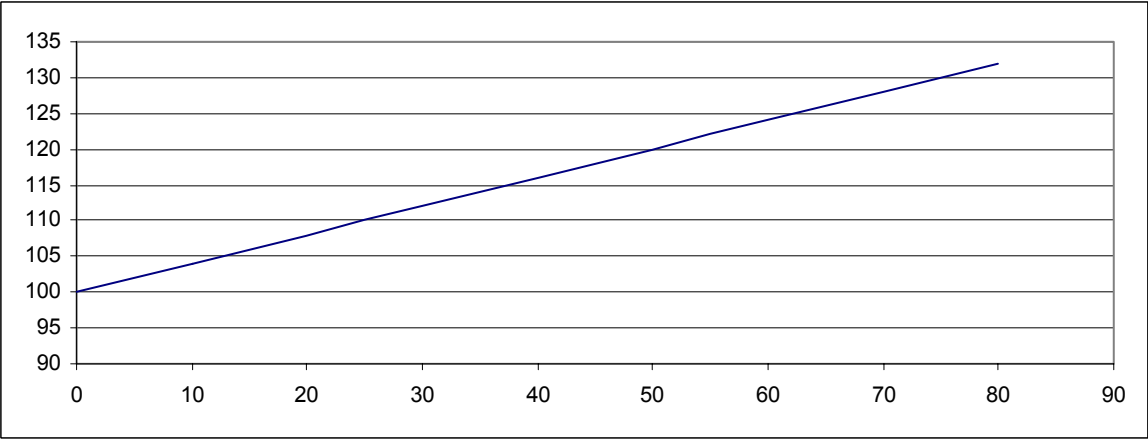


Corrigé

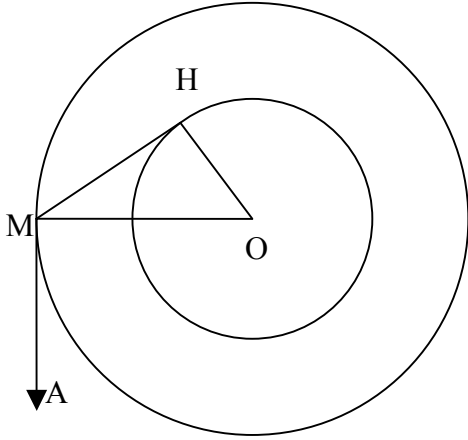
A	Aspect cinétique de la température.
1	La température cinétique pour une molécule GPM est liée à son énergie cinétique moyenne qui est égale à $\frac{1}{2}k_B T_C$ par degré de liberté, soit $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T_C$
2	$u_{O_2}^* = 478m.s^{-1}$ $u_{N_2}^* = 511m.s^{-1}$
3	Masse du mobile fictif : $\mu = \frac{Mm}{M+m} \approx m$ car $M \gg m$. Pour la même raison le centre de la Terre est confondu avec le barycentre du système. Le mouvement de la particule se confond avec celui du mobile fictif.
4	Compte tenu de la symétrie sphérique : $\oiint \vec{G}.d\vec{S} = -4\pi k_G M = -G \oiint dS = -4\pi Gr^2$ Soit $\vec{G} = -k_G \frac{M}{r^2} \vec{u}_r$
5	$\vec{F} = m\vec{G} = -k_G \frac{Mm}{r^2} \vec{u}_r$ $\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}} E_P \Rightarrow dE_P = -\vec{F}.d\vec{l} = -F.dr \Rightarrow E_P = -k_G \frac{Mm}{r} + cste$ La constante est prise égale à zéro en considérant une énergie potentielle nulle à l'infini.
6	$E_m = 0$ Soit $\frac{1}{2}mv_l^2 - k_G \frac{Mm}{r} = 0 \Rightarrow v_l = \sqrt{\frac{2k_G M}{r}}$ $v_l \approx 11km.s^{-1}$
7	$v_l \approx 11km.s^{-1} \gg u_{N_2}^* \approx u_{O_2}^* \approx 700m.s^{-1}$ donc l'atmosphère au voisinage de la Terre ne « s'échappe » pas !

B	Température et pression dans la troposphère.
8	On obtient $b = 288K$ et $a = -6,5K.km^{-1}$
9	$PV = nRT = \frac{m}{M_{air}} RT \Rightarrow \mu = \frac{m}{V} = \frac{PM_{air}}{RT}$ Soit $\mu(z) = \frac{P(z)M_{air}}{R(az+b)}$
10	$\frac{dP}{dz} = -\mu g$ Soit $\frac{dP}{P} = -\frac{M_{air} g dz}{R(az+b)} \Rightarrow \int_{P(0)}^{P(z)} \frac{dP}{P} = -\frac{M_{air} g}{R} \int_0^z \frac{dz}{az+b}$ $\ln \frac{P(z)}{P(0)} = -\frac{M_{air} g}{aR} \ln \left(\frac{az+b}{b} \right) \Rightarrow P(z) = P(0) \left(\frac{a}{b} z + 1 \right)^{-\frac{M_{air} g}{aR}}$ g peut être considérée comme constante car l'épaisseur de la troposphère (11 km) est négligeable par rapport au rayon de la Terre (6400 km)

C	Chaîne électronique de mesure de la température.
11	La différence de potentiels entre les entrées non-inverseuse et inverseuse est nulle. Le gain de l'amplificateur est infini. Les courants d'entrée sont nuls.
12	$u_1 = v$ (montage suiveur) Le capteur ne peut pas délivrer de courant, donc pas de puissance pour alimenter un circuit de mesure, grâce à cet étage on conserve la même tension et on dispose d'un courant fourni par l'alimentation de l'AO.
13	$v_2^+ = \frac{R}{R+R} u_1 \text{ (diviseur de tension)}$ $v_2^- = \frac{\frac{v_0}{R} + \frac{u_2}{R}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{R}} \text{ (théorème de Millman)}$ $v_2^+ = v_2^- \Rightarrow \frac{R}{R+R} u_1 = \frac{\frac{v_0}{R} + \frac{u_2}{R}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{R}} \Rightarrow \frac{u_1}{2} = \frac{v_0 + u_2}{2} \Rightarrow u_2 = u_1 - v_0$ $u_2 = v_0 - a\theta + v_0 = -a\theta$
14	$v_3^+ = 0$ $v_3^- = \frac{\frac{u_2}{R_1} + \frac{u_3}{R_2}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \Rightarrow u_3 = -\frac{R_2}{R_1} u_2$ $u_3 = -\frac{R_2}{R_1} (-a\theta) = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2} \theta \Rightarrow u_3 = 10^{-3} \cdot \theta$
15	Avec un millivoltmètre la tension indiquée est directement la valeur de la température en °C.

D	Température et résistance de platine.
16	Bonne résistance mécanique et difficilement altérable par l'air, l'eau, les acides...
17	 <p style="text-align: center;">$R = f(\theta)$ avec R en ohm et θ en celcius</p>

18	$R_0 = 100\Omega$ $\text{Pente} = \alpha R_0 \Rightarrow \alpha = \frac{32/80}{100} = 0,004^\circ\text{C}^{-1}$
19	$dU = CdT = \delta W_r + \delta Q_r = \delta Q_r$, car volume constant $\Rightarrow \delta Q_r = CdT$
20	$\delta Q_r = -\delta Q_p \Rightarrow CdT = -\beta(T - T_1)dt$ $\Rightarrow C \frac{dT}{dt} + \beta T = \beta T_1$ $\Rightarrow T = Ae^{-\frac{\beta}{C}t} + T_1$ avec A une constante d'intégration. A $t = 0$, $T = T_0 \Rightarrow A = T_0 - T_1$ D'où $T = (T_0 - T_1)e^{-\frac{\beta}{C}t} + T_1$
21	à $t = 0$, $T = T_0 = 350K$ à $t \rightarrow \infty$, $T = T_1 = 275K$ $\tau = \frac{C}{\beta} \approx 8s$ $\beta = \frac{C}{\tau} = \frac{133}{8} = 16,6W.kg^{-1}.K^{-1}$

E	Température et un peu d'optique.
22	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 2; padding-left: 20px;"> <p>Un rayon issu de M doit émerger en H à la limite de la réflexion totale :</p> $\widehat{OMH} \geq \Lambda_{\text{verre/air}}$ $\Rightarrow \sin \widehat{OMH} \geq \sin \Lambda_{\text{verre/air}} = \frac{1}{n_{\text{verre}}}$ $\sin \widehat{OHM} = \frac{r}{R}$ $\frac{r}{R} \geq \frac{1}{1,5} = 0,67$ </div> </div>
23	Une puissance /unité de surface $\Rightarrow W.m^{-2}$
24	$\frac{1}{f'} = \frac{1}{d} - \frac{1}{OS} = \frac{1}{d} + \frac{1}{D} \Rightarrow \frac{1}{D} = \frac{1}{f'} - \frac{1}{d} = \frac{d - f'}{df'}$ $\Rightarrow D = \frac{15 \times 10}{15 - 10} = \frac{150}{5} = 30cm$
25	Le filament doit être au foyer objet de l'oculaire pour que l'image soit à l'infini. $OO' = d + f'_{\text{oculaire}} = d + \frac{1}{v} = 0,15 + \frac{1}{5} = 0,35m = 35cm.$

F	Températures et machine thermique.
26	<p>Le gaz est parfait et la transformation adiabatique réversible, les relations de Laplace sont donc applicables :</p> $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^\gamma \Rightarrow \boxed{P_B = P_A \alpha^\gamma}$ $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = T_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \boxed{T_B = T_A \alpha^{\gamma-1}}$
27	<p>Pour les deux transformations adiabatiques $Q = 0$ par définition :</p> $\boxed{Q_{AB} = Q_{DE} = 0}$ <p>Pour les deux transformations isochores $\Delta U = n c_V \Delta T = Q$ soit :</p> $\boxed{Q_{BC} = n c_V (T_C - T_B) \text{ et } Q_{EA} = n c_V (T_A - T_E)}$ <p>Pour la transformation isobare $\Delta H = n c_P \Delta T = Q$ soit : $\boxed{Q_{CD} = n c_P (T_D - T_C)}$</p>
28	<p>Le rendement est le rapport du travail fourni sur le transfert thermique reçu de la source chaude. Avec W travail reçu au cours d'un cycle on obtient ici :</p> $\eta = \frac{-W}{Q_{BC} + Q_{CD}}$ <p>Le premier principe appliqué à un cycle donne :</p> $\Delta U = W + Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DE} + Q_{EA} = 0, \text{ d'où}$ $\eta = \frac{Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DE} + Q_{EA}}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 1 + \frac{Q_{EA}}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 1 + \frac{c_V (T_A - T_E)}{c_V (T_C - T_B) + c_P (T_D - T_C)}$ $\Rightarrow \boxed{\eta = 1 + \frac{T_A - T_E}{T_C - T_B + \gamma (T_D - T_C)}}$
29	<p>On exprime chaque température en fonction de T_A :</p> <ul style="list-style-type: none"> • on a déjà obtenu (25) $\boxed{T_B = \alpha^{\gamma-1} T_A}$ • la combustion BC est isochore $\Rightarrow V_B = V_C$ $\left. \begin{array}{l} P_B V_B = n R T_B \\ P_C V_C = n R T_C \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_B}{P_C} = \frac{T_B}{T_C} \Rightarrow T_C = T_B \frac{P_C}{P_B} \Rightarrow \boxed{T_C = \alpha^{\gamma-1} \delta T_A}$ <ul style="list-style-type: none"> • la combustion CD est isobare $\Rightarrow V_C = V_D$ $\left. \begin{array}{l} P_D V_D = n R T_D \\ P_C V_C = n R T_C \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_D}{V_C} = \frac{T_D}{T_C} \Rightarrow T_D = T_C \frac{V_D}{V_C} \Rightarrow \boxed{T_D = \alpha^{\gamma-1} \beta \delta T_A}$ <ul style="list-style-type: none"> • la transformation DE est adiabatique réversible $\Rightarrow T_E V_E^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$ $\Rightarrow T_E = T_D \left(\frac{V_D}{V_E} \right)^{\gamma-1} = T_D \left(\frac{V_D V_B}{V_B V_A} \right)^{\gamma-1} = T_D \beta^{\gamma-1} \alpha^{1-\gamma} \Rightarrow \boxed{T_E = \beta^\gamma \delta T_A}$ <p>soit $\eta = 1 + \frac{T_A - \beta^\gamma \delta T_A}{\alpha^{\gamma-1} \delta T_A - \alpha^{\gamma-1} T_A + \gamma (\alpha^{\gamma-1} \beta \delta T_A - \alpha^{\gamma-1} \delta T_A)}$</p> $\Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{\beta^\gamma \delta - 1}{[\delta - 1 + \gamma \delta (\beta - 1)] \alpha^{\gamma-1}}}$

La chimie et l'été au bord de mer

1. L'eau de mer

1.1. Étude structurale du solvant

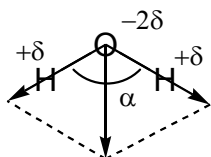
Q1. ${}_1\text{H} : 1s^1$ ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ 8 électrons de valence pour H_2O soit 4 doublets.

Représentation de Lewis : $\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$

Q2. Formule VSEPR de l'eau : AX_2E_2 ; on observe donc un arrangement tétraédrique des doublets. La géométrie de la molécule est donc coudée.

Q3. L'angle entre les deux liaisons O—H est inférieur à la valeur observée dans un tétraèdre régulier ($109^\circ 28'$) car les répulsions, entre doublets non liants, sont plus importantes qu'entre doublet liant et doublet non liant, elles mêmes plus importantes qu'entre doublets liants.

Q4. $\|\vec{p}_{\text{H}_2\text{O}}\| = 2 \|\vec{p}_{\text{OH}}\| \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$ AN : $\|\vec{p}_{\text{OH}}\| = 1,85 / (2 \cdot \cos 52,5^\circ) = 1,52 \text{ D} = 5,06 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$



Q5. Une liaison O—H purement ionique aurait un moment dipolaire de e .

$$l_{\text{OH}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 100 \cdot 10^{-12} = 1,6 \cdot 10^{-29} \text{ C.m. L'ionicité de la liaison est donc de 31,6 \%.$$

La liaison est fortement polaire.

1.2. Étude de la conductivité de l'eau pure.

Q6. $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$

$$\sigma = \sum_i c_i \cdot \lambda_i^\circ = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + c_{\text{HO}^-} \cdot \lambda_{\text{HO}^-}^\circ$$

Avec $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{HO}^-} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}$. On obtient $\sigma = 5,5 \mu\text{S.m}^{-1}$.

Q7. Au laboratoire, la mesure de la conductivité de l'eau distillée à 25°C donne $150 \mu\text{S.m}^{-1}$. Il y a donc d'autres espèces ioniques dissoutes dans l'eau distillée (notamment HCO_3^- et les ions H_3O^+ et HO^- ne sont pas en concentration identique).

Q8. Détermination de pK_e

Q8.a. Pile I : $\text{Pt} \mid \text{H}_{2(\text{gaz})} \mid \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \mid \text{AgCl}_{(\text{s})} \mid \text{Ag}_{(\text{s})}$

À l'électrode de platine (anode) : $\square \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2 \text{e}^-$

À l'électrode d'argent (cathode) : $\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-$

$$E_{\text{anode}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \alpha \cdot \log \left(\frac{[\text{H}^+(\text{aq})]}{C^\circ} \sqrt{\frac{P^\circ}{P_{\text{H}_2}}} \right) = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \alpha \cdot \log \frac{C}{C^\circ}$$

$$E_{cathode} = E_{Ag^+/Ag}^o + \alpha \cdot \log \frac{[Ag_{(aq)}^+]}{C^o} = E_{Ag^+/Ag}^o + \alpha \cdot \log \frac{K_{sl} \cdot C^o}{[Cl_{(aq)}^-]} = E_{Ag^+/Ag}^o + \alpha \cdot \log \frac{K_{sl} \cdot C^o}{C}$$

Q8.b. Le pôle positif est la cathode (électrode d'argent).

$$E_1 = E_{cathode} - E_{anode} = E_{Ag^+/Ag}^o - E_{H^+/H_2}^o + \alpha \cdot \log K_{sl} - 2\alpha \cdot \log \frac{C}{C^o}$$

Q8.c. Pile 2 : $Ag_{(s)} \mid AgCl_{(s)} \mid (K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}) + (K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}) \mid H_{2(gaz)} \mid Pt$

À l'électrode de platine (anode) : $H_{2(g)} + 2 HO_{(aq)}^- = 2 H_2O + 2 e^-$

À l'électrode d'argent (cathode) : $AgCl_{(s)} + e^- = Ag_{(s)} + Cl^-$

$$E_{anode} = E_{H^+/H_2}^o + \alpha \cdot \log \left(\frac{[H^+_{(aq)}]}{C^o} \sqrt{\frac{P^o}{P_{H_2}}} \right) = E_{H^+/H_2}^o + \alpha \cdot \log \left(\frac{K_e \cdot C^o}{[HO^-_{(aq)}]} \sqrt{\frac{P^o}{P_{H_2}}} \right) = E_{H^+/H_2}^o + \alpha \cdot \log \frac{K_e \cdot C^o}{C}$$

$$E_{cathode} = E_{Ag^+/Ag}^o + \alpha \cdot \log \frac{[Ag_{(aq)}^+]}{C^o} = E_{Ag^+/Ag}^o + \alpha \cdot \log \frac{K_{sl} \cdot C^o}{[Cl_{(aq)}^-]} = E_{Ag^+/Ag}^o + \alpha \cdot \log \frac{K_{sl} \cdot C^o}{C}$$

Q8.d. Le pôle positif est la cathode (électrode d'argent).

$$E_2 = E_{cathode} - E_{anode} = E_{Ag^+/Ag}^o - E_{H^+/H_2}^o + \alpha \cdot \log K_{sl} - \alpha \cdot \log K_e$$

Q8.e. $E = E_2 - E_1 = +2\alpha \cdot \log \frac{C}{C^o} - \alpha \cdot \log K_e$ AN : $pK_e = \frac{E}{\alpha} - 2 \cdot \log \frac{C}{C^o} = 14,0$

La valeur obtenue est comparable à la valeur théorique.

1.3. Les ions de la solution

Q9. Energie de première ionisation

Q9.a. L'énergie de première ionisation EI_1 est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron selon :

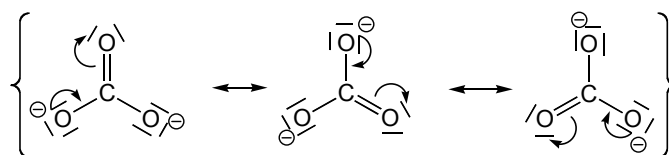


Q9.b. Dans une période, les électrons de valence sont de plus en plus liés au noyau lorsque Z augmente (l'électron le plus facile à arracher est celui de l'alcalin, le plus difficile à arracher est celui de l'halogène).

$EI_1(Al) < EI_1(Mg)$: l'électron arraché est un électron $3p$ pour Al et $3s$ pour Mg et $E_{3s} < E_{3p}$.

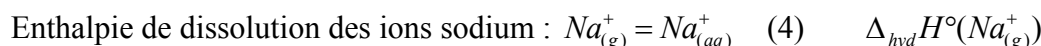
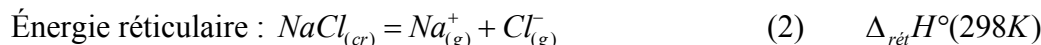
$EI_1(S) < EI_1(P)$: en raison de la stabilisation particulière de la sous-couche $3p$ à demi remplie.

Q10. Formule VSEPR de l'ion carbonate est AX_3E_0 ; on observe donc un arrangement triangulaire plan des doublets. La géométrie de la molécule est donc plane triangulaire. Il faut un ensemble de trois formules mésomères respectant l'octet pour décrire l'ion CO_3^{2-} .



Les trois liaisons C—O ont même longueur (1/3 caractère double ; 2/3 caractère simple).

Q11. Enthalpie standard de dissolution du chlorure de sodium :



(1) = (2) + (3) + (4) d'où :

$$\Delta_{diss}H^\circ(298K) = \Delta_{rét}H^\circ(298K) + \Delta_{hyd}H^\circ(Cl^-_{(g)}) + \Delta_{hyd}H^\circ(Na^+_{(g)})$$

$$AN : \Delta_{diss}H^\circ(298K) = -7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La réaction de dissolution est donc faiblement exothermique.

1.4. La salinité de l'eau de mer

Q12. Équation de la réaction de titrage : $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)}$

Équation de la réaction se produisant à l'équivalence : $2Ag^+_{(aq)} + CrO_4^{2-}_{(aq)} = Ag_2CrO_4_{(s)}$

Q13. À l'équivalence $n_{Ag^+ \text{ ajoutés}} = n_{Cl^- \text{ à titrer}}$ soit $C_{Ag} \cdot V_{AgE} = C_1 \cdot V_1$.

On en déduit $C_1 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et donc $C_0 = 5,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On en déduit $Cl \text{ } \%_0 = 0,55 \cdot 35,5 = 19,5$ et $S \text{ } \%_0 = 0,030 + 1,8050 \cdot Cl \text{ } \%_0 = 35,3$

Q14. Il y a précipitation du chlorure d'argent dès l'ajout de la première goutte de la solution de nitrate d'argent si $Q_{initial} \geq K_{s1}$ avec $Q_{initial} = \frac{[Ag^+]_{initial} \cdot [Cl^-]_{initial}}{C^0}$; l'indice *initial* faisant référence à la solution après avoir versé une goutte de nitrate d'argent dans la solution S_2 .

Volume total de la solution = $5,0 + 0,50 + 0,05 = 5,55 \text{ mL}$

$$[Ag^+]_{initial} = \frac{0,025 \cdot 0,05}{5,55} = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [Cl^-]_{initial} = \frac{0,055 \cdot 5,0}{5,55} = 4,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$Q_{initial} = 1,1 \cdot 10^{-5} > K_{s1}$$

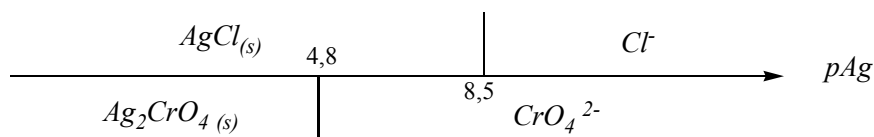
Il y a donc bien précipitation de $AgCl$ dès la première goutte de solution de nitrate d'argent versée.

Q15. Le précipité de $AgCl$ existe pour $Q \geq K_{s1} \cdot [Cl^-]_{S_2} = \frac{0,055 \cdot 5,0}{5,5} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{soit } pAg \leq pK_{s1} - pCl_{lim} = 9,8 - 1,3 = 8,5.$$

Le précipité de Ag_2CrO_4 existe pour $Q \geq K_{s2} \cdot [CrO_4^{2-}]_{S_2} = \frac{0,05 \cdot 0,5}{5,5} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{soit } pAg \leq 1/2 \cdot (pK_{s2} - pCr_2O_4 \text{ lim}) = (12 - 2,3)/2 = 4,8.$$



Q16. Lorsque le précipité de chromate d'argent apparaît, $Q_2 = K_{s2}$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{0,05 \cdot 0,5}{16,5} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et donc } [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{s2} \cdot C^\circ}{[CrO_4^{2-}]}} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (pAg=4,6)}$$

On calcule la concentration résiduelle en ion chlorure sachant que l'on a aussi $Q_1 = K_{s1}$

$$\text{Soit } [Cl^-] = \frac{K_{s1} \cdot C^{\circ 2}}{[Ag^+]} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ On peut dire que le dosage est quantitatif car le \%}$$

$$\text{d'ions chlorure non dosés vaut } \frac{n(Cl^-)_{\text{restant}}}{n(Cl^-)_{\text{initial}}} \cdot 100 = \frac{6 \cdot 10^{-6} \cdot 16,5}{5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,0} \cdot 100 = 0,04\%$$

Q17. Le dosage ne peut être effectué en milieu basique car les ions Ag^+ précipitent avec les ions HO^- (la réaction de dosage n'est plus unique).

Le dosage ne peut être effectué en milieu acide car l'ion chromate est basique, on observerait la dissolution du chromate d'argent : $Ag_2CrO_{4(aq)} + H^+_{(aq)} = 2 Ag^+_{(aq)} + HCrO_4^-_{(aq)}$ et donc la formation du précipité de chromate d'argent n'apparaîtrait que pour un large excès d'ions Ag^+ .

2. La peau et le soleil

2.1. Les filtres et les écrans solaires

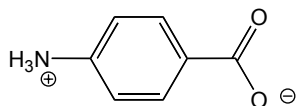
Q18. On a la relation : $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ soit $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$.

Or $\Delta E = 3,3 \text{ eV} = 5,28 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ d'où $\lambda = 376 \text{ nm}$. Le domaine des longueurs d'onde absorbées est donc celui des UV A.

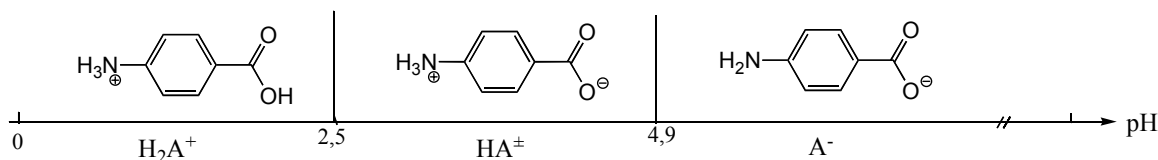
Q19. Titration acidobasique d'une solution de PABA

Q19.a. Pour réaliser un titrage pHmétrique on mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre (sensible à la concentration en ions oxonium) et une électrode de référence ; comme par exemple l'électrode au calomel ou l'électrode au chlorure d'argent.

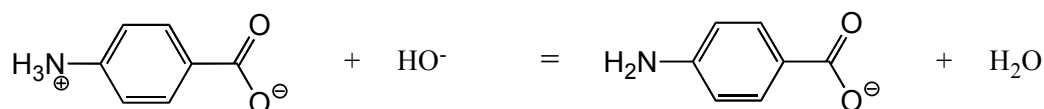
Q19.b. Par mise en solution d'un acide aminé, on obtient un amphion (ou zwitterion) résultant de la réaction entre la fonction acide carboxylique et la fonction amine.



Q19.c. Diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH



Q19.d. Équation de la réaction associée à la réaction de l'acide 4-aminobenzoïque avec la solution d'hydroxyde de sodium :



$$K = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{14-4,9} = 10^{9,1} \quad \text{La réaction est quantitative.}$$

Q19.e. À l'équivalence $n_{\text{HO}^- \text{ ajoutés}} = n_{\text{PABA à titrer}}$ soit $C_B \cdot V_{BE} = C_A \cdot V_A$.

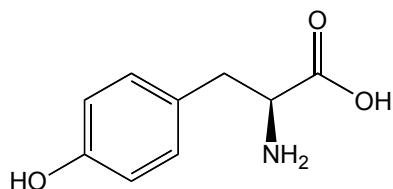
$$\text{On en déduit } C_A = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Q19.f. À la demi équivalence, $[\text{AH}^+] = [\text{A}^-]$ Le pH de la solution est donné par

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+_{(aq)}] \cdot [\text{A}^-]}{C^{\circ} \cdot [\text{HA}^+]} = \frac{[\text{H}^+_{(aq)}]}{C^{\circ}} \quad \text{D'où } \text{pH} = \text{p}K_{a2} = 4,9$$

2.2. Le vieillissement de la peau.

Q20. $-\text{NH}_2 > -\text{COOH} > -\text{R} > -\text{H}$ « > » signifie « prioritaire devant »



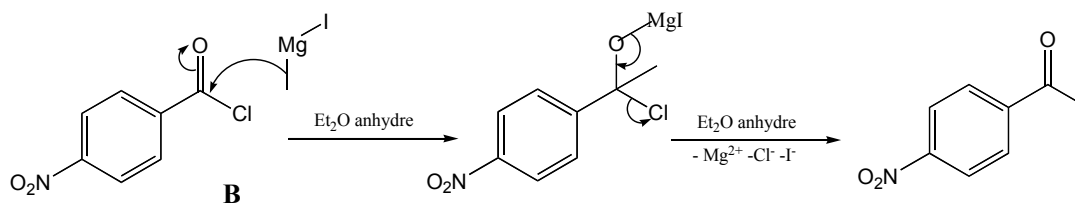
Q21. Étude de la transformation **C** → **D**

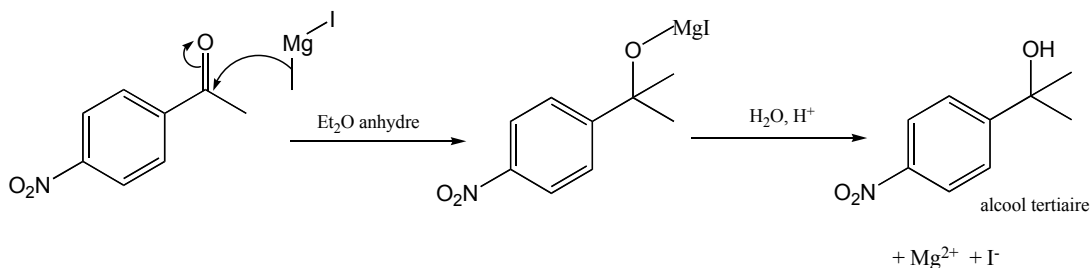
Q21.a. La synthèse de l'iodure de méthylmagnésium s'effectue dans l'éther selon :

$\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg}_{(s)} = \text{CH}_3\text{MgI}$. Cette synthèse doit être faite dans un solvant anhydre car l'organo-magnésien réagit sur l'eau.

Q21.b. Le solvant utilisé doit être aprotique (pour ne pas réagir avec l'organomagnésien qui est une base forte) et base de Lewis (possédant des doublets non liants permettant de solvater l'organomagnésien formé) (ou polaire). Parmi les solvants disponibles dans le laboratoire, outre l'éther, le THF convient. L'éthanol, l'éthylamine et l'acide acétique ne conviennent pas car ils sont protiques. Le cyclohexane ne convient pas car il n'est pas base de Lewis et ne peut solvater l'organomagnésien formé. Le trichlorométhane ne convient pas car il s'agit d'un dérivé halogéné, on observe une réaction entre les dérivés halogénés et l'organomagnésien.

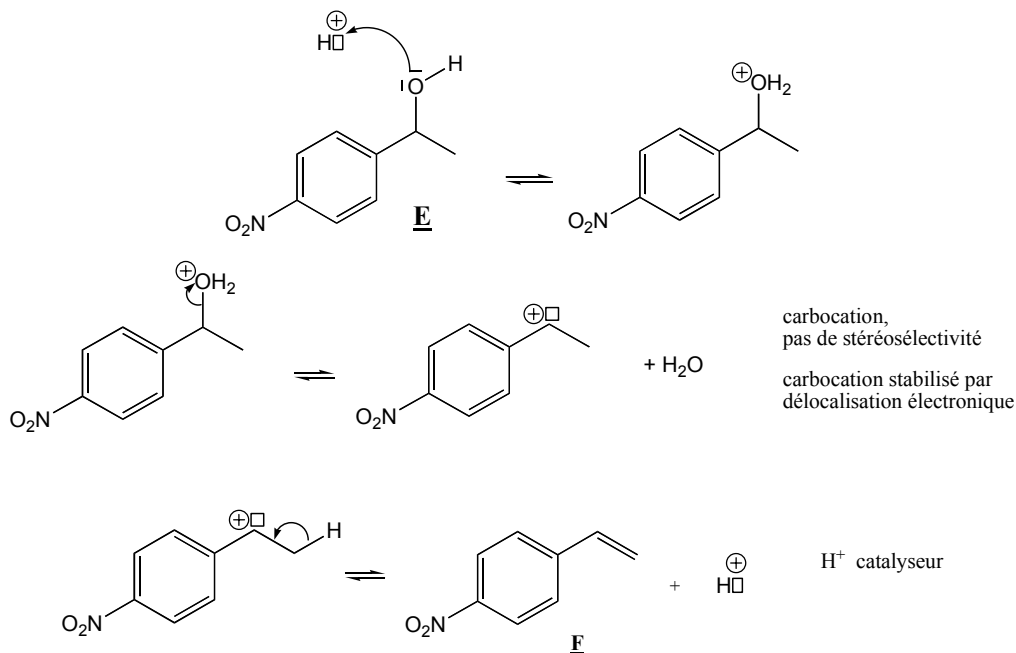
Q22.



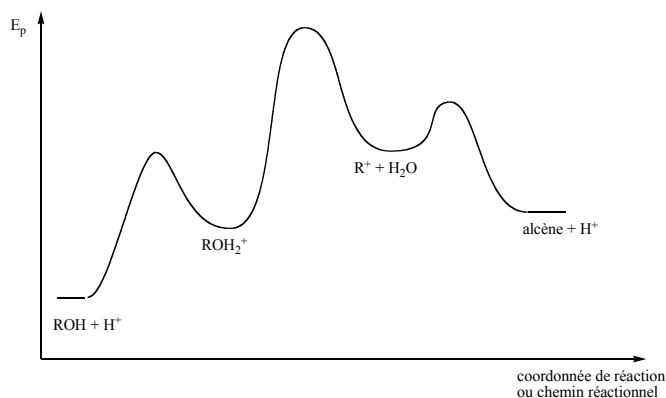


Q23.

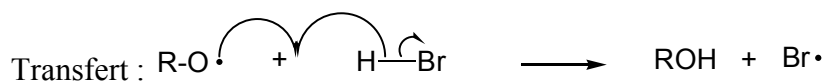
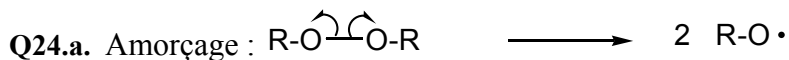
Q23.a. Déshydratation d'un alcool secondaire : protonation préalable suivie une élimination E1.



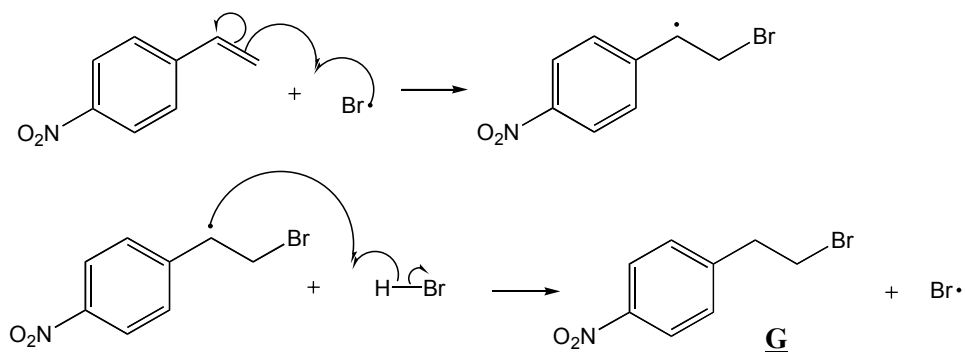
Q23.b. Profil énergétique



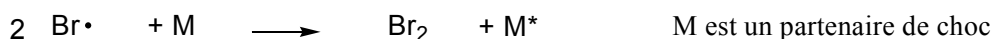
Q24. Il s'agit de l'addition de HBr en présence de peroxydes (effet Kharash), on obtient le dérivé halogéné le moins substitué.



Propagation :

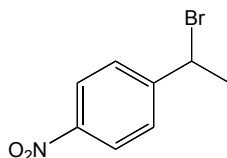


Rupture :



Q24.b. $\text{Br}\cdot$ se fixe préférentiellement sur le carbone le moins encombré (régiosélectivité anti-Markovnikov). Remarque : les considérations sur la stabilité du radical libre sont maintenant très critiquées.

En absence de peroxydes et en milieu polaire, on observerait préférentiellement l'obtention du dérivé halogéné secondaire (régiosélectivité Markovnikov).



Q25. Il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}2$) car le dérivé halogéné est primaire.

