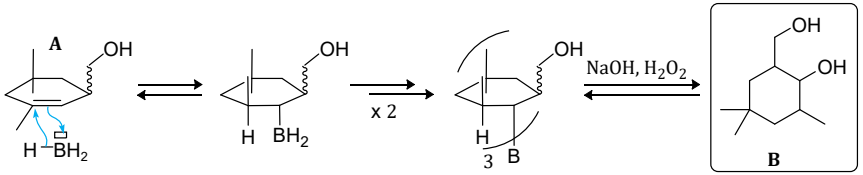
Correction TD Rev2

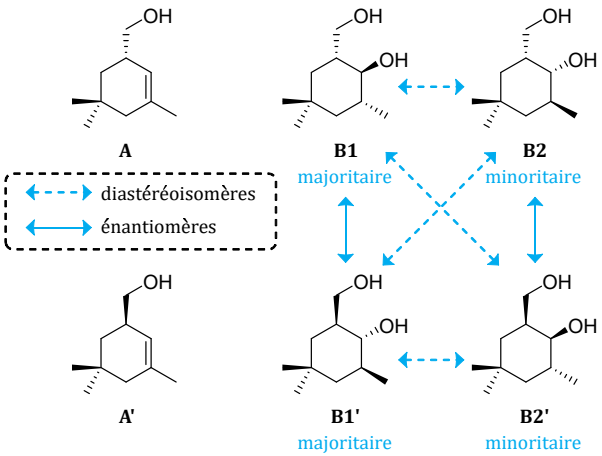
TD DE PRÉPARATION À L'ORAL

Exercice *Rev2*.1 - Aspects stéréochimiques d'une hydroboration

1. L'hydroboration est effectuée en utilisant du borane BH_3 (le plus fréquent) ou parfois un alkylborane.
2. La structure du produit **B** ainsi que le mécanisme proposé pour l'hydroboration sont présentés ci-après :



3. On dispose initialement d'un racémique de **A** et l'hydroboration est stéréosélective et stéréospécifique. La première étape du mécanisme écrit à la question précédente montre la syn-addition selon une unique face. Or, les deux sont possibles mais l'une est défavorisée par rapport à l'autre selon la position du groupement CH_2OH de **A**. On obtient alors les produits suivants :



Le mélange est alors **optiquement inactif** car les deux couples d'énantiomères sont présents deux à deux dans des proportions égales.

Exercice *Rev2*.2 - Nitrate de plomb

1.
$$Cu^{2+} + Cit^{3-} = [CuCit]^- \quad K_1^\circ$$
$$Pb^{2+} + Cit^{3-} = [PbCit]^- \quad K_2^\circ$$
$$\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = \frac{\beta(CuCit^-)}{\beta(PbCit^-)} \approx 10^8$$

Les réactions de titrages sont successives car :

$$\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} > 10^4$$

2. Sur le graphique on peut lire $V_{eq,1} = 5$ mL et $V_{eq,2} = 13$ mL.
À la première équivalence, $n_{Cit^{3-}} = n_{Cu^{2+}}$ donc

$$c_2 = \frac{c \times V_{eq,1}}{V_0} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À la seconde équivalence :

$$c_1 = \frac{c \times (V_{eq,2} - V_{eq,1})}{V_0} = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Pour le complexe $[Cu(Cit)]^-$:

$$\beta = \frac{[[Cu(Cit)]^-]}{[Cit^{3-}][Cu^{2+}]}$$
$$\log\beta = \log\frac{[[Cu(Cit)]^-]}{[Cu^{2+}]} + \text{pCit}$$

À la demi-équivalence, lu à $V = \frac{5}{2} = 2,5$ mL :
$[[Cu(Cit)]^-] = [Cu^{2+}]$ donc $\log\beta = \text{pCit}$.
On en déduit : $\log\beta([Cu(Cit)]^-) = 14,3$ et $\log\beta([Pb(Cit)]^-) = 6,7$, lu à $V = 5 + \frac{13-5}{2} = 9$ mL.

Exercice *Rev2*.3 - Cristal de dioxyde d'uranium (écrits Centrale MP 2012)

1. Sur la figure de l'énoncé, les ions U^{4+} sont en gris : ils occupent chaque sommet de la maille ainsi que le centre de chacune des faces de la maille. Les ions O^{2-} sont en bleu : ils occupent les **sites tétraédriques** de la maille d'uranium.

2. On effectue indépendamment le décompte des deux types d'atomes.

- Atomes d'uranium :
  - 8 atomes se situant sur chaque sommet du cube, qui appartiennent chacun à 8 mailles :
  $$\mathcal{N}^{\mathrm{U}}_{\text{sommets}} = 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ atome}$$
  - 6 atomes se situant au centre de chaque face, qui appartiennent chacun à 2 mailles :
  $$\mathcal{N}^{\mathrm{U}}_{\text{faces}} = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ atomes}$$

  Finalement, nous avons $\mathcal{N}^{\mathrm{U}}$ atomes d'uranium :
  $$\boxed{\boldsymbol{\mathcal{N}^{\mathrm{U}} = \mathcal{N}^{\mathrm{U}}_{\text{sommets}} + \mathcal{N}^{\mathrm{U}}_{\text{faces}} = 4 \text{ atomes par maille}}}$$

- Atomes d'oxygène : Ils se situent dans chacun des sites tétraédriques, qui sont au nombre de 8 et ne comptent que pour une seule maille.
  $$\boxed{\boldsymbol{\mathcal{N}^{\mathrm{O}} = 8 \text{ atomes par maille}}}$$

  Il y a donc, par maille, deux fois plus d'oxygène que d'uranium : cela est cohérent avec la formule UO_2 et l'électroneutralité est respectée.

3. La masse volumique de l'oxyde d'uranium UO_2 s'écrit :
$$\rho = \frac{\mathcal{N}^{\mathrm{O}} M_{\mathrm{O}} + \mathcal{N}^{\mathrm{U}} M_{\mathrm{U}}}{a^3 \mathcal{N}_A}$$

Pour le calcul de la masse molaire d'uranium, on tient compte du fait que l'uranium est présent sous forme de ^{238}U et de ^{235}U. Sa masse molaire s'écrit en fonction des masses molaires des différents isotopes comme $M_{\mathrm{U}} = x_{235} M_{^{235}\mathrm{U}} + x_{238} M_{^{238}\mathrm{U}}$. On a donc l'expression suivante pour le paramètre de maille :
$$\boxed{\boldsymbol{a = \left(\frac{8 M_{\mathrm{O}} + 4\left(x_{235} M_{^{235}\mathrm{U}} + x_{238} M_{^{238}\mathrm{U}}\right)}{\mathcal{N}_A \rho}\right)^{1/3}}}$$

Application numérique :
$$a = \left(\frac{8 \times 16{,}0 \cdot 10^{-3} + 4 \times \left(0{,}9928 \times 238 \cdot 10^{-3} + 0{,}0072 \times 235 \cdot 10^{-3}\right)}{6{,}02 \cdot 10^{23} \times 11{,}0 \cdot 10^{3}}\right)^{1/3} = 546 \text{ pm}$$

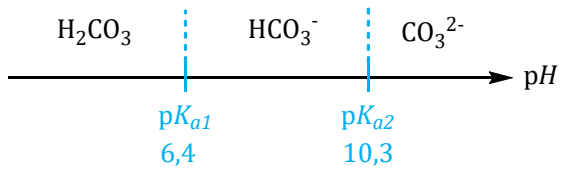
Exercice *Rev2*.4 - Lecture d'un diagramme de distribution

1. Le diacide H_2CO_3 est prédominant en milieu acide, c'est-à-dire à pH très faible. Sa courbe de distribution est donc la courbe (a). La dibase CO_3^{2-} est prédominante en milieu basique, c'est-à-dire à pH très élevé, on peut alors lui attribuer la courbe (c). Entre les deux, on a l'ampholyte HCO_3^- correspondant à la courbe (b).

2. Au point où se croisent les courbes (a) et (b), on a un pourcentage de H_2CO_3 égal à celui en HCO_3^-, ce qui peut également s'écrire $[H_2CO_3] = [HCO_3^-]$. D'après la relation d'HENDERSON, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right)$, donc dans notre cas la valeur du pH donne celle du $\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$:
$$\boxed{\boldsymbol{\mathrm{p}K_{\mathrm{a},1} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}}\,(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6{,}4 \Leftrightarrow K_a\,(H_2CO_3/HCO_3^-) = 4{,}0 \cdot 10^{-7}}}$$

On applique la même méthode au point d'intersection entre les courbes (b) et (c) et on lit :
$$\boxed{\boldsymbol{\mathrm{p}K_{\mathrm{a},2} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}}\,(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10{,}3 \Leftrightarrow K_a\,(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 5{,}0 \cdot 10^{-11}}}$$

3. Grâce aux valeurs de $\mathrm{p}K_{\mathrm{a},1}$ et $\mathrm{p}K_{\mathrm{a},2}$, nous pouvons établir le diagramme de prédominance suivant :



4. La concentration totale vaut $C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$. À pH = 7, on lit sur le diagramme de distribution que $\frac{[H_2CO_3]}{C} = 0{,}2$ et que $\frac{[HCO_3^-]}{C} = 0{,}8$. On calcule alors :
$$\boxed{\boldsymbol{[H_2CO_3] = 0{,}2 \times C}}$$

Application numérique : $[H_2CO_3] = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}

$$\boxed{\mathbf{[HCO_3{}^-] = 0,8 \times C}}$$

Application numérique : $[HCO_3{}^-] = 8,0 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}

On a donc finalement la relation $C = [H_2CO_3] + [HCO_3{}^-]$, à ce pH la concentration en carbonate est négligeable, ce qui est cohérent avec la lecture du diagramme.

Remarque : Pour s'en convaincre, nous pouvons calculer la concentration en ions carbonate. Nous avons $K_{a,2} = \dfrac{[CO_3{}^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HCO_3{}^-]}$ donc :

$$\boxed{[CO_3{}^{2-}] = \frac{[HCO_3{}^-] \cdot K_{a,2}}{[H_3O^+]}}$$

Application numérique :

$$[CO_3{}^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est très faible devant les valeurs des autres concentrations.

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