

Mines – Ponts 2000

Chimie PSI

A – L'EAU OXYGENEE

A – I Structure

1. H : $1s^1$; O : $1s^2 2s^2 2p^4$.

2.
$$\text{H} - \underline{\underline{\text{O}}} - \underline{\underline{\text{O}}} - \text{H}$$

A – II Préparation

3. $\text{BaO}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$

4. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

5. Si la densité est 1,20 il y a 1200 g pour 1 litre et donc 600 g d'eau oxygénée par litre soit une concentration de : $\boxed{17,6 \text{ mol/L}}$.

6. 4 produits chimiques et une relation donc $c = 3$, il y a une phase gazeuse et une phase liquide, donc $v = 3 + 2 - 2 = 3$. On peut (on doit) fixer 3 paramètres, par exemple P, T et une fraction molaire.

7. $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ l}) + \Delta_f H^\circ(\text{propanone}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2 \text{ g}) - \Delta_f H^\circ(\text{propanol}) = \boxed{-132 \text{ kJ/mol}}$.

Exothermique. On a $\Delta_r H^\circ(373) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^{373} \Delta c_p dT$, où Δc_p vaut $c_p(\text{H}_2\text{O}_2 \text{ l}) + c_p(\text{propanone}) - c_p(\text{O}_2 \text{ g}) - c_p(\text{propanol})$ et terme n'est pas nul donc : $\Delta_r H^\circ(373) \neq \Delta_r H^\circ(298)$.

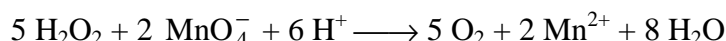
Le calcul donne : $\Delta_r H^\circ(373) = -126,5 \text{ kJ/mol}$.

A – III Solutions aqueues

8. Réducteur : $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

Oxydant : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

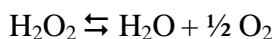
9. On a $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) = 0,68 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,50 \text{ V}$ donc l'oxydation de l'eau oxygénée par le permanganate est une réaction totale. La réaction s'écrit :



il faut opérer en milieu acide car la réaction nécessite des H^+ (et aussi parce que Mn^{2+} n'existe pas en milieu basique). La relation d'équivalence s'écrit : $\boxed{5 C_2 V_2 = 2 C_1 V_1}$

A.N. : $\boxed{C_1 = 0,078 \text{ mol/L}}$

10. Une réaction rédox où le même composé joue le rôle de l'oxydant et du réducteur s'appelle une dismutation.



11. On a les relations : $RT \ln K = -\Delta_r G^\circ = F(E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2))$ (F est le Faraday ; telle que la réaction est écrite il y a un électron échangé). Soit :

$$\boxed{K = 2,2 \cdot 10^{18}}$$

La réaction est totale.

12. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$

13. Avec un $\text{p}K_a$ de 12 le pH sera compris entre 6 et 7 (selon la concentration).

14. $E = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03 \log([\text{H}_2\text{O}_2]h^2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{HO}_2^-]h^3}{K_a}\right)$

$E = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03 \text{ pK}_a + 0,03 \log([\text{HO}_2^-] \text{h}^3)$. Donc :

$$E^\circ(\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03 \text{ pK}_a = 2,14 \text{ V}$$

De même :

$$E = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2) + 0,03 \log\left(\frac{P_{\text{O}_2} \text{h}^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right) = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2) + 0,03 \log\left(\frac{P_{\text{O}_2} \text{hK}_a}{[\text{HO}_2^-]}\right)$$

$$E = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2) - 0,03 \text{ pK}_a + 0,03 \log\left(\frac{P_{\text{O}_2} \text{h}}{[\text{HO}_2^-]}\right). \text{ Donc :}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{HO}_2^-) = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2) - 0,03 \text{ pK}_a = 0,32 \text{ V}$$

15. 1 : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; 2 : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$; 3 : $\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}$; 4 : $\text{O}_2(\text{g})/\text{HO}_2^-$.

Les expressions ci-dessus donnent les pentes demandées : 1 : 0,06 et 3 : 0,09.

16. Quelque soit le pH la différence des potentiels reste grande et il y a dismutation. Toute fois en milieu basique cette différence s'atténue : la constante de réaction diminue.

A – IV Cinétique d'oxydation

17. Entre 350 nm et 400 nm. Dans cette zone il n'y a aucune absorbance due au produits de départ, l'absorbance mesurée est due au seul produit P, la loi de Beer-Lambert nous fournira la concentration de P au cours du temps.

18. $A = \epsilon lc$ où ϵ est l'absorbance molaire (en L/mol.cm) spécifique du composé étudié, l la longueur de la cuve (en cm) et c la concentration (en mol/L).

19. *Cette question a du laisser perplexes bien des candidats !*

La courbe fournie ressemble fort a une droite ce qui laisse à penser que $[P]$ est une fonction linéaire du temps et, par voie de conséquence, que la vitesse de réaction est constante ! En phase homogène ce résultat est absurde sauf si les mesures ont été faites pour un intervalle de temps suffisamment faible (au regard de la vitesse) pour que les concentrations des réactifs puissent être considérées comme constante. La réponse à la question est alors : on ne peut pas répondre. L'énoncé dans la question suivante laisse penser que la vitesse de réaction est effectivement constante puisqu'il est demandé : « calculer la vitesse d'apparition de P ».

$$20. \text{ On a } v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\epsilon l} \frac{dA}{dt} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.s}$$

21. Mécanisme par stades.

B – ALCOOL ET COMPOSES HALOGENES

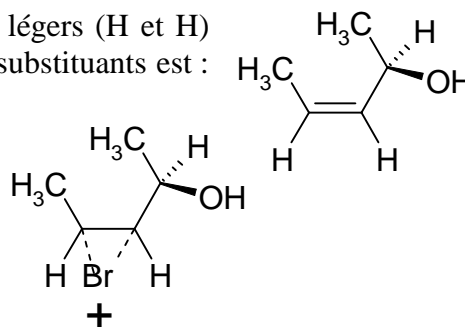
22. Pent-2-ène-3-ol

23. 2 configurations de la double liaison (isométrie Z/E) et 2 pour le carbone asymétrique (R/S) : en tout 4 diastéréoisomères.

24. Pour la double liaison : les 2 substituants les plus légers (H et H) doivent être du même côté (Z). Pour le C* l'ordre des substituants est :

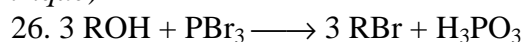
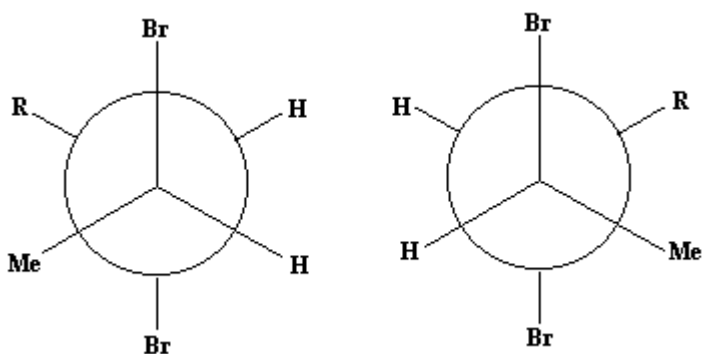
$\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C sp}^2 < \text{OH}$.

25. Ether, DMSO (diméthylsulfoxyde), THF (tétrahydrofuranne)... L'attaque de Br_2 conduit à un intermédiaire bromonium, le Br^- restant attaque ensuite de l'autre côté.

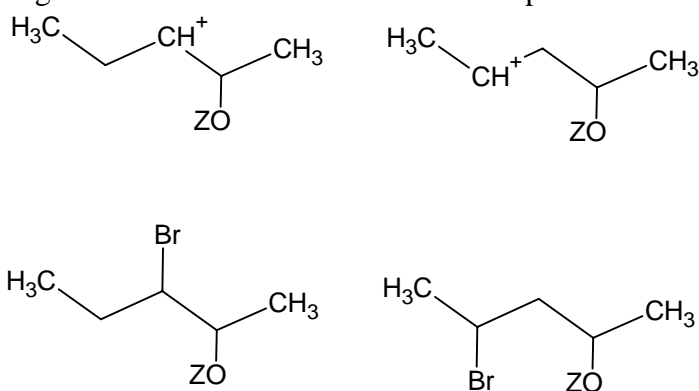


On obtient deux isomères suivants (en appelant R le groupe CHOH-CH_3) :

On obtient : 2R,3R,4R 3-4-dibromopentan-2-ol et 2R,3S,4S 3-4-dibromopentan-2-ol. (*Je ne suis pas sûr que ces noms aient été demandé ; on peut aussi remarquer que ces produits ne sont pas énantiomères mais diastéréoisomères, et qu'il ne sont pas en proportion 50/50 en raison d'une probable induction asymétrique*)



27. On peut envisager 2 carbocations conduisant à 2 composés bromés :



Le second carbocation est moins déstabilisé par l'effet inductif attracteur du groupe $-\text{OZ}$, le produit majoritaire est donc le 4-bromopentan-2-ol.

Correction réalisée par Jean Michel Toledano (Strasbourg)