

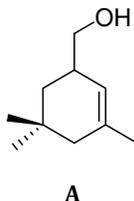
TD DE PRÉPARATION À L'ORAL

Exercice Rev2.1 - Aspect stéréochimiques d'une hydroboration

Thème(s) : *addition électrophile, stéréochimie.*

On effectue l'hydroboration d'un racémique de l'alcool **A** représenté ci-contre.

Cette hydroboration, totalement régiosélective et stéréosélective, est suivie d'une hydrolyse oxydante par du peroxyde d'hydrogène en milieu basique, pour conduire au produit **B**.

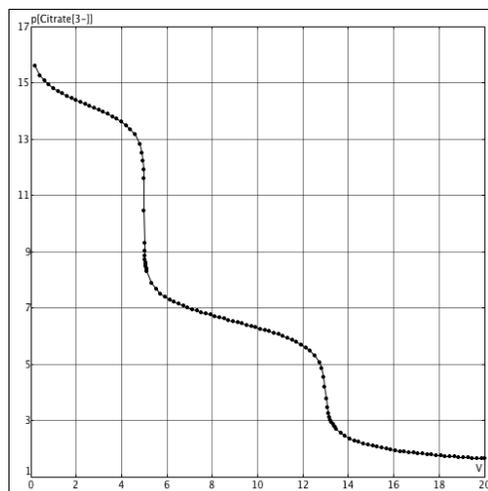


1. Quel est le réactif utilisé pour l'hydroboration ?
2. Donner la structure plane du produit **B** ainsi que le mécanisme de l'étape d'hydroboration.
3. La solution obtenue est-elle optiquement active ? Justifier en discutant de l'aspect stéréochimique de l'hydroboration-oxydation.

Exercice Rev2.2 - Nitrate de plomb Thème(s) : *réactions de complexation, titrages.*

Le nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) est un composé toxique, utilisé, dans le passé, dans la composition de pigments notamment pour la teinture. Le nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), est, quant à lui, utilisé comme mordant, c'est-à-dire qu'il augmente les interactions entre la teinture et les fibres textiles pour permettre une meilleure fixation de la couleur.

On titre $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution contient du nitrate de



plomb (II) à c_1 et du nitrate de cuivre (II) à c_2 par une solution de citrate de sodium Na_3Cit à $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On précise que le nitrate de cuivre, le nitrate de plomb et le citrate de sodium sont tous des sels ioniques, supposés totalement dissociés dans l'eau.

1. Déterminer les réactions de titrages. Justifier qu'elles soient successives.
2. Calculer c_1 et c_2 .
3. Déterminer les valeurs précises des constantes de formation globales. Justifier.

Données : $\log \beta([\text{Pb}(\text{Cit})]_{(\text{aq})}^-) \approx 7$; $\log \beta([\text{Cu}(\text{Cit})]_{(\text{aq})}^-) \approx 15$

Exercice Rev2.3 - Cristal de dioxyde d'uranium

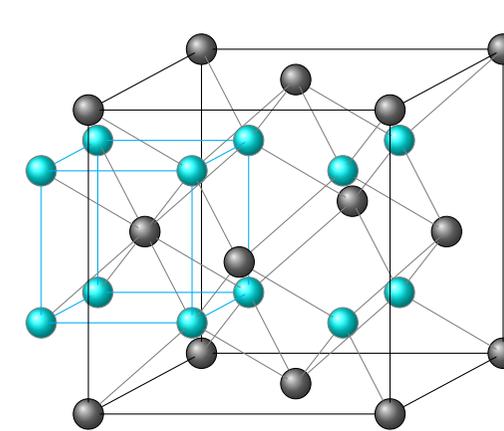
Thème(s) : *cristallographie, maille CFC, sites interstitiels.*

Le cristal de dioxyde d'uranium UO_2 est un cristal ionique ($\text{U}^{4+}, \text{O}^{2-}$) qui a la structure d'une fluorite (CaF_2) :

- les ions d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées ;
- les ions d'oxygène forment un réseau cubique.

La maille correspondante est visible sur le schéma ci-contre.

Les proportions naturelles de l'uranium sont de 99,28 % pour ^{238}U et 0,72 % pour ^{235}U .



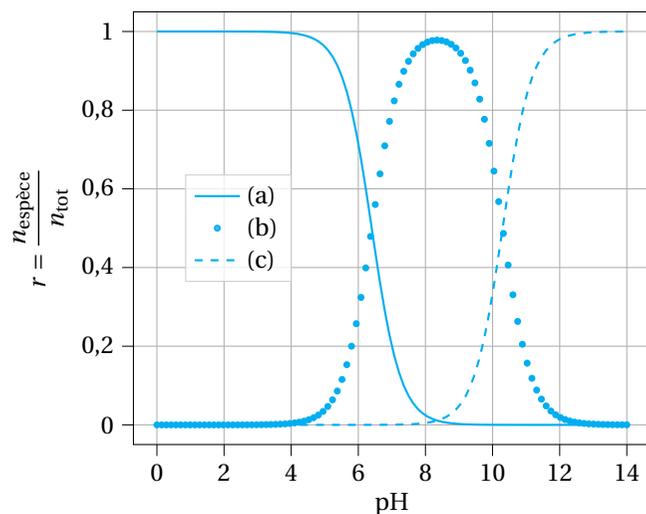
1. Indiquer sur cette figure la position des ions U^{4+} et O^{2-} . Comment s'appellent les sites du réseau de l'uranium occupés par les ions d'oxygène ?
2. Vérifier que le nombre d'ions est cohérent avec la formule UO_2 .
3. Calculer la longueur du côté de la maille.

Données : $\rho(\text{UO}_2) = 11,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice Rev2.4 - Lecture d'un diagramme de distribution

Thème(s) : réactions acido-basiques.

Le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 est fourni ci-après.



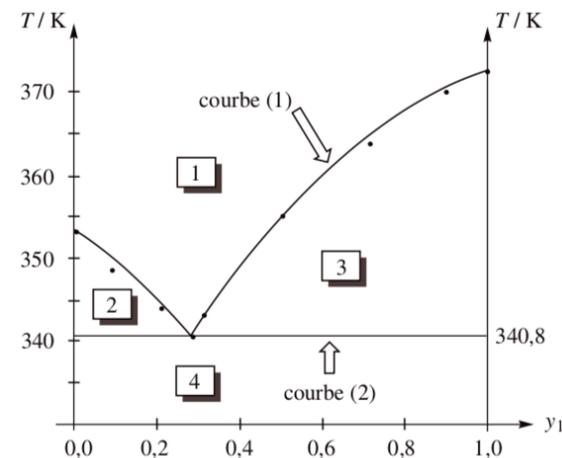
- Attribuer les courbes (a), (b) et (c) aux espèces acido-basiques de l'acide carbonique. Justifier.
- Déterminer les valeurs des constantes d'acidité successives des couples acido-basiques de l'acide carbonique.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide carbonique.
- On considère une solution de $\text{pH} = 7$, telle que la concentration totale en espèces carbonées soit égale à $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer les concentrations de chacune des espèces carbonées dans la solution.

Exercice Rev2.5 - Miscibilité nulle à l'état liquide

Thème(s) : diagramme binaire liquide-vapeur, entraînement à la vapeur.

Le benzène est un solvant utilisé en chimie organique. On se propose d'étudier le diagramme binaire liquide-vapeur d'un mélange eau (composé 1)-benzène (composé 2) sous $p = 1 \text{ bar}$. L'allure du diagramme est présentée à la figure suivante. La fraction molaire d'eau dans la vapeur est notée y_1 .

point	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
y_1	0	0,10	0,20	0,26	0,30	0,50	0,70	0,90	1
T / K	353,0	348,7	344,0	340,8	343,8	355,6	363,9	370,2	373,0



- Préciser quelle est la courbe de rosée et la courbe d'ébullition. Indiquer la nature des phases présentes dans les différents domaines.
- Indiquer, d'après le diagramme, si les deux liquides présentent une miscibilité nulle, totale ou partielle. Justifier ce résultat en comparant les propriétés de ces deux solvants.
- Nommer le point A4 et indiquer la composition du système en ce point. Calculer la variance.
- Un mélange gazeux de fraction molaire en eau $y_1 = 0,10$ est refroidi sous 1G bar. Indiquer à quelle température apparaît la première goutte de liquide et à quelle température disparaît la dernière bulle de vapeur.
- Un mélange liquide équimolaire eau-benzène est chauffé sous 1 bar.
 - Indiquer la température à laquelle commence l'ébullition. Donner alors la composition de la phase vapeur.
 - La vapeur est éliminée au fur et à mesure de sa formation. Indiquer quel liquide disparaît en premier. Indiquer la valeur de la température lorsque la dernière goutte de ce liquide disparaît et la composition de la phase vapeur.
 - Rappeler le principe et l'intérêt d'un entraînement à la vapeur d'eau.