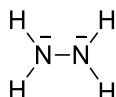


Proposition de corrigé de la composition de chimie 2020

Introduction : la molécule d'hydrazine

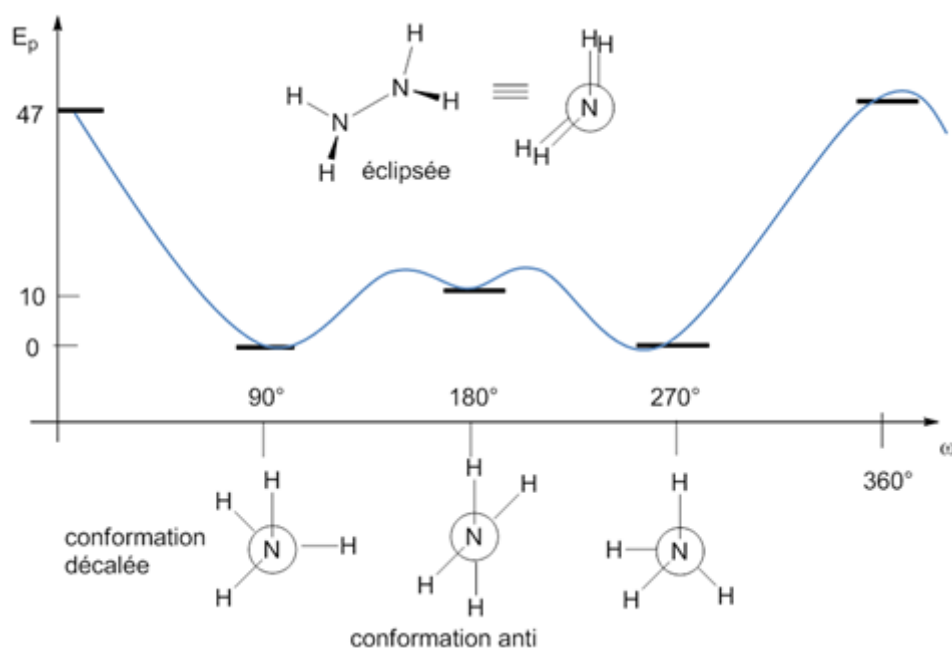
1. L'azote possédant 5 électrons de valence et l'hydrogène 1 seul, 7 paires de valence sont à représenter dans le structure de Lewis :



L'azote étant l'élément suivant le carbone dans la classification périodique, on peut anticiper une longueur de liaison N-N voisine de celle de la simple liaison C-C à savoir proche de **1,5 Å** ou $1,5 \cdot 10^{-10}$ m.

2. Dans le modèle de répulsion des paires électroniques de la couche de valence, l'environnement autour de l'atome d'azote est de type **AX₃E₁**. Le polyèdre de coordination dans lequel s'inscrivent les atomes liés à l'atome d'azote est le tétraèdre. L'angle mesuré de 108° est **inférieur à $109,5^\circ$** (valeur attendue pour un tétraèdre régulier) en raison de la présence d'une paire non liante, **plus répulsive qu'une paire liante**.

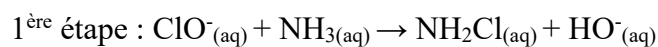
3.



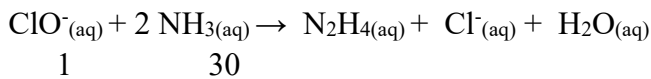
).

A/ Synthèse et purification de l'hydrazine

4.



5. En établissant un tableau d'avancement prenant en compte le rapport molaire des quantités de réactifs utilisés, on écrit :



$$\begin{array}{ccc} 1 & 30 & \\ 1-\xi & 30-2\xi & \xi \end{array}$$

Le rendement est de **60%** ($\text{rdt} = \xi/\xi_{\text{max}} \times 100$) et le réactif limitant est l'ion hypochlorite donc $\xi = 0,60 \text{ mol}$

$$\text{EMR} = (0,6 \times M_{\text{N}_2\text{H}_4}) / (1 \times M_{\text{NaOCl}} + 30 \times M_{\text{NH}_3})$$

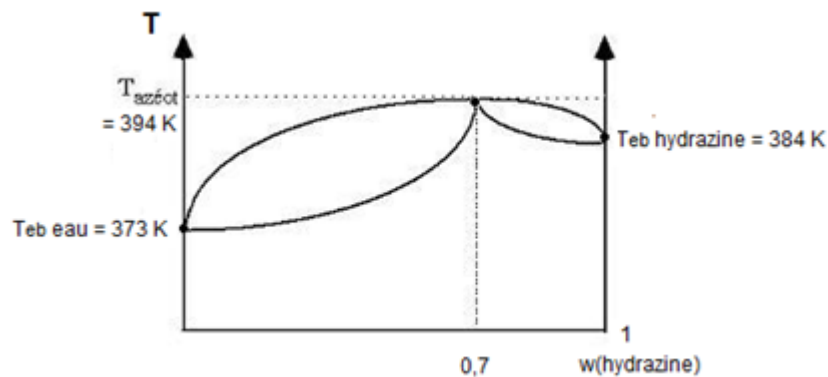
$$\text{EMR} = (0,6 \times 32,0) / (74,5 + 30 \times 17,0) = 0,033$$

Valeur très faible d'où **l'intérêt de recycler l'ammoniac lors de cette synthèse.**

6.

L'hydrazine et l'eau sont deux **molécules polaires et protiques**. Elles possèdent des caractéristiques proches. La molécule d'hydrazine comme l'eau peut générer des liaisons hydrogènes (les éléments oxygène et azote sont suffisamment électronégatifs pour que les liaisons N-H et O-H soient polarisées). L'établissement de **liaisons H intermoléculaires** entre ces deux espèces est à l'origine de leur miscibilité en toutes proportions.

7.



8.

La température d'ébullition de l'azéotrope est supérieure à celle de l'eau et de l'hydrazine. Ainsi le produit obtenu en tête de colonne sera un corps pur dont la nature dépend de la fraction massique en hydrazine du mélange à distiller et **le résidu de la distillation sera le mélange azéotropique**. Ici la composition massique en hydrazine du mélange issu de la synthèse est largement inférieure à celle de l'azéotrope donc **la distillation permettra de séparer l'eau du mélange azéotropique** mais ne permettra pas d'obtenir d'hydrazine anhydre.

9.

Il s'agit d'un composé défini de formule $(\text{N}_2\text{H}_4)_p(\text{H}_2\text{O})_q$.

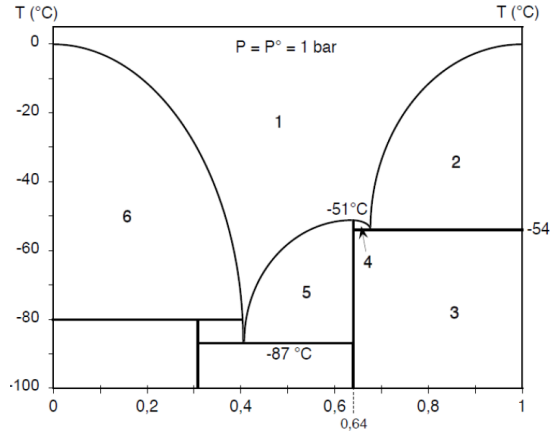
On détermine les valeurs de p et q à l'aide de la valeur de la fraction massique :

$$32p / (32p + 18q) = 0,64$$

$$q/p = (32/18) \times (1/0,64 - 1) = 1$$

La formule du composé défini est **$(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})$**

10.



Domaine 1 : une seule phase liquide constituée de $N_2H_{4(l)}$ et $H_2O_{(l)}$

Domaine 2 : deux phases : une phase liquide constituée de $N_2H_{4(l)}$ et $H_2O_{(l)}$ et une phase solide constituée de $N_2H_{4(s)}$

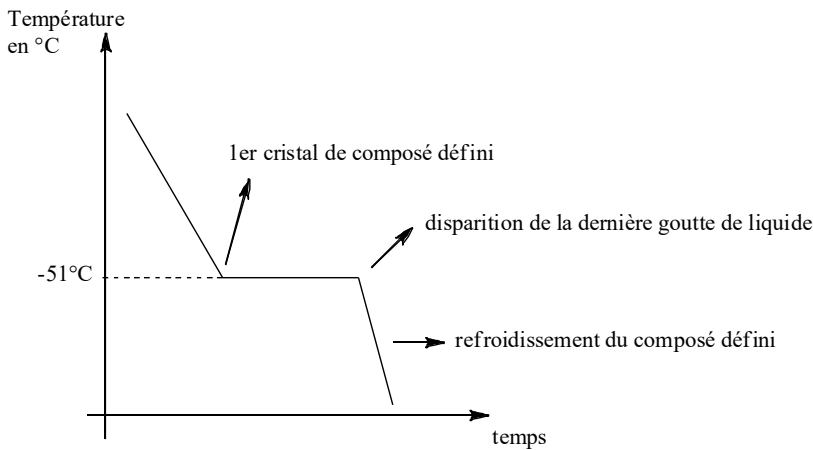
Domaine 3 : deux phases solides, l'une constituée $N_2H_{4(s)}$ et l'autre contenant le composé défini de fraction massique en hydrazine égale à 0,64 ($(N_2H_4)(H_2O)$).

Domaine 4 et domaine 5 : deux phases, l'une liquide constituée de $N_2H_{4(l)}$ et $H_2O_{(l)}$ et l'autre solide constituée du composé défini.

Domaine 6 : deux phases, l'une liquide constituée de $N_2H_{4(l)}$ et $H_2O_{(l)}$ et l'autre solide constituée de $H_2O_{(s)}$.

11.

Le **mélange équimolaire d'hydrazine et d'eau a la composition du composé défini**. La température de solidification est égale à **-51°C**.



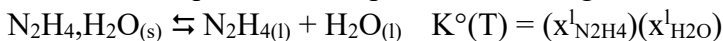
Le seul domaine où coexistent deux phases correspond au palier horizontal de la courbe pour lequel on a coexistence de la phase liquide (eau + hydrazine) et d'une phase solide constitué du composé défini (CD)

Les paramètres intensifs sont : p , T , $x_{N_2H_4}^l$, $x_{H_2O}^l$

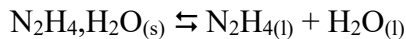
Relation entre les paramètres :

Au sein de la phase liquide : $x_{N_2H_4}^l + x_{H_2O}^l = 1$

Condition d'équilibre correspondant au changement d'état du composé défini :



Relation particulière entre les compositions des phases:



EI : $\begin{matrix} n & 0 & 0 \end{matrix}$

équ : $\begin{matrix} n - \xi & \xi & \xi \end{matrix}$

donc $x_{\text{N}_2\text{H}_4}^l = x_{\text{H}_2\text{O}}^l$

Variance $v = 4 - 3 = 1$; la pression est fixée (1 bar) donc le nombre de degrés de liberté est égal à 0 \Rightarrow La température ne peut varier dans le domaine correspondant à la cristallisation du composé défini.

B/ Décomposition de l'hydrazine

B.1 L'hydrazine comme monergol dans l'aérospatial

12.

La réaction de formation d'un constituant physico-chimique est la réaction qui à partir des éléments constitutifs pris dans leur **état standard de référence à T (P° = 1 bar)** conduit à l'espèce chimique avec un **nombre stœchiométrique égal à +1**.

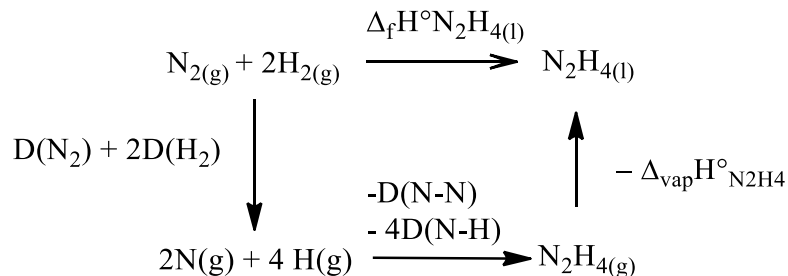
13.

L'enthalpie standard de la réaction est :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + 2\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4(l)} \text{ avec } \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} = \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} = 0$$

donc $\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4(l)}$

Les données fournies nous permettent de calculer $\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})}$ en utilisant le fait que l'enthalpie est une fonction d'état.



$$\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4(l)} = \text{D}(\text{N}_2) + 2\text{D}(\text{H}_2) - \text{D}(\text{N}-\text{N}) - 4\text{D}(\text{N}-\text{H}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4}$$

A.N $\Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4(l)} = 947 + 2 \times 436 - 164 - 4 \times 390 - 44,7 = 50,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Et $\Delta_r H^\circ = -50,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Le signe est négatif, la réaction est **exothermique** comme attendu pour une réaction utilisée pour le fonctionnement d'un moteur.

14.

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + 2 S^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} - S^\circ_{\text{N}_2\text{H}_4(l)}$$

$$\Delta_r S^\circ = 191,6 + 2 \times 130,7 - 121,5 = +331,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Au cours de la réaction, la transformation d'une mole à l'état liquide génère 3 moles à l'état gazeux. Le signe est donc cohérent avec une forte **augmentation du désordre** microscopique liée à la transformation chimique **générant des espèces à l'état gazeux**.

15.

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

$$A.N. \Delta_r G^\circ = -50,6 - 298 \times 0,331.5 = -149.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

16.

En toute rigueur, c'est la **valeur de $\Delta_r G$** ($= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_R$) qui nous renseigne sur **la stabilité de l'hydrazine dans des conditions données**. Cependant, la valeur de $\Delta_r G^\circ$ étant fortement négative à 298 K, et négative quelle que soit la valeur de T, on peut affirmer que le composé est thermodynamiquement instable dans les conditions usuelles (il faudrait que l'hydrazine soit stockée sous une pression de diazote ou/et de dihydrogène extrêmement élevé pour que le signe de $\Delta_r G$ soit positif). Cependant le fait qu'elle puisse être stockée sur une période assez longue montre qu'elle est cinétiquement stable. L'hydrazine est donc **métastable**.

17.

La constante d'équilibre est calculée par la relation : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$$

$$A.N. K^\circ = 1,6 \cdot 10^{26}$$

18.

Etant donné la valeur de K° , la réaction de décomposition catalytique est **quantitative**.

La quantité d'énergie libérée par la réaction est : $Q = n_{N_2H_4} \times |\Delta_r H^\circ|$

$$n_{N_2H_4} = \frac{Q}{|\Delta_r H^\circ|} \quad \text{avec } n_{N_2H_4} = \rho_{N_2H_4} V_{N_2H_4} / M_{N_2H_4}$$

$$V_{N_2H_4} = \frac{Q}{|\Delta_r H^\circ|} \frac{M(N_2H_4)}{\rho(N_2H_4)} \quad A.N. \quad V_{N_2H_4} \approx 64 \text{ L} \quad (\rho_{N_2H_4} = 1000 \text{ g.L}^{-1} \text{ et, en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, } \Delta_r H^\circ = -50,3 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

B.2 Étude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine

19.

La connaissance de la vitesse d'une réaction modélisant une transformation chimique permet de prévoir **la durée** nécessaire à cette transformation dans des conditions données (aspect macroscopique). Les études cinétiques donnent également des informations sur **les mécanismes** de la transformation au niveau microscopique.

20.

La vitesse de la réaction est définie par $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[MH]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[O_2]}{dt}$

21. $\alpha \text{ MH} + \beta \text{ O}_2 = \text{produits}$

$$t_0 \quad [MH]_0 \quad [O_2]_0$$

$$t \quad [MH]_0 - \alpha \xi \quad [O_2]_0 - \beta \xi$$

$$\text{Ainsi } [MH]_t = [MH]_0 - \alpha \xi \text{ et } [O_2]_t = [O_2]_0 - \beta \xi$$

$$[O_2]_t - [O_2]_0 = \beta / \alpha \times ([MH]_t - [MH]_0)$$

Temps/(min)	0	40	130	445	1540
[MH] x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	7,04	6,96	6,78	6,36	5,74
[O ₂] x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	3,25	3,08	2,71	1,93	0,51
[MH] ₀ -[MH] _t x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	0,00	0,08	0,26	0,68	1,30
[O ₂] ₀ -[O ₂] _t x 10 ⁴ /mol.L ⁻¹	0,00	0,17	0,54	1,32	2,64

L'évolution corrélative des variations de concentration $\Delta[O_2] = f(\Delta[MH])$ est modélisée par une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0,9993. La pente de cette droite égale à 2,01 donne la valeur du rapport β/α . On peut donc conclure que $\alpha = 1$ et $\beta = 2$.

22.

$$v = k[MH]^p[O_2]^q$$

23.

La concentration d'une espèce active est maintenue pratiquement **constante** au cours de la réaction en travaillant par exemple avec un grand **excès de ce réactif**. Dans ce cas, bien que la concentration de cette espèce intervienne dans la loi de vitesse, elle peut être regroupée avec la constante de vitesse k . La loi de vitesse se simplifie ainsi en utilisant une **constante de vitesse apparente k'** . On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

24.

MH étant en grand excès par rapport à O₂, on peut considérer sa concentration quasiment constante et la loi de vitesse s'écrit :

$$v_0 = k'[O_2]^q \quad \text{avec } k' = k.[MH]^p$$

$$\ln v_0 = \ln k' + q \ln [O_2]$$

La **pente de la droite** modélisant la variation de $\ln v_0 = f(\ln [O_2])$ donne la valeur de q .

Avec les valeurs expérimentales, on obtient une droite (coefficient $R^2 = 0,993$) de pente égale à 1,00.

25.

Pour une réaction d'ordre 1,

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt} = k'[O_2]^1 \Rightarrow -\frac{d[O_2]}{[O_2]} = 2 k' dt$$

Le temps de demi-réaction correspond à $[O_2]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [O_2]_0$

Par intégration, on obtient $t_{1/2} = \ln 2 / 2k'$

Le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale en dioxygène dans le cas d'une réaction d'ordre 1 contrairement aux cas des réactions d'ordre 0 ($t_{1/2} = [O_2]_0 / 4k'$) ou 2 ($t_{1/2} = 1 / ([O_2]_0 2k')$)

Les données expérimentales, en tenant compte des incertitudes expérimentales, mettent en évidence un **temps de demi-réaction indépendant de $[O_2]_0$** . On en déduit que l'ordre courant par rapport à O₂ est également égal à 1.

26.

La constante de vitesse k peut se calculer, à l'aide la relation établie précédemment avec

$$k' = k[MH]_0 \quad (\text{l'ordre partiel par rapport à MH étant 1})$$

$$k = \ln 2 / (2 \times t_{1/2} \times [MH]_0)$$

A.N. en prenant pour $t_{1/2}$ la moyenne des 4 valeurs égale à 62,5 min.

$$k = 1,11 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Rq : attention le tableau donne la valeur de la concentration en MH multipliée par 1000. On a donc $[MH]_0 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

27.

La relation d'Arrhénius donne $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ où A est le facteur préexponentiel et E_a l'énergie molaire d'activation.

$$\ln k_{313}/k_{298} = - (1/313 - 1/298)(E_a/R) \Rightarrow E_a = (R \ln k_{313}/k_{298})/(1/298 - 1/313).$$

$$A.N : E_a = 44,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

28.

L'ordre partiel par rapport au dioxygène est différent du nombre stœchiométrique relatif à ce composé. La molécularité de cet acte est différente de son ordre global, il ne constitue donc pas un acte élémentaire.

29.

$$d[O_2]/dt = - k_1[MH][O_2] - k_3[Y][O_2]$$

En appliquant l'AEQS aux espèces X et Y, on peut écrire :

$$d[X]/dt = k_1[MH][O_2] - k_2[X] = 0$$

$$d[Y]/dt = k_2[X] - k_3[Y][O_2] = 0$$

$$\text{On en déduit que } k_3[Y][O_2] = k_1[MH][O_2]$$

$$\text{Donc } d[O_2]/dt = - 2k_1[MH][O_2] \text{ ou } -d[O_2]/dt = + 2k_1[MH][O_2]$$

C/ Propriété réductrice de l'hydrazine

30.

A partir de l'écriture du schéma de Lewis, on attribue les électrons de chaque liaison à **l'atome le plus électronégatif**. L'azote étant plus électronégatif que l'hydrogène, on attribue les deux électrons à l'atome d'azote et pour la liaison N-N, on considère une répartition égale des deux électrons entre les deux atomes d'azote. L'atome d'azote se voit donc attribuer 4 électrons pour les deux liaisons N-H, 1 électron pour la liaison N-N et deux électrons pour la paire électronique non liante qu'il porte ce qui donne un total de 7 électrons. Ainsi l'atome d'azote a une charge formelle de -2 (azote : 5 électrons de valence) qui est égale à son nombre d'oxydation - II (traditionnellement écrit en chiffres romains).

31.

L'azote possède **5 électrons de valence** (structure électronique $1s^2 2s^2 2p^3$). Au maximum son nombre d'oxydation est égal à +V (comme dans l'ion nitrate NO_3^-). Pour atteindre la configuration électronique du gaz noble le plus proche, l'azote doit acquérir 3 électrons, d'où un nombre d'oxydation minimal de **-III** (comme dans l'ammoniac NH_3).

32.

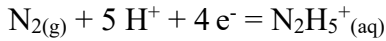
La zone A correspond à l'espèce incorporant l'élément azote sous sa **forme la plus oxydée** ici N_2 . La zone B correspond au domaine de prédominance de la **forme acide** de l'espèce réduite $N_2H_5^+$ et la zone C correspond au domaine de prédominance de N_2H_4 .

33.

Le segment vertical séparant la zone B de la zone C correspond au pH pour lequel l'égalité $[N_2H_4] = [N_2H_5^+]$ est vérifiée. Dans cette situation, on a : $pH = pK_a(N_2H_5^+/N_2H_4)$
Soit $pK_a(N_2H_5^+/N_2H_4) \approx 7,9$.

34.

Pour la frontière A/B, on s'intéresse au couple $N_2/N_2H_5^+$



$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\circ(N_2/N_2H_5^+) + (0,06/4)\log(P_{N_2} [H^+]^5 c^\circ / P^\circ [N_2H_5^+] (c^\circ)^5)$$

avec $P_{N_2} = P^\circ = 1\text{bar}$ et $c^\circ = 1\text{ mol/L}$

$$E(N_2/N_2H_5^+) = E^\circ(N_2/N_2H_5^+) - (0,06/4)\log([N_2H_5^+]) - (0,06 \times 5/4)pH$$

La pente de la frontière est donc égale à $-0,075\text{ V}$

35.

Le potentiel à $pH = 0$ du couple $N_2/N_2H_5^+$ est égal à $-0,20\text{ V}$

A $pH = 0$, on a : $E(N_2/N_2H_5^+) = E^\circ(N_2/N_2H_5^+) - (0,06/4)\log([N_2H_5^+])$

$$A.N : \quad -0,20 = -0,23 - (0,06/4)\log([N_2H_5^+])$$

$$\log([N_2H_5^+]) = -2 \text{ donc } [N_2H_5^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

La concentration prise pour les espèces dissoutes est donc prise égale à 10^{-2} mol/L .

36.

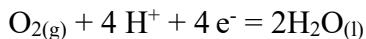
La solubilité d'un gaz dans l'eau est la quantité de matière **maximale** de ce gaz que l'on peut dissoudre dans **1L** d'eau.



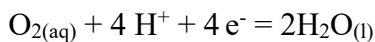
avec $P_{O_2} = 0,2\text{ bar}$ (étant donné la composition de l'atmosphère) et $[O_2] = 8,25 \cdot 10^{-3}/32\text{ mol/L}$

$$A.N \quad K^\circ = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

37.



$$E(O_{2(g)}/H_2O) = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + (0,06/4)\log(P_{O_2}[H^+]^4/P^\circ(c^\circ)^4)$$



$$E(O_{2(aq)}/H_2O) = E^\circ(O_{2(aq)}/H_2O) + (0,06/4)\log([O_2][H^+]^4/c^\circ(c^\circ)^4)$$

Lorsque l'équilibre $O_{2(g)} = O_{2(aq)}$ est établi, on peut écrire

$$E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + (0,06/4)\log(P_{O_2}[H^+]^4/P^\circ(c^\circ)^4) = E^\circ(O_{2(aq)}/H_2O) + (0,06/4)\log([O_2][H^+]^4/c^\circ(c^\circ)^4)$$

avec $P^\circ = 1\text{bar}$ et $c^\circ = 1\text{ mol/L}$

$$E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) - E^\circ(O_{2(aq)}/H_2O) = (0,06/4)\log([O_2][H^+]^4/P_{O_2}[H^+]^4)$$

$$E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) - E^\circ(O_{2(aq)}/H_2O) = (0,06/4)\log K$$

$$E^\circ(O_{2(aq)}/H_2O) = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) - (0,06/4)\log K$$

$$A.N. : \quad K^\circ = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad \Leftrightarrow \quad E^\circ(O_{2(aq)}/H_2O) = 1,27\text{ V}$$

38.

Quelque soit le pH, on a $E(O_{2(aq)}/H_2O) > E(N_2/N_2H_5^+)$ (ou $E(N_2/N_2H_4)$) (voir figure 2). Les domaines correspondant aux espèces $O_{2(aq)}$ et N_2H_4 (ou $N_2H_5^+$) sont **disjoints**. L'hydrazine est donc, d'un point de vue thermodynamique, un agent de désoxygénation pertinent.

39.

Adhérent, imperméable, compact, non poreux, recouvrant.

40.

Pour le couple $O_2(g)/H_2O$, la demi-équation s'écrit : $O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- = 2H_2O(l)$

et le potentiel d'équilibre par rapport à l'ESH vaut :

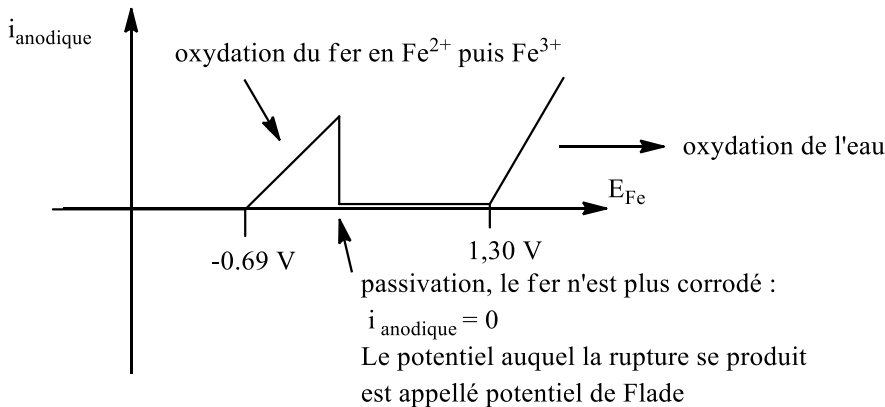
$$E_{eq} = E^\circ(O_2(g)/H_2O) + (0,06/4)\log(P_{O_2}[H^+]^4/P^\circ(c^\circ)^4)$$

On prend $P_{O_2} = 1\text{bar}$, la correction en prenant $P_{O_2} \approx 0,2\text{ bar}$ est négligeable (0,01 V).

$$E_{eq} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,05 \text{ V}$$

Ce système est lent sur électrode de fer. Il faut donc tenir compte de la surtension anodique seuil, valeur supplémentaire que l'on doit donner au potentiel pour observer courant et de la nature de l'électrode de référence (ECS)

$$E_{Fe} = E_{eq} - E_{ECS} + \eta_a = 1,05 - 0,25 + 0,5 \approx 1,30 \text{ V}$$



41.

Les sites octaédriques sont positionnés au centre et au milieu des arêtes de la maille. Le rayon maximum d'un cation insérable dans ces cavités est $r_{\text{oct}} = a/2 - r_{O^{2-}}$.

Les sites tétraédriques sont positionnés au centre des tétraèdres définis par l'atome d'un sommet de la maille et les 3 atomes placés au centre des faces passant par ce sommet.

Le rayon maximum d'un cation insérable dans ces cavités est $r_{\text{tet}} = a\sqrt{3}/4 - r_{O^{2-}}$

42.

Pour une maille cfc, **la population est égale à 4** (8 atomes sur les sommets appartenant à 8 mailles et 6 atomes au centre des faces partagés entre deux mailles).

Une maille cfc présente **8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques**.

Dans la magnétite, pour **4 anions oxydes, il y a 1 cation Fe^{2+} et 2 cations Fe^{3+}** . Les 8 sites tétraédriques ne sont donc occupés que par un seul ion Fe^{3+} (proportion occupée égale à 0,125) et les 4 sites octaédriques sont occupés par un 1 cation Fe^{2+} et 1 cation Fe^{3+} (proportion occupée égale à 0,5).

43.

La masse volumique (ρ) est définie comme le rapport de la masse des atomes contenus dans la maille sur le volume de la maille :

$$\rho = (4M_O + 3M_{Fe}) / (N_A \times a^3) = 5,19 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3} \text{ ou } 5,19 \text{ kg.L}^{-1}$$

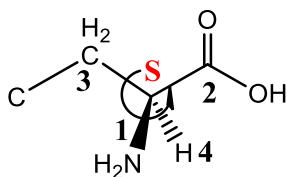
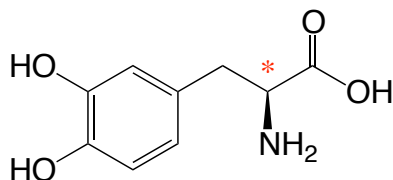
D/ Utilisation de l'hydrazine en synthèse organique

Synthèse de la *carbidopa*

44.

La L-DOPA possède une fonction amine et une fonction acide carboxylique portées par le même atome de carbone, le carbone en alpha ($C\alpha$) du groupe carboxyle. C'est donc un acide α -aminé.

45.

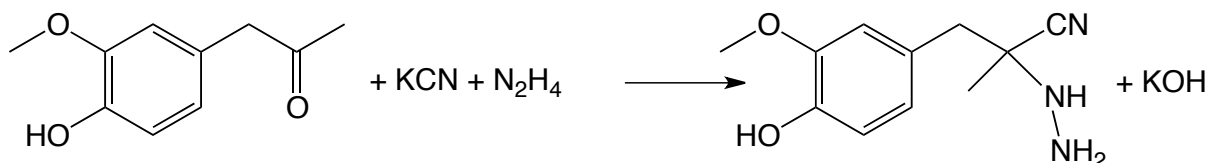


Carbone de configuration S

46.

La notation (+) ou (-) se réfère à l'activité optique d'une molécule chirale lévogyre ou dextrogyre respectivement. La notation (\pm) signifie que l'on a un mélange racémique. Ce mélange n'a donc pas d'activité optique.

47.



Calcul des masses molaires:

Produit A ($C_{10}H_{12}O_3$) $M_A = 180,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

KCN: $M_{\text{KCN}} = 65,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

N_2H_4 : $M_{N_2H_4} = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Produit B ($C_{11}H_{15}N_3O_2$) $M_B = 221,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$E_{at} = 221 / (65,1 + 32 + 180) = 0,79 \text{ soit } 79 \%$$

Même si le rendement de cette réaction atteint 100%, on générera 21% de déchets en masse.

48.

Réaction d'hydrogénation d'un alcène ou la synthèse de l'ammoniac. De façon générale les réactions d'addition présentent une valeur de E_{at} égale à 1.

49.

D'après la formule brute théorique on attend :

%C = $100 \times 12 \times 11 / 221 = 59,7 \%$; pour H: 6,8 % et pour N: 19,0 % ;

l'analyse élémentaire est en accord avec celle attendue pour le produit B.

50.

$n_A = 1,66 \text{ mol}$; $n_{\text{KCN}} = 1,83 \text{ mol}$; $n_{N_2H_4} = (0,61 \times 1,029 \times 292) / 32 = 5,73 \text{ mol}$

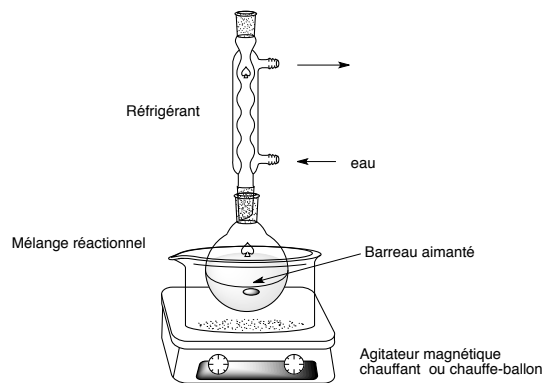
Le réactif limitant est le composé A (la comparaison des quantités de matière introduites le justifie puisque les nombres stœchiométriques sont égaux à 1).

$n_B = 1,03 \text{ mol}$ soit un rendement $(100 \times n_B / n_A) \eta = 62 \%$

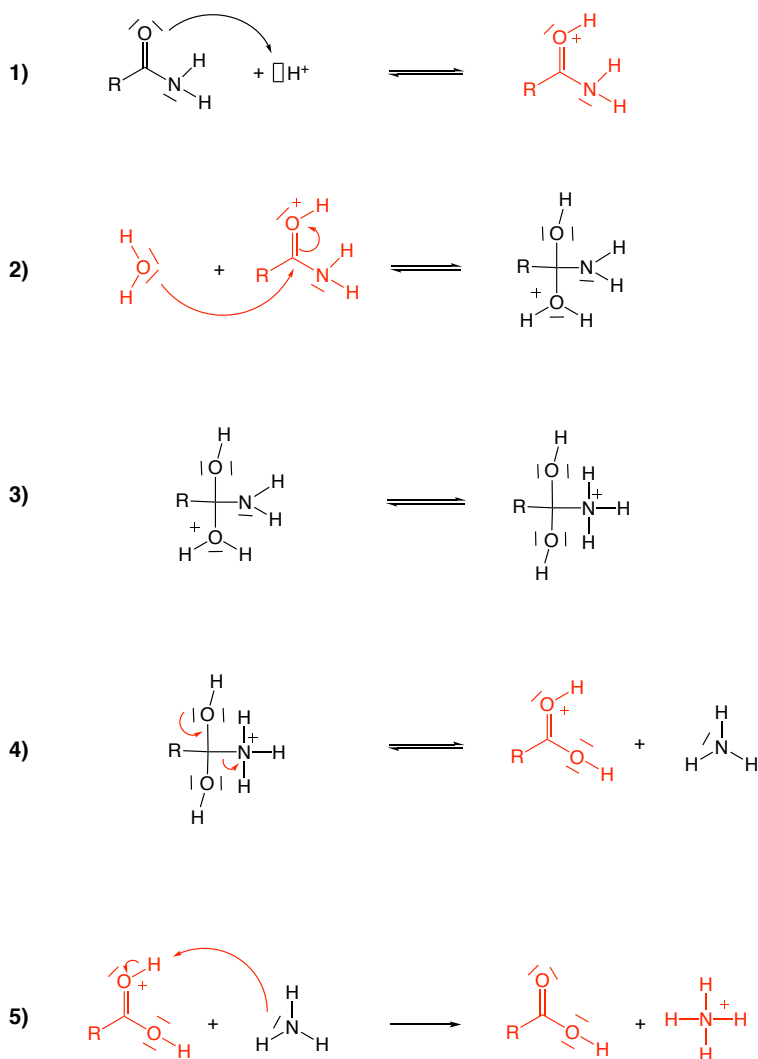
51.

La transformation engendre la disparition de la liaison C=O de la fonction aldéhyde qui génère une forte absorption en IR vers 1700 cm^{-1} . De plus, le produit ciblé incorpore une liaison C≡N (identifiable en IR vers 2200 cm^{-1}).

52.



53.

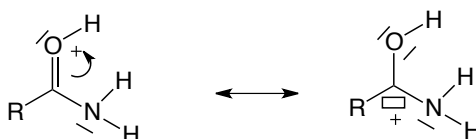


54.

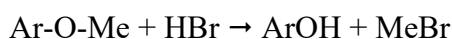
La dernière étape est une réaction acide base entre une amine pK_a voisin de 9-10 et un acide de pK_a inférieur à celui d'un acide carboxylique. La constante d'équilibre sera grande ($\gg 1$) et la réaction sera quantitative.

55.

Le site électrophile dans l'amide est le carbone du carbonyle (voir forme mésomère ci-dessous avec l'apparition d'une lacune électronique sur le carbone). H^+ protone l'oxygène du carbonyle ce qui entraîne une diminution de la densité électronique sur le carbonyle et donc sur le carbone, et ainsi une exaltation du caractère électrophile par rapport à la forme non protonée.

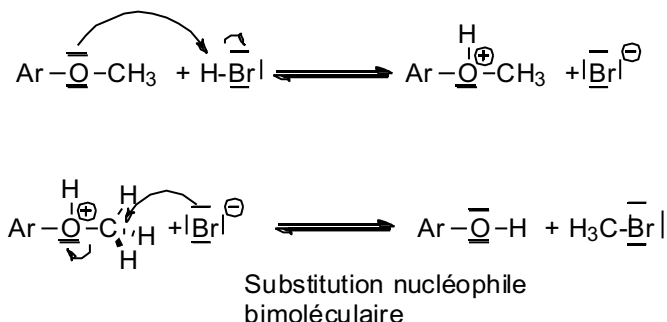


56.



57.

C'est une **substitution nucléophile**



Le carbone électrophile du dérivé de l'aryléther est nul, donc peu encombré, ce qui favorise un mécanisme SN_2 .

58.

Le numéro atomique du brome est 79. La configuration électronique d'un atome de brome dans son état fondamental se construit en appliquant les règles suivantes :

Règle de Klechkowski : les sous-couches sont remplies de sorte que $(n+l)$ soit croissant.

A $(n+l)$ identique, la sous-couche de plus petit n est remplie en premier.

Principe de Pauli : dans un atome, deux électrons diffèrent par au moins un de leurs quatre nombres quantiques parmi n , l , m_l et m_s .

Configuration électronique Br: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

Pour l'anion bromure, il faut ajouter 1 électron.

Configuration électronique de Br^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

59.

La polarisabilité est la capacité d'une entité à se polariser (dipôle induit) en présence d'un champ électrique. Ainsi la polarisabilité mesure l'effet de la déformation du nuage électronique lorsqu'il est soumis à l'influence d'un champ électrique extérieur.

La polarisabilité dépend du rayon atomique (plus l'atome est volumineux plus le nuage électronique est polarisable) et le rayon atomique augmente au sein d'une famille lorsque le numéro atomique croît.

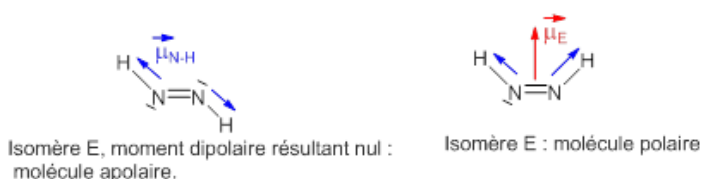
Donc polarisabilité croissante lorsque l'on descend dans une colonne de la classification périodique: $F < Cl < Br < I$.

60.

L'ion chlorure moins polarisable que l'ion bromure est moins nucléophile et les conditions opératoires (à froid *versus* à reflux) ne favorisent pas cinétiquement la réaction de déméthylation.

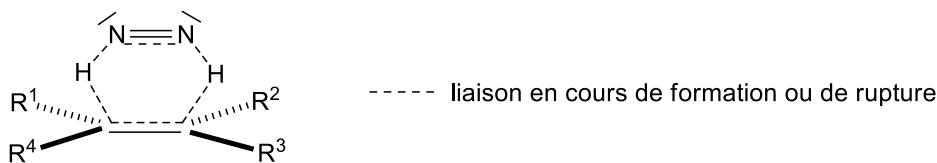
Hydrogénation des alcènes

61.

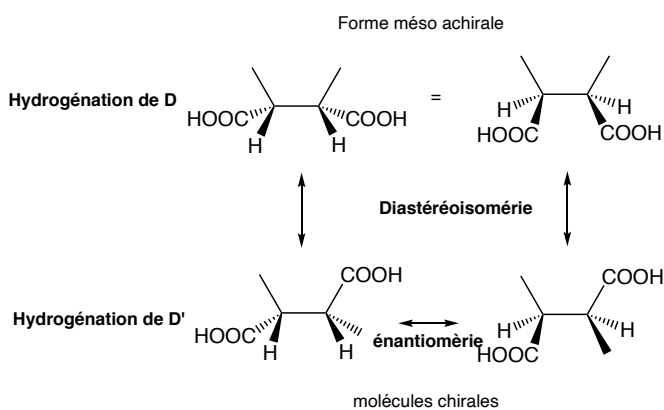


62. Voir ci-dessus

63.



64.



65.

La réaction d'hydrogénation de D' n'est pas énantiosélective. Il y a **équi probabilité d'approche** du diimide des deux côtés du plan formé par l'alcène. L'hydrogénation de D' conduit à un mélange racémique

Préparation de complexes hydruro

66.

Déplacement chimique : $\delta = (v_{\text{échantillon}} - v_{\text{référence}}) 10^6 / v_{\text{appareil}}$ en ppm

L'utilisation de cette grandeur au lieu de la fréquence permet de s'affranchir de la dépendance des spectres en fonction de la fréquence de travail de l'appareil.

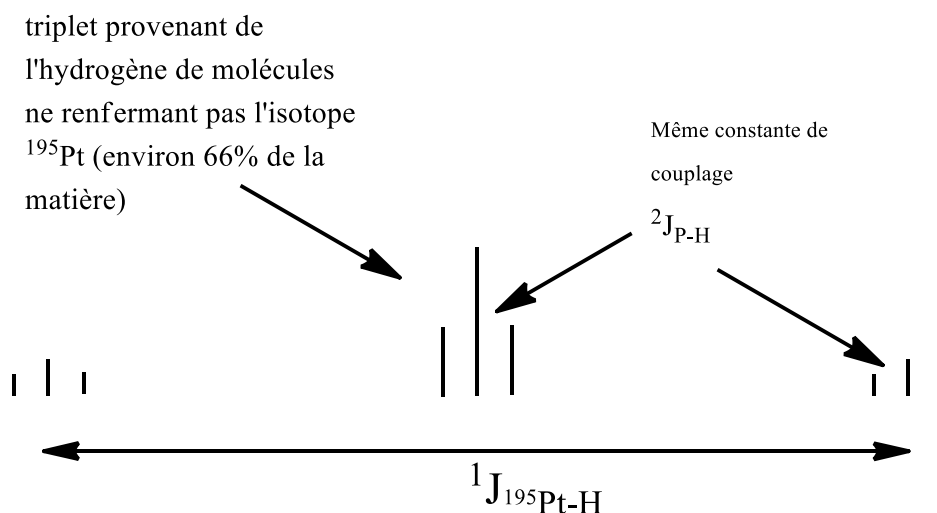
67.

- Les atomes dont l'électronégativité est élevée produisent une augmentation du déplacement chimique d'un atome d'hydrogène situé à leur proximité et inversement.
- Existence de cônes d'anisotropie dus à la présence d'électrons π dans les alcènes par exemple qui augmente le déplacement chimique.
- Courants de cycle dans le cas des systèmes cycliques conjugués.

68.

Le spectre est constitué de deux triplets de même intégration situé de part et d'autre d'un triplet d'intégration environ 4 fois supérieur. L'hydrogène étudié est lié à un atome de platine qui est lié à deux atomes de phosphore. Le document 3 indique que **66% du platine naturel** est constitué d'**isotopes non actifs en RMN** (spin nucléaire $I = 0$). Dans les molécules constituées de ces isotopes, l'hydrogène est seulement couplé avec les deux atomes de **phosphore équivalents** de spin nucléaire égal à $\frac{1}{2}$ (information doc 1) ce qui donne naissance à 1 triplet (centré à -16,2 ppm).

Pour les molécules renfermant l'isotope ^{195}Pt (spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$), s'ajoute le **couplage $^1J_{\text{Pt-H}}$ qui dédouble le triplet** résultant du couplage $^2J_{\text{P-H}}$. L'intégration relative du triplet central par rapport aux deux triplets externes est voisine de 2 (1,98), en accord avec le **rapport des % d'abondances** des noyaux inactifs sur le % d'abondance de l'isotope ^{195}Pt ($66,16/33,84 = 1,96$).



69.

Le complexe neutre est formé de deux ligands anioniques H^- et Cl^- et de deux ligands neutres PPh_3 (analogue à une amine). Le nombre d'oxydation du métal est donc de + II.

Le nombre d'électrons apporté par les ligands est donc de 4×2 et le nombre d'électrons apporté par le métal est de $10 - 2$ (le platine se situe dans la 10^{ème} colonne). Le nombre d'électrons de valence autour du platine est donc de 16.

70.

- (a) **complexation** de l'oléfine
- (b) **migration** de l'hydrure sur la double liaison **ou insertion** de la double liaison dans la liaison Pt-H.
- (c) **addition oxydante** de H₂ sur le Pt(II)
- (d) **élimination réductrice** avec création d'une liaison C-H