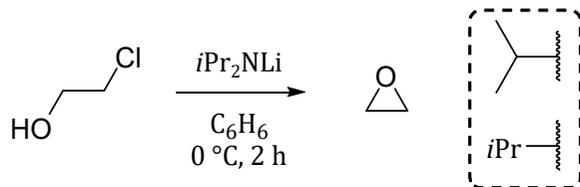


**TD DE PRÉPARATION À L'ORAL**

**Exercice Rev3.1 - Réaction de WILLIAMSON**

Thème(s) : substitutions nucléophiles, réactions acido-basiques en chimie organique

On s'intéresse à la transformation suivante.



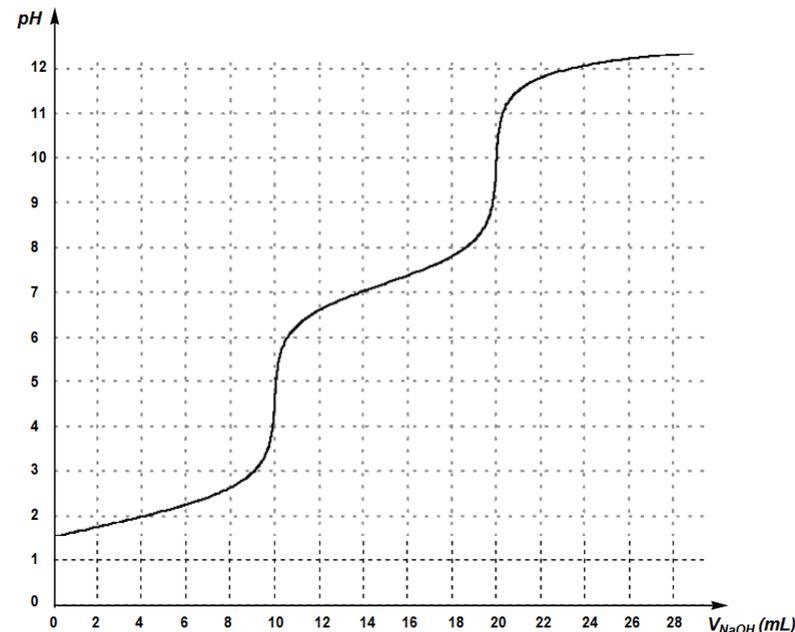
1. Écrire l'équation bilan de cette réaction.
2. Donner le mécanisme.
3. Quelle autre manière existe-t-il pour former un alcoolate à partir d'un alcool, sans procéder par réaction acido-basique? Donner l'équation de la réaction associée.

**Exercice Rev3.2 - Dosage d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre** Thème(s) : solubilité, titrage, réactions acido-basiques

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$ ,  $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ . La température est fixée à 298 K et la pression totale à 1 bar.

1. Représenter le diagramme de prédominance des différentes espèces en solution aqueuse.
2. Exprimer la solubilité, notée  $s$ , du dioxyde de soufre dans l'eau en fonction des concentrations en espèces sulfurées.
3. Quelle est l'influence du pH sur la solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau? Justifier très rigoureusement.

On étudie le dosage de 10,0 mL d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée  $c_{\text{SO}_2}$ , par une solution aqueuse de soude (NaOH) de concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On note  $V_{\text{NaOH}}$  le volume de soude versé. La courbe de pH est représentée ci-après.



4. Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leur constante thermodynamique d'équilibre.
5. Pourquoi observe-t-on deux sauts de pH lors de ce dosage? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre  $c_{\text{SO}_2}$ .
6. Calculer les valeurs de pH pour les volumes de soude versés suivants :  $V = 0 \text{ mL}$ ,  $V = 10 \text{ mL}$  et  $V = 20 \text{ mL}$ .

Données :  $\text{p}K_{a,1}(\text{SO}_{2(\text{aq})}/\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-) = 1,8$ ,  $\text{p}K_{a,2}(\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-/\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}) = 7,2$

**Exercice Rev3.3 - Dismutation du peroxyde d'hydrogène**

Thème(s) : thermochimie, équilibres chimiques

Le percarbonate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$  est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH, ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes.

L'eau oxygénée utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur :  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ . Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :



1. Calculer l'entropie standard de la réaction. Quelle interprétation du signe peut-on donner?
2. Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux? Justifier.
3. Calculer l'enthalpie standard de réaction. Que peut-on en déduire?
4. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction à 300 K. En déduire si le peroxyde d'hydrogène est stable du point de vue thermodynamique.
5. Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre? Justifier.
6. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre? Justifier.
7. En déduire les conditions de température et de pression permettant de minimiser la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

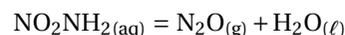
Données (à 298 K) :

espèce	H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(ℓ)</sub>
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-190		-290
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	140	200	70

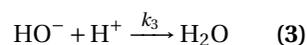
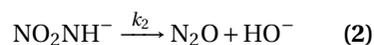
### Exercice Rev3.4 - Décomposition de la nitroamine

Thème(s) : cinétique, mécanismes réactionnels

La nitroamine se décompose spontanément en solution aqueuse selon la réaction d'équation suivante :



Le mécanisme suivant est proposé :



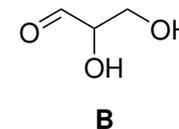
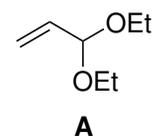
1. Justifier que la réaction est d'ordre 1 dans une solution donc le pH est fixé.

2. Exprimer alors la constante de vitesse  $k$  associée.

### Exercice Rev3.5 - Glycéraldéhyde

Thème(s) : acétalisation, stéréochimie, oxydo-réduction en chimie organique

Le glycéraldéhyde est l'un des monosaccharides les plus simples. Cet exercice propose l'étude de sa synthèse à partir du propenal. L'action d'une solution diluée de permanganate de potassium en milieu neutre à basse température sur **A** conduit à **B**. L'hydrolyse acide de **B** conduit au glycéraldéhyde **C**.



1. En milieu acide, l'action de l'éthanol sur le propenal conduit au composé **A** de formule ci-dessus. Écrire le mécanisme de formation de **A** et proposer des conditions opératoires précises pour cette réaction.
2. Représenter la formule topologique de **B**. Proposer une autre voie de synthèse de **B** à partir de **A**.
3. Représenter le (R)-glycéraldéhyde formé en représentation de CRAM. Indiquer si la solution obtenue est optiquement active.
4. Expliquer pourquoi ne pas avoir oxydé directement le propenal.
5. Proposer une voie de synthèse permettant de former le 3-hydroxypropanal à partir de **A** et de tout réactif organique ou inorganique et de solvant couramment utilisé au laboratoire.
6. Proposer une voie de synthèse permettant de former l'acide 3-hydroxypropanoïque à partir de **A** et de tout réactif organique ou inorganique et de solvant couramment utilisé au laboratoire.