

A.II.1

Exercice 1

Le carbonate de calcium se dissocie selon la réaction : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

- 1) Déterminer la variance du système. L'interpréter. Quelle est la variance si l'état d'équilibre est réalisé en partant seulement de carbonate de calcium ?
- 2) A 1100 K, on introduit $n = 0,100$ mole de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V . L'enthalpie libre de réaction à cette température vaut $14,7 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 1100 K.
- 3) On impose $V = 10 \text{ L}$. Montrer que le système évolue. Déterminer la composition du système dans l'état final et la pression régnant dans le réacteur.
- 4) On impose maintenant $V = 100 \text{ L}$. Déterminer la composition du système dans l'état final et la pression régnant dans le réacteur.
- 5) Donner l'allure de la courbe de variation de pression P dans le réacteur en fonction de son volume.

Donnée : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 2

La paraméthylacétophénone possède des propriétés olfactives qui la font utiliser dans les parfums à dominante de lilas où elle est très appréciée pour sa rémanence. On l'obtient par acylation du toluène. Pour la synthétiser on fait réagir 36,8 g de toluène avec 29,4 g de chlorure d'aluminium anhydre et 10,2 g d'anhydride éthanóique. Après réaction on réalise une hydrolyse acide puis on neutralise la solution. Après séparation de la phase organique on la sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant on recueille 9,38 g de produit brut.

- 1) Préciser la régiosélectivité de cette réaction. Quels sont les produits susceptibles de se former ? Quel est le produit majoritaire ? On justifiera les réponses.
- 2) Ecrire le bilan de la réaction. Comment obtient-on l'anhydride éthanóique ?
- 3) Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction et préciser la quantité de chlorure d'aluminium qu'il faut utiliser. Déterminer le rendement.
- 4) En acylant le benzène puis en alkylant le produit obtenu obtient-on la paraméthylacétophénone ?
- 5) On purifie le produit par distillation fractionnée. Expliquer le principe.

Données :

masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

C : 12,0 ; H : 1,0 ; O : 16,0 ; Al : 27 ; Cl : 35,5

B.I.2

Exercice 1 : Le cuivre au degré (II)

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

1. Pour : $2 \text{ Cu}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{ CuO}_{(s)}$, on donne : $\Delta_r G^\circ(T) = -304 + 0,180.T$ (en kJ.mol^{-1} ; T en K).

L'air sec sous 1,01 bar peut-il oxyder $\text{Cu}_{(s)}$ en $\text{CuO}_{(s)}$ à 25°C ?

2. a) Le cuivre au degré d'oxydation (+II) existe dans l'eau sous une forme hexahydratée $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ qu'on peut noter Cu^{2+} ; il manifeste des propriétés acides : $\text{p}K_A(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{OH})^+) = 7,3$.

Évaluer le pH d'une solution à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, sel totalement soluble.

b) Sachant que $\text{p}K_S(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20$, vérifier qu'une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ ne contient aucun précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

3. On considère 1,0 L d'une solution contenant 10^{-3} mol de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ tamponnée à $\text{pH} = 10$. Quelle est la quantité minimale n (en mol) de NH_3 qu'il faut ajouter pour redissoudre entièrement le précipité en négligeant la dilution ? À ce pH, on considérera qu'on peut négliger les propriétés basiques de NH_3 .

On donne $\beta_4(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 10^{13}$ pour l'équilibre : $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{ NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

4. Quels volumes d'une solution molaire d'ammoniac et d'une solution molaire d'ammonium (NH_4^+) faudrait-il mélanger pour obtenir 1,0 L d'une solution tampon de $\text{pH} = 10$?

On donne : $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 2 : Synthèse de la proparacaine à partir de l'acide para-hydroxybenzoïque

1. On considère l'acide 4-hydroxybenzoïque ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) et un de ses isomères de position l'acide 2-hydroxybenzoïque ; l'un des isomères possède une température de fusion $T_{\text{fus}} = 213^\circ\text{C}$, l'autre $T_{\text{fus}} = 160^\circ\text{C}$. Ces composés sont purifiés par recristallisation et identifiés par la prise de leur point de fusion.

Rappeler le principe de la recristallisation et de la mesure de la mesure d'un point de fusion ; attribuer les températures de fusion aux deux isomères.

2. La synthèse débute par la réaction suivante :

Acide 4-hydroxybenzoïque + mélange sulfonitrique \longrightarrow A (acide 3-nitro-4-hydroxybenzoïque)

a) Proposer un schéma de Lewis de l'acide nitrique et une géométrie. $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$.

b) Interpréter succinctement la régiosélectivité de la réaction.

c) Indiquer et expliquer la formation de l'électrophile.

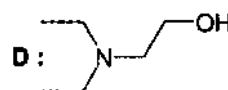
3. a) L'action de A à froid sur le 1-chloropropane en excès de soude donne B après neutralisation.

Proposer une structure pour B en précisant le rôle de l'excès de soude.

b) On fait ensuite agir B sur le chlorure de thionyle en présence de pyridine : on obtient C.

Écrire l'équation de réaction traduisant l'obtention de C en précisant sa structure.

4. La réaction de D (formule ci-contre) sur C permet d'obtenir E après neutralisation du milieu.



La synthèse se termine par la réduction de E en présence d'étain en milieu acide suivi d'un retour en milieu basique ce qui permet d'obtenir la proparacaine ; on indique que l'étain permet la réduction du groupe nitro en groupe amine.

a) Proposer des structures pour E et la proparacaine en commentant.

b) Écrire l'équation de la réaction de réduction sachant que l'étain s'oxyde en son degré d'oxydation maximal (l'étain est dans la même colonne que le carbone ($Z(\text{C}) = 6$) dans la classification périodique).

c) Proposer un mécanisme interprétant l'obtention de E ?

C.II.2.

La quinoléine est un composé utilisé dans diverses industries (métallurgie, teintures, agroalimentaires, etc.). A l'état liquide, elle n'est pas miscible à l'eau.

Lors d'une expérience, 60 g de quinoléine ont été synthétisés et doivent être extraits du milieu réactionnel par de la vapeur d'eau.

1. Faire un schéma du dispositif utilisé pour récupérer la quinoléine (entraînement à la vapeur)
2. Estimer la température d'ébullition du mélange hétérogène eau – quinoléine, la pression dans le laboratoire étant de 740 mm de mercure. Données :

température °C	pression de vapeur saturante (mm Hg)	
	eau	quinoléine
98,0	707,27	7,62
98,5	720,15	7,80
99,0	733,24	7,97
99,5	746,52	8,15
100,0	760,00	8,35

3. Quelle est la composition de la vapeur obtenue lorsqu'il reste de la quinoléine dans le mélange réactionnel, mélange dont le comportement, en l'absence de quinoléine peut être assimilé à celui de l'eau.

4. Donner l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur à la pression du laboratoire du binaire eau-quinoléine. Préciser le nom des courbes et les phases présentes dans chaque domaine.

Données températures d'ébullition à la pression de 740 mm Hg
quinoléine: 230°C ; eau : 99,25°C

5. Calculez la quantité exprimée en grammes de vapeur d'eau nécessaire pour extraire les 60 g de quinoléine.

Données : masses molaires

quinoléine : 129 g.mol⁻¹ ; eau : 18 g.mol⁻¹

Une synthèse de la quinoléine a été proposée par Skrap en 1879. Elle fait l'objet des questions suivantes.

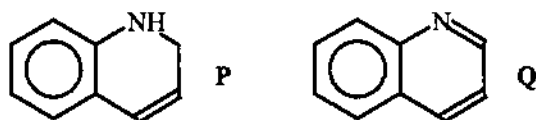
1. L'acroléine est le nom usuel du propène. En écrivant des formules mésomères limites, mettre en évidence les sites électrophiles de l'acroléine.

2. Montrer alors que la condensation de l'acroléine avec l'aniline ou aminobenzène doit conduire à deux produits : en donner les formules semi-développées. Soit N le produit dont le spectre infrarouge comporte une bande d'absorption intense à 1725 cm⁻¹ et, au dessus de 3100 cm⁻¹, une seule bande vers 3420 cm⁻¹, attribuable à la liaison N-H. Identifier N.

Quel signal de résonance magnétique du proton permettrait-il de différencier les deux produits de condensation envisageables ?

3. N est placé en milieu acide : une de ses fonctions est activée de manière similaire à ce qui se produit lors d'une acétalisation ; il se produit alors une réaction de cyclisation qui conduit à O. Expliquer en détaillant le mécanisme.

4. Comment passer de O à P ? Détailler le mécanisme.



5. La dernière étape de la synthèse est une oxydation (en fait, une déshydrogénation) qui fournit la quinoléine Q. Justifier le fait que des conditions douces permettent d'observer cette réaction.

C.II.2.

La quinoléine est un composé utilisé dans diverses industries (métallurgie, teintures, agroalimentaires, etc.). A l'état liquide, elle n'est pas miscible à l'eau.

Lors d'une expérience, 60 g de quinoléine ont été synthétisés et doivent être extraits du milieu réactionnel par de la vapeur d'eau.

1. Faire un schéma du dispositif utilisé pour récupérer la quinoléine (entraînement à la vapeur)
2. Estimer la température d'ébullition du mélange hétérogène eau – quinoléine, la pression dans le laboratoire étant de 740 mm de mercure. Données :

température °C	pression de vapeur saturante (mm Hg)	
	eau	quinoléine
98,0	707,27	7,62
98,5	720,15	7,80
99,0	733,24	7,97
99,5	746,52	8,15
100,0	760,00	8,35

3. Quelle est la composition de la vapeur obtenue lorsqu'il reste de la quinoléine dans le mélange réactionnel, mélange dont le comportement, en l'absence de quinoléine peut être assimilé à celui de l'eau.

4. Donner l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur à la pression du laboratoire du binaire eau-quinoléine. Préciser le nom des courbes et les phases présentes dans chaque domaine.

Données températures d'ébullition à la pression de 740 mm Hg
quinoléine: 230°C ; eau : 99,25°C

5. Calculez la quantité exprimée en grammes de vapeur d'eau nécessaire pour extraire les 60 g de quinoléine.

Données : masses molaires

quinoléine : 129 g.mol⁻¹ ; eau : 18 g.mol⁻¹

Une synthèse de la quinoléine a été proposée par Skrap en 1879. Elle fait l'objet des questions suivantes.

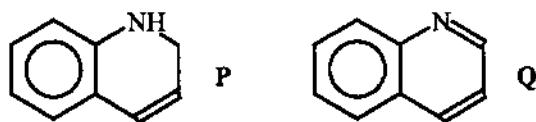
1. L'acroléine est le nom usuel du propène. En écrivant des formules mésomères limites, mettre en évidence les sites électrophiles de l'acroléine.

2. Montrer alors que la condensation de l'acroléine avec l'aniline ou aminobenzène doit conduire à deux produits : en donner les formules semi-développées. Soit N le produit dont le spectre infrarouge comporte une bande d'absorption intense à 1725 cm⁻¹ et, au dessus de 3100 cm⁻¹, une seule bande vers 3420 cm⁻¹, attribuable à la liaison N-H. Identifier N.

Quel signal de résonance magnétique du proton permettrait-il de différencier les deux produits de condensation envisageables ?

3. N est placé en milieu acide : une de ses fonctions est activée de manière similaire à ce qui se produit lors d'une acétalisation ; il se produit alors une réaction de cyclisation qui conduit à O. Expliquer en détaillant le mécanisme.

4. Comment passer de O à P ? Détailler le mécanisme.

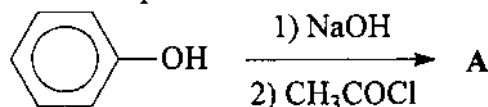


5. La dernière étape de la synthèse est une oxydation (en fait, une déshydrogénation) qui fournit la quinoléine Q. Justifier le fait que des conditions douces permettent d'observer cette réaction.

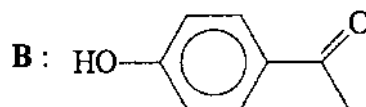
Sujet n°D.I.1

Exercice n°1 :

1) Identifier A et proposer un mécanisme pour sa formation.



2.1) En présence de AlCl_3 , A donne, après hydrolyse, 2 produits isomères B et B'.



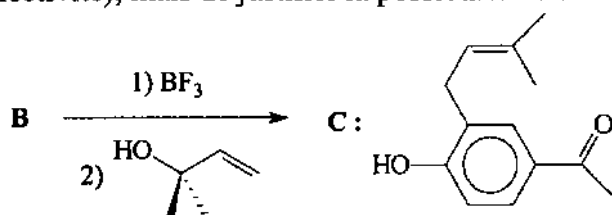
Proposer un mécanisme pour la formation de B et B'.

2.2) Comment justifier que la température de fusion de B' (4°C) est nettement inférieure à celle de B (110°C) ?

2.3) Décrire la méthode expérimentale permettant de séparer B et B' (liquides à pression ambiante).

3.1) On donne $Z(\text{B}) = 5$ et $Z(\text{F}) = 9$. Donner la structure de Lewis de BF_3 et en déduire la réactivité de la molécule de BF_3 ?

3.2) Justifier la formation du produit C suivant. On ne demande pas de mécanisme détaillé (en particulier pour la régiosélectivité), mais de justifier la possibilité de cette réaction.



Exercice n°2 :

Données : Produits de solubilité : à 298K

$\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$: $\text{pKs} = 13,8$

Constante globale de formation de complexe à 298K : $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$: $\log\beta_2 = 8,7$

Les ions Ag^+ en solution donnent avec les ions sulfites SO_3^{2-} un précipité blanc de $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ qui peut se redissoudre par formation d'un complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$. On négligera les propriétés basiques de SO_3^{2-} au sens de Bronsted.

1) Donner l'équation de dissolution d'une mole de précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ par formation du complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ et indiquer la valeur de la constante thermodynamique de cette réaction.

2) Montrer que la solubilité S du sulfite d'argent dans une solution contenant des ions sulfite se met sous la forme suivante : $S = a_1 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]^{p_1} + a_2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]^{p_2}$

Exprimer les constantes a_1 , a_2 , p_1 et p_2 en fonction des données du problème.

3) Déterminer la valeur de $\text{pSO}_3 = -\log[\text{SO}_3^{2-}]$ pour laquelle les deux termes de l'équation précédente sont égaux.

4) A 10mL d'une solution A de sulfite de sodium Na_2SO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), on ajoute quelques gouttes d'une solution B de nitrate d'argent AgNO_3 (à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$). La quantité d'ions Ag^+ ajoutée est évaluée à 10^{-7} mole.

Un précipité se forme-t-il ? Justifier rapidement.

Vérifier que le complexe $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ est majoritaire devant les ions Ag^+ .

E.II.2

Exercice 1 : Oxydation du benzaldéhyde.

1. Écrire l'équation - bilan de l'oxydation du benzaldéhyde liquide en acide benzoïque solide par une mole de dioxygène en voie sèche. Quelle est la variance de cet équilibre ?

2. Calculer $\Delta_r H^\circ$, enthalpie standard de réaction, de la réaction précédente à 25°C, ainsi que $\Delta_r S^\circ$, entropie standard de réaction à la même température.

En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$, à une température T quelconque en considérant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température et qu'il n'y a pas de changement d'état.

Que vaut la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ à 25°C ? Quelle est alors la pression en dioxygène ?

3. Une bouteille de benzaldéhyde est laissée au contact de l'air (composé de 20% de dioxygène et de 80% de diazote) à 25°C sous une pression de 1 bar. La réaction d'oxydation est-elle spontanée ?

4. Pour stabiliser le benzaldéhyde, faut-il augmenter ou diminuer la température ? Justifier.

5. Calculer à 25°C le potentiel standard E° du couple acide benzoïque/benzaldéhyde.

Quelle est la réaction qui se produit quand on met du benzaldéhyde dans l'eau ?

Données : Conversion Kelvin / °Celsius : $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$.

	O ₂	Ph-CHO	Ph-COOH	Ph est le groupement phényle.
enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)		-87,0	-395,2	
entropie standard de formation $\Delta_f S^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	205,2	221,2	167,6	

$E^\circ(\text{benzaldéhyde/alcool benzylique}) = 0,18 \text{ V}$

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

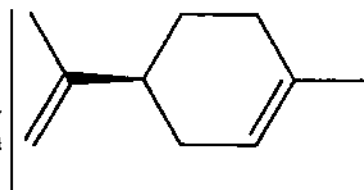
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1 Faraday (F) = 96 500 C.mol.

Exercice 2

Le (+)-limonène est la molécule ci-contre :

1. Représenter le (-)-limonène. Donner sa configuration.
2. On part du (-)-limonène. La première étape de la synthèse consiste en l'époxydation de la double liaison du cycle pour donner **A**.



Quel réactif peut-on utiliser pour réaliser une époxydation ?

3. **A** est ensuite soumis à une hydrolyse acide (H₂SO₄ à 50%). On obtient **B**.

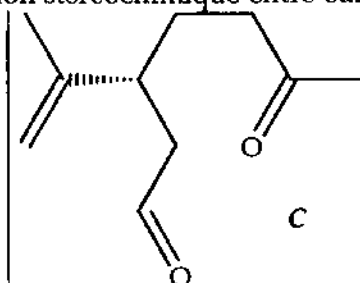
Quelle est la structure de **B** ?

Combien de stéréoisomères sont formés ? Quelle est la relation stéréochimique entre eux ?

4. Par action de l'anion periodate IO₄⁻ on ouvre le composé **B** pour former **C**.

Placé en milieu basique, **C** peut se cycliser pour donner **I**, le 2-acétyl-4-isopropénylcyclopentan-1-ol. Le groupement acétyl est CH₃-CO-.

Quelle est la réaction qui se produit ? Proposer un mécanisme. Quels autres produits pourrait-on obtenir ?



5. Chauffé légèrement en milieu acide, **I** donne **J**. Proposer une structure pour **J**.

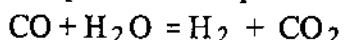
6. Le produit **J** est ensuite purifié par recristallisation. Décrire la manipulation.

À l'aide de quelle grandeur physique peut-on mesurer la pureté d'un solide ? Avec quel appareil la mesure-t-on ?

F.III.2.

Une préparation du dihydrogène : la conversion du gaz à l'eau

On considère l'équilibre chimique suivant:



où les composés sont tous gazeux

Les gaz sont supposés parfaits.

- 1.1. Donner la variance de cet équilibre dans le cas général (T et P quelconques, proportions quelconques)
- 1.2. Quelle serait la variance si l'équilibre était obtenu à partir d'un mélange constitué uniquement de dioxyde de carbone et d'hydrogène en proportions équimolaires ?

On admettra que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne varient pas avec la température.

2. Calculer les enthalpie et d'entropie standard de la réaction.
3. Calculer la constante d'équilibre à 900°C.
4. Définir et calculer la température d'inversion de l'équilibre. Pour diminuer le nombre de moles de CO du mélange, doit-on augmenter ou diminuer la température du four ?
5. On envoie dans un four à la température de 900°C un courant gazeux constitué par un mélange de CO, CO₂ et H₂, sous la pression de 1 bar. Le mélange initial est constitué de 20 moles de CO, 15 moles de CO₂ et 25 moles de H₂.

Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Données : Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 25°C

composé	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. mol ⁻¹)	-110,6	-241,9	-393,6	
S_m° (J. mol ⁻¹ .K ⁻¹)	198,0	188,8	213,7	130,6

$$R = 8,314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T(\text{K}) = 273 + T(^{\circ}\text{C})$$

Réactivité de la 2-méthylcyclohexanone

On représentera le cyclohexane comme un cycle plan. On considère la 2-méthylcyclohexanone de configuration R (notée **A**).

1. On fait réagir **A** sur le composé issu de l'action du bromométhane sur le magnésium en milieu anhydre. Après hydrolyse en milieu acide, on isole un mélange de produits **B**.
 - 1.a. Décrire le mode opératoire permettant d'accéder aux produits **B**.
 - 1.b. Ecrire les réactions mises en jeu en spécifiant la stéréochimie des produits obtenus.
 - 1.c. Quelle relation stéréochimique relie ces produits ? Peut-on facilement les séparer par des méthodes physiques ?
2. Par déshydratation de **B** en milieu acide, on obtient un mélange de trois isomères dans des proportions variables.
 - 2.1. Proposer une structure pour chacun de ces trois isomères (notés **C**, **D** et **E**). Indiquer l'isomère majoritaire.
 - 2.2. Donner le mécanisme de cette réaction en précisant les conditions expérimentales permettant de la réaliser.
- 3.1. L'ozonolyse de l'isomère **D** obtenu suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur conduit à un produit **F** qui ne présente que trois signaux en RMN du proton. Identifier **F**.
- 3.2. L'ozonolyse de **E** conduit à deux produits. Identifier **C** et **E**.
4. Proposer une synthèse du 1,2,3-triméthylhexane à partir du composé **A**.

G.III.1

données : à 298 K

$$E^{\circ}_1 = E^{\circ}(\text{Cys-S-S-Cys}/\text{Cys-SH}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_2 = E^{\circ}(\text{ONO}_2^-/\text{NO}_2) = 1,80 \text{ V}$$

On prendra à 25°C : $RT \cdot \ln 10 / F = 0,06 \text{ V}$ et $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

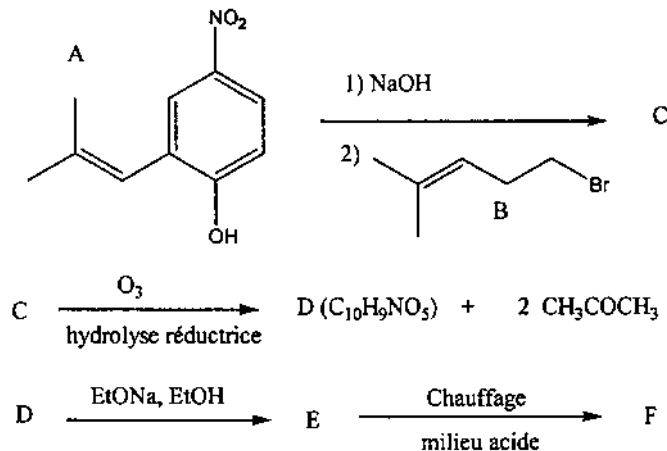
L'ion peroxydinitrite ONO_2^- est un inhibiteur de la créatine kinase. Il peut inactiver cette enzyme en oxydant la fonction thiol d'une cystéine du site actif.

- 1) Donner le schéma de Lewis de l'ion peroxydinitrite sachant qu'il présente deux liaisons NO et une liaison OO. Donner la géométrie de cet ion autour de l'atome d'azote.
- 2) Ecrire la réaction d'oxydo-réduction entre l'ion peroxydinitrite et la cystéine (Cys-SH). Déterminer la constante de cette réaction.
- 3) Dans une solution tampon de pH = 7,4, on a initialement l'ion peroxydinitrite à $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et la cystéine à $C = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer les concentrations à l'équilibre ainsi que le potentiel de la solution à l'équilibre.
- 4) Donner le principe de mesure d'un pH.
- 5) Des études cinétiques ont permis de montrer que l'ordre par rapport à la cystéine vaut 1. Pour déterminer l'ordre partiel par rapport à l'ion peroxydinitrite, la réaction a été effectuée avec ces concentrations initiales :
 - $[\text{Cys-SH}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 - $[\text{ONO}_2^-]_0 = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
 - Le temps nécessaire à la disparition de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de ONO_2^- est de $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ et celui nécessaire pour consommer $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de ONO_2^- est de $15,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

En déduire l'ordre partiel par rapport à l'ion peroxydinitrite.

Déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction.

Le dérivé phénolique A est traité par un équivalent de soude. Après quelques minutes, on additionne le dérivé bromé B. On isole ainsi le composé C. On fait réagir C avec de l'ozone en présence de zinc pour obtenir le composé D. Soumis à des conditions basiques, D conduit au produit E qui se déshydrate rapidement par simple chauffage. Le composé final F est obtenu.

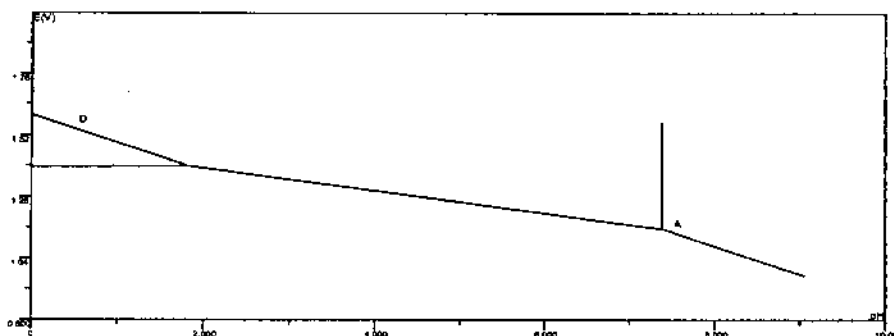


- 1) Déterminer les structures des composés C et D en donnant le mécanisme pour l'obtention du produit C.
- 2) Donner la structure des produits E et F après avoir écrit le mécanisme de ces deux réactions.
- 3) Proposer une synthèse du composé A à partir du phénol, de l'acide méthylpropanoïque et de tous les composés minéraux possibles.
- 4) Comparer l'acidité du phénol à celle du composé A.

I.V.2

Exercice 1

On donne l'allure du diagramme potentiel-pH du chlore tracé avec les conventions suivantes : concentration totale en espèces dissoutes égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, égalité des concentrations des espèces dissoutes aux frontières.



1. Expliquer comment tracer expérimentalement un tel diagramme.
2. Déterminer les espèces prédominantes dans chacun des domaines du diagramme ainsi que l'équation de la droite D et le pH au point A.

L'eau de Javel est une solution équimolaire de chlorure de sodium (NaCl) et d'hypochlorite de sodium (NaClO) qui sont des sels totalement solubles.

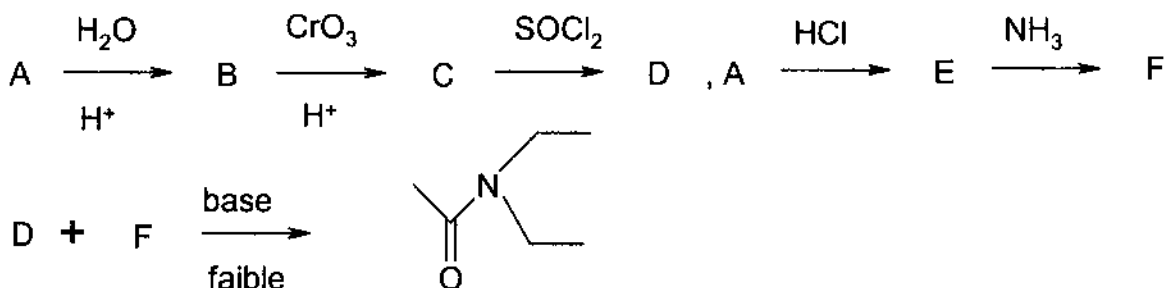
3. Calculer le pH d'une solution d'eau de Javel à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour ces deux espèces.

On considère un litre d'une solution de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle on fait barboter du dichlore gazeux. Soit n le nombre de moles de dichlore absorbé par litre de solution.

4. Ecrire les équations des deux réactions se produisant successivement et montrer qu'elles sont quantitatives.
5. Calculer le pH de la solution pour $n = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : potentiels standard : $E^\circ_1 (\text{Cl}_{2\text{aq}} / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ $E^\circ_2 (\text{HClO} / \text{Cl}_{2\text{aq}}) = 1,61 \text{ V}$
 $\text{p}K_a (\text{HClO} / \text{ClO}^-) = 7,5$ Le dichlore est supposé totalement soluble dans l'eau.
 on prendra $2,3(RT/F) = 0,06 \text{ V}$

Exercice 2



1. Déterminer les formules de A, B, C, D, E, F.
2. Ecrire les équations des réactions : $\text{B} \rightarrow \text{C}$ et $\text{C} \rightarrow \text{D}$.
3. Ecrire le mécanisme de la réaction de D sur F. Quel est le rôle de la base faible ?
Donner un exemple de base faible utilisable.
4. Qu'obtient-on en faisant réagir C et F en l'absence de chauffage ?
5. Quelle est la difficulté de la synthèse de F ?
6. Nommer le produit final de cette synthèse.

J.II.1

Exercice 1

L'acétate de butyle est un composé liquide qui est purifié industriellement par distillation à 126°C. Sa densité est 0,881. Lors d'une erreur de manipulation, 1 L d'eau a été introduit dans le bouilleur contenant 50 L d'acétate de butyle brut. L'acétate de butyle et l'eau forment un hétéroazéotrope dont la température d'ébullition est 90°C et qui correspond à 70 % en masse d'acétate de butyle.

Décrire le montage d'une distillation. Expliquer son principe.

- 1) Représenter l'allure du diagramme binaire liquide vapeur pour l'acétate de butyle et l'eau. (L'abscisse étant le pourcentage massique en acétate de butyle).
- 2) Préciser le nom des courbes représentées.
- 3) Placer sur votre dessin le point qui correspond à la composition de la solution dans le bouilleur après l'erreur de manipulation.
- 4) Si on distille la solution dans le bouilleur quelle devra être l'allure de la courbe représentant la température en tête de colonne en fonction du temps ?
- 5) Quelle masse d'acétate sera nécessaire pour éliminer la totalité de l'eau introduite par mégarde ?
- 6) Une solution alternative consiste à introduire un desséchant dans le milieu (MgSO_4 anhydre) qui réagit de manière stoechiométrique avec l'eau. Quelle est la solution la plus avantageuse pour l'industriel ?
- 7) Décrire le montage d'une distillation. Expliquer son principe.

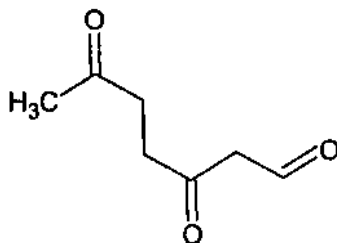
Élément	C	O	H	Mg	S
Masse molaire	12	16	1	24.3	32

Prix de l'acétate de butyle : 77 euros le litre

Prix du sulfate de magnésium anhydre : 74 euros le kilogramme.

Exercice 2

Un composé A donne par céto-lisation un composé B qui se déshydrate par chauffage en C. L'ozonolyse réductrice de C permet d'isoler un seul composé dont la formule est communiquée ci-dessous :



- 1) Ecrire la formule de Lewis de l'ozone.
- 2) Comment se traduit expérimentalement la condition réductrice de l'ozonolyse ?
- 3) Proposer les différentes structures possibles pour C d'après la formule du produit obtenu par ozonolyse.
- 4) Proposer les formules de B qui peuvent conduire par déshydratation aux différents composés proposés précédemment.
- 5) Identifier A, B et C.
- 6) Préciser le mécanisme réactionnel des transformations de A en B et de B en C.
- 7) Le dibrome réagit sur C. Préciser le mécanisme. Le produit obtenu pour lequel vous écrirez une formule semi développée est il optiquement actif ?

Données :

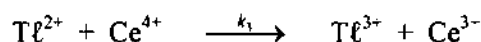
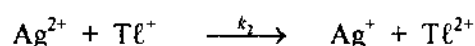
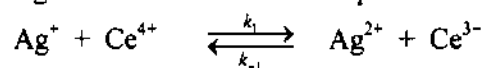
Potentiels standard à 25°C à pH = 0 : $E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 1,26 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$.

On souhaite doser l'ion thallium Tl^+ par l'ion cérium Ce^{4+} en solution aqueuse dans des conditions pour lesquelles $\text{Tl}(\text{OH})_3$ n'est pas formé.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorisée ?
2. Proposer un montage expérimental permettant de suivre l'évolution de ce dosage par oxydoréduction. De quel matériel a-t-on besoin ? Le décrire.

D'un point de vue pratique, cette réaction est trop lente pour être utilisée comme réaction de dosage. La présence d'ions Ag^+ permet de résoudre ce problème.

3. Quel peut être le rôle des ions Ag^+ ? Ce rôle est-il confirmé par le mécanisme décrit ci-dessous ?

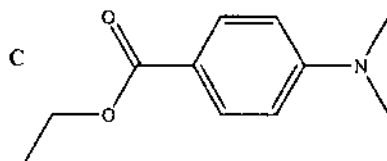


4. Donner, à l'aide de ce mécanisme, l'expression de la vitesse de formation des ions Tl^{3+} en fonction des constantes de vitesse k_i et des concentrations $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Tl}^+]$, $[\text{Ce}^{3+}]$ et $[\text{Ce}^{4+}]$.
5. Quelle hypothèse supplémentaire doit-on faire pour que cette vitesse se mette sous la forme

$$v_F = k_{exp} [\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}] ?$$

Que vaut alors k_{exp} en fonction des k_i ? Cette réaction admet-elle un ordre ?

1.
 - a) Identifier le produit que l'on notera **A**, de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, obtenu par réaction entre l'aniline (PhNH_2) et deux équivalents d'iodométhane en milieu légèrement basique.
 - b) **A** réagit à froid avec le dibrome en présence de bromure de fer (III) pour donner **B** et **B'** ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NBr}$). Identifier **B** et **B'** sachant que **B** est le produit majoritaire. Proposer un mécanisme pour cette réaction et justifier précisément sa régiosélectivité.
2. Proposer un enchaînement réactionnel pour obtenir le produit **C** représenté ci-dessous à partir de **B**.



3.
 - a) Identifier le produit que l'on notera **D**, obtenu par réaction de **C** avec un excès du magnésien issu de **B** suivie d'une hydrolyse. En utilisant des notations simplifiées, proposer un mécanisme pour cette réaction.
 - b) En milieu acide, **D** conduit facilement à un carbocation. Identifier ce carbocation et justifier son exceptionnelle stabilité.