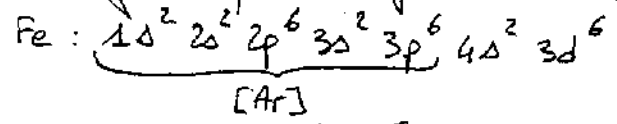


Partie A : Etude de quelques métaux de transition

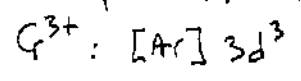
I. 1- Élément de transition : élément dont l'atome possède une sous-couche d incomplète, ou bien qui peut donner naissance à un ou plusieurs cations à sous-couche d incomplète.

- Propriétés communes :
- ce sont des métaux
 - ils peuvent donner naissance à plusieurs ions simples. Plus généralt : ils possèdent plusieurs n.o.
 - leurs ions sont souvent colorés
 - forment de nombreux complexes

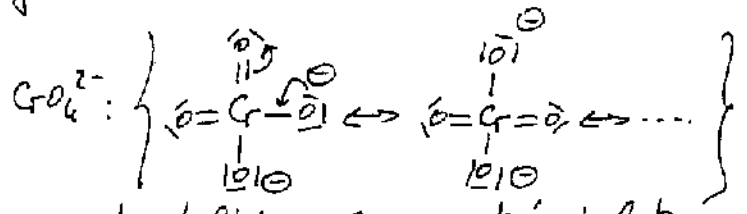
2. cf cours pour les règles de Klechkowski, Hund et le principe d'exclusion de Pauli.



3. Cr : $[Ar] 4s^1 3d^5$ explic. de l'irrégularité : les barrettes habituels...!
 (sous-couche à moitié remplies → stabilité supplémentaire)
 (ou spin maximal ou symétrisation ...)



4. Cr a 6 e de valence.

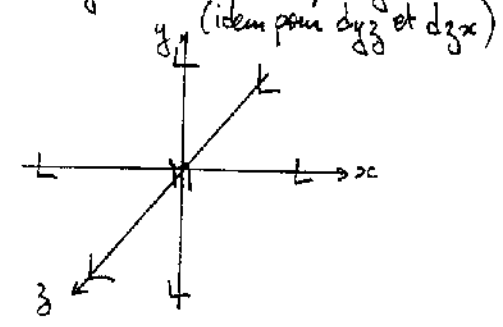
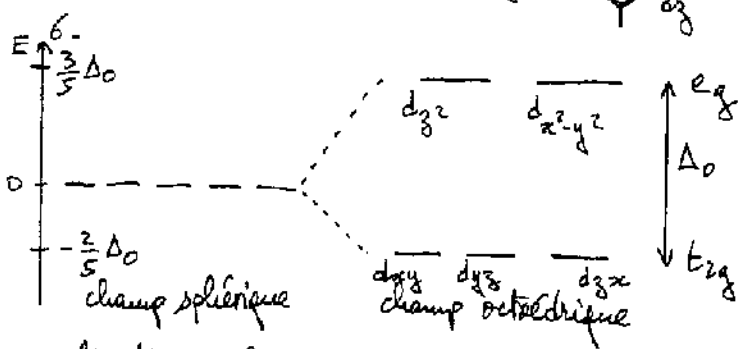
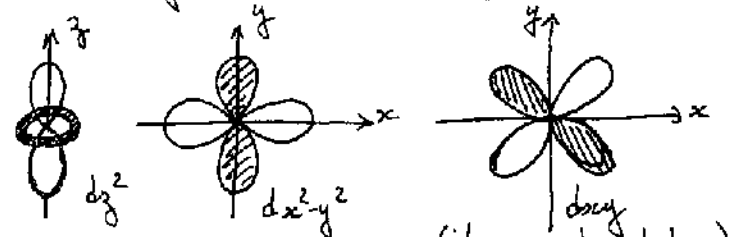


VSEPR : structure type AX₄
 → géométrie tétraédrique

les 4 liaisons Cr-O sont équivalentes
 → tous les angles de liaison valent 109°28'

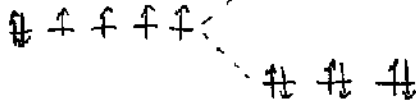
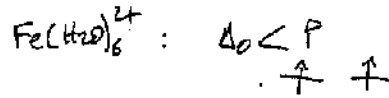
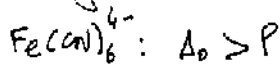
II. Théorie du champ cristallin

5. représentation des 5 OA 3d :
 de l'ion libre, ces 5 OA ont m même énergie



explication : cf cours.

7. of course

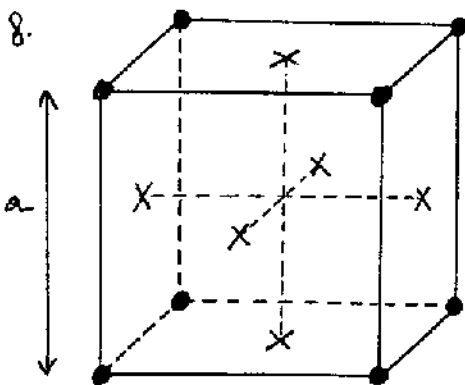


ESCC = $6 \times (-\frac{2}{5} \Delta_0) + 2P$
 = $-5,2 eV$



ESCC = $4 \times (-\frac{2}{5} \Delta_0) + 2 \times (\frac{3}{5} \Delta_0)$
 = $-0,6 eV$

III. Etude des alliages or-cuivre

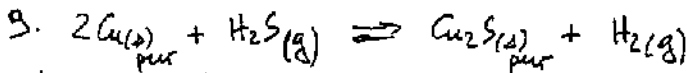


• Au : $8 \times \frac{1}{8} = 1$
 • Cu : $6 \times \frac{1}{2} = 3$
 } → formule $AuCu_3$
 (copper is common to 2 cubes)

contact Au-Cu sur les diagonales de faces :

$\frac{a\sqrt{2}}{2} = r_{Au} + r_{Cu} \rightarrow a = \sqrt{2}(r_{Au} + r_{Cu})$

compacité : $C = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{Au}^3 + 3r_{Cu}^3)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{Au}^3 + 3r_{Cu}^3)}{2\sqrt{2}(r_{Au} + r_{Cu})^3}$



A l'équilibre chimique, la LAR s'écrit : $K(T) = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} \frac{a_{Cu_2S(s)}}{a_{Cu(s)}^2}$

Si les solides sont purs, leurs activités valent 1 (on néglige l'influence de P), donc $K(T) = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} = \text{cte à T fixée.}$

10. A T, V cste : $Q_r = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2S}}$

EI : équil. chimique
 $Q_r = K(T) = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2S}}$

intro d'un solide inerte à T, V cste
 ou intro d'un gaz inerte à T, V cste

état interm :
 Q_r inchangé :
 $\rightarrow K(T) = Q_r$

donc pas d'évolution.

11. $\Delta_r G_1^{\circ}(300K) = \Delta_f G^{\circ}_{Cu_2S(s)} - \Delta_f G^{\circ}_{H_2S(g)} = -90 + 30 = -60 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$R \ln K(300) = -\frac{\Delta_r G_1^{\circ}(300K)}{300} = \frac{60000}{300} = 200$ soit $20 \log K(300) = 200 \rightarrow K(300) = 10^{10}$

A l'équilibre : $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}} = K(300) = 10^{10}$

$$12. \quad R \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} \quad (\text{Van't Hoff}) \quad \text{et Kirchoff: } \frac{d \Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ$$

$$= C_{p, \text{Cu}_2\text{S}}^\circ + C_{p, \text{H}_2}^\circ - 2C_{p, \text{Cu}}^\circ - C_{p, \text{H}_2\text{S}}^\circ$$

$$= 60 + 28 - 2 \times 26 - 36 = 0$$

donc $\Delta_r H^\circ$ indep. de T

$$\Delta_r H^\circ_{(300)} = \Delta_f H^\circ_{\text{Cu}_2\text{S}(s)} - \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{S}(g)} = -80 + 20 = \underline{-60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

En intégrant Van't Hoff entre 300 K et T :

$$R \ln K(T) - R \ln K(300) = -\Delta_r H^\circ_{(300)} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right]$$

$$20 \log K(T) - 20 \log K(300) = 60000 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\log K(T) - \log K(300) = 3000 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right)$$

$$\log K(750) - 10 = 4 - 10 \quad \text{d'où } K(750) = 10^4 = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \text{ à l'équilibre diminue.}$$

Concl: qd T ↑, la réaction est favorisée de ce sens (2), ce qui était prévisible, car le sens (2) est le sens endothermique.

13. Pour $\ln x > -1$, on peut assimiler la courbe $\ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}\right) = f(\ln x)$ à une droite d'ordonnée à l'origine : 9,2 et de pente $\frac{9,2 - 7,2}{1} = 2$

$$\text{soit } \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}\right) = 9,2 + 2 \ln x$$

14. Si la solution solide Au-Cu est idéale : $a_{\text{Cu}} = x_{\text{Cu}}$ (noté x)

$$15. \quad K(750) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot x^2} \quad \text{d'où } \ln K(750) = \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}\right) - 2 \ln x$$

$$= 2,3 \log K(750)$$

$$= 2,3 \times 4$$

$$= 9,2$$

on retrouve bien l'éqⁿ de la dtc précédente.

→ la solution solide peut être considérée comme idéale pour $\ln x > -1$

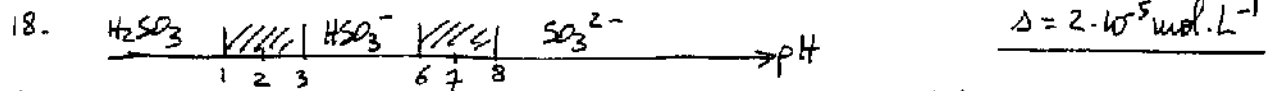
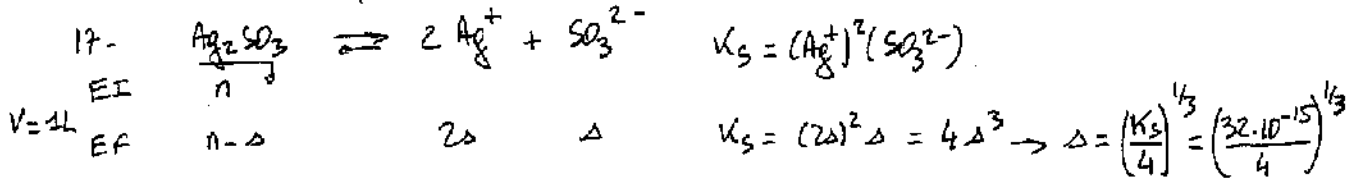
16. L'écart à l'idéalité est mesuré par le coefficient d'activité γ_{Cu} : $a_{\text{Cu}} = \gamma_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Cu}}$

$$K(750) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \gamma_{\text{Cu}}^2 \cdot x^2} \quad \text{soit } \ln \gamma_{\text{Cu}} = -\ln x + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}\right) - \frac{1}{2} \ln K(750)$$

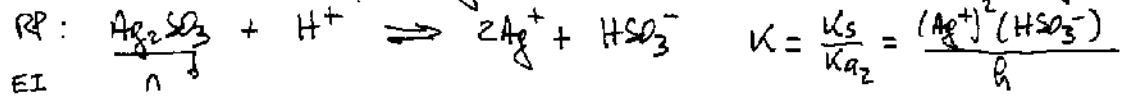
$$= +2,0 + \frac{1}{2} \times 5,1 - \frac{1}{2} \times 2,3 \times 4$$

$$\underline{\ln \gamma_{\text{Cu}} = -0,05}$$

IV. Etude de piles.



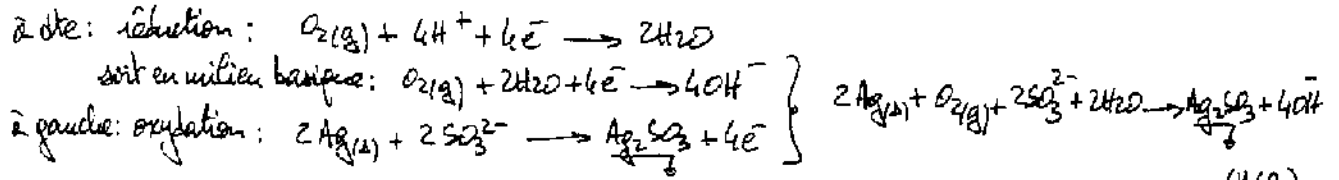
A pH=4, HSO_3^- est l'espèce majoritaire donc la RP de dissolution de Ag_2SO_3 de cette sol :



$\Delta' = \left(\frac{h}{4} \frac{K_s}{K_{a2}}\right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-4}}{4} \times \frac{32 \cdot 10^{-14}}{10^{-7}}\right)^{1/3} = (8 \cdot 10^{-12})^{1/3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $\Delta' > \Delta$

C'était prévisible : supposons la solution saturée de l'eau pure. Si on ajoute, à Vst, des ions H^+ ; ces H^+ consomment quantitativement les ions SO_3^{2-} selon : $H^+ + SO_3^{2-} \rightleftharpoons HSO_3^-$ $K=10^7$.
 Tout se passe comme si on amenait SO_3^{2-} à Vst, donc l'équil. de dissolution du solide : $Ag_2SO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_3^{2-}$ est déplacé de ce sens par la tendance à reformer des SO_3^{2-} (loi de modération), donc de ce sens de dissolution du précipité - Concl: une \downarrow du pH augmente la solubilité de Ag_2SO_3 .

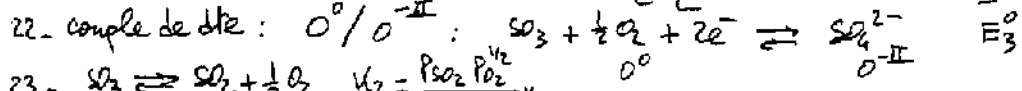
19. SO_3^{2-} étant l'espèce major. en solution, le milieu est basique. Conventions habituelles :



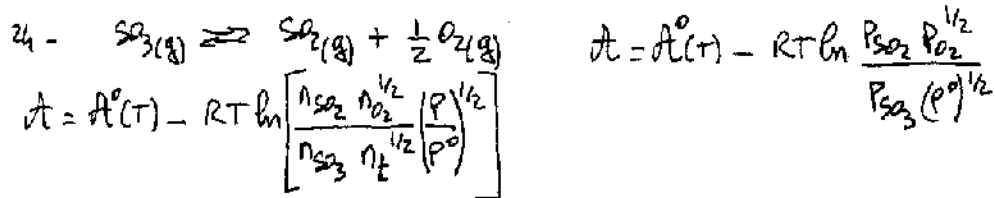
20. $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ $E_{gche} = E_1^0 + 0,060 \log(Ag^+)$
 $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $E_{dte} = E_2^0 + \frac{0,060}{4} \log(P_{O_2}/P^0) \cdot h^4$
 $e = E_{dte} - E_{gche} = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0,060}{4} \log \frac{P_{O_2}}{P^0} + 0,060 \log \frac{h}{(Ag^+)}$
 $e = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0,060}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) + \frac{0,060}{2} \log \left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right) - \frac{0,060}{2} [pK + pK_{a1} + pK_{a2} - pK_s]$

$SO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ $K = \frac{(H_2SO_3)}{P_{SO_2}/P^0}$
 $K_{a1} = \frac{h(HSO_3^-)}{(H_2SO_3)}$ $K_{a2} = \frac{h(SO_3^{2-})}{(HSO_3^-)}$
 donc $K K_{a1} K_{a2} = \frac{h^2(SO_3^{2-})}{P_{SO_2}/P^0}$
 et $(Ag^+)^2 = \frac{K_s}{(SO_3^{2-})}$

21. $e = 1,23 - 0,80 + 0 + 0 - \frac{0,060}{2} [-0,20 + 2,0 + 7,0 - 13,5] = 1,74 \text{ V}$



23. $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ $K_2 = \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{SO_3} (P^0)^{1/2}}$
 $e = E_3^0 + \frac{0,060}{2} \log \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}{(P^0)^{1/2} a_{SO_4^{2-}}} - (E_1^0 + 0,060 \log a_{Ag^+}) = E_3^0 - E_1^0 + \frac{0,060}{2} \log \frac{P_{SO_2} P_{O_2}}{K_2 (P^0)^2} - 0,060 \log a_{Ag^+} - 0,030 \log a_{SO_4^{2-}}$

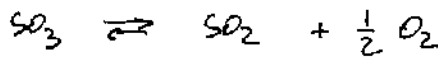


$n_{\text{SO}_2} \rightarrow n_{\text{SO}_2} + dn$ et $n_{\text{t}} \rightarrow n_{\text{t}} + dn$ à T, P fixés :

$$dA = -RT dn \left[\frac{1}{n_{\text{SO}_2}} - \frac{1}{2n_{\text{t}}} \right] = -RT \frac{dn}{n_{\text{t}}} \left[\frac{1}{x_{\text{SO}_2}} - \frac{1}{2} \right]$$

donc $dA < 0$: il y a évol de sens \leftarrow (2). $f_{\text{SO}_2} > 0$ car $x_{\text{SO}_2} \in [0, 1]$

25 - (bilan en q^{té} de matière)



état initial (équil. chimique) : a b c : $n_{\text{t}} = a + b + c$

intro de SO_2 : a b + dn c

état final (équil. chimique) : a - dξ b + dn + dξ c + 1/2 dξ : $n_{\text{t}}' = a + b + c + dn + \frac{1}{2} d\xi$

(Rq: dξ < 0)

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{t}}} P \quad d \ln P_{\text{SO}_2} = \frac{dn + d\xi}{n_{\text{SO}_2}} - \frac{dn + \frac{1}{2} d\xi}{n_{\text{t}}}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{t}}} P \quad d \ln P_{\text{O}_2} = \frac{\frac{1}{2} d\xi}{n_{\text{O}_2}} - \frac{dn + \frac{1}{2} d\xi}{n_{\text{t}}}$$

$$de = \frac{RT}{2\xi} \left[d \ln P_{\text{SO}_2} + d \ln P_{\text{O}_2} \right] = \frac{RT}{2\xi} \left[\frac{dn + d\xi}{n_{\text{SO}_2}} + \frac{\frac{1}{2} d\xi}{n_{\text{O}_2}} - \frac{2dn + d\xi}{n_{\text{t}}} \right]$$

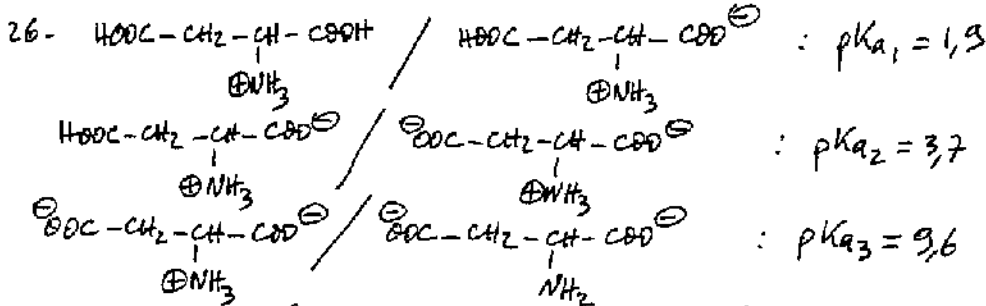
or $n_{\text{SO}_2} \ll n_{\text{O}_2}$ et n_{t}

$$\text{donc } de \approx \frac{RT}{2\xi} \frac{dn + d\xi}{n_{\text{SO}_2}} > 0 \text{ car } dn > |d\xi|$$

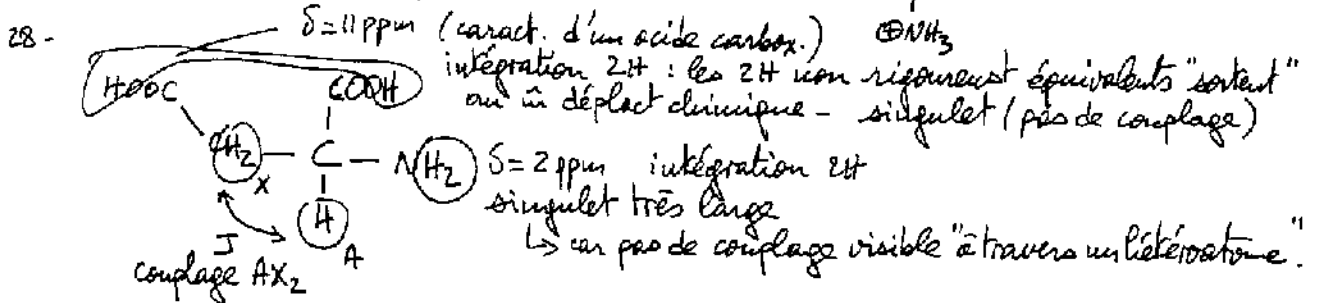
Partie B - Synthèse de l'aspartame.

A. Synthèse des amino-acides.

I. L'Acide aspartique.



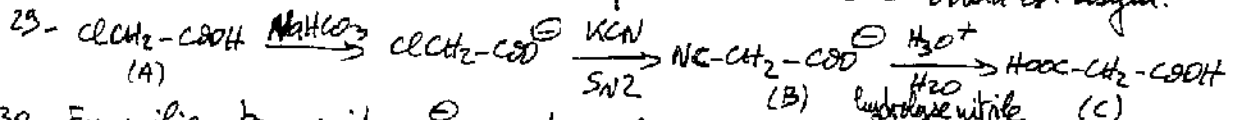
27. A pH=7, la forme prédominante est : $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\overset{\oplus\text{NH}_3}{\text{CH}}-\text{COO}^-$



H_A : $\delta = 3,8 \text{ ppm}$; intégr. 1H; triplet car couplage avec les 2 H_X équivalents (règle n+1)
 \rightarrow déblindé par l'effet inductif attracteur de -NH₂

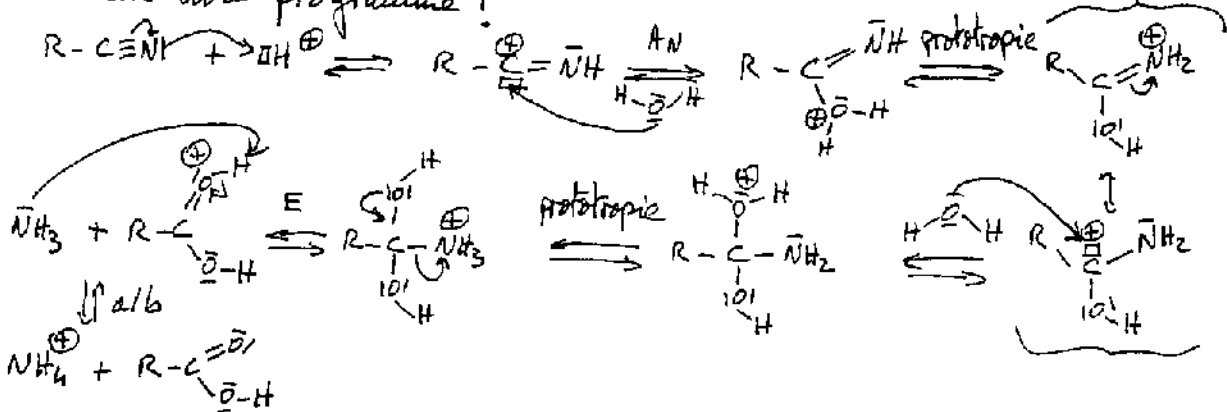
H_X : $\delta = 2,7 \text{ ppm}$; intégr. 2H; doublet car couplage avec 1 H_A.

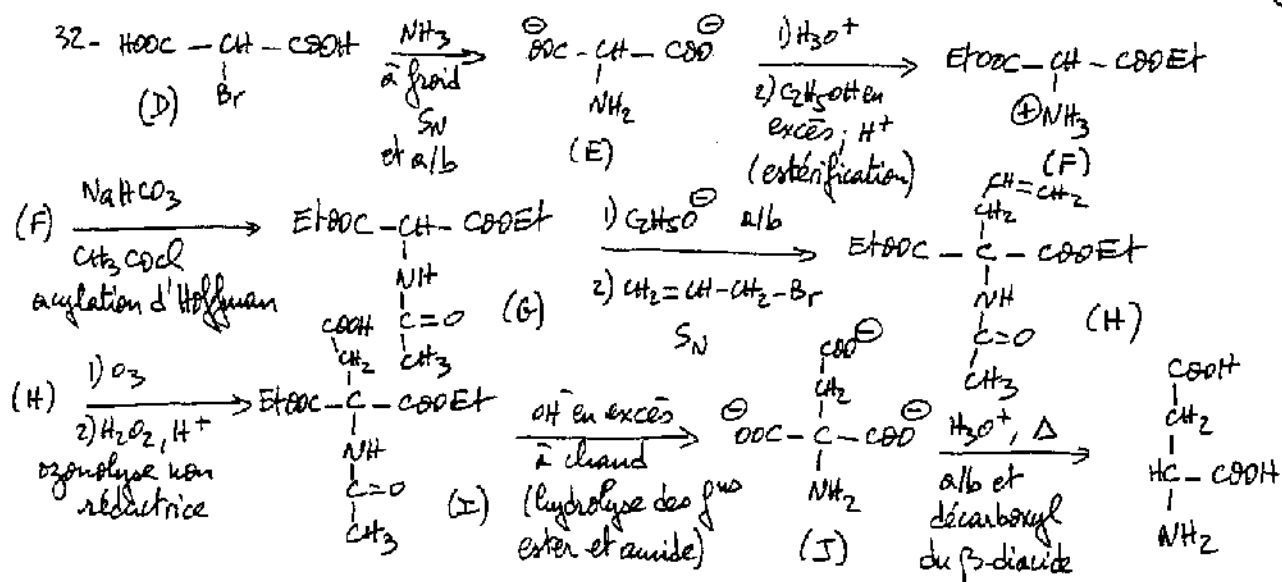
Rq: en réalité, les 2 H_X ne sont pas équivalents car le C voisin est asym.



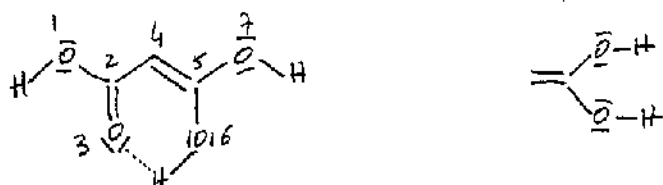
30. En milieu trop acide, CN se transformerait en HCN gaz mortel!

31. Réca hors programme!

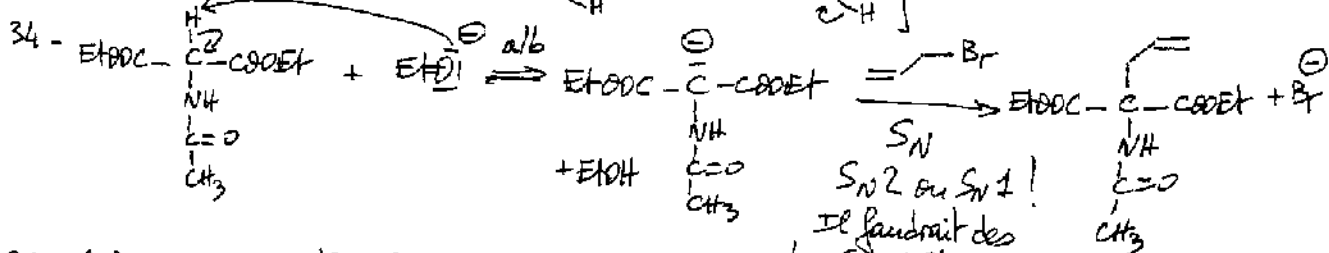
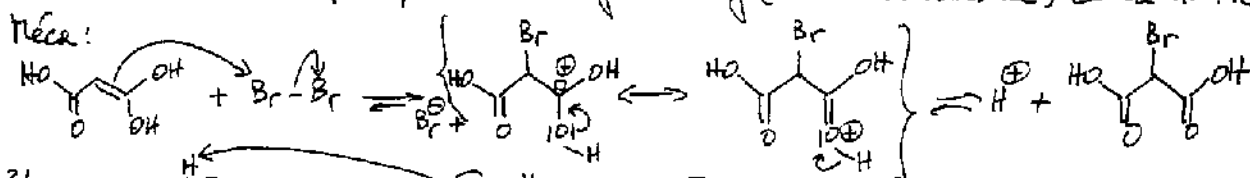




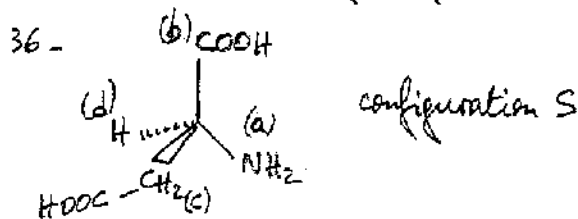
33 - bromation des alcènes : Br_2 électrophile
 La forme énolique de l'acide malonique est stabilisée / à la forme énol de l'acide acétique car elle possède + d'e⁻ π délocalisés et par résonance :



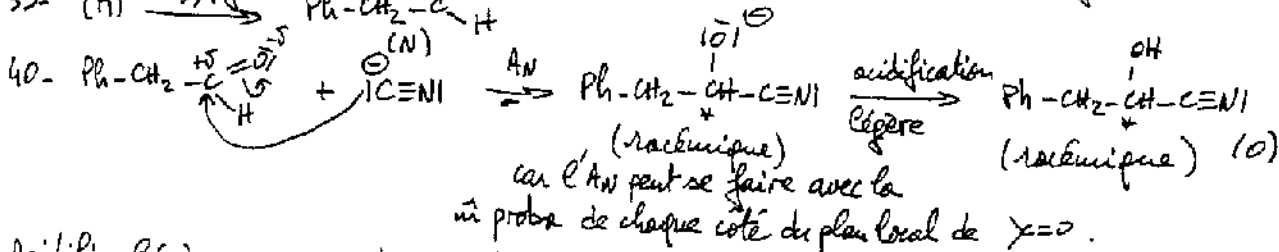
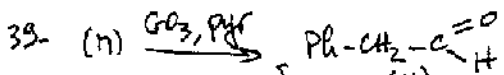
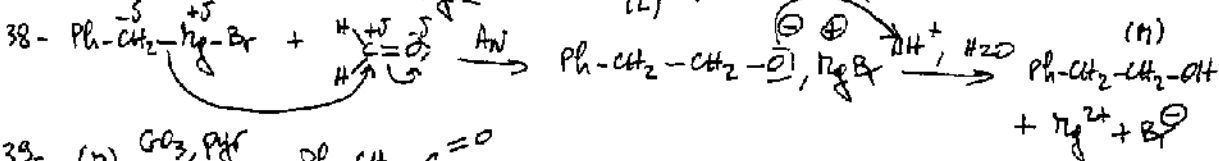
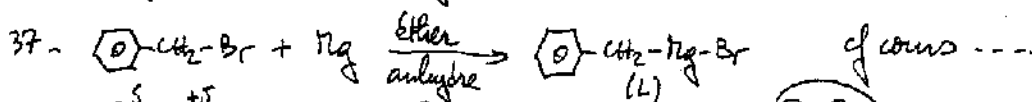
L'énol est nucléophile. En contrôle orbitalaire, l'interaction principale fait intervenir sa HO. Selon le principe de recouvrement maximum, le brome attaque l'atome de l'énol qui possède le + gros coef (en valeur absolue) de la HO: ie C₄



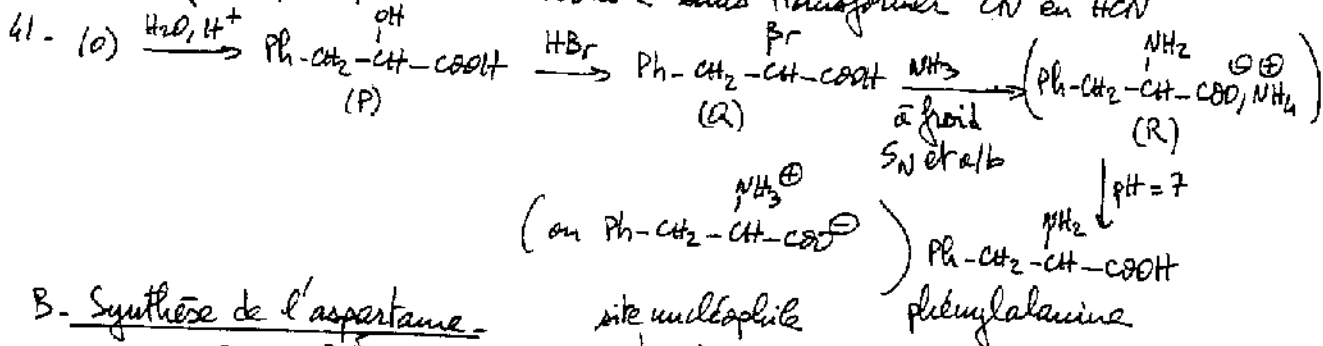
35. (F) \rightarrow (G) protège la f^o amine d'une alkylation d'Hoffman avec CH_2=CH-Br.



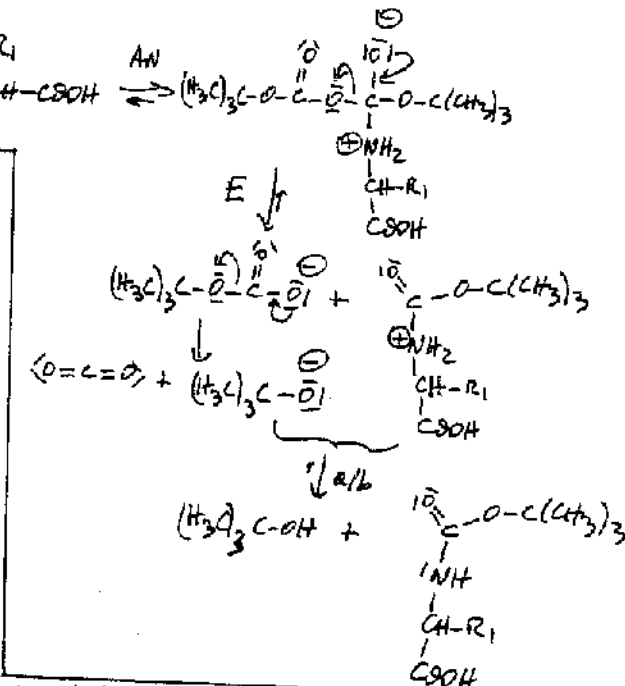
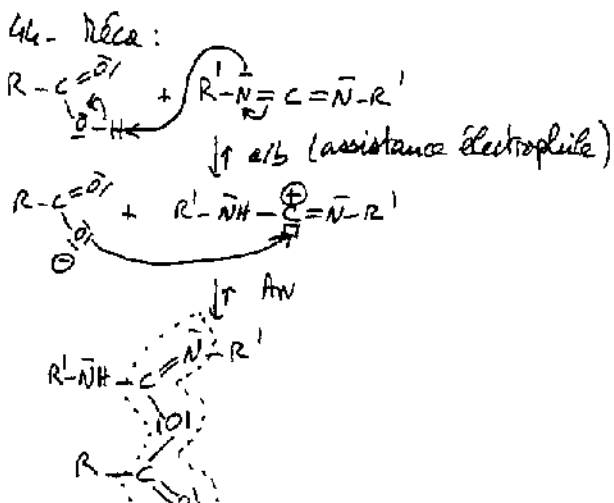
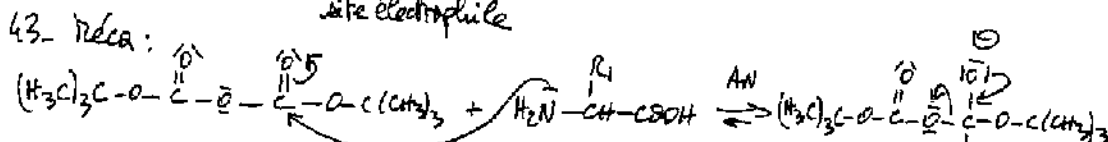
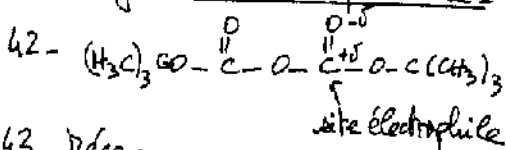
II. Synthèse de la phénylalanine



Acidific. Cégère pour protoner et désoxylate sans transformer EN en HCN



B. Synthèse de l'aspartame



45. réactivité analogue à celle d'un anhydride (cf cours pour la justific. de la pde réactivité)

46. chlorure d'acyle et anhydride sont + réactifs qu'un acide carboxylique.

