0209 \pm 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2.10 On ne peut pas doser une solution de Ni^{2+} car $[\text{NiY}]^{2-}$ est moins stable que $[\text{NiI}]^-$

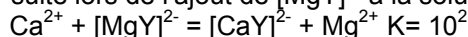
2.2.11 A l'équivalence la solution d'EDTA a apporté compte tenu des équations du 2.2.5 :

$$\Delta C_a = \frac{2 \times C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{el}}}{35 + V_{\text{el}}} = 0,023 \text{ mol.L}^{-1} \text{ de } \text{H}^+ \text{ par litre de solution. Or le pouvoir tampon}$$

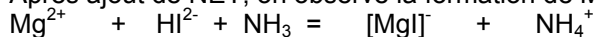
représente la concentration apportée en acide fort qui conduirait à une variation de pH de une unité et il vaut environ $7,7 \times 10^{-3} \times 10 / (10 + 25 + 10) \text{ mol.L}^{-1} = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'utilisation d'un tel tampon conduirait donc à une variation de pH supérieure à une unité. Il ne joue plus le rôle d'un tampon.

2.3

2.3.1 Compte tenu des pK_d , on remarque que le complexe $[\text{MgY}]^{2-}$ est moins stable que CaY^{2-} , par suite lors de l'ajout de $[\text{MgY}]^{2-}$ à la solution de calcium on observe :

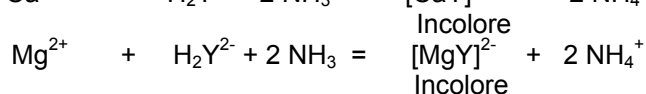
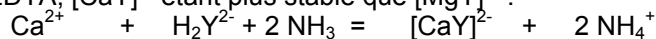


Après ajout de NET, on observe la formation de MgI^- car il est plus stable que CaI^-



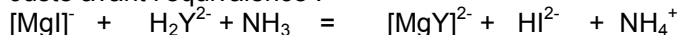
Excès Défaut Rouge violacé

Après ajout d'EDTA, $[\text{CaY}]^{2-}$ étant plus stable que $[\text{MgY}]^{2-}$:



La solution garde la couleur rouge de $[\text{MgI}]^-$.

Juste avant l'équivalence :



Rouge violacé Incolore Bleu

A l'équivalence la solution est bleue, $[\text{MgI}]^-$ est en quantité telle qu'il n'est plus perceptible à l'œil..

2.3.2 $n([\text{MgY}]^{2-} \text{ introduit}) = n(\text{Mg}^{2+} \text{ dosé}) + n([\text{MgI}]^- \text{ dosé}) = n([\text{CaY}]^{2-} \text{ formé avant ajout d'EDTA})$
On parle de dosage par substitution car dans la réaction qui permet de repérer l'équivalence, ce sont les ions Mg^{2+} qui interviennent et pas Ca^{2+} .

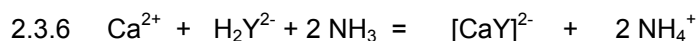
2.3.3 On calcule l'écart relatif entre les deux valeurs :

$$E_R = \frac{10,5 - 10,3}{10,4} \times 100 = 1,92\% < 2\% \text{ donc les résultats sont concordants pour un dosage}$$

d'une précision de 1%

2.3.4 $[\text{Ca}^{2+}] = 0,0262 \pm 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2.3.5 Il faut introduire à peu près 3 % de $[\text{MgY}]^{2-}$ pour que l'on puisse observer un virage net à l'équivalence entre la couleur rouge violacé et le bleu.



2.3.7 Le couple rédox à considérer est $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}$
Le potentiel de Nernst est

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,06}{2} \log([\text{Hg}^{2+}]) = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{K_d(\text{HgY}^{2-}) \cdot [\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]}\right)$$

$[\text{HgY}^{2-}]$ étant beaucoup plus stable que $[\text{CaY}^{2-}]$ et le volume d'eau ajouté étant important devant le volume de réactif titrant, on peut considérer que $[\text{HgY}^{2-}] = \text{constante}$. On peut donc écrire : $E = A - 0,03 \log [\text{Y}^{4-}]$ où A est une constante : équation (1)

2.3.8 Equation (1) :

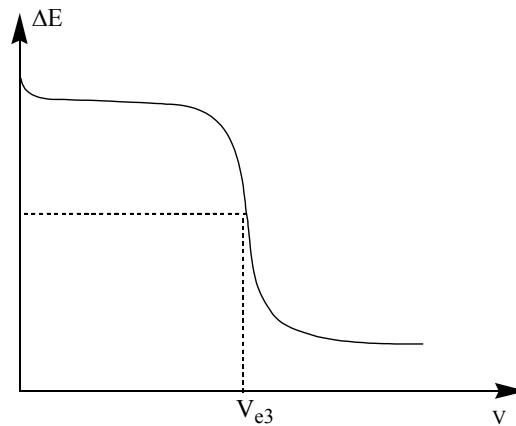
$$E = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{K_d(\text{HgY}^{2-}) \cdot [\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]}\right) = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,03 \cdot \log\left(\frac{K_d(\text{HgY}^{2-}) \cdot [\text{HgY}^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{K_d(\text{CaY}^{2-}) \cdot [\text{CaY}^{2-}]}\right)$$

$$E = B + 0,03 \cdot \log\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaY}^{2-}]}\right) \text{ où B est une constante : équation (2)}$$

$V < V_3$: l'équation (2) implique que E diminue quand on ajoute de l'EDTA car $[\text{Ca}^{2+}]$ diminue et $[\text{CaY}^{2-}]$ augmente

$V = V_3$: L'équation (1) implique que E diminue brutalement car $[\text{Y}^{4-}]$ augmente brutalement

$V > V_3$: l'équation (1) implique que E diminue régulièrement en même temps que l'on ajoute de l'EDTA.



$$2.3.9 \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{e3}}{V_3}$$

3 Etude cinétique d'un échange de ligand dans la sphère de coordination du cobalt III.

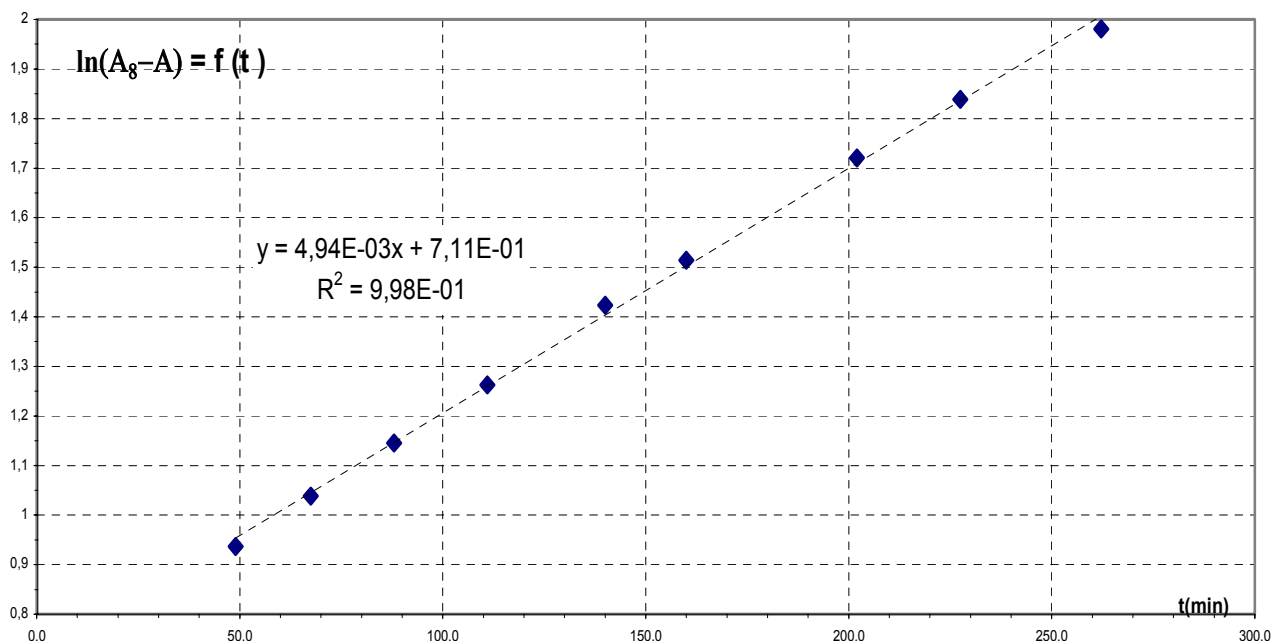
3.1 $v = k [C_1]^\alpha [SCN^-]^\beta$, la concentration en thiocyanate est beaucoup plus élevée que celle du complexe C_1 , par suite on est dans des conditions de dégénérescence de l'ordre pour SCN^- , dont la concentration au cours de l'expérience sera considérée comme constante $[SCN^-] = [SCN^-]_0$. Donc $v = k [SCN^-]_0^\beta [C_1]^\alpha = k_{app} [C_1]^\alpha$. L'ordre apparent est α , c'est l'ordre partiel par rapport à C_1 .

3.2 $A = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$ I_0 est l'intensité du faisceau lumineux incident, I est l'intensité du faisceau lumineux transmis. L'absorbance dépend de la longueur d'onde, de la température, de la nature du solvant, de la substance et de sa concentration. La loi de Beer-Lambert est : $A(\lambda) = \sum \varepsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$. L'absorbance n'a pas d'unité, la longueur est généralement exprimée en cm, la concentration en mol.L⁻¹ et donc le coefficient d'absorption molaire en cm⁻¹.L.mol⁻¹. Cette loi s'applique pour des solutions très diluées, homogènes, non fluorescentes et pour une radiation parfaitement monochromatique.

3.3 $A = \varepsilon_1 \cdot l \cdot [C_1] + \varepsilon_2 \cdot l \cdot [C_2]$; $A_\infty = \varepsilon_2 \cdot l \cdot [C_1]_0$; $A = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot l \cdot [C_1] + A_\infty$

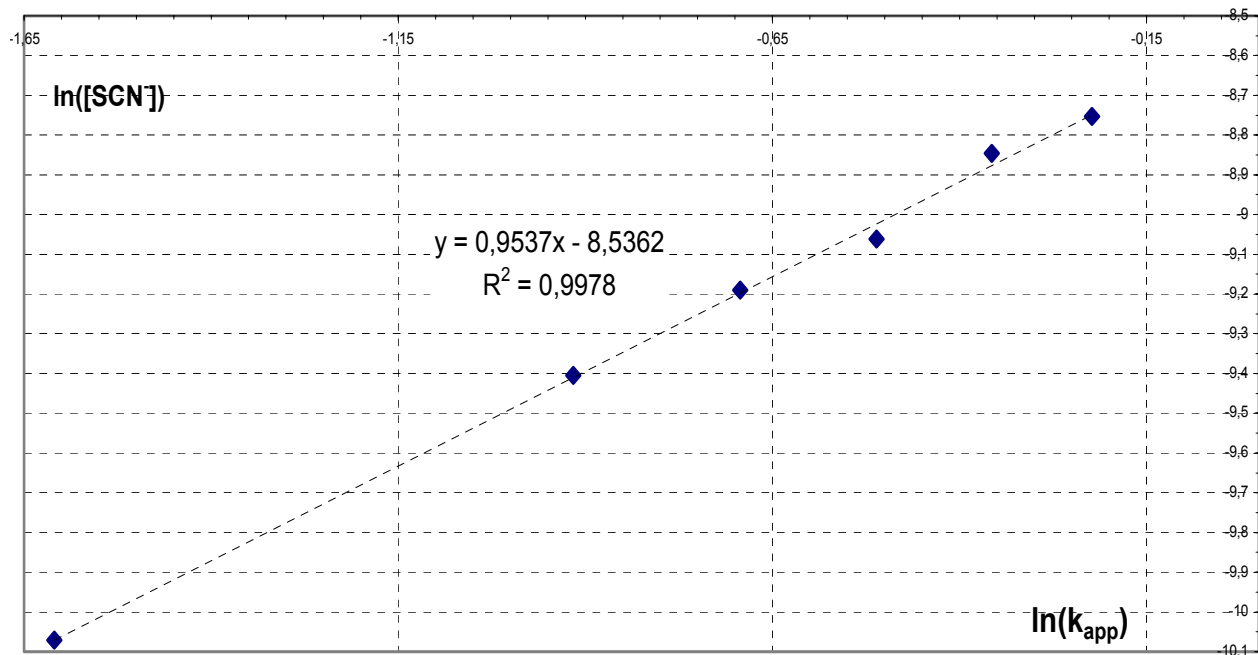
$$\ln\left(\frac{[C_1]_0}{[C_1]}\right) = k_{app} \cdot t = \ln\left(\frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty}\right)$$

3.4 L'ordre apparent étant de un, $\ln(A_0 - A)$, la pente donne k_{app} . Le coefficient de corrélation est de 0,9984, on a donc bien une droite de pente $p = 4,94 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Par suite $k_{app} = 8,23 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. On a donc bien $\alpha = 1$



3.5 La solution de perchlorate ajoutée joue le rôle de sel de fond en maintenant la force ionique constante dans chaque fiole.

3.6 $v = k \cdot [C_1] \cdot [SCN^-]_0^\beta = k_{app} \cdot [C_1]$, donc on trace $\ln(k_{app}) = f(\ln[SCN^-])$, c'est une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$ le coefficient de corrélation est de 0,9978, la pente de 0,954, donc $\beta = 1$ et $\ln(k) = -8,54$ d'où $k = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L}$



4 Influence de la quantité de matière eau sur la position d'un équilibre d'estérification.

4.1

4.1.1 Pour la réaction $\sum_i \nu_i B_i = 0$, $\nu_i \cdot d\xi = dn_i$; si on prend $\xi = 0$ à $t = 0$: $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$.

4.1.2 Pour une évolution élémentaire d'un système fermé, sans travail échangé autre que celui des forces de pression, où T et P sont uniformes et $P = P_{\text{ext}}$:

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_i$$

avec δS_i entropie interne créée par suite de phénomènes irréversibles.

Lorsque l'irréversibilité résulte d'une réaction chimique :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) \cdot d\xi = VdP - SdT + \Delta_r G \cdot d\xi$$

En comparant ces expressions, il vient : $-T\delta S_i = \Delta_r G \cdot d\xi$, par suite et en vertu du second principe ($\delta S_i \geq 0$), on en déduit la condition d'évolution $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$, il y a égalité si le système est à l'équilibre.

4.2

4.2.1 éthanoate de pentyle

$$4.2.2 \quad K^\circ = \frac{a_E^{\text{éq}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{a_A^{\text{éq}} \cdot a_P^{\text{éq}}} = \frac{x_E^{\text{éq}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{x_A^{\text{éq}} \cdot x_P^{\text{éq}}} = \frac{n_E^{\text{éq}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{n_A^{\text{éq}} \cdot n_P^{\text{éq}}}, \text{ d'où } K^\circ = 3,77$$

$$4.2.3 \quad \Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{atom}} H^\circ(P) + \Delta_{\text{atom}} H^\circ(A) - \Delta_{\text{atom}} H^\circ(E) - \Delta_{\text{atom}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(P) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(A) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(E) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{atom}} H^\circ(P) = \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{O-H}) + 4\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-C}) + 11\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{C-O})$$

$\Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{A}) = \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{O-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-C}) + 3\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C=O})$
 $\Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{E}) = 5\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-C}) + 14\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-H}) + 2\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{C=O})$
 $\Delta_{\text{atom}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{O-H})$
 Donc $\Delta_rH^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{P}) + \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{A}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{E}) - \Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 41,6 + 52,2 - 43,9 - 44 = 5,9$
 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Faiblement endothermique.

4.2.4 $\Delta_rG^\circ = -RT \ln(K^\circ) = -3,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_rG^\circ = \Delta_rH^\circ - T \Delta_rS^\circ$ d'où $\Delta_rS^\circ = 30,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

4.2.5 Une augmentation de température à pression constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique c'est à dire celui de l'estérification, le rendement de la réaction d'estérification devrait donc augmenter. Mais compte tenu de la faible valeur de Δ_rH° , l'influence de la température sur le rendement sera négligeable.

4.2.6 On peut écrire $A = R.T \ln \frac{K^\circ}{Q}$, avec $Q = \frac{n_E^i \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}^i}{n_P^i \cdot n_A^i} = \frac{1,32 \times 1,32}{0,68 \times 2,68} = 0,96$ d'où

$A = 3,4010^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$ par suite $d\xi > 0$ on observe donc un déplacement de l'équilibre chimique dans le sens 1, le rendement en ester augmente donc.

La composition à l'équilibre est donnée par la résolution de l'équation suivante :

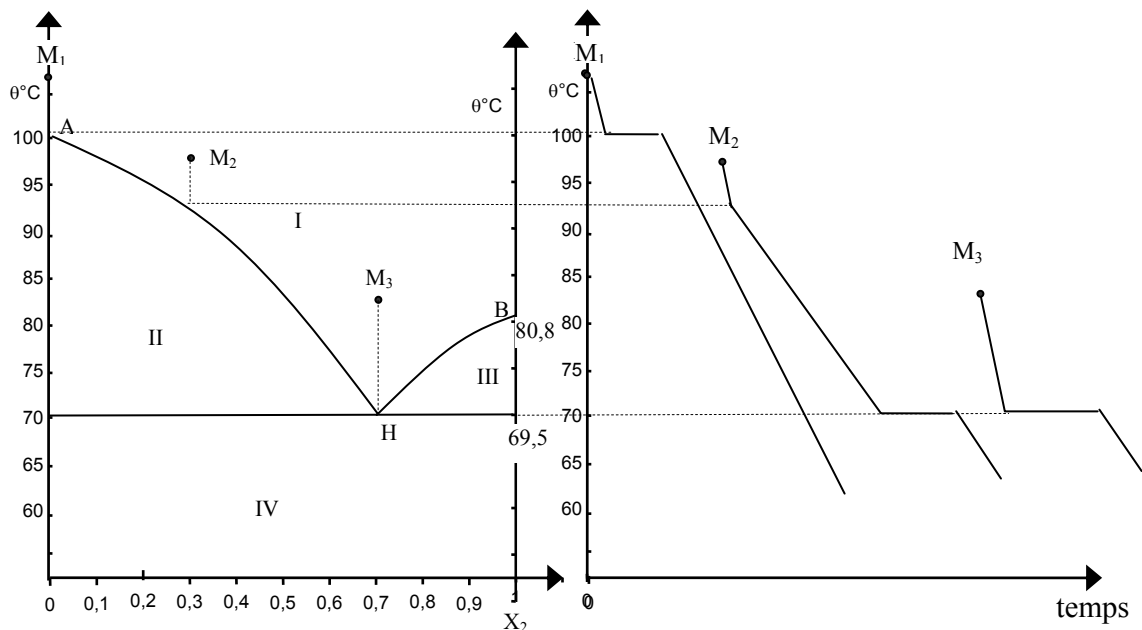
$$K^\circ = \frac{(1,32 + \xi)^2}{(0,68 - \xi) \cdot (2,68 - \xi)}$$
 d'où $\xi = 0,36 \text{ mol}$ $n_E = n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,68 \text{ mol}$, $n_P = 0,32 \text{ mol}$ et $n_A = 2,32 \text{ mol}$.

4.3

4.3.1 Courbe de rosée.

4.3.2 Hétéroazéotrope. La variance $v = N - R + 2 - \varphi = 4 - 2 + 2 - 3 = 1$, comme on impose la pression (système isobare) le nombre de degré de liberté du système physico chimique est nul. La température et la composition des phases sont donc fixées pendant toute la durée du changement d'état au point H.

4.3.3 .



4.3.4 Un mélange de fraction molaire $x_2 = 0,3$ à 80°C , contient du cyclohexane vapeur et de l'eau liquide en équilibre avec de l'eau vapeur. La phase liquide est constituée d'eau pure, la phase

gazeuse est constituée de cyclohexane et d'eau sa composition est donnée par la fraction molaire en cyclohexane dans la phase gaz, $x_2^g = 0,55$

4.3.5

$$4.3.5.1 \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial (H - TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - \left(\frac{\partial (TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = h_i - T \cdot s_i$$

$$4.3.5.2 \quad \mu_2^V(T, P) = \mu_2^{*V}(T, P) + RT \ln(x_2^V); \quad \mu_2^L = \mu_2^{*L}(T, P)$$

4.3.5.3 Sous la pression P et à la température T, il y a, à l'équilibre, égalité des potentiels chimiques.

$$\mu_2^V(T, P) = \mu_2^{*V}(T, P) + RT \ln(x_2^V) = \mu_2^L = \mu_2^{*L}(T, P)$$

$$4.3.5.4 \quad -R \ln(x_2^V) = \frac{\mu_2^{*V} - \mu_2^{*L}}{T} \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_2^{*V} - \mu_2^{*L}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{(h_2^{*V} - h_2^{*L})}{T^2}, \text{ (Gibbs-Helmholtz) donc,}$$

en considérant que le diagramme est tracé à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$: $\frac{\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ}{RT^2} = \left(\frac{d(\ln x_2^V)}{dT} \right)$; on

en déduit, en intégrant entre la température d'ébullition du cyclohexane pur et T celle de fin de vaporisation du mélange de composition x_2^V : $\int_{T_2^*}^T \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ}{RT^2} dT \right) = \int_1^{x_2^V} d(\ln x_2^V)$ et, en

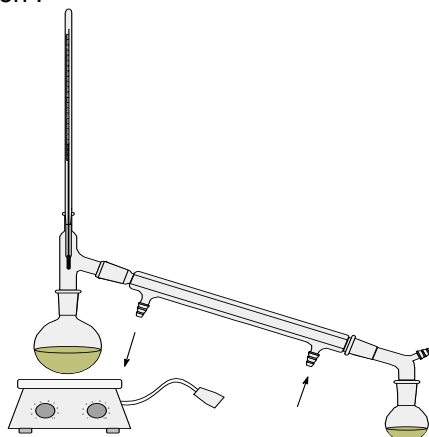
négligeant la variation de l'enthalpie de vaporisation avec la température :

$$\boxed{\ln(x_2^V) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T} \right)}$$

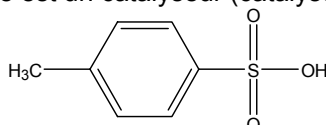
4.3.5.5 En utilisant les coordonnées d'un point proche de T_2^* ($x = 0,9$ et $T = 351,7 \text{ K}$) on trouve $\Delta_{\text{vap}} H_2^\circ = 51,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4.4

4.4.1 Montage d'hydrodistillation :



4.4.2 L'acide paratoluènesulfonique est un catalyseur (catalyse acide).



4.4.3 0,40 mol d'eau sont susceptibles de se former

$$x_2^v = 0,70 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_2 + 0,40} \text{ d'où } n_2 = 0,93 \text{ mol d'où}$$

$$V = \frac{n_2 \cdot M_2}{\rho} = \frac{0,93 \times 84}{0,779} = 101 \text{ mL}$$

4.4.4 Composition du distillat : tant qu'il reste de l'eau dans le ballon le distillat contient un mélange hétéroazéotropique eau cyclohexane de composition constante $x_H = x_2 = 0,7$.

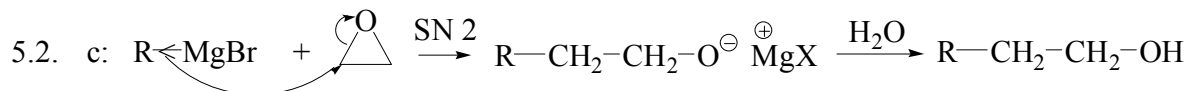
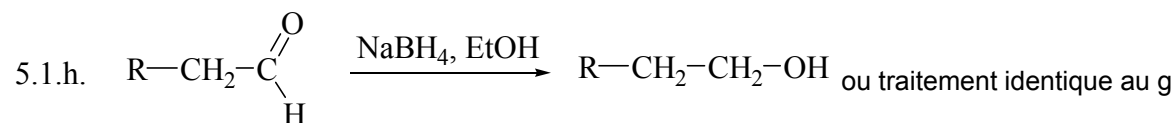
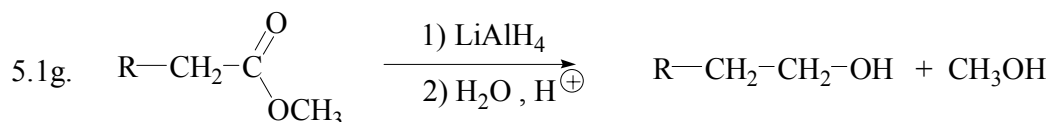
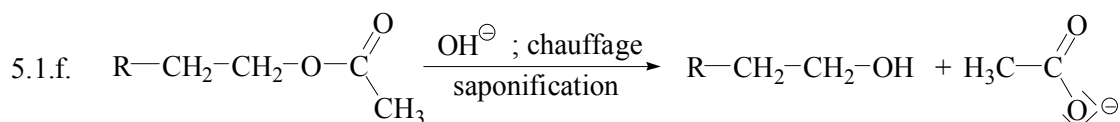
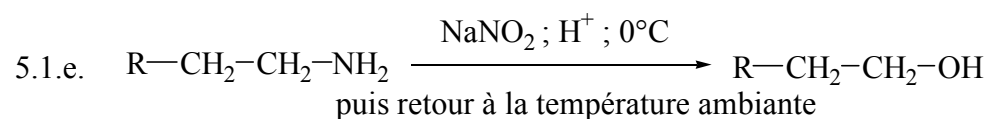
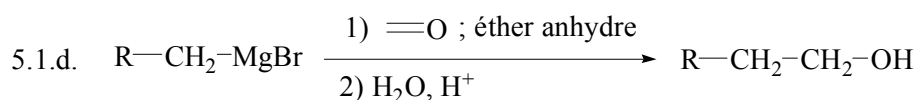
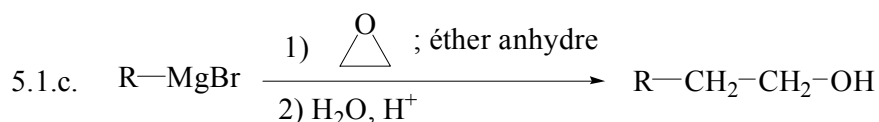
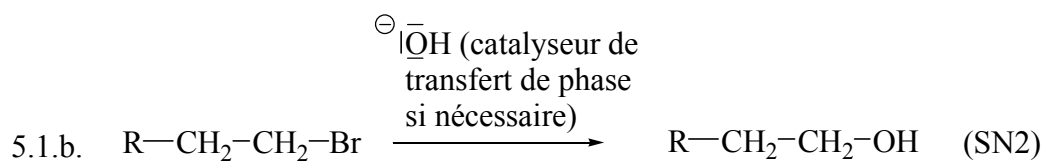
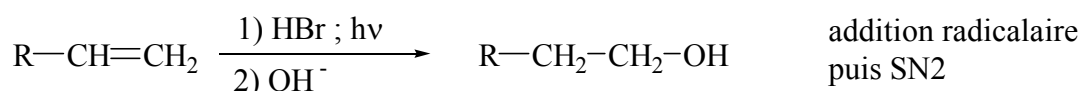
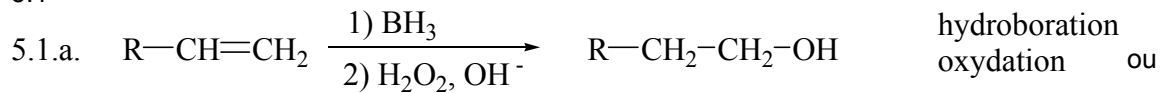
Composition du ballon : le mélange s'appauvrit en eau, jusqu'à sa disparition. Enlever l'eau du système réactionnel au fur et à mesure de sa formation permet de déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification dans le sens de la formation de l'ester. Au final lorsque toute l'eau a été extraite, il ne reste dans le ballon que du cyclohexane et l'ester formé ainsi que l'acide paratoluènesulfonique.

4.4.5 L'eau étant plus dense que le cyclohexane, le tube décanteur permet le recyclage du cyclohexane. L'introduction de 40 mL de cyclohexane est alors suffisante pour extraire toute l'eau du milieu réactionnel. Il est aisé par l'intermédiaire du tube décanteur d'éliminer l'eau. On peut alors vérifier que la transformation chimique est terminée lorsque le volume d'eau dans le tube décanteur ne varie plus.

Partie B

5 Interconversion de groupe fonctionnel conduisant à la synthèse d'un alcool primaire

5.1

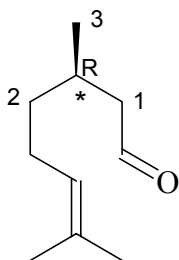


6 Deux exemples d'utilisation des énamines en synthèse organique

6.1

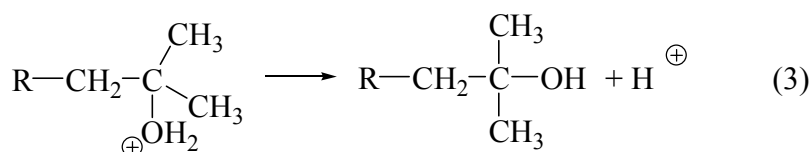
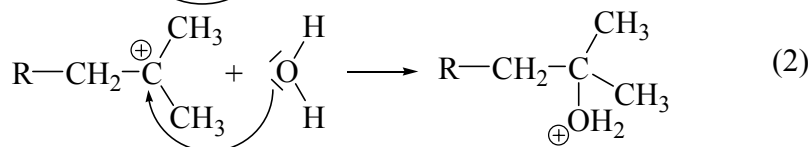
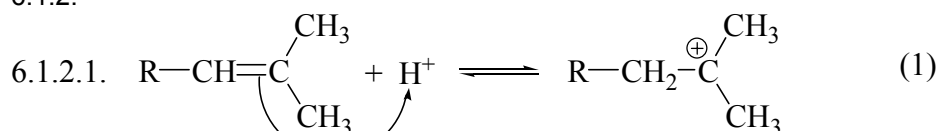
6.1.1.

6.1.1.1.



6.1.1.2 Le signe (+) signifie dextrogyre, et fait référence à l'activité optique du citronellal qui fait tourner dans le sens des aiguilles d'une montre le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement pour un observateur qui regarde en direction de la source lumineuse.

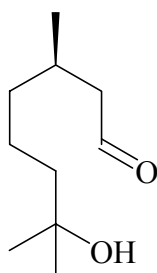
6.1.2.



6.1.2.2. L'étape 1 est en général l'étape cinétiquement déterminante.

6.1.2.3. C'est la règle de Markovnikov : lors de l'addition électrophile d'un composé de type $\overset{\delta^+}{\text{H}} \rightarrow \overset{\delta^-}{\text{A}}$ sur un alcène dissymétrique, l'hydrogène se fixe de manière à former le carbocation le plus stable.

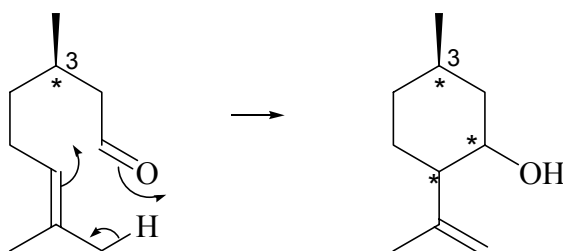
6.1.2.4.



7-hydroxy-3,7-diméthyl-octanal

6.1.3.

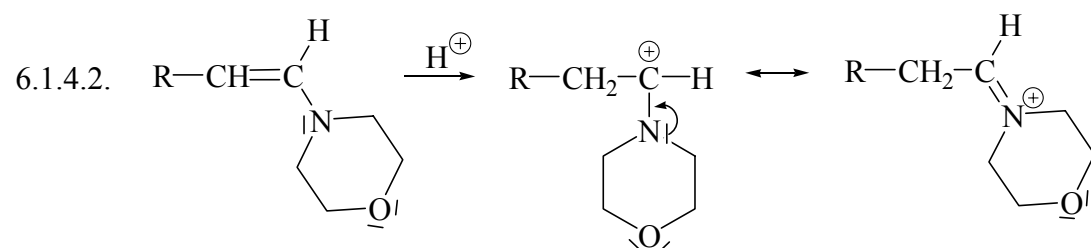
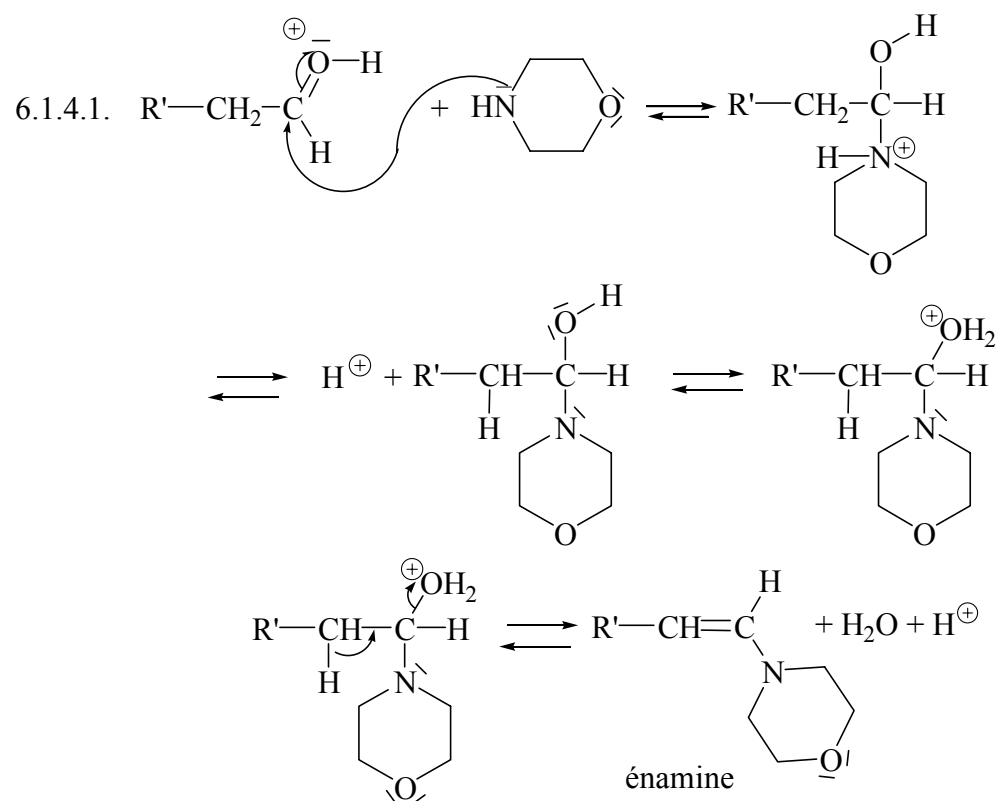
6.1.3.1.



6.1.3.2. Il y a création de deux carbones asymétriques \Rightarrow on peut donc obtenir quatre stéréoisomères, chaque carbone asymétrique créé pouvant être soit R, soit S.

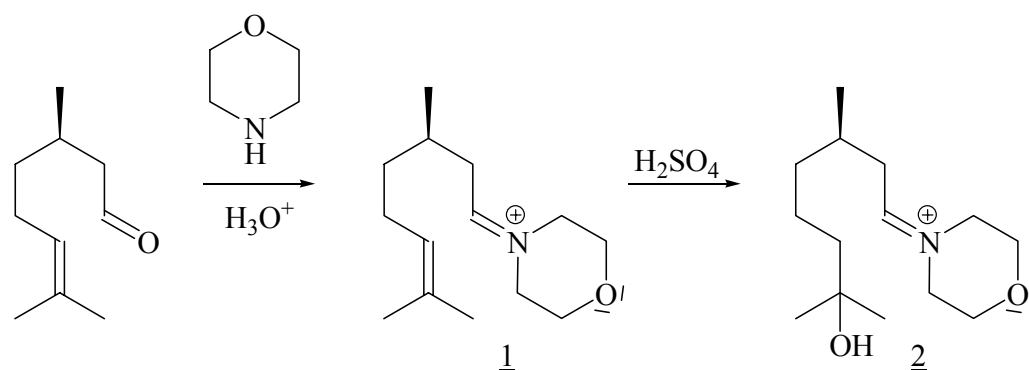
6.1.3.3. Ce sont des diastéréoisomères puisque la configuration du carbone 3 reste R.

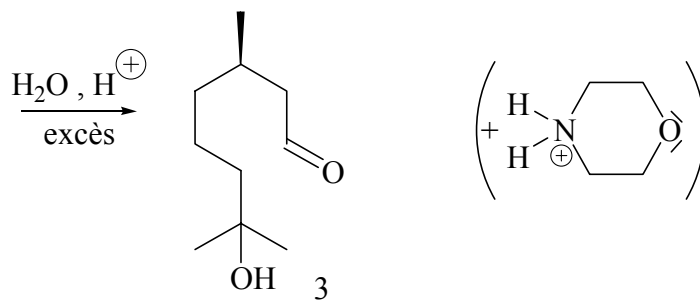
6.1.4.



6.1.5.

6.1.5.1.





6.1.5.2. Etape 1 : protection

Etape 2 : déprotection

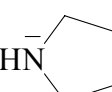
6.1.5.3. • La bande élargie de la vibration d'élongation de la liaison O–H associée (3400 cm^{-1}) n'apparaît que dans le spectre du 7-hydroxy-3,7-diméthyl-octanal.

Remarques (non demandées):

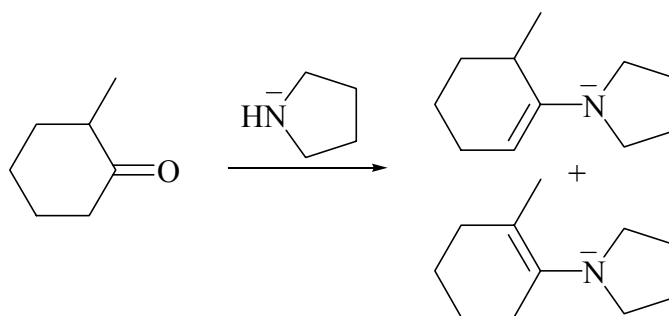
- La bande caractéristique d'absorption de la double liaison C=C n'apparaît pas (pas de modification du moment dipolaire) dans le spectre IR du citronellal.
- Les bandes C=O (1725 cm^{-1}) et C–H (2720 cm^{-1}) de la fonction aldéhyde sont présentes dans les deux spectres.

6.2.

6.2.1.

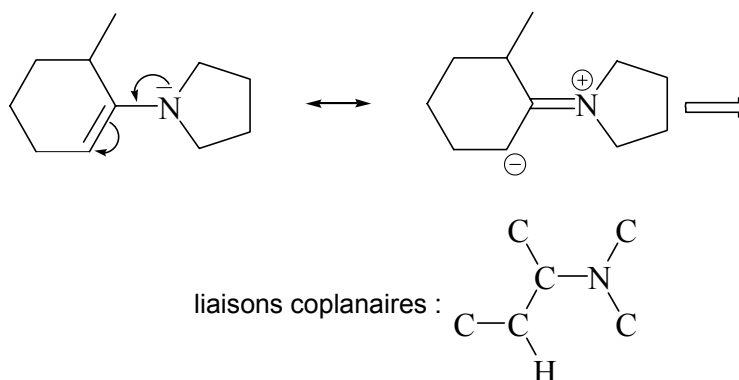
6.2.1.1. Formule topologique de la pyrrolidine :  (azacyclopentane)

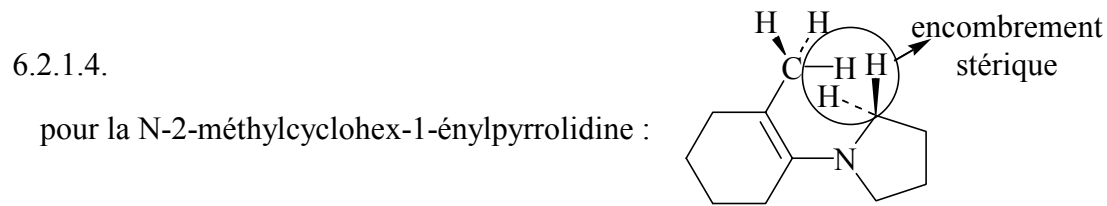
6.2.1.2.



N-2-méthylcyclohex-1-énylpyrrolidine

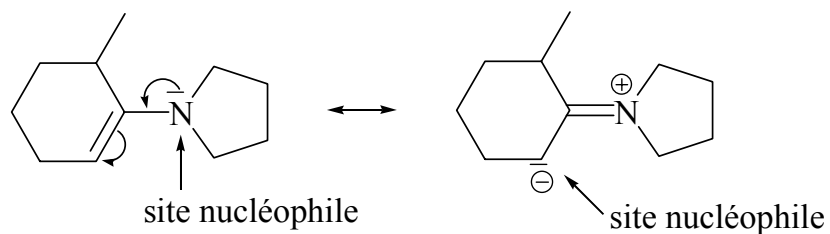
6.2.1.3.



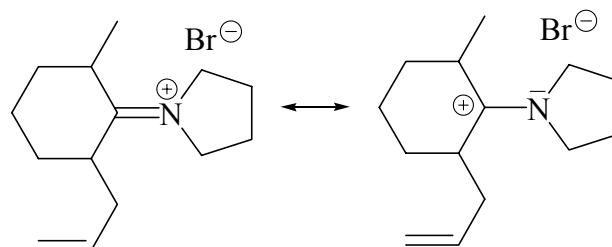


6.2.2.

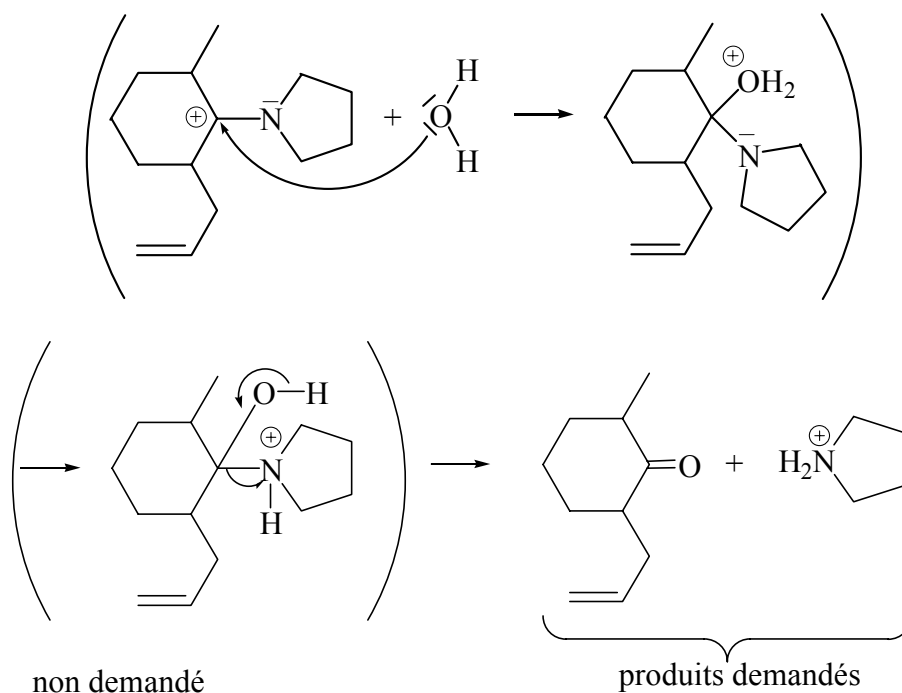
6.2.2.1.



6.2.2.2.

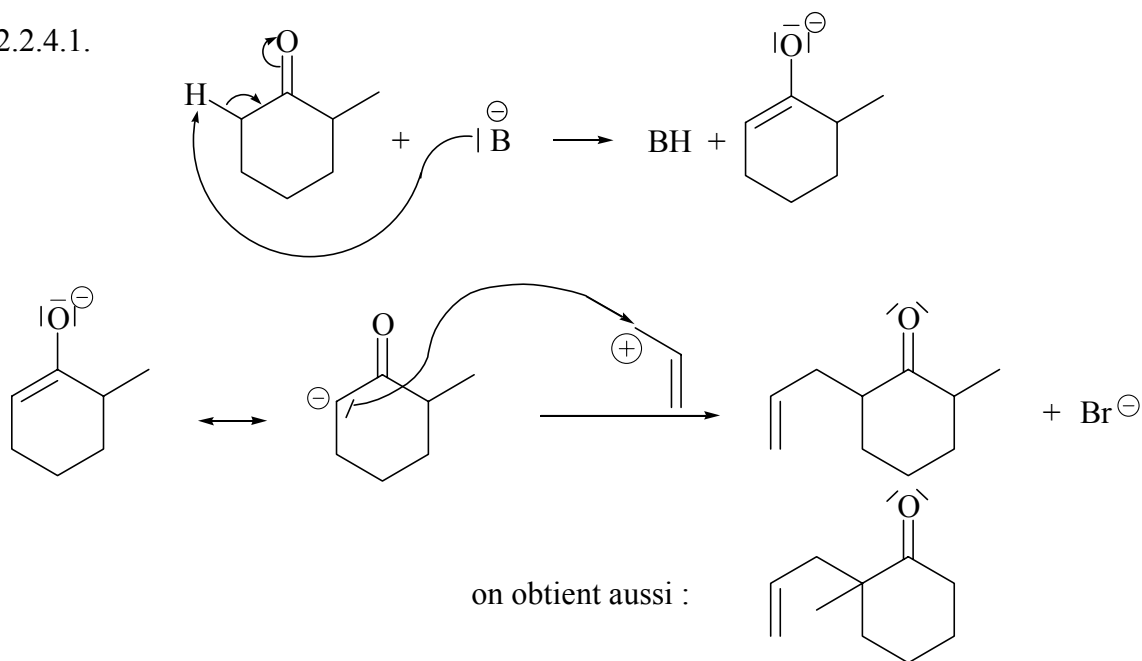


6.2.2.3.



6.2.2.4.

6.2.2.4.1.



6.2.2.4.2. - la réaction est régiosélective

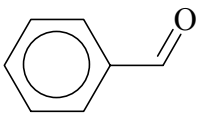
- on évite la polyalkylation car le cation immonium intermédiaire n'a plus d'atome de carbone nucléophile.

- on évite la réaction de céto-lisation (addition d'un ion énolate sur la cétone).

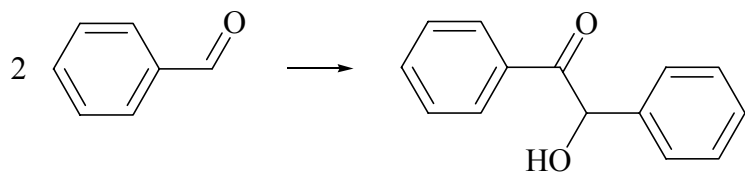
7 Synthèse d'un agent anticonvulsivant : la 5,5-diphénylhydantoïne ou phénantoïne ou phénytoïne.

7.1.

7.1.1.

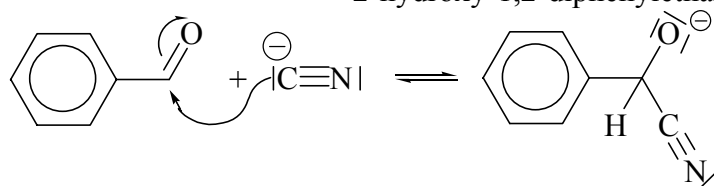
7.1.1.1. CN^- : 23 mmol
 : 147 mmol } les ions cyanure sont introduits en quantité catalytique

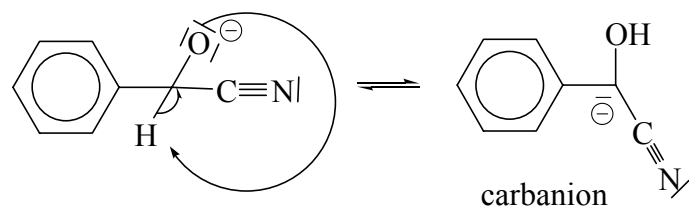
7.1.1.2.



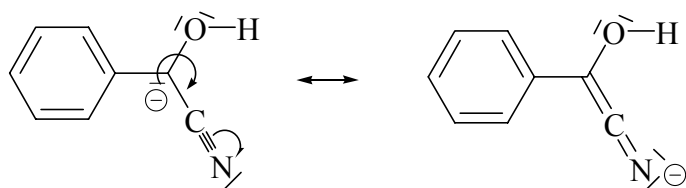
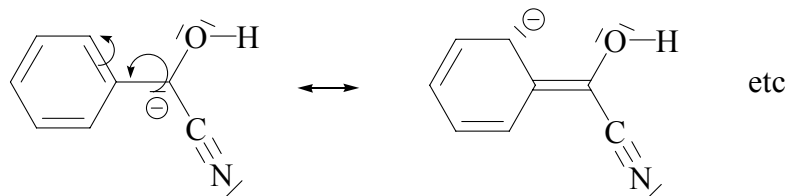
2-hydroxy-1,2-diphényléthanon

7.1.1.3.

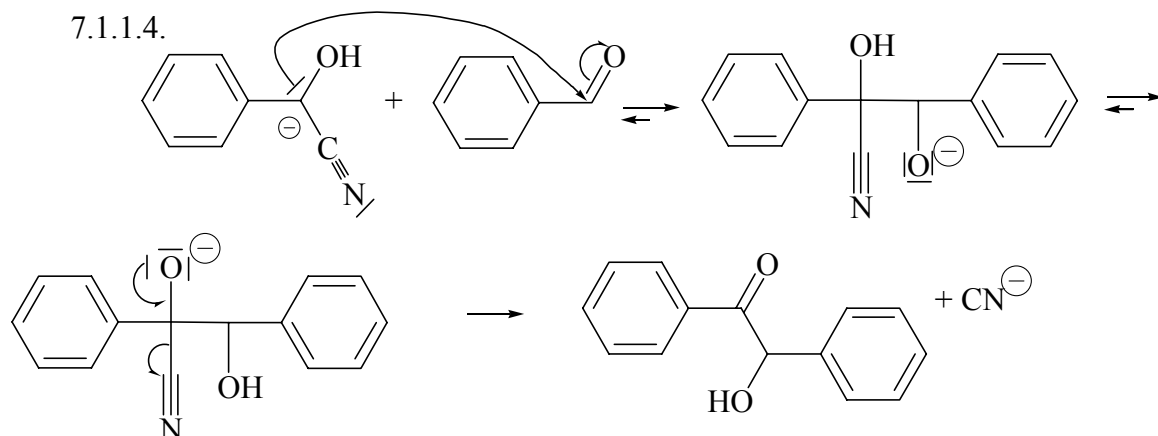




Formules mésomères :



7.1.1.4.



7.1.2.

7.1.2.1. DL 50 = dose létale 50

C'est la dose qui provoque la mort de 50 % des individus d'une population donnée.

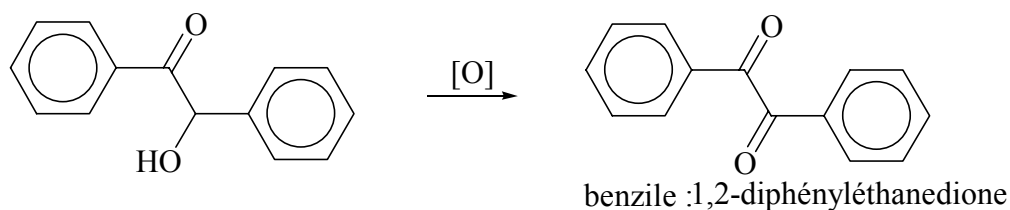
L'ion cyanure, excellent ligand, prend la place du dioxygène dans l'hémoglobine et provoque la mort par asphyxie (la victime est cyanosée).

7.1.2.2. Par oxydation à l'air, il se forme de l'acide benzoïque. Il pourrait y avoir formation d'acide cyanhydrique, toxique par inhalation.

7.1.2.3. On peut frotter la paroi du ballon avec une baguette de verre pour initier la cristallisation du produit.

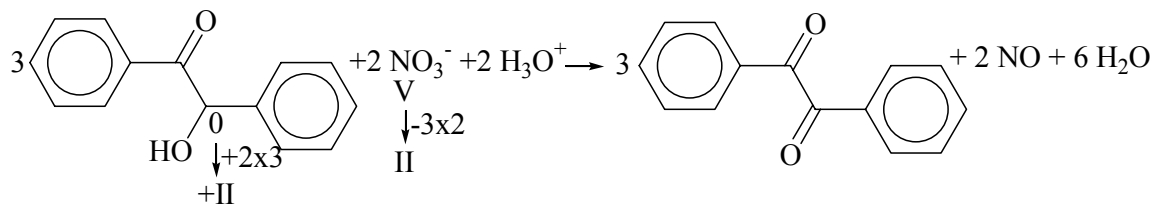
7.2.

7.2.1.



Les deux fréquences d'absorption correspondent au couplage des deux C=O et aux deux modes de vibration qui en résultent : symétrique et antisymétrique.

7.2.2.



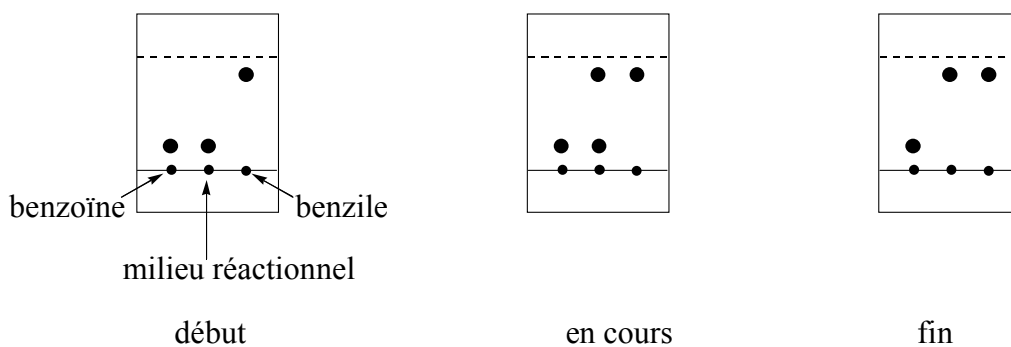
Lors de cette réaction, il se forme du monoxyde d'azote gazeux, toxique, qui au contact de l'air s'oxyde en dioxyde d'azote (NO₂, vapeur rousse) toxique lui aussi.

7.2.3.

Si l'on dispose du produit attendu commercial, on fait une plaque avec un dépôt de benzoïne, un dépôt du mélange réactionnel et un dépôt de benzile. A la fin de la réaction, la tache correspondant à la benzoïne dans le milieu réactionnel a disparu.

On peut prévoir que la benzoïne, plus polaire et susceptible de former des liaisons hydrogène, aura plus d'affinité pour la phase fixe, et donc le rapport frontal R_f le plus faible.

7.2.4.

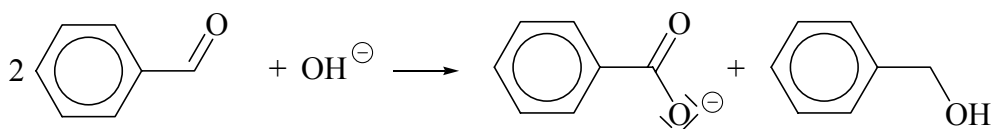


7.3.

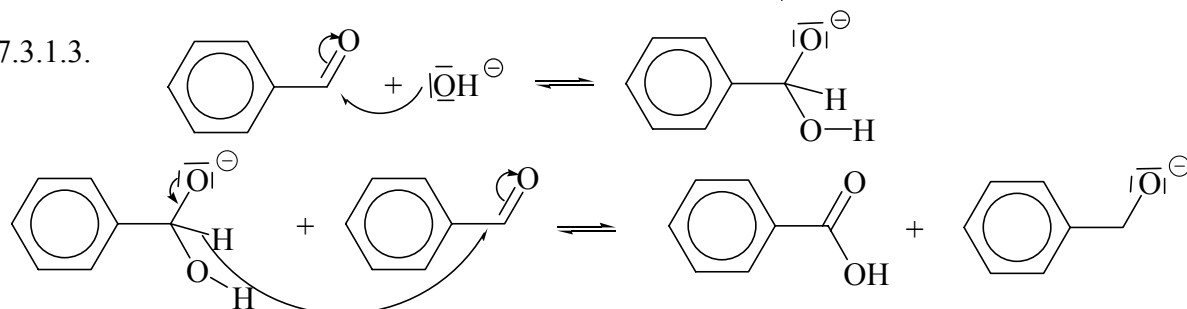
7.3.1.

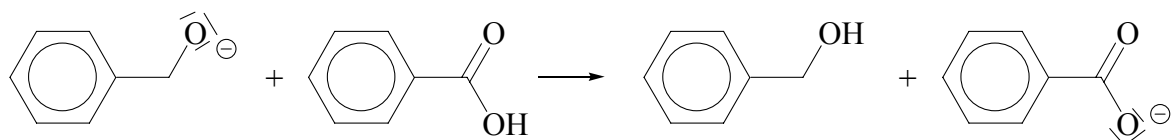
7.3.1.1. Les aldéhydes n'ayant pas d'atome d'hydrogène porté par un atome de carbone un α du C=O donnent une réaction de Cannizzaro en milieu basique. C'est une dismutation.

7.3.1.2.

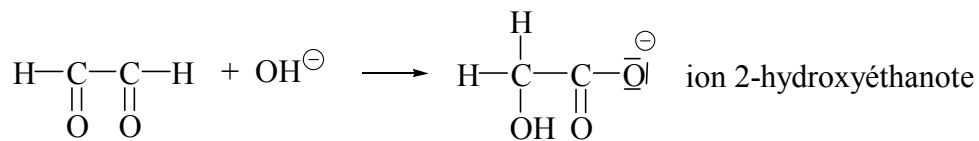


7.3.1.3.

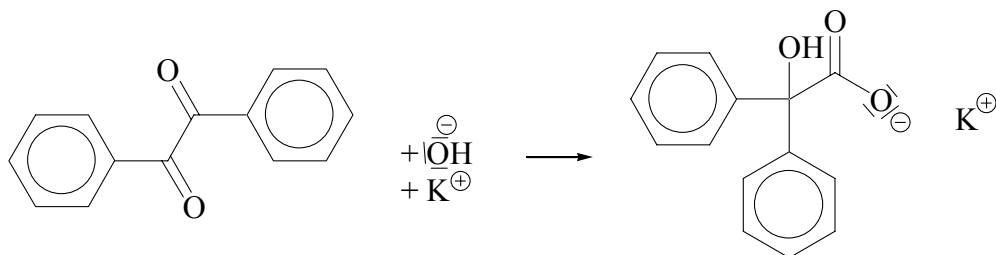




7.3.1.4.

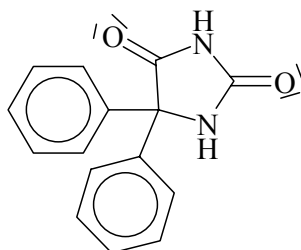


7.3.1.5.



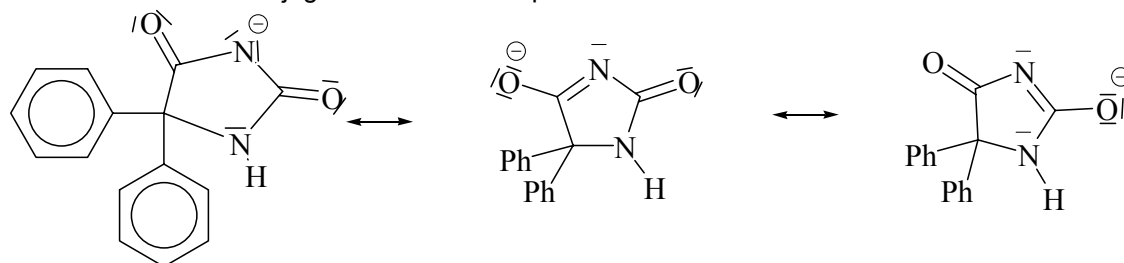
7.3.2.

7.3.2.1.

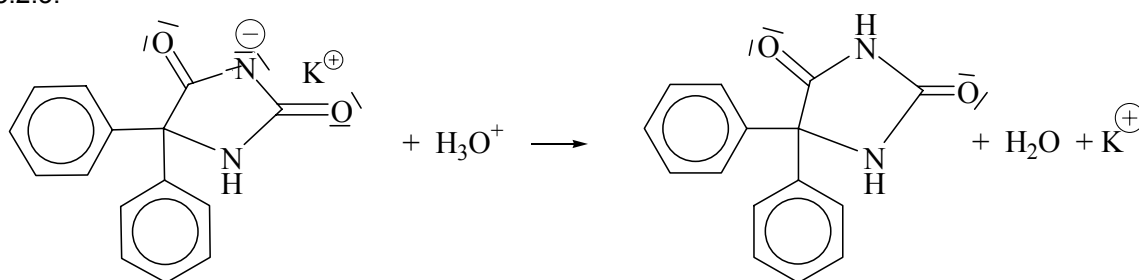


$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

7.3.2.2. La base conjuguée est stabilisée par résonance :



7.3.2.3.



soluble dans l'eau
(ionique)

insoluble
(moléculaire)

7.3.2.4.

