

ECOLES NORMALES SUPERIEURES

CONCOURS D'ADMISSION 2026

JEUDI 16 AVRIL 2026

08h00 - 14h00

FILIERE PC - Epreuve n° 7

CHIMIE B

Durée : 6 heures

***L'utilisation des calculatrices n'est pas
autorisée pour cette épreuve***

Le sujet comprend 26 pages numérotées de 1 à 26.

★ ★ ★

Début du sujet

Les parties 1 et 2 ainsi que leurs sous-parties sont totalement indépendantes. Si au cours de l'épreuve le candidat ou la candidate repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il ou elle le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il ou elle est amené(e) à prendre. Une indication du poids relatif de chaque partie dans le barème total est donnée à la suite du titre de chaque partie.

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées devront faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. L'écriture des mécanismes pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R , R' , R'' ... en précisant la simplification effectuée).

Des données pertinentes pour les différentes parties sont fournies en annexe à la fin du sujet.

1 Première partie : Étude des paires d'ions en solution

La partie représente environ 65 % du total des points.

Les paires d'ions, entités supramoléculaires formées par l'association d'ions de charges opposées, se rencontrent en premier lieu dans les solutions électrolytiques. La formation de ces structures influence de manière significative les propriétés des milieux dans lesquels elles se forment notamment en conductimétrie et électrochimie.

La mise en évidence et la conceptualisation de la notion de paires d'ions ont mis du temps à s'établir suivant plusieurs théories que nous étudierons par la suite. Nous verrons également que plusieurs types d'appariements ioniques ont été identifiés. Cependant, leur caractère transitoire rend leur observation directe difficile, ce qui a conduit au développement de techniques spectroscopiques innovantes telle que la spectroscopie d'absorption ultrasonore.

Dans l'ensemble de l'énoncé, la paire d'ions formée entre un cation C^{c+} et un anion A^{a-} est noté $C^{c+}A^{a-}$.

1.1 Mise en évidence de la présence de paires d'ions dans un électrolyte

L'eau minérale contient divers ions dissous. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à une eau minérale, dont la composition chimique est décrite ci-dessous. Différentes méthodes permettent de doser les ions présents en solution. Nous étudierons ici le titrage des ions sulfates par conductimétrie.

Ion	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Concentration / $mg \cdot L^{-1}$	486	84	1187	403

Le titrage de 100 mL d'eau minérale a été réalisé par une solution de chlorure de baryum à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Q. 1. Rappeler le principe de la conductimétrie. On précisera la relation entre la conductance G et la conductivité σ de la solution.

Q. 2. Donner l'équation bilan de la réaction associée au dosage.

Q. 3. Prévoir l'allure de la courbe de titrage et calculer les pentes des différentes portions de droite. Les valeurs seront données avec 2 chiffres significatifs et exprimées en $mS \cdot m^2$.

Q. 4. Exprimer la conductivité de l'eau minérale pure.

Intervention de la force ionique

En réalité, la courbe obtenue lors du titrage conductimétrique de l'eau minérale ne correspond pas à l'allure prévue comme le montre la FIGURE 1. De plus, la valeur de la conductivité de l'eau minérale pure est inférieure à celle attendue.

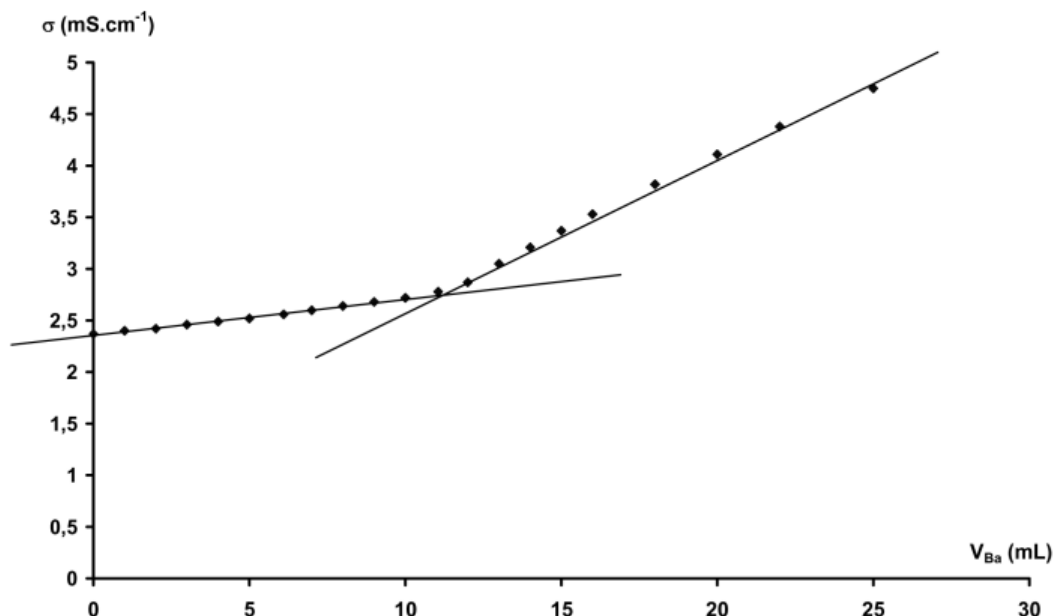


FIGURE 1 : Titrage conductimétrique de l'eau minérale par le baryum - Figure adaptée : BUP 892, Vol 101, Mars 2007, 369-379.

Q. 5. Comparer la courbe théorique obtenue à la question 3 avec la courbe de titrage représentée en FIGURE 1. Déterminer où se situe l'écart à l'idéalité.

Afin d'expliquer cet écart à l'idéalité, plusieurs hypothèses sont possibles. Dans un premier temps, on peut supposer une intervention de la force ionique. Lorsqu'une solution est suffisamment diluée, il est possible d'assimiler l'activité des ions à leurs concentrations, c'est-à-dire que l'on considère comme négligeables les interactions des ions entre eux. Cependant, lorsque la concentration en ions est élevée ou bien qu'il y a une grande variété d'ions en présence, les interactions électrostatiques entre les ions peuvent être à l'origine d'un écart à l'idéalité. Dans ce cas, l'activité d'un ion i est proportionnelle à la concentration, $[i]$, par un coefficient d'activité, noté γ_i , de sorte que :

$$a_i = \gamma_i \times \frac{[i]}{c^\circ}, \text{ pour un ion } i$$

Lorsque la solution est suffisamment diluée, le coefficient d'activité γ_i tend vers 1. La théorie de Debye-Hückel simplifiée propose une formule empirique pour le calcul de γ_i pour un ion i de charge z_i à 25 °C :

$$\log(\gamma_i) = -0,509 \times (z_i)^2 \times \sqrt{I}$$

où I est la force ionique qui traduit l'intensité des interactions électriques dans une solution et qui est définie telle que :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [i] \times z_i^2$$

Q. 6. Exprimer la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de titrage en fonction notamment des concentrations en ions baryum $[\text{Ba}_{(\text{aq})}^{2+}]$ et en ions sulfate $[\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}]$ et de leurs coefficients d'activité.

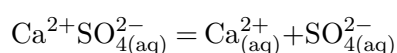
Par la suite, on supposera qu'avant l'équivalence, la force ionique de l'eau minérale n'est pas influencée par l'ajout de la solution titrante de chlorure de baryum.

Q. 7. Calculer les coefficients d'activité des ions baryum et sulfate. Peut-on considérer que la force ionique est responsable de l'écart à l'idéalité ?

Formation de paires d'ions

Une seconde hypothèse permettant d'expliquer cet écart à l'idéalité est la formation de paires d'ions. Les paires d'ions sont des ensembles formés par un cation et un anion interagissant dans une solution. Elles se forment lorsque l'attraction électrostatique entre les ions est suffisamment forte pour qu'ils restent partiellement associés, malgré la présence du solvant. On distingue les paires d'ions de contact, où les ions sont directement liés, et les paires d'ions solvatées, où une ou plusieurs molécules de solvant les séparent. Ce phénomène joue un rôle clé en chimie des solutions, influençant notamment la conductivité, la réactivité et la solubilité des électrolytes.

Le sulfate de calcium, CaSO_4 , une fois mise en solution aqueuse peut former des paires d'ions, notées $\text{Ca}^{2+}\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$. L'équilibre en solution est alors le suivant :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre thermodynamique, notée K_{r2} .

Q. 8. Expliquer, succinctement, en quoi la formation de paires d'ions peut permettre d'expliquer l'écart à l'idéalité observé lors du titrage conductimétrique.

Q. 9. Donner l'expression des concentrations $[\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}]$, $[\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}]$ et $[\text{Ca}^{2+}\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}]$ dans l'eau minérale pure en fonction des grandeurs données. Aucune valeur numérique n'est pas demandée.

On peut déduire des concentrations exprimées précédemment la conductivité de l'eau minérale pure : $\sigma_{\text{pure}} = 2,28 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$.

Q. 10. Déterminer graphiquement la conductivité de l'eau minérale pure. Conclure.

1.2 Théorie de Bjerrum sur l'équilibre de formation de paires d'ions

La théorie de Bjerrum explique la formation de paires d'ions dans une solution électrolytique, en tenant compte des interactions électrostatiques entre les ions. Elle repose sur l'idée que, dans un solvant polaire, les ions de charges opposées peuvent s'associer sous l'effet de l'attraction coulombienne pour former des paires d'ions. Dans un premier temps, Bjerrum définit la probabilité de l'ion i de concentration molaire c_i de se trouver à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'un ion j :

$$dP_i(r, dr) = \frac{N_A c_i}{1000} \times 4\pi r^2 e^{\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T r}\right)} dr$$

Q. 11. Déterminer la valeur de d qui est la distance pour laquelle la probabilité de présence de l'ion i est la plus faible.

Ainsi, selon la théorie de Bjerrum, la formation de paires d'ions est probable lorsque la distance entre les deux ions est comprise entre a et d , où a est la distance d'approche minimale déterminée par la force de répulsion électrostatique. La constante d'association, K_A , des paires d'ions peut être calculée par intégration de la probabilité $P_i(r, dr)$ entre a et d .

Q. 12. Donner l'expression de K_A . On ne cherchera pas à résoudre l'intégrale.

Pour la question suivante, on propose de poser un changement de variables : $x = \frac{2d}{r}$.

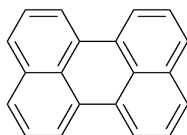
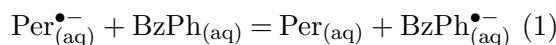
Q. 13. Montrer que la constante d'association peut s'exprimer :

$$K_A = \frac{4\pi N_A c_i}{1000} \times 8d^3 \times Q\left(\frac{2d}{a}\right)$$

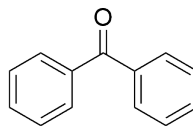
Où l'intégrale $Q\left(\frac{2d}{a}\right)$ s'exprime :

$$Q\left(\frac{2d}{a}\right) = \int_2^{\frac{2d}{a}} \frac{e^x}{x^4} dx$$

La théorie de Bjerrum aide à comprendre les interactions en solution ionique. Par exemple, les électrolytes, composés de cations et d'anions, jouent un rôle crucial dans les réactions électrochimiques en modifiant les potentiels redox. En effet, la formation de paires d'ions peut modifier l'environnement chimique d'une espèce redox et ainsi altérer son potentiel électrochimique, parfois de manière significative. Ainsi, on s'intéressera ici à la réaction entre la benzophénone (BzPh) et l'anion radicalaire du perylène ($\text{Per}^{\bullet-}$). En absence d'électrolyte, la réaction est la suivante :

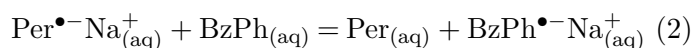


Per

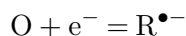


BzPh

Cependant, en présence d'électrolyte comme le NaBPh_4 , des paires d'ions peuvent se former et il existe alors une seconde réaction :



On modélise les couples mis en jeu dans la réaction (1) par le couple $\text{O}/\text{R}^{\bullet-}$, dont la demi-équation de réduction est :



L'oxydant O n'étant pas ionique, son coefficient d'activité est égal à 1.

Q. 14. Rappeler l'expression du potentiel de Nernst de cette demi-équation en faisant intervenir les coefficients d'activité.

Selon la théorie de Debye-Hückel étendue, le coefficient d'activité s'exprime :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

Or, les coefficients d'activités du cation et de l'anion, respectivement notés γ_+ et γ_- , ne peuvent pas être déterminés expérimentalement, c'est pourquoi on définit un coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

Q. 15. Exprimer $\gamma_{\pm}$ en fonction de A , B , a et I , ainsi que des charges du cation et de l'anion, notées respectivement z^+ et z^- .

On indique que les coefficients d'activités des ions sont assimilés au coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$.

Q. 16. Donner l'équation de formation de paires d'ions entre Na^+ et $\text{R}^{\bullet-}$. Exprimer la constante de dissociation associée, K_d , sachant que le coefficient d'activité de la paire d'ions est égal à 1.

On note c_{redox} la concentration en espèce rédox active. Soit :

$$c_{redox} = [\text{O}] + [\text{R}^{\bullet-}] + [\text{R}^{\bullet-}\text{Na}^+]$$

Q. 17. Montrer que l'on peut exprimer le rapport des concentrations en oxydant et en réducteur sous la forme :

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{R}^{\bullet-}]} = \frac{\left(1 + \frac{\gamma_{\pm}^2 [\text{Na}^+]}{K_d c^{\circ}}\right)}{\frac{c_{redox}}{[\text{O}]} - 1}$$

Ce rapport peut également s'exprimer sous la forme :

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{R}^{\bullet-}]} = \frac{\left(1 + \frac{\gamma_{\pm}^2 [\text{Na}^+]}{K_d c^{\circ}}\right)}{\frac{[\text{R}^{\bullet-}] + [\text{R}^{\bullet-}\text{Na}^+]}{[\text{O}]}}$$

Q. 18. En déduire que le potentiel de Nernst, E , peut s'écrire en fonction de E° , $\gamma_{\pm}$, c° , K_d , $[\text{Na}^+]$, $[\text{O}]$, $[\text{R}^{\bullet-}]$ et $[\text{R}^{\bullet-}\text{Na}^+]$, sous la forme suivante :

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{O}]}{[\text{R}^{\bullet-}] + [\text{R}^{\bullet-}\text{Na}^+]} \right)$$

Exprimer le potentiel standard apparent $E^{\circ'}$.

Selon la théorie de Debye-Hückel étendue combinée à la théorie de Bjerrum, le coefficient d'activité moyen a pour expression :

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -\frac{\kappa q}{1 + \kappa q}$$

où q est la longueur de Bjerrum définie précédemment et κ est la longueur de Hückel, définie par :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 N_A e^2 [\text{ions libres}]}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}$$

Q. 19. Dans le cas où la concentration totale en ions libres, $[\text{ions libres}]$, est largement inférieure à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, montrer que l'on peut considérer $\gamma_{\pm}$ comme environ égal à 1.

Q. 20. Suivant les valeurs des potentiels standards, comparer le sens d'évolution de la réaction en l'absence (réaction (1)) et en présence d'électrolyte (réaction (2)). Conclure.

1.3 Étude des équilibres de formation de paires d'ions en solution aqueuse par spectroscopie d'absorption ultrasonore

Comme évoqué précédemment, la théorie de Bjerrum a été la première à introduire l'idée que des paires d'ions pouvaient se former sans nécessiter un contact direct entre les ions. Cependant, elle n'explique pas le mécanisme détaillé de leur formation en solution.

Ce sont les travaux de Manfred Eigen et Konrad Tamm qui ont apporté des éclaircissements importants sur le mécanisme de la formation de la paire d'ions avec contact entre deux ions. En s'appuyant sur des données d'absorption ultrasonore, ils ont suggéré que cette association s'effectue suivant plusieurs étapes impliquant différents types de paires d'ions, dictées par la compétition entre la solvation des ions et l'attraction électrostatique entre entités chimiques de charges opposées.

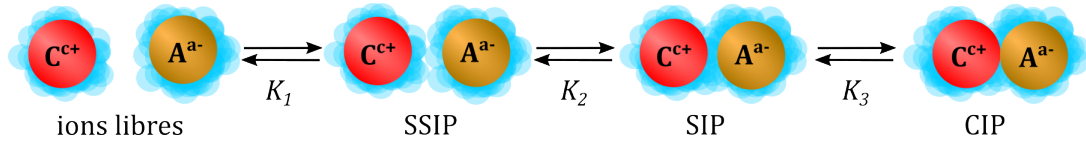
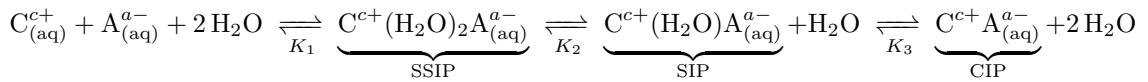


FIGURE 2 : Schéma du mécanisme de l'association ionique progressive selon Eigen et Tamm.

Ils ont alors proposé le mécanisme, illustré en FIGURE 2, passant par plusieurs types de paires d'ions depuis les ions libres jusqu'à la paire d'ions avec contact entre les deux ions :

1. **Formation initiale** : Une paire d'ions séparée par des molécules de solvant, notée SSIP (*solvent-separated ion pair*), se forme rapidement, ce processus étant contrôlé par diffusion. Les couches de solvation du cation et de l'anion restent intactes, avec au moins deux molécules de solvant intercalées entre les ions partenaires.
2. **Désolvatation partielle** : Une étape plus lente conduit à une désolvatation partielle, formant une paire d'ions partiellement solvatée, notée SIP (*solvent-shared ion pair*), où une seule molécule de solvant est partagée entre les ions.
3. **Formation finale** : Lors de la dernière étape, encore plus lente, les molécules de solvant intermédiaires sont éliminées, aboutissant à une paire d'ions de contact, notée CIP (*contact ion pair*), où la solvation est limitée à la région extérieure au contact des ions.

En ne considérant que le nombre minimal de molécules d'eau nécessaires entre les deux ions pour former une SSIP ou une SIP et sans représenter les autres appartenant aux sphères de solvation, ce mécanisme peut être décrit par les réactions chimiques suivantes qui illustrent la formation d'une CIP à partir d'un cation C^{c+} et d'un anion A^{a-} :



Les concentrations des différentes espèces en solution sont définies comme suit :

- La concentration totale des espèces en solution est notée c_0 ,
- la concentration des paires d'ions à solvant partagé est notée [SSIP],
- celle des paires d'ions séparées [SIP],
- celle des paires d'ions de contact [CIP],
- enfin, la concentration totale des paires d'ions est notée [IP].

On note K_A la constante thermodynamique globale de formation de la CIP, dont l'expression est :

$$K_A = \frac{[\text{IP}]_{\text{eq}} c^\circ}{[C^{c+}]_{\text{eq}} [A^{a-}]_{\text{eq}}}$$

Q. 21. Déterminer l'expression de K_A en fonction de K_1 , K_2 et K_3 .

Dans l'ensemble de cette partie, on va ici s'intéresser à la réaction de formation de la paire d'ions $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$ dans des solutions aqueuses de sulfate de scandium.

Q. 22. Donner la configuration électronique fondamentale du scandium en explicitant les règles permettant de l'obtenir.

Q. 23. Commenter le degré d'oxydation du scandium observé dans la paire d'ions $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$.

Comme mentionné précédemment, l'étude des équilibres présentés en FIGURE 2 a pu être réalisée de manière complète pour la première fois grâce à la spectroscopie d'absorption ultrasonore. Cette technique permet de quantifier l'interaction d'un échantillon avec des ondes sonores, généralement dans une gamme de fréquences allant de l'audio (environ 10 kHz) à l'hypersonique (environ 10 GHz). Ces ondes induisent de petites perturbations, principalement adiabatiques, proches des conditions d'équilibre de l'échantillon, de l'ordre de 1 kPa pour la pression et 2 mK pour la température. Ces perturbations peuvent interagir avec tout équilibre chimique dont le temps caractéristique des réactions aller-retour associées se situe dans une gamme de l'ordre de la microseconde à la dizaine de picosecondes. Cette technique, à l'origine des premières études sur les réactions chimiques extrêmement rapides, et ses développements ultérieurs, valurent à Manfred Eigen le prix Nobel en 1967.

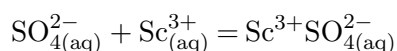
La technique consiste à déterminer l'absorption sonore en fonction de la fréquence de l'onde après son passage à travers la solution. Lors du passage de l'onde, l'ensemble des équilibres subissent une perturbation dont la relaxation peut être caractérisée par plusieurs temps caractéristiques. L'objectif est de relier la mesure de l'absorption de l'onde ultrasonore à la cinétique de relaxation des équilibres chimiques présents en solution liée à la formation de paire d'ions en utilisant la théorie des petites perturbations.

Pour mieux appréhender la situation, nous allons décomposer l'étude en trois étapes :

- La première consistera à déterminer une expression de l'atténuation par longueur d'onde en fonction de la fréquence pour un seul équilibre de l'association ionique. Cette étape permettra d'appréhender les paramètres impliqués dans ce phénomène ainsi que l'allure de la courbe attendue.
- La deuxième ajoutera une étape dans la réaction afin de comprendre le lien entre l'absorption ultrasonore et la cinétique des différents équilibres, en utilisant la théorie des petites perturbations. Cela permettra d'obtenir une expression des temps de relaxation en fonction des constantes cinétiques.
- Enfin, la dernière étape consistera à étudier l'ensemble du mécanisme proposé par Eigen et Tamm pour la formation de $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$, en s'appuyant sur les données recueillies par Bensen et ses collaborateurs.

Spectroscopie d'absorption ultrasonore pour un seul équilibre chimique

Nous allons, dans un premier temps, nous focaliser sur l'équilibre de la formation d'une CIP à partir de deux ions libres :



Lors de la perturbation par l'onde sonore, la compressibilité adiabatique χ_{tot} peut s'écrire comme la somme de deux termes : le premier étant la compressibilité adiabatique de relaxation χ' , qui dépend de la fréquence, f , de l'onde de compression et un second terme χ_∞ , représentant la compressibilité adiabatique instantanée pour $f = \infty$.

En introduisant la compression relative $s = \chi_{\text{tot}} P$, la présence de compressibilités adiabatiques instantanées et de relaxation dans un milieu peut être exprimée par l'équation différentielle dynamique contrainte-déformation suivante :

$$\frac{d(s - s_{\infty})}{dt} = \frac{s_0 - s}{\tau}$$

avec $s_0 = \chi_0 P$ et $s_{\infty} = \chi_{\infty} P$ où χ_0 est la compressibilité adiabatique statique pour $f = 0$ et τ le temps de relaxation de la réaction chimique.

Lors de la perturbation, la pression varie sinusoïdalement selon $P(x, t) = P_0 e^{i\omega(t - \frac{x}{v})}$, où v est la vitesse de phase de l'onde dans le milieu et ω sa pulsation.

Q. 24. Sachant que χ_{tot} est indépendante du temps, démontrer que celle-ci a pour expression :

$$\chi_{\text{tot}} = \frac{\chi_r}{1 + i\omega\tau} + \chi_{\infty}.$$

Donner alors l'expression de χ_r , la compressibilité adiabatique chimique.

Q. 25. En déduire l'expression de χ' .

La compressibilité adiabatique peut être reliée à la vitesse de phase de l'onde, v , dans le milieu par :

$$v^2 = \frac{1}{\rho\chi_{\text{tot}}}$$

où ρ est la masse volumique du milieu.

Q. 26. Montrer alors que la vitesse de phase peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{v^2} = \rho \left(\frac{\chi_0 + \omega^2\tau^2\chi_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{(\chi_0 - \chi_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right)$$

Proposer une interprétation physique de la présence d'une partie imaginaire dans la vitesse de phase.

Dans le cadre de l'absorption de l'onde par le fluide, la pression a aussi pour expression :

$$P = P_0 e^{-Qx} e^{i\omega(t - \frac{x}{c})}$$

où Q est le coefficient d'atténuation de l'onde et c sa célérité.

Q. 27. En déduire, indépendamment des développements précédents, une nouvelle expression de $\frac{1}{v^2}$ en fonction de c , ω et Q .

Q. 28. Suivant les deux expressions de $\frac{1}{v^2}$ et sachant que $c^2 = \frac{1}{\rho\chi_0}$, montrer que l'atténuation par longueur d'onde λ a pour expression :

$$Q\lambda = \frac{\pi\chi_r}{\chi_0} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Q. 29. Tracer l'allure de la fonction $Q\lambda = f(\omega)$ en indiquant la valeur de ω pour laquelle cette fonction est maximale.

L'objectif est maintenant d'obtenir une expression de χ_r , la compressibilité adiabatique chimique, en fonction du changement de volume associé à la réaction noté $\Delta_r V$. Ce changement de volume se produisant lors de la réaction est induit par le changement local de pression. Pour la suite de l'étude, on se place dans des conditions telles que $\Delta_r V \approx \Delta_r V^\circ$ le volume de réaction standard.

Les ions sont introduits de sorte que leur concentration initiale soit égale à C_0 . On note δ le taux d'avancement, aussi appelé degré d'association, de $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$.

Q. 30. On considère une solution contenant n solutés A_i dont l'équation bilan est modélisée par $\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$. Démontrer que le volume molaire partiel d'un composé i , noté $\bar{V}_i$, est relié à son potentiel chimique μ_i^* par l'expression :

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T, n_i}$$

En déduire que $\Delta_r V = \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{V}_i$.

Q. 31. Pour la réaction de formation de $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$, démontrer que $\left(\frac{\partial V}{\partial \delta} \right)_T = V C_0 \Delta_r V^\circ$ où V est le volume de la solution.

Q. 32. Donner l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique, K , de la réaction de formation de $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$ en fonction notamment de δ ainsi que $\gamma_\pm$ et γ_{CIP} qui sont respectivement les coefficients d'activité des ions libres et de $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$ considérés comme constants.

Q. 33. Démontrer alors que :

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T = K \Gamma(\delta) \left(\frac{\partial \delta}{\partial P} \right)_T$$

Donner l'expression de $\Gamma(\delta)$.

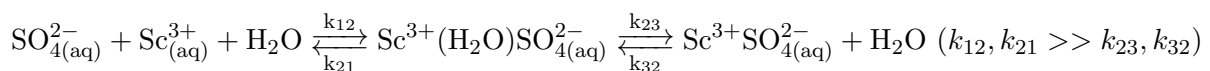
Q. 34. Donner le lien entre $\Delta_r G^\circ$ et K . En déduire que $\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T$ s'exprime par ailleurs :

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T = - \frac{K \Delta_r V^\circ}{RT}$$

Q. 35. Sachant que $\chi_r = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, exprimer χ_r en fonction notamment de C_0 , R , T , $\Gamma(\delta)$ et $\Delta_r V^\circ$.

Spectroscopie d'absorption ultrasonore de deux équilibres simultanés de formation de paires d'ions : lien avec la cinétique chimique

On souhaite ensuite étudier le mécanisme de formation d'une CIP, impliquant une transition intermédiaire par une SIP à partir d'ions libres :



Si de très petites perturbations périodiques sont appliquées au système, les concentrations diffèrent seulement légèrement de leurs valeurs d'équilibre. L'écart par rapport à la concentration d'équilibre lié à la perturbation est défini par $x_i = C_i - \bar{C}_i$ où C_i et $\bar{C}_i$ représentent respectivement les valeurs instantanées et d'équilibre des concentrations de l'espèce i . Les concentrations en ions libres, SIP et CIP sont respectivement notées $C_\pm$, C_{SIP} et C_{CIP} .

Q. 36. Définir la notion de dégénérescence de l'ordre en explicitant les conséquences de cette hypothèse.

Q. 37. Donner le système d'équations différentielles régissant l'évolution des concentrations des différentes espèces en fonction du temps suite à la perturbation du système.

Q. 38. En déduire les relations à l'équilibre entre les constantes de vitesses et les concentrations à l'équilibre des différentes espèces.

Q. 39. Dans le cadre des très petites perturbations, montrer, en négligeant les termes d'ordre 2, que le système d'équations des vitesses volumiques linéarisées peut s'écrire :

$$\begin{cases} \frac{dx_{\pm}}{dt} = -k'_{12}x_{\pm} + k_{21}x_{\text{SIP}} \\ \frac{dx_{\text{SIP}}}{dt} = k'_{12}x_{\pm} - (k_{21} + k_{23})x_{\text{SIP}} + k_{32}x_{\text{CIP}} \\ \frac{dx_{\text{CIP}}}{dt} = k_{23}x_{\text{SIP}} - k_{32}x_{\text{CIP}} \end{cases}$$

Donner l'expression de k'_{12} .

À la suite de la perturbation, le système est rétabli suivant deux constantes de temps que l'on note τ_2 et τ_3 .

Le système d'équations précédent peut être réécrit sous la forme matricielle suivante :

$$\frac{dx_i}{dt} = Ax_i.$$

On admet que ce système possède des solutions de la forme $x(t) = x_0 e^{\lambda t}$ avec $\lambda = -\frac{1}{\tau}$.

Q. 40. Donner la matrice A et expliciter ce que représente λ .

Q. 41. En déduire que le système admet trois constantes de temps τ_1 , τ_2 , et τ_3 , où les deux dernières sont données par :

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{2} \left(\sum k + \sqrt{(\sum k)^2 - 4 \prod k} \right) \\ \frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{2} \left(\sum k - \sqrt{(\sum k)^2 - 4 \prod k} \right) \end{cases}$$

avec $\sum k = k'_{12} + k_{23} + k_{32} + k_{21}$ et $\prod k = k'_{12}k_{23} + k'_{12}k_{32} + k_{21}k_{32}$.

Que peut-on dire de τ_1 ?

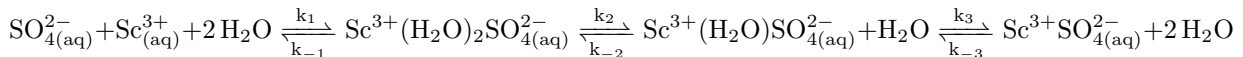
Q. 42. Montrer, par l'intermédiaire d'un développement limité, que l'on obtient les expressions suivantes pour τ_2 et τ_3 :

$$\begin{cases} \tau_2 = \frac{1}{k'_{12} + k_{21}} \\ \tau_3 = \frac{k'_{12} + k_{21}}{k'_{12}(k_{23} + k_{32}) + k_{21}k_{32}} \end{cases}$$

Est-il possible d'associer τ_2 et τ_3 à chacun des équilibres ?

Étude expérimentale du mécanisme total de formation de $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$

Si la formation de $\text{Sc}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$ respecte le mécanisme de type Eigen et Tamm, les équilibres suivants sont observés :



Une constante d'équilibre thermodynamique est associée à chaque équilibre, K_1 pour le premier, K_2 pour le second et enfin K_3 pour le dernier.

Bonsen et ses collaborateurs ont réalisé des expériences d'absorption ultrasonore sur cinq solutions de sulfate de scandium de différentes concentrations totales en espèce dissoute c_0 , dans un milieu tamponné à $pH = 5,5$. Les mesures ont été effectuées entre 0,23 MHz et 1,3 GHz permettant d'obtenir les courbes $f(f) = Q\lambda$ comme l'illustre la courbe a) de la FIGURE 3 pour $c_0 = 0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

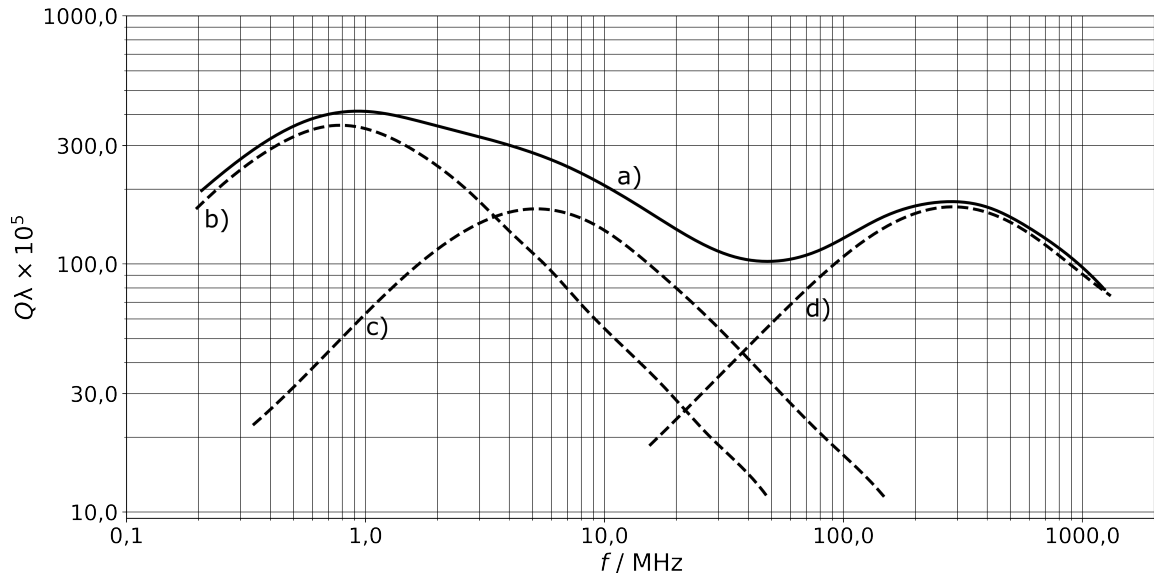


FIGURE 3 : $Q\lambda$ en fonction de la fréquence f pour une solution aqueuse de sulfate de scandium à $0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La ligne pleine, a), représente le meilleur ajustement des données expérimentales, tandis que les lignes en pointillés, b), c) et d), montrent les contributions des effets de relaxation individuels. Figure adaptée de Bonsen et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978.

Pour déterminer les contributions individuelles des différents temps de relaxation, la fonction suivante est utilisée :

$$Q\lambda = \sum_i \frac{A_i \omega \tau_i'}{1 + \omega^2 (\tau_i')^2}$$

Les auteurs remarquent que deux ou trois temps de relaxation sont nécessaires pour ajuster les courbes. Les temps de relaxation obtenus pour chacune des concentrations ont pu être déterminés et sont donnés dans le tableau 1.

$c_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,0033	0,01	0,033	0,058	0,1
$\tau_1' \cdot 10^{10} / \text{s}$	—	—	5,5	5,3	6,1
$\tau_2' \cdot 10^8 / \text{s}$	3,1	3,2	3,2	3,3	3,2
$\tau_3' \cdot 10^7 / \text{s}$	2,6	2,3	2,1	2,0	1,8

TABLEAU 1: Temps de relaxation obtenus par ajustement des moindres carrés en fonction de la concentration totale en espèce dissoute c_0 .

Q. 43. Les auteurs ont remarqué qu'en dessous de $c_0 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, aucune atténuation n'est observée. Proposez deux explications à cette observation.

Q. 44. Expliquer pourquoi l'étude ne peut pas être conduite en milieu très acide.

Q. 45. Préciser comment préparer une solution tampon de $pH = 5,5$. On justifiera le choix des espèces utilisées à l'aide de la notion de pouvoir tampon et de la relation entre pH et pK_a pour un acide faible.

La FIGURE 3 montre les contributions individuelles pour trois temps caractéristiques de relaxation de la solution de concentration $0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q. 46. D'après la FIGURE 3 et en vous aidant de la réponse à la question 29, retrouver les trois temps de relaxation pour une concentration de $0,033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour le mécanisme en 3 étapes, Bonsen et ses collaborateurs proposent les expressions littérales suivantes pour τ'_1 , τ'_2 et τ'_3 :

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau'_1} = k_{-1} + k_1 \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{\text{SSIP}}} (c_+ + c_-) \\ \frac{1}{\tau'_2} = k_{-3} + k_3 + k_{-2} + k_2 R(c_0) \\ \frac{1}{\tau'_3} = k_{-3} k_{-2} \frac{(1 + K_2(1 + K_3)R(c_0))}{k_{-3} + k_3 + k_{-2} + k_2 R(c_0)} \end{cases}$$

où c_+ et c_- sont respectivement les concentrations en ions libres de Sc^{3+} et SO_4^{2-} .

Les auteurs ont mesuré que $K_1 = 200$ et observent que pour des concentrations supérieures ou égales à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$R(c_0) \approx \frac{c_0}{c^\circ}$$

Q. 47. Dédurre, à l'aide des données du tableau 1, les expressions simplifiées des temps de relaxation.

Q. 48. Proposer, sans donner de valeur numérique, une méthode permettant de déterminer la constante globale d'association K_A de cette paire d'ions définie à la question 21.

2 Deuxième partie : Synthèse d'une quartromicine

Cette partie représente environ 35 % du total des points.

2.1 Présentation de la quartromicine étudiée

La quartromicine (FIGURE 4) est une molécule produite naturellement par des bactéries, connue pour ses propriétés antivirales prometteuses, notamment contre le VIH, l'herpès et la grippe.

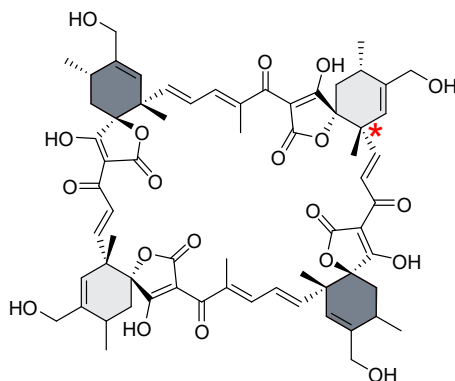


FIGURE 4 : Structure de la quartromicine

Sa structure macrocyclique complexe, comprenant des motifs spirotétroniques, en fait un sujet d'intérêt pour de nombreux chercheurs. La synthèse de cette molécule est un défi en raison de sa complexité, c'est pourquoi des travaux se concentrent sur la production d'intermédiaires clés. L'équipe du chercheur William Roush a notamment réussi à synthétiser certains de ces intermédiaires (FIGURE 5), ouvrant ainsi la voie à une meilleure compréhension et à une possible production totale de la quartromicine.

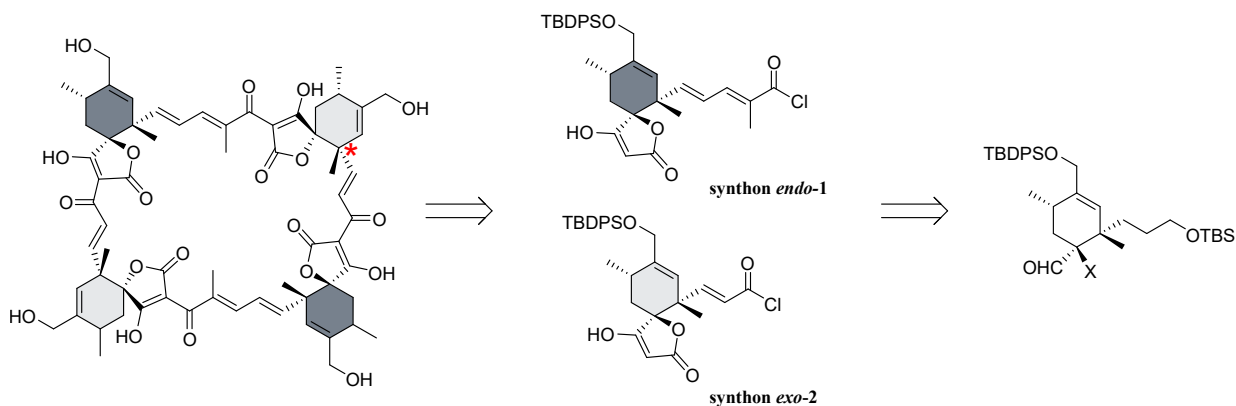


FIGURE 5 : Rétrosynthèse de la quartromicine

Q. 49. Déterminer le descripteur stéréochimique du carbone noté C* en nommant les règles utilisées.

Q. 50. Identifier les sites électrophiles et nucléophiles de **synthon endo-1** et **synthon exo-2** permettant leur couplage conduisant à la quartromicine.

2.2 Vers le synthon *endo-1* : synthèse d'un endo-spirotétrionate

Dans un premier temps, l'équipe de Roush a synthétisé le composé endo-spirotetronate **1** permettant l'obtention du **synthon endo-1** (FIGURE 6). Il s'agit d'une synthèse diastéréosélective dont la première étape consiste en une réaction de Diels-Alder.

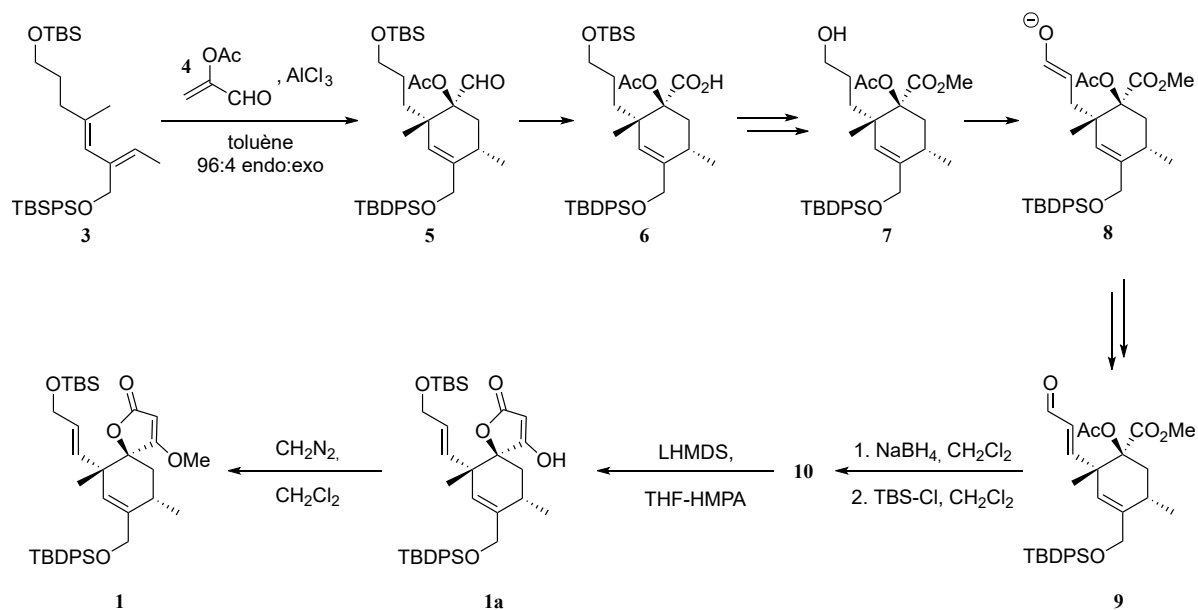


FIGURE 6 : Schéma de synthèse du composé **1**

Afin d'étudier cette réaction de Diels-Alder, on s'intéresse dans un premier temps à une réaction modèle entre le diène **A** et l'acroléine **B** :

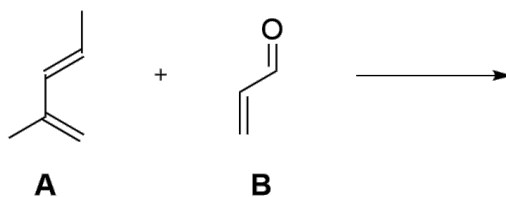


FIGURE 7 : Réaction modèle de Diels-Alder

Q. 51. Représenter tous les produits de la réaction entre le diène **A** et l'acroléine **B** en utilisant la représentation de Cram et en indiquant le type d'approche à chaque fois. Indiquer, s'il y a lieu, les relations de stéréoisomérie entre les produits.

Q. 52. Préciser lesquels de ces produits seront obtenus majoritairement. Une justification à l'aide de la représentation des interactions orbitales est attendu.

Lors de la synthèse de **5**, l'équipe de Roush a utilisé une quantité catalytique de AlCl_3 ce qui a permis d'accélérer la réaction.

Q. 53. Justifier qu' AlCl_3 est un acide de Lewis.

Q. 54. Par analogie avec la réaction entre le diène **A** et l'acroléine **B**, justifier en quoi l'utilisation d' AlCl_3 permet d'accélérer la réaction.

Q. 55. L'utilisation d' AlCl_3 permet également de favoriser l'approche *endo*. Par analogie avec la réaction entre le diène **A** et l'acroléine **B**, justifier cette affirmation.

Q. 56. Lors de la réaction de Diels-Alder mise en place par Roush, le diénophile **4** est l' α -acetoxy acroléine. Ce diénophile **4** est plus réactif que le diénophile **B**. Justifier.

Q. 57. Proposer une séquence réactionnelle pour la formation de **8** à partir de **7**.

Q. 58. Donner la structure du composé **10**. On précise que l'on se place sous contrôle de charge.

Q. 59. Proposer un mécanisme pour la formation du composé **1a**.

Le spectre de RMN ^1H de **1** a également été mesuré dans du CDCl_3 à 400 MHz. Les multiplicités sont signalées par les lettres d (doublet), m (multiplet) et s (singulet).

^1H NMR : δ (ppm) = 0.21 (6 H, s), 0.69–0.83 (24 H, s), 1.78 (2 H, d, $^3J = 7.0$ Hz), 2.06 (1 H, tq, $^3J = 7.0$ Hz), 3.51 (3 H, s), 4.46 (2 H, s), 4.48 (2 H, d, $^3J = 5.2$ Hz), 5.08 (1 H, s), 5.48 (1 H, d, $^3J = 15$ Hz), 5.59 (1 H, dt, $^3J = 5.2, 15.0$ Hz), 5.70 (1 H, s), 7.25–7.60 (10 H, m).

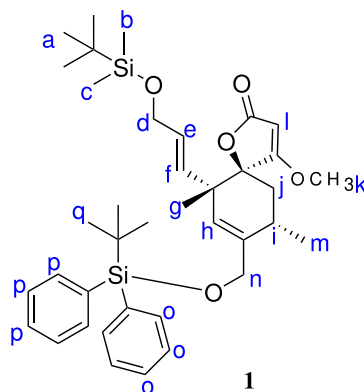


FIGURE 8 : Annotations des protons du composé **1**.

Q. 60. Attribuer autant que possible les signaux RMN du composé **1** en respectant la numérotation des protons proposée dans la FIGURE 8. Une réponse sous forme de tableau est attendue, avec une justification succincte. Les groupes de protons y seront classés par déplacement chimique croissant.

Q. 61. Justifier la terminologie *endo* du synthon **endo-1**.

2.3 Vers le synthon **exo-2** : synthèse d'un **exo-spirotétrone**

L'objectif est de synthétiser le composé **2** qui est un **exo-spirotétrone** permettant d'obtenir le **synthon exo-2**. Dans un premier temps, l'équipe de Roush propose d'utiliser le diène **3**, identique à celui employé précédemment, pour obtenir le composé **11**. Dans un second temps, comme le montre la FIGURE 9, une seconde voie de synthèse a été envisagée et privilégiée.

Q. 62. Donner l'ensemble des stéréoisomères possibles de **20** à l'issue de la réaction de Diels-Alder. Préciser, en justifiant, le composé majoritaire.

Q. 63. Proposer une justification pour le choix privilégié de la seconde voie de synthèse, bien qu'elle implique un plus grand nombre d'étapes.

2 est ensuite obtenu à partir de **11** selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 10.

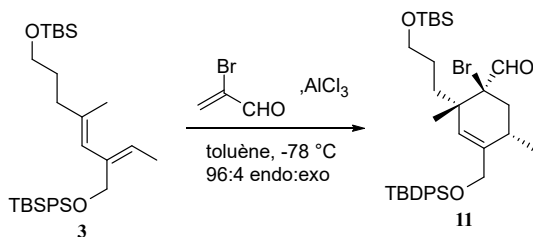
Q. 64. Donner la structure du composé **12**, sachant qu'une époxydation a lieu. Justifier la stéréosélectivité observée.

Q. 65. Proposer une structure pour le composé **13** et justifier la régiosélectivité de la réaction.

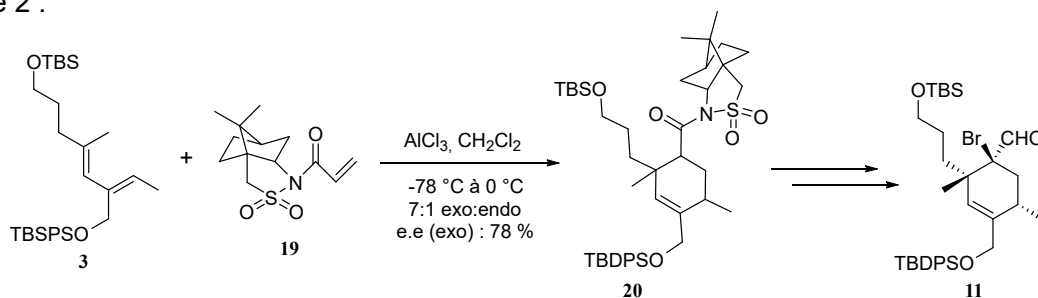
Q. 66. Qualifier le rôle du *m*CPBA dans la formation du composé **14**. Donner alors l'équation de la réaction de formation de **14** à partir de **13**.

Q. 67. À l'aide du document 3, donner la structure des composés **15** et **16**. Sachant que, le spectre IR de **15** possède une bande à 3300 cm^{-1} qui est absente pour **16**, alors qu'une bande à 2800 cm^{-1} est présente pour **16** et absente pour **15**.

Voie 1 :



Voie 2 :



e.e. : excès énantiomérique

FIGURE 9 : Les deux voies possibles de synthèse du composé **11**.

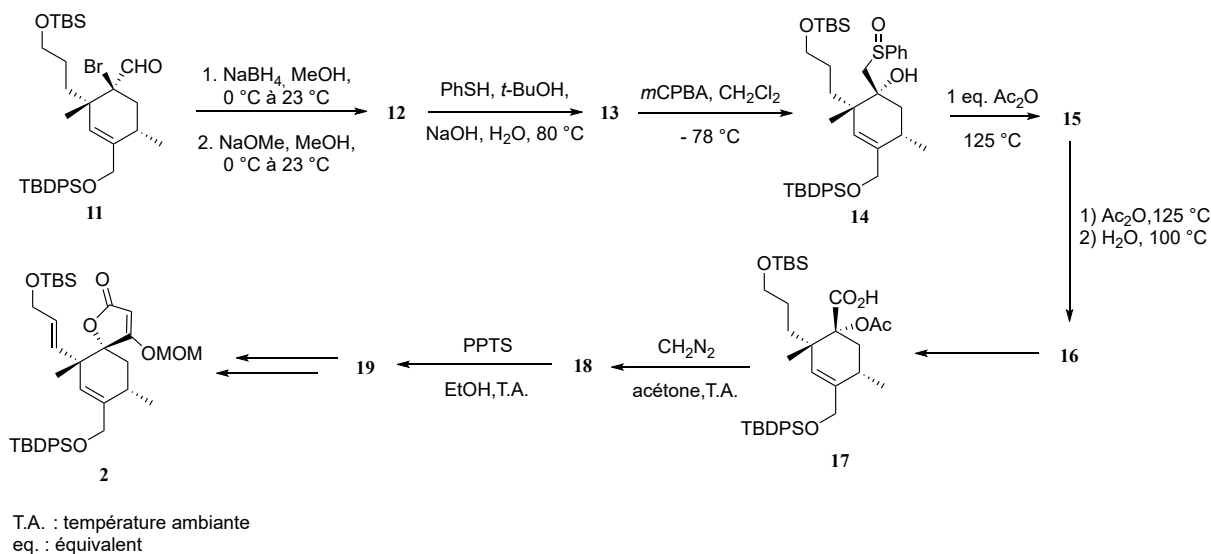


FIGURE 10 : Schéma de synthèse du composé **2**.

Q. 68. Justifier que le sulfoxyde peut jouer le rôle de nucléophile. En utilisant cette propriété, proposer un mécanisme réactionnel menant à la formation de **15** à partir de **14**. On précise que le proton en α du soufre est particulièrement acide.

Q. 69. Identifier un réactif permettant la transformation de **16** en **17**.

Q. 70. Donner la structure de Lewis du diazométhane (CH_2N_2). En déduire une forme mésomère de ce composé.

Q. 71. Lors de la formation de **18** par réaction du diazométhane avec le composé **17**, on observe un dégagement gazeux, proposer alors un mécanisme permettant d'expliquer la formation du composé **18**. Donner la nature du dégagement gazeux observé. On précise que, dans ce cas, les

réactions acide-base sont plus rapides que les réactions électrophile/nucléophile.

Q. 72. Donner la structure du composé **19**. Justifier l'utilisation de PPTS plutôt que de TBAF.

Q. 73. Donner la relation de stéréochimie entre le composé **19** et le composé **7**. À partir de quel intermédiaire il y a distinction entre la formation du composé *endo*- et *exo*-spirotétrone?

2.4 Exemple du couplage de deux synthons

L'objectif est ici de synthétiser le composé **26**, un intermédiaire de la quatromicine (FIGURE 11). Pour cela, l'équipe de Roush a synthétisé deux composés intermédiaires, les composés *endo*-**24** et *exo*-**23**.

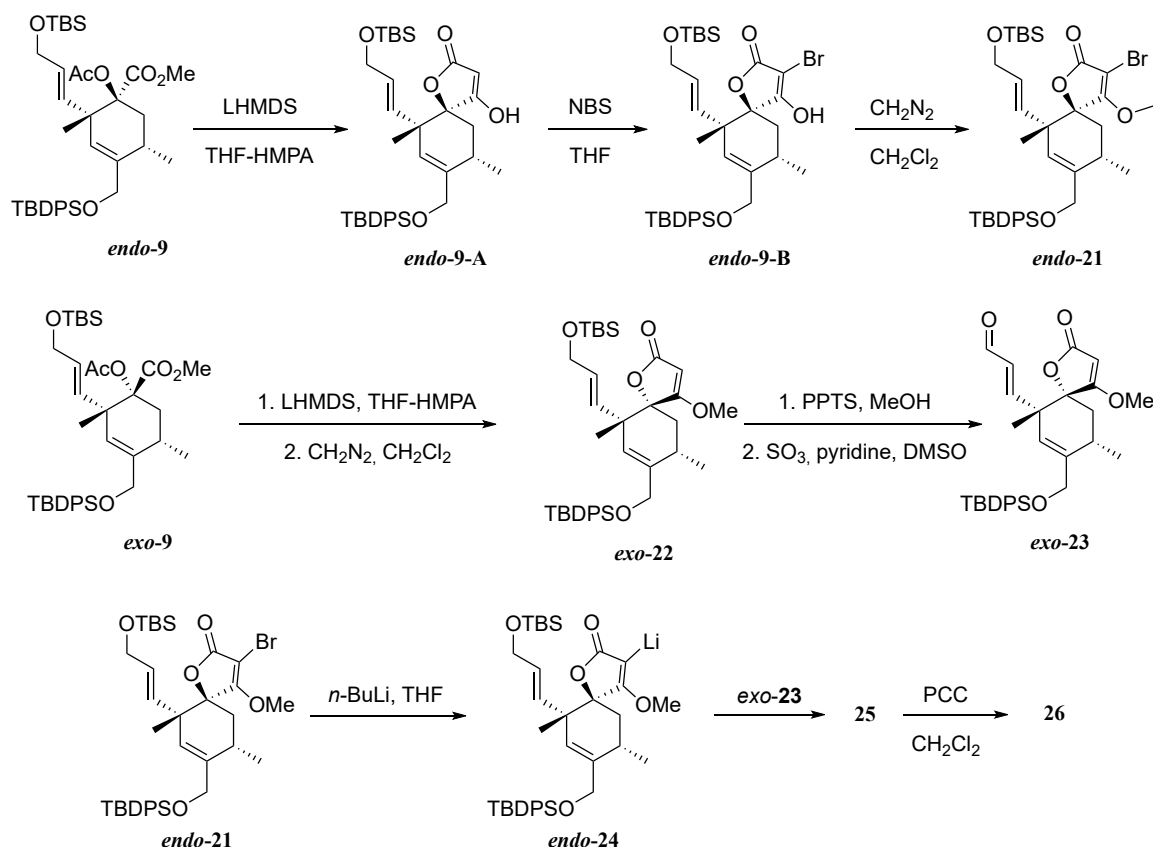


FIGURE 11 : Schéma de synthèse du composé **26**

Q. 74. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé *endo*-**9-B** à partir du composé *endo*-**9-A**, sachant que le brome du NBS est électrophile.

Par une étape de transméallation, le composé *endo*-**24** est formé. Il s'agit d'un organolithien.

Q. 75. Sachant que les organolithiens et les organomagnésiens ont une réactivité similaire en chimie organique, proposer des conditions réactionnelles pour la formation de **25**.

Q. 76. Donner la structure du composé **25**, sachant qu'en présence d'organolithien, la régiosélectivité de la réaction avec l' α -énone n'est pas celle observée avec les organomagnésiens. On précise que l'on se place sous contrôle de charge.

Q. 77. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **25**.

Q. 78. Donner la structure du composé **26**.

Annexes

Document 1 – Oxydation et réduction en chimie organique

Les réactions d'oxydoréduction en chimie organique impliquent un transfert d'électrons, modifiant l'état d'oxydation des atomes de carbone. Elles sont essentielles en synthèse organique pour modifier la fonctionnalisation des molécules. Ces réactions utilisent des réactifs spécifiques, dont une liste non exhaustive est présentée ci-dessous.

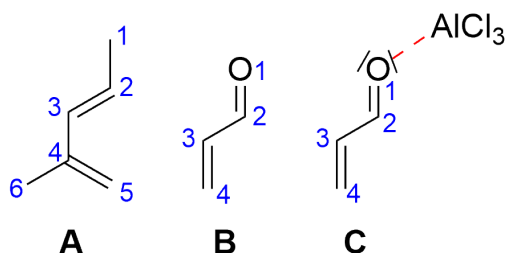
Réactions d'oxydation

Substrat	Réactifs	Type d'oxydation	Produit obtenu
Alcools primaires	PCC KMnO ₄ ou K ₂ Cr ₂ O ₇ DMSO, (COCl) ₂ , Et ₃ N	Oxydation douce Oxydation forte Oxydation douce	Aldéhydes Acides carboxyliques Aldéhydes
Alcools secondaires	PCC ou K ₂ Cr ₂ O ₇	Oxydation	Cétones
Aldéhydes	KMnO ₄ ou K ₂ Cr ₂ O ₇	Oxydation	Acides carboxyliques
Alcènes	KMnO ₄ (froid) O ₃	Oxydation douce Oxydation forte	Diols Cétone/Aldéhyde

Réactions de réduction

Substrat	Réactif	Type de réduction	Produit obtenu
Aldéhydes	LiAlH ₄	Réduction	Alcools primaires
Cétones	LiAlH ₄ Zn/Hg, HCl	Réduction Réduction forte	Alcools secondaires Alcane
Acides carboxyliques	LiAlH ₄	Réduction forte	Alcools primaires
Esters	LiAlH ₄	Réduction forte	Alcools
Alcènes	H ₂ /Pd	Réduction	Alcane
Alcynes	H ₂ /Pd H ₂ /Lindlar Na/NH ₃ (Birch)	Réduction forte Réduction sélective Réduction	Alcane Alcène (Z) Alcène (E)

Document 2 – Orbitales moléculaires des molécules A, B et C



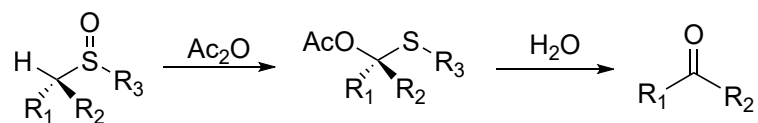
Molécule A		
orbitale	HO	BV
énergie (eV)	-12,7	-9,7
C1	-0,16	0,12
C2	-0,55	0,62
C3	0,37	-0,36
C4	-0,31	-0,40
C5	0,65	0,56
C6	-0,18	0,10

Molécule B		
orbitale	HO	BV
énergie (eV)	-13,8	-10,4
O1	0,58	0,56
C2	0,00	-0,36
C3	-0,58	-0,23
C4	-0,58	0,66

Molécule C		
orbitale	HO	BV
énergie (eV)	-14,5	-10,9
O1	0,35	0,25
C2	-0,32	-0,67
C3	-0,69	-0,10
C4	-0,55	0,69

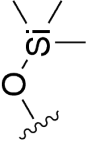
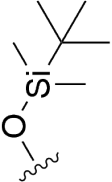
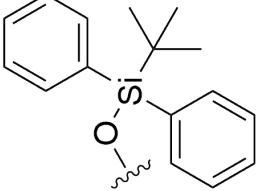
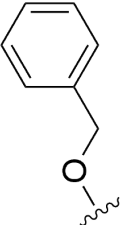
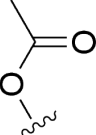
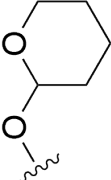
Document 3 – Le réarrangement de Pummerer

Le réarrangement de Pummerer est une réaction organique par laquelle un sulfoxyde d'alkyle se réarrange en un α -acyloxy-thioéther (mono thioacétal-ester) en présence d'anhydride acétique (Ac_2O). Par la suite, une hydrolyse permet la formation d'un dérivé carbonylé à partir de l' α -acyloxy-thioéther.



Document 4 – Protection des alcools

En chimie organique, la protection des fonctions alcools est une étape clé pour éviter des réactions secondaires indésirables lors de synthèses multi-étapes. Cette stratégie consiste à transformer temporairement l'alcool en une autre fonction, facilitant ainsi les transformations souhaitées avant sa déprotection finale. Il existe de nombreuses méthodes de protection des alcools :

Nouvelle fonction formée	Notation et structure	Réactifs utilisés	Stabilité
Ethers silylés	 -OTMS  -OTBS	TBSCl/TMSCl + pyridine	- oxydation et réduction - électrophile et nucléophile à l'exception des composés contenant des F⁻
Ether silylé phényle	 -OTBDPS	TBDPSCl + pyridine	- acide et base faibles - oxydation et réduction - électrophile et nucléophile à l'exception des composés contenant des F⁻
Ethers de benzyle	 -OBn	BnCl + base	acide et base faibles
Esters acyliques	 -OAc	Ac ₂ O + pyridine	oxydation et réduction douces
Acétal	 -OTHP	DHP + APTS	- base faible et forte - oxydation forte et douce / réduction douce - électrophile et nucléophile

Données relatives aux problèmes :

Constantes fondamentales :

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 9,6 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Permittivité relative de l'eau : $\epsilon_r = 78$

Conductivité molaire ionique :

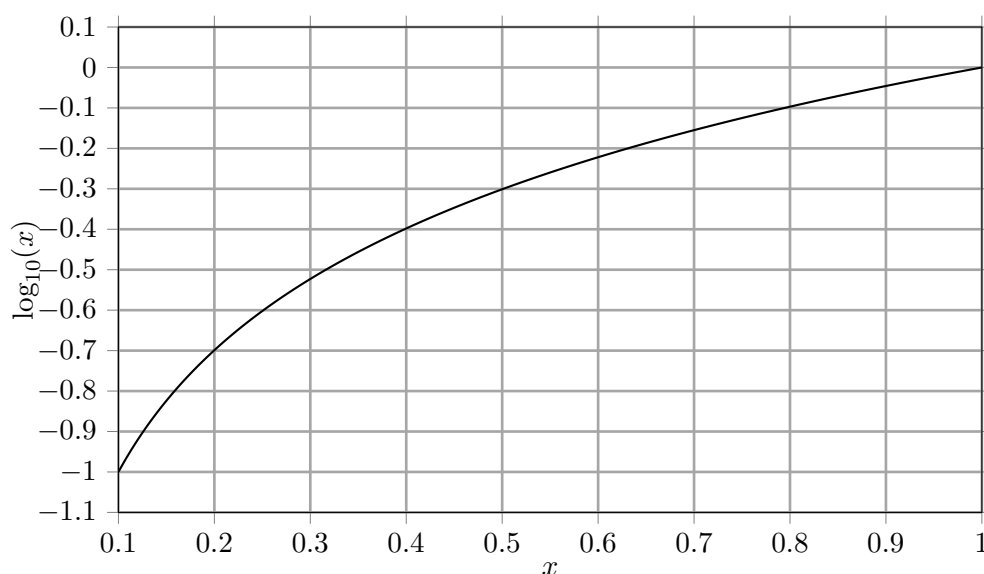
ion	$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda^\circ/\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Ca^{2+}	40	12
Mg^{2+}	24	11
SO_4^{2-}	96	16
HCO_3^{-}	61	5
Ba^{2+}	137	12
Cl^{-}	35	8

Valeur de la constante de solubilité de $\text{BaSO}_{4(s)}$: $K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Valeur de la force ionique de l'eau minérale pure : $I = 5,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Valeur de la racine de la force ionique de l'eau minérale pure : $\sqrt{I} = 0,24 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2}$

Valeurs de $\log(x)$ en fonction de x :



Différentiel de G pour un système contenant n_i moles de constituants i :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Grandeur molaire partielle $\bar{X}_i$ d'une grandeur extensive X pour un constituant i :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

Théorème d'Euler pour une grandeur extensive X avec N constituants en solution :

$$X = \sum_{i=1}^N n_i \bar{X}_i$$

Développement limité de $\sqrt{1-x}$ lorsque x tend vers 0 :

$$\sqrt{1-x} \approx 1 - \frac{1}{2}x$$

Pouvoir tampon : Le pouvoir tampon, PT , représente la capacité d'une solution tampon, d'un couple AH/A^- , à résister à une perturbation par ajout de base ou d'acide, de concentration C , en tendant à maintenir le pH constant. Il a pour expression :

$$PT = \frac{dC}{dpH} = \ln(10) \frac{[AH][A^-]}{[AH] + [A^-]}$$

Le pouvoir tampon est d'autant meilleur qu'il est grand.

Liste d'acides d'un couple acide/base et pK_a associé à 298 K :

Acide	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
H ₂ SO ₄	-3,0	1,9	
HNO ₃	-1,4		
H ₃ PO ₄	2,1	7,2	12,3
CH ₃ COOH	4,8		
C ₅ H ₅ NH ⁺	5,2		
H ₂ CO ₃	6,4	10,3	
PhSH	6,6		
HClO	7,5		
NH ₄ ⁺	9,2		
HCN	9,4		

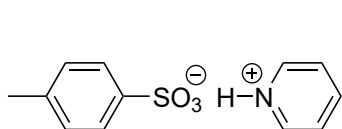
Liste de bases d'un couple acide/base et pK_a associé à 298 K :

Base	pK_a
C ₂ H ₅ O ⁻	16
(CH ₃) ₃ Si ₂ N ⁻ Li ⁺ (LHMDS)	29,5
NH ₂ ⁻	38
n-C ₄ H ₉ Li (n-BuLi)	50

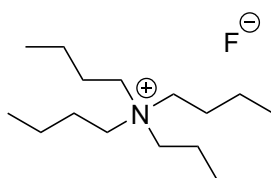
Valeurs des potentiels standards à 298 K :

Couple rédox	E° / V - Sans NaBPh ₄	$E^{\circ'}$ / V - Avec NaBPh ₄
Per/Per ^{•-}	-2,38	-2,17
BzPh/BzPh ^{•-}	-2,55	-2,01

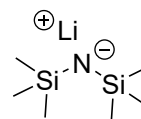
Structures moléculaires des composés présents dans le sujet :



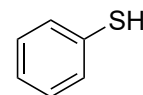
PPTS



TBAF



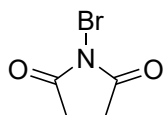
LHMDS



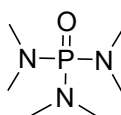
PhSH



DMSO



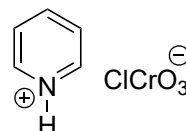
NBS



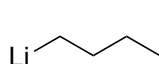
HMPA



THF



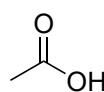
PCC



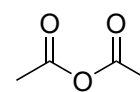
n-BuLi



t-BuOH



AcOH



Ac₂O

Couple redox *m*CPBA/*m*CBA :

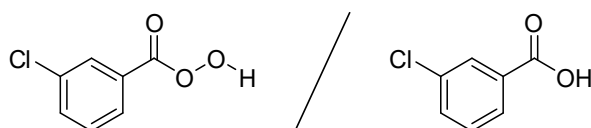
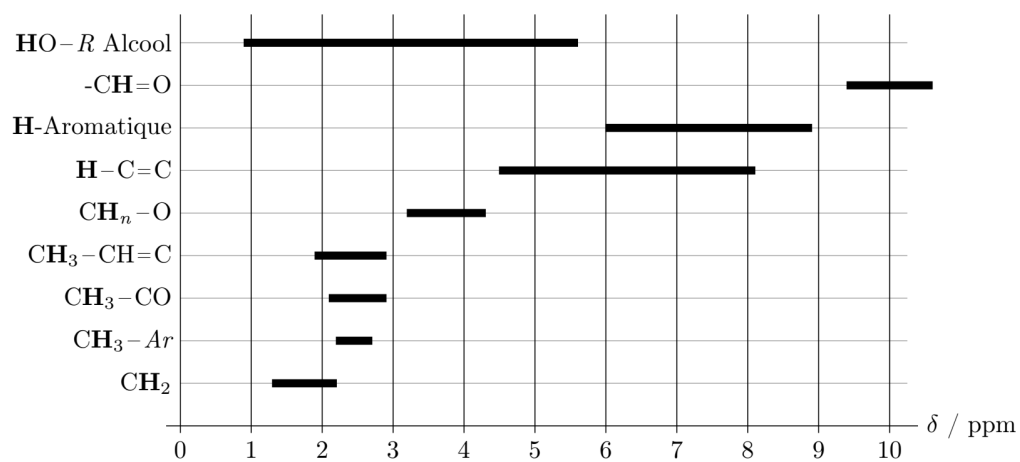


Table infrarouge :

liaison	nature	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O–H alcool libre	élongation	3580-3670	forte (fine)
O–H alcool lié	élongation	3200-3600	forte (large)
N–H amine	élongation	3300-3500	moyenne
N–H amide	élongation	3100-3500	forte
C _{di} –H	élongation	≈3300	forte
C _{tri} –H	élongation	3030-3100	moyenne
C _{tri} –H aromatique	élongation	3000-3100	moyenne
C _{tet} –H	élongation	2850-2970	forte
C _{tri} –H aldéhyde	élongation	2700-2900	moyenne ; 2 bandes
O–H acide carboxylique	élongation	2500-3200	moyenne
C≡C ; C≡N	élongation	2100-2250	forte à moyenne (large)
C=O anhydride	élongation	1700-1840	forte ou moyenne
C=O chlorure d'acyle	élongation	1770-1820	forte ; 2 bandes
C=O ester	élongation	1700-1740	forte
C=O aldéhyde ou cétone	élongation	1650-1730	forte
C=O acide	élongation	1680-1710	forte
C=C	élongation	1625-1685	forte
C=C aromatique	élongation	1450-1600	moyenne ; 3 ou 4 bandes
N=O	élongation	1510-1580	forte ; 2 bandes
N–H amine ou amide	déformation	1560-1640	forte ou moyenne
C–N	élongation	1020-1220	forte ou moyenne
C _{tet} –Cl	élongation	600-800	forte
C _{tet} –Br	élongation	500-750	forte
C _{tet} –I	élongation	≈500	forte

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^1H :



Valeurs typiques de couplages vicinaux 3J :

Type de couplage	Valeur typique (J)
Alcène E	12 - 18 Hz
Alcène Z	6 - 12 Hz
Proton en α d'un alcène	5 - 8 Hz

1 IA

1	1.0079	H
---	--------	---

2 IIA

3	6.941	4	9.0122	Be
---	-------	---	--------	----

11	22.990	12	24.305	Mg
----	--------	----	--------	----

3 IIIA

19	39.098	20	40.078	Ca
----	--------	----	--------	----

4 IVB

22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

5 VB

39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.94	43	96	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.6	53	126.9	54	131.29
----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	----	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	-------	----	--------

6 VIB

57-71	La-Lu	72	178.49	73	180.95	74	183.84	75	186.21	76	190.23	77	192.22	78	195.08	79	196.97	80	200.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	209	85	210	86	222
-------	-------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-----	----	-----	----	-----

7 VIIA

87	223	88	226	89-103	Ac-Lr	104	261	105	262	106	266	107	264	108	277	109	268	110	281	111	280	112	285	113	284	114	289	115	288	116	293	117	292	118	294
----	-----	----	-----	--------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

18 VIIIA

2	4.0025	He
---	--------	----

Classification périodique des éléments

13 IIIA

5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180
---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	----	--------

13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------

12 IIB

30	63.546	31	65.39	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	-------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

11 IB

29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

10 VIIIB

28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

9 VIIIB

27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

8 VIIIB

26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

7 VIIIB

25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

6 VIB

24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

5 VB

23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

4 IVB

22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

3 IIIA

21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.8
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	-------	----	--------	----	------

2 IIA

4	9.0122	5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180
---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	----	--------

1 IA

1	1.0079	2	4.0025	3	6.941	4	9.0122	5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180
---	--------	---	--------	---	-------	---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	---	--------	----	--------

Z	masse	Symbole
---	-------	---------

★ ★ ★

Fin du sujet

