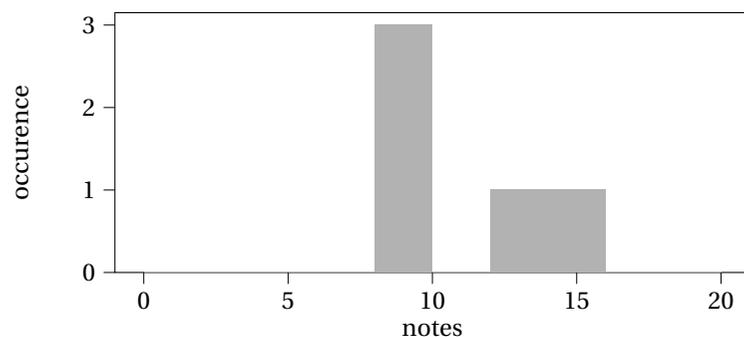


CORRECTION

✍ Remarques générales :

- La **rédaction** est plutôt bonne. En revanche, les **justifications** de réponses méritent mieux. Une réponse comme « la réaction est régiosélective. » n'apporte pas de points.
- En chimie organique, **n'inventez rien**. Toutes les réactions demandées sont au programme (*ie.* révisées pour les colles à un moment ou un autre de l'année). Si jamais ce n'est pas le cas (*cf.* Br₂) alors un document vos explique. Vous n'avez **rien à inventer**, jamais.
- Les **mécanismes** et les **molécules** sont **bien représentées** dans l'ensemble. Vous devenez maniaques et c'est bien.
- Le titrage du dioxygène dans l'eau a été traité en TP. Dommage qu'il n'ait pas rencontré le succès espéré... il revient à la mode dans les sujets de concours.



Problème I : dessalement de l'eau de mer

d'après écrits Agro-Véto TB 2020

I.1. Par définition, le potentiel chimique d'une espèce chimique i correspond à la variation de l'enthalpie libre par rapport à la quantité de matière n_i à température, pression et toute autre quantité de matière fixées.

$$\mu_i^* = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_{j \neq i}}$$

La variation du potentiel chimique de l'espèce chimique i pure par rapport à la pression à température fixée s'écrit comme suit :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial \left(\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T} \right)}{\partial p} \right|_T$$

Le théorème de SCHWARTZ permet l'inversion des dérivées partielles :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial \left(\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T \right)}{\partial n_i} \right|_{p,T}$$

Or, la différentielle de G s'écrit :

$$dG = \underbrace{V}_{= \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T} dp - SdT$$

D'où :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{p,T} = V_{m,i}^*$$

✍ **Rapport** : question de cours bien réussie.

1.2. L'expression du potentiel chimique dans le compartiment n° 1 s'écrit :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}(1)}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^*(T, p) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}(1)})$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T, p^\circ) + V_{m, \text{H}_2\text{O}}^*(p - p^\circ) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}(1)})$$

Rapport : question correctement traitée dans l'ensemble.

1.3. Sachant que $x_{\text{H}_2\text{O}(1)} > 1$, on a $\mu_{\text{H}_2\text{O}(2)}(T, p) > \mu_{\text{H}_2\text{O}(1)}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}(1)})$ donc l'eau se dirige donc du compartiment de droite (2) vers le compartiment de gauche (1).

Rapport : question correctement traitée dans l'ensemble.

1.4. Les potentiels chimiques s'écrivent à présent comme suit :

compartiment	expression du potentiel chimique
n° 1	$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) + V_{m, \text{H}_2\text{O}}^*(p_1 - p^\circ) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}(1)})$
n° 2	$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ(T) + V_{m, \text{H}_2\text{O}}^*(p_2 - p^\circ) + RT \ln(\underbrace{x_{\text{H}_2\text{O}(2)}}_{=1})$

Lorsque l'équilibre est atteint, il y a égalité des potentiels chimiques.

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}(1)}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(2)}(T, p)$$

$$V_{m, \text{H}_2\text{O}}^*(p_1 - p^\circ) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}(1)}) = V_{m, \text{H}_2\text{O}}^*(p_2 - p^\circ)$$

Il vient alors :

$$V_{m, \text{H}_2\text{O}}^* \Pi = -RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}(1), \text{éq}})$$

1.5. Dans une phase, la somme des fractions molaires valant l'unité, il vient :

$$x_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} + x_{\text{soluté}} = 1 \quad \text{avec} \quad x_{\text{soluté}} \ll 1$$

Ainsi, l'expression précédente peut s'écrire :

$$V_{m, \text{H}_2\text{O}} \Pi = -RT \ln(1 - x_{\text{soluté}, \text{éq}}) \approx RT x_{\text{soluté}, \text{éq}}$$

$$\Pi = \frac{RT x_{\text{soluté}, \text{éq}}}{V_{m, \text{H}_2\text{O}}} = RT \frac{n_{\text{soluté}, \text{éq}}}{V_1}$$

Soit finalement :

$$\Pi = cRT$$

1.6. Dans une solution aqueuse de chlorure de sodium :

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_m}{M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}}}$$

Application numérique : $c = \frac{35}{35,5+23} = 6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,0 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Il est alors possible, en utilisant la relation montrée précédemment, de déduire la valeur de la pression osmotique :

$$\Pi = RT(c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Cl}^-})$$

Application numérique : $\Pi = 2 \times 6,0 \cdot 10^2 \times 8,314 \times 298 = 3 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 30 \text{ bar}$

1.7. Les potentiels chimiques lorsque la surpression est appliquée s'écrivent :

compartiment	expression du potentiel chimique
n° 1	$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ + V_{m, \text{H}_2\text{O}}^*(p_1 - p^\circ) + RT \ln(x_1)$
n° 2	$\mu_{\text{H}_2\text{O}(2)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ + V_{m, \text{H}_2\text{O}}^*(p_2 + p' - p^\circ) + RT \ln(x_2)$

1.8. La soustraction des deux potentiels chimiques s'écrit :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(1)} - \mu_{\text{H}_2\text{O}(2)} = +V_{m, \text{H}_2\text{O}}(p_2 + p' - p^\circ) + RT \ln(x_1) - V_{m, \text{H}_2\text{O}}(p_2 - p^\circ) - RT \ln(x_2)$$

Or, $x_2 = 1$ et $-RT \ln(x_1) = V_{m,H_2O} \Pi$, d'où la relation :

$$\mu_{H_2O(1)} - \mu_{H_2O(2)} = V_{m,H_2O}^* (p' - \Pi)$$

I.9. Pour procéder au dessalement de l'eau de mer, il faut que l'eau contenant le sel passe du côté où elle est pure : autrement dit il faut que l'eau passe du compartiment 1 au compartiment 2.

I.10. La condition sur les potentiels chimiques est la suivante :

$$\mu_{H_2O(1)} - \mu_{H_2O(2)} > 0 \Leftrightarrow V_{m,H_2O}^* (p' - \Pi) > 0$$

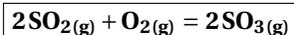
Il faut alors :

$$p' > \Pi$$

Problème II : production d'acide sulfurique

d'après écrits Centrale-Supélec TSI 2011

II.1. La réaction modélisant la transformation s'écrit :



II.2.

a. Dans le cas général :

φ	1	gaz
PI	5	$p, T, x_{O_2(g)}, x_{SO_2(g)}, x_{SO_3(g)}$
R	2	$x_{O_2(g)} + x_{SO_2(g)} + x_{SO_3(g)} = 1$ $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$
CI	0	
DL	3	conséquence : p et T peuvent varier indépendamment

b. Quand les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

φ	1	gaz
PI	5	$p, T, x_{O_2(g)}, x_{SO_2(g)}, x_{SO_3(g)}$
R	3	$x_{O_2(g)} + x_{SO_2(g)} + x_{SO_3(g)} = 1$ $2x_{O_2(g)} = x_{SO_2(g)}$ $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$
CI	0	
DL	2	conséquence : p et T peuvent varier indépendamment

c. Lorsque l'oxydation se fait avec de l'air, il faut également prendre en compte la présence de diazote dans la phase gazeuse.

φ	1	gaz
PI	6	$p, T, x_{O_2(g)}, x_{SO_2(g)}, x_{SO_3(g)}, x_{N_2(g)}$
R	2	$x_{O_2(g)} + x_{SO_2(g)} + x_{SO_3(g)} + x_{N_2(g)} = 1$ $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$
CI	0	
DL	4	conséquence : p et T peuvent varier indépendamment

 **Rapport** : question bien réussie. Un peu rébarbative, il était possible d'abrégier la rédaction pour les deuxième et troisième cas.

II.3. D'après la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H_{SO_3(g)}^\circ - 2\Delta_f H_{SO_2(g)}^\circ - \Delta_f H_{O_2(g)}^\circ = 0$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-395,8) - 2 \times (-296,8) = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est **exothermique**.

L'entropie standard de réaction s'exprime comme suit :

$$\Delta_r S^\circ = 2S_{\text{mSO}_3(\text{g})}^\circ - 2S_{\text{mSO}_2(\text{g})}^\circ - S_{\text{mO}_2(\text{g})}^\circ$$

Application numérique :

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 256,8 - 2 \times 248,2 - 205,2 = -188 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ < 0$ ce qui signifie que le **désordre moléculaire diminue** durant la réaction. Ce résultat est prévisible car $\sum_i \nu_i^{(\text{g})} < 0$. L'état final est moins désordonné que l'état initial.

Rapport : question bien réussie. Les réponses où figurait seule la mention d'une augmentation de désordre ont été comptées justes, mais il serait tout de même judicieux de mentionner l'évolution du nombre de moles de gaz formées au cours de la réaction.

II.4. Les valeurs calculées précédemment ont été déterminées avec les valeurs de $\Delta_f H^\circ$ et S_{m}° à 298 K. Ainsi, il s'agit des valeurs de $\Delta_f H^\circ$ (298 K) et S_{m}° (298 K).

On se place alors dans l'**approximation d'ELLINGHAM**. Elle stipule que dans une gamme de température où il n'y a **pas de changements d'état**, l'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont **indépendantes de la température**.

Ainsi,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -198 + (188 \cdot 10^{-3}) T \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II.5. L'expression de K° peut être déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Application numérique : $K^\circ = \exp\left(-\frac{(-198 \cdot 10^3 + 188 \times 740)}{8,314 \times 740}\right) = 1,43 \cdot 10^4$

II.6. D'après la relation de VAN'T HOFF :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Pour cette réaction, $\Delta_r H^\circ \neq 0$ donc **la température est un facteur d'équilibre**. Par ailleurs, $\Delta_r H^\circ < 0$ donc K° est une fonction **décroissante** de la température. Ainsi, une augmentation de la température provoque la diminution de K° . Dans ce cas, $Q_r > K^\circ$: le système évolue dans le sens indirect.

II.7. $\sum_i \nu_{i,(\text{g})} \neq 0$ donc **la pression est un facteur d'équilibre**.

$$\text{À l'équilibre à une température } T \text{ donnée, } Q_{r,\text{éq}} = \frac{p_{\text{SO}_3,\text{éq}}^2}{p_{\text{SO}_2,\text{éq}}^2 p_{\text{O}_2,\text{éq}}} = \frac{x_{\text{SO}_3,\text{éq}}^2 p^\circ}{x_{\text{SO}_2,\text{éq}}^2 x_{\text{O}_2,\text{éq}} p^\circ} = K^\circ$$

Lorsque p augmente à T constante, Q_r diminue donc $Q_r < K^\circ$. Le système évolue alors dans le **sens direct**.

II.8. Le tableau d'avancement suivant résume la situation :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$2\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	=	$2\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$
EI	$2n_0$		n_0		0	$5n_0$
EF	$2n_0 - \xi_f$ ≈ 0		$n_0 - \xi_f$ ≈ 0		$2\xi_f$ $\approx 2n_0$	$5n_0$

Le premier principe en l'absence de travaux autres que ceux des forces de pression s'exprime, en évolution adiabatique comme :

$$\Delta H = \cancel{Q} + \cancel{W_{\text{autres}}} = 0$$

Or, l'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\varphi$$

Avec :

$$\Delta H_\chi = \xi_f \Delta_r H^\circ \approx n_0 \Delta_r H^\circ$$

et

$$\Delta H_\varphi = \left(2n_0 c_{\text{SO}_3(\text{g})}^\circ + 5n_0 c_{\text{N}_2(\text{g})}^\circ\right) (T_f - T_i)$$

Ainsi, la température finale de la réaction s'écrit :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2c_{\text{SO}_3(\text{g})} + 5c_{\text{N}_2(\text{g})}}$$

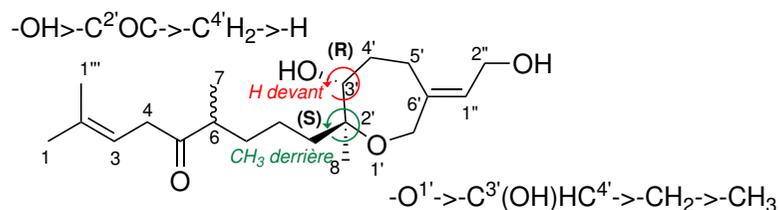
Application numérique : $T_f = 298 - \frac{(-198 \cdot 10^3)}{2 \times 24,0 + 5 \times 29,1} = 1321 \text{ K}$

Problème III : le (+)-zoapatanol

d'après écrits Mines-Ponts PC 2021

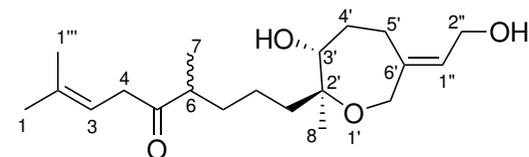
Partie A : questions préliminaires

III.A.1. Par application des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG :



III.A.2. Attribution RMN ¹H, en gardant la numérotation initiale :

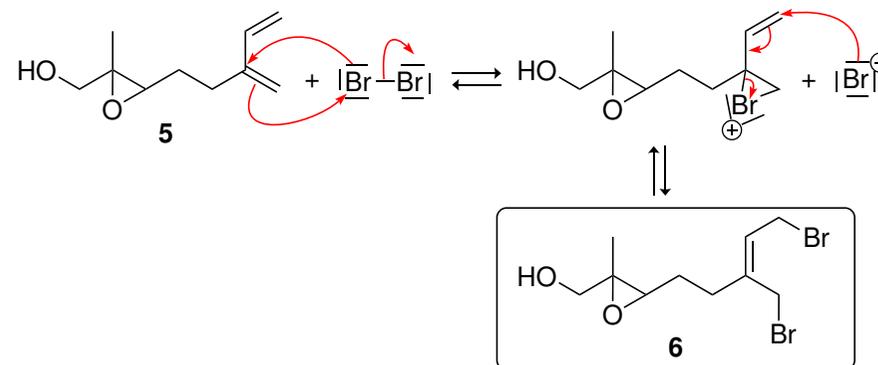
δ / ppm	int.	mult.	voisins	attribution/commentaires
1,06	3	d	1	7 (seul groupe de 3H avec un seul voisin)
1,22	3	s	0	8 (seul groupe de 3H sans voisins)
3,16	2	d	1	1'' (couple avec 2'')
4,20	2	d	1	3 (couple avec 4)
5,30	1	t	2	4 (proche de C=O donc déblindé mais moins que 2'')
5,47	1	t	2	2'' (proche de OH donc très déblindé)



Partie B : synthèse de R. Chen (1980)

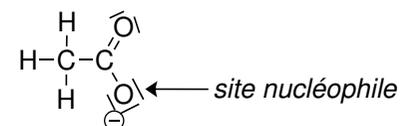
III.B.1. Synthèse du synthon 1

III.B.1.a. Le mécanisme de formation de 6 est le suivant :

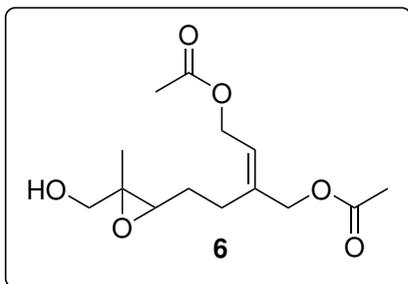


Rapport : question qui sort des sentiers battus du cours mais qui a connu un bon taux de succès.

III.B.1.b. Le schéma de LEWIS de l'ion éthanoate est :

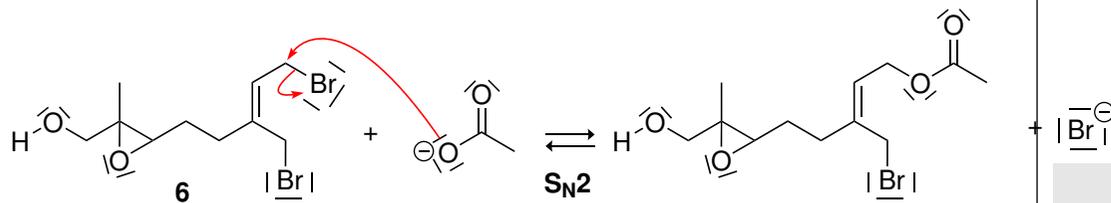


III.0.a. Lors de la réaction 6 → 7, les atomes de brome ont été substitués par les ester.



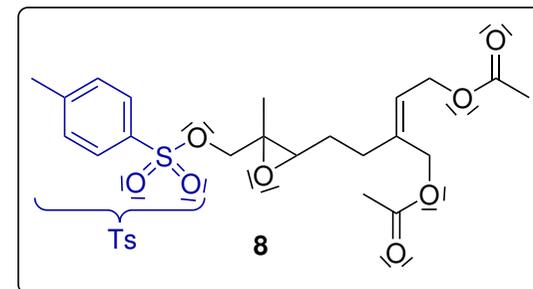
Rapport : plusieurs réponses très inventives... il ne s'agissait que d'une substitution nucléophile.

III.B.1.c. Puisque la vitesse est proportionnelle à l'ion nucléophile, cela signifie que le mécanisme suivi est une S_N2 . Le mécanisme est donc le suivant :



Rapport : la proportionnalité de la vitesse et de la concentration en nucléophile n'a pas toujours été remarquée/exploitée.

III.B.1.d. Un ester sulfonique est obtenu lors de cette étape 7—8 :

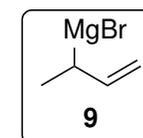


L'intérêt de cette étape est d'**exalter la nucléophilie** du carbone fonctionnel de la fonction alcool en créant un très **bon nucléofuge**.

Rapport : les mot-clés sont important ici.

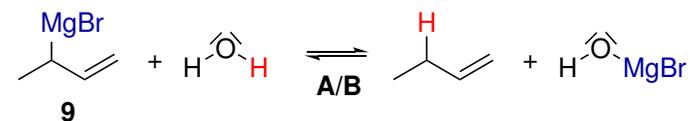
III.B.2. Synthèse du synthon 2

III.B.2.a. Le composé 9 est un organomagnésien :

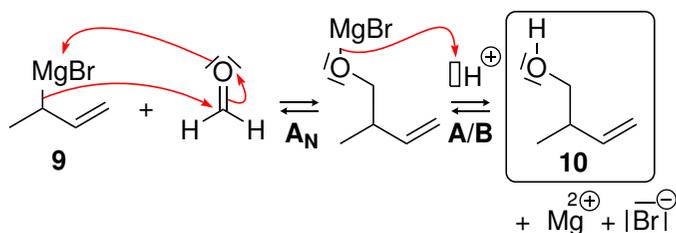


Rapport : bon taux de succès.

III.B.2.b. La présence d'eau doit être évitée car un organomagnésien étant une très bonne base, il se verrait alors réagir avec l'eau et donc détruit.



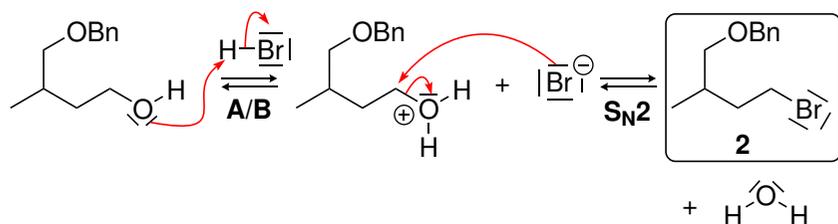
III.B.2.c. Le composé **10** est obtenu par addition nucléophile suivie d'hydrolyse.



III.B.2.d. Il s'agit d'une réaction de WILLIAMSON sur un alcool dont le $\text{p}K_a$ est d'environ 16-18. La première étape utilisant la base a pour but de déprotoner l'alcool pour exalter sa nucléophilie. Il faut utiliser une base dont le $\text{p}K_a$ est plus élevé. NaH peut être utilisé, ou le LDA, ou encore NaNH_2 .

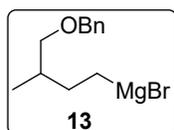
L'intérêt de l'étape **10**→**11** est de protéger la fonction alcool formée lors de l'étape **9**→**10**.

III.B.2.e. Pour l'étape **12**→**2**, il est possible d'utiliser une solution aqueuse d'acide bromhydrique $\text{HBr}_{(\text{aq})}$.

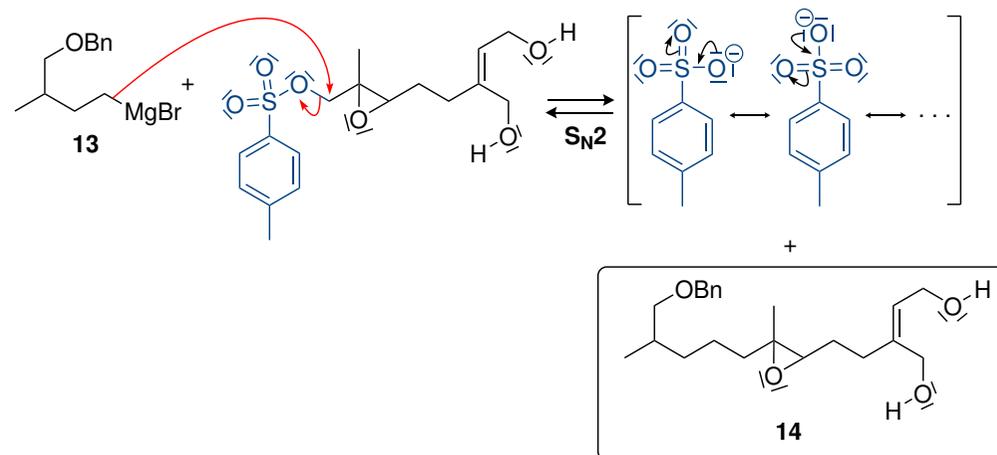


III.B.3. Assemblage des synthons

III.B.3.a. Le composé **13** est un organomagnésien :



III.B.3.b. Le composé **14** est obtenu par substitution nucléophile.



Le mécanisme le plus probablement suivi est de $\text{S}_\text{N}2$ car le carbocation formé serait trop instable (primaire) pour exister.

III.B.3.c. L'organomagnésien étant une très bonne base (son $\text{p}K_a$ avoisine 50), les fonctions alcools sont déprotonées lors de l'étape **13**→**14**. Par ailleurs, il existe une fonction époxyde sur le composé **1** qui est électrophile et qui pourrait réagir également avec l'organomagnésien.

III.B.3.d. Le réactif utilisé est la propanone :



III.B.3.e. Mécanisme d'acétalisation utilisant la propanone comme dérivé carbonyle (voir cours).

Rapport : le mécanisme de l'acétalisation n'est pas encore connu pour tout le monde...

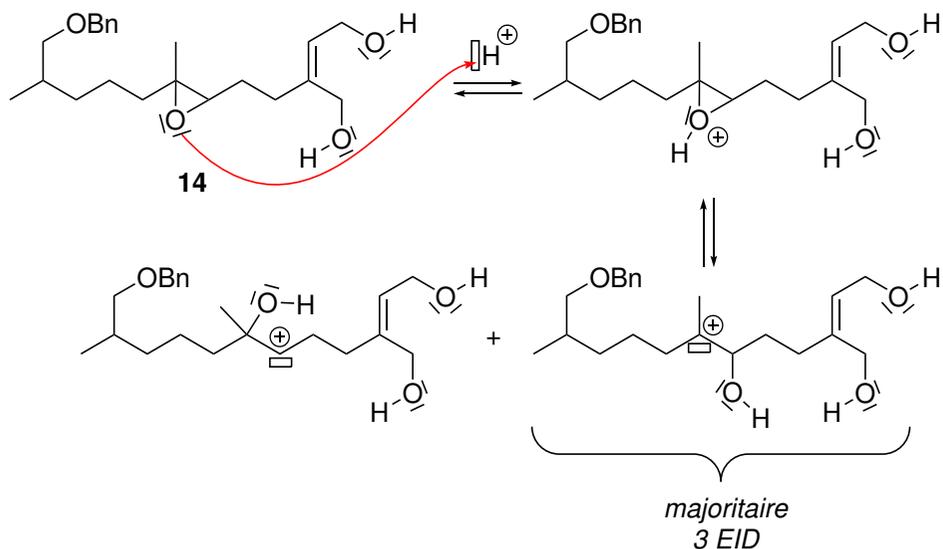
III.B.3.f. L'appareil de DEAN-STARK permet de retirer l'eau formée au cours de la réaction du milieu réactionnel. Ainsi, cela permet de déplacer l'équilibre vers la formation des

produits.

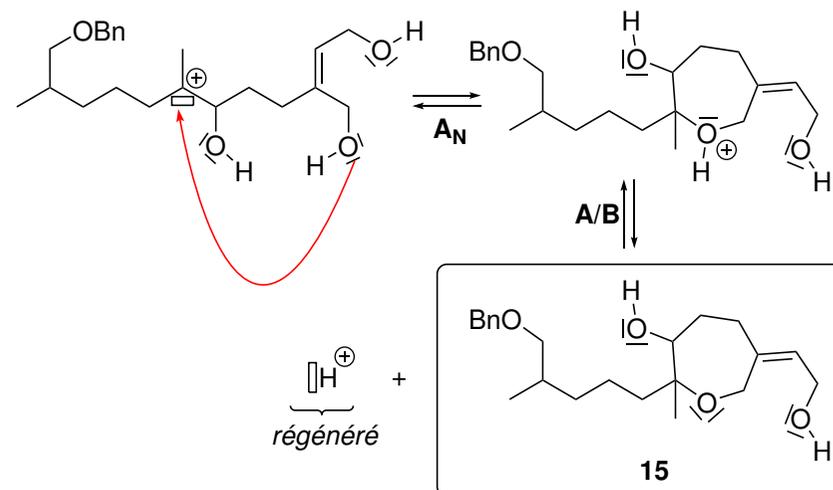
III.B.3.g. L'APTS est un acide fort utilisé en réaction organique, ici comme **catalyseur**. Ses avantages sont multiples :

- Il est **solide** donc facilement manipulable.
- Il est **soluble en phase organique**.
- Sa **base conjuguée est très peu nucléophile** ce qui permet d'éviter les réactions parasites.

III.B.3.h. La protonation de la fonction époxyde donne :



III.B.3.i. Le composé **15** est alors issu de ce carbocation majoritaire :



📄 **Rapport** : très bien réussie.

Problème IV : contrôle de la qualité de l'eau d'un aquarium

d'après écrits Centrale-Supélec TSI 2024

IV.1. Étude préliminaire de diagramme *E*-pH

n.o. croissant ↑	3	Mn ³⁺ _(aq)	Mn(OH) _{3(s)}
	2	Mn ²⁺ _(aq)	Mn(OH) _{2(s)}
	0	Mn _(s)	
pH croissant →			

domaine	espèce
A	Mn ³⁺ _(aq)
B	Mn(OH) _{3(s)}
C	Mn ²⁺ _(aq)
D	Mn(OH) _{2(s)}
E	Mn _(s)

Rapport : question bien traitée mais peu abordée.

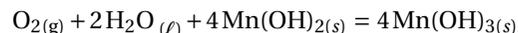
IV.1.a. Les espèces du manganèse étant stables en présence de dioxygène dissous sont celles qui ont des portions communes de domaines avec celui-ci, à savoir $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

Rapport : question jamais réussie. Dommage, il s'agit de lecture graphique.

IV.2. Dosage du dioxygène dissous dans l'eau

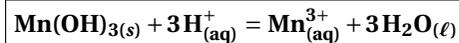
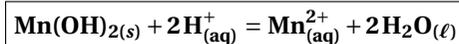
IV.2.a. Il est nécessaire de se placer initialement en **milieu fortement basique** pour que $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ **se forme**. En effet, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, lui, est stable en présence de dioxygène dissous alors que ce n'est pas le cas de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ qui va donc réagir avec O_2 .

IV.2.b. Le précipité brun est l'hydroxyde de manganèse (III) $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. En effet, ce dernier se forme en milieu basique au contact du dioxygène dissous et de l'hydroxyde de manganèse (II) $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.



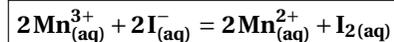
Il est nécessaire d'attendre trente minutes pour des **raisons cinétiques**.

IV.2.c. Lors du passage en milieu acide, les deux hydroxydes de manganèse sont redissouts :



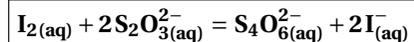
I^- et Mn^{3+} ont des domaines de stabilité disjoints. Ils réagissent ensemble selon la réaction

suivante lorsque de l'iodure de potassium est ajouté :



L'iodure de potassium doit être ajouté en **excès** afin de s'assurer que l'**ensemble des ions manganèses (III)** aient **réagit** (en supposant la réaction quantitative).

IV.2.d. Il s'agit du célèbre titrage du diiode par les ions thiosulfates.



IV.2.e. Par stœchiométrie :

$$\frac{n_{\text{Mn}^{3+}}}{2} = \frac{n_{\text{I}_2, \text{formée}}}{1}$$

$$n_{\text{O}_2, \text{eau}} = \frac{n_{\text{I}_2, \text{formée}}}{2}$$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Il vient donc :

$$\frac{n_{\text{I}_2, \text{dosées}}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versées}}^{0 \rightarrow V_{\text{éq}}}}{2} \quad \text{donc} \quad \frac{n_{\text{I}_2, \text{formée}}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versées}}^{0 \rightarrow V_{\text{éq}}}}{2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{éq}}}{2}$$

On a donc la relation suivante :

$$n_{\text{O}_2, \text{eau}} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{éq}}}{4}$$

Par ailleurs, en ayant dosé un volume V_0 d'eau, il vient donc $[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2, \text{eau}}}{V_0}$ soit :

$$[\text{O}_{2(\text{aq})}] = \frac{c_1 V_1}{4V_0}$$

Le volume équivalent étant de 8,3 mL, il vient :

$$[\text{O}_{2(\text{aq})}] = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Fin du corrigé