PCSI

CHIMIE

1 DEVOIR CORRIGÉ PAR SEMAINE



avec copies
& corrigés commentés

Aurianne Dugat

ellipses

PCSI

CHIMIE



1 DEVOIR CORRIGÉ PAR SEMAINE

Aurianne DUGAT
Professeure agrégée de Chimie

ellipses

Remerciements

Sara AMMOURI, Justine ZHANG, Louis-Arno PELLE,
Manis BACHIR et Edgar GAUTHIER,

pour leur contribution à cet ouvrage.

Conception graphique couverture : Nathalie FOULLOY

ISBN 9782340-117525

Dépôt légal : août 2026

©Ellipses Édition Marketing S.A.
8/10 rue la Quintinie 75015 Paris



Le Code de la propriété intellectuelle et artistique n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article L. 122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1er de l'article L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant-propos

Les devoirs sur table (DST) sont une modalité d'évaluation des compétences de raisonnement et de rédaction des élèves de classe préparatoire aux grandes écoles (CPGE). Ces évaluations écrites durent généralement 2 à 4 heures, en fonction des matières et de l'organisation de l'emploi du temps. Durant ces évaluations, le sujet interroge les élèves à la fois sur des connaissances de cours (définitions, formules, unités, hypothèses d'une loi, etc.) et sur des questions de raisonnement à démarche plus ouverte. Le correcteur évalue ainsi la capacité de l'élève à restituer avec précision son cours — compétence indispensable pour aborder sereinement les concours — et à décortiquer un énoncé afin d'y apporter une démarche rigoureuse et adaptée.

Les devoirs sur table permettent ainsi de s'entraîner à s'exprimer clairement à l'écrit, en présentant avec soin et méthode ses connaissances et les éléments de sa démarche, mais aussi à résoudre des problèmes parfois complexes et non guidés.

La préparation aux DST est indispensable en CPGE et doit permettre de se préparer correctement aux épreuves écrites des différentes banques de concours. Seule une pratique régulière de ce format d'évaluation permet un entraînement efficace aux écrits du concours.

Pour bien préparer les DST, il faut donc :

- Apprendre régulièrement et exhaustivement son cours (définitions, propriétés, formules, unités, hypothèses et limites d'une loi, mécanismes réactionnels, etc.).
- S'entraîner régulièrement sur des exercices d'application directe de cours afin de vérifier sa compréhension des concepts et sa capacité à mobiliser des connaissances de cours pour résoudre des problèmes simples.
- S'entraîner régulièrement (une fois par semaine) sur des exercices de niveau plus avancé, comme ceux présentés dans cet ouvrage.

Cet ouvrage a pour but d'accompagner les élèves de filière Physique-Chimie et Sciences de l'Ingénieur (PCSI) dans leur préparation aux écrits du concours et de les aider à maximiser leur efficacité en situation d'évaluation écrite.

Cet ouvrage propose 30 sujets couvrant l'ensemble des chapitres abordés en classe de PCSI au premier et au second semestre de Chimie, que ce soit en option Physique et Sciences de l'Ingénieur (PSI) qu'en option Physique-Chimie (PC).

Il doit permettre aux élèves d'aborder sereinement la transition entre le Lycée et la CPGE, en leur proposant des situations d'évaluation concrètes, réalistes et adaptées au niveau attendu. En organisant leur travail chaque semaine, les élèves pourront ainsi développer des compétences de rédaction et de raisonnement, qui feront une grande différence face aux autres candidats du concours.

Les questions marquées d'un astérisque (*) indiquent un raisonnement plus long, une démarche scientifique à plusieurs étapes et qui relèvent donc d'un niveau de difficulté plus élevé. Il peut aussi s'agir de questions de culture générale scientifique.

Enfin, des astuces méthodologiques et des rappels au programme officiel (*Bulletin officiel spécial n°1 du 11 février 2021*) apportent un cadrage et des informations sur les compétences attendues par les jurys de concours.

Cet ouvrage encourage les élèves de PCSI à s'entraîner régulièrement à l'aide de ressources ciblées, en lien direct avec les contenus de Chimie de première année et les exigences des épreuves écrites.

Sommaire

Index thématique 5

Introduction – Méthodologie de travail en PCSI 7

Devoirs

- Devoir 1 10
- Devoir 2 13
- Devoir 3 15
- Devoir 4 20
- Devoir 5 24
- Devoir 6 28
- Devoir 7 32
- Devoir 8 37
- Devoir 9 40
- Devoir 10 44
- Devoir 11 47
- Devoir 12 49
- Devoir 13 52
- Devoir 14 55
- Devoir 15 59
- Devoir 16 64
- Devoir 17 70
- Devoir 18 75
- Devoir 19 78
- Devoir 20 81
- Devoir 21 85
- Devoir 22 90
- Devoir 23 94
- Devoir 24 97
- Devoir 25 100
- Devoir 26 103
- Devoir 27 107
- Devoir 28 110
- Devoir 29 113
- Devoir 30 117

Corrigés

- Corrigé du devoir 1 124
- Corrigé du devoir 2 127
- Corrigé du devoir 3 131
- Corrigé du devoir 4 138
- Corrigé du devoir 5 143
- Corrigé du devoir 6 149
- Corrigé du devoir 7 159
- Corrigé du devoir 8 169
- Corrigé du devoir 9 174
- Corrigé du devoir 10 184
- Corrigé du devoir 11 188
- Corrigé du devoir 12 192
- Corrigé du devoir 13 198
- Corrigé du devoir 14 202
- Corrigé du devoir 15 208
- Corrigé du devoir 16 213
- Corrigé du devoir 17 218
- Corrigé du devoir 18 226
- Corrigé du devoir 19 233
- Corrigé du devoir 20 239
- Corrigé du devoir 21 249
- Corrigé du devoir 22 257
- Corrigé du devoir 23 262
- Corrigé du devoir 24 267
- Corrigé du devoir 25 271
- Corrigé du devoir 26 277

- Corrigé du devoir 27 285
- Corrigé du devoir 28 290
- Corrigé du devoir 29 295
- Corrigé du devoir 30 299

Annexes **307**

Références **309**

Index thématique

Les nombres indiqués à côté de chaque entrée de l'index thématique correspondent au numéro du sujet mettant en jeu cette notion.

acido-basicité, 25, 26

activation électrophile des alcools, 12, 27, 28

activation nucléophile des alcools, 27, 28

activité optique, 5, 6

catalyseur, 7, 20

bêta-éliminations, 10, 11

chimie expérimentale, 15, 16

cinétique chimique macroscopique, 7, 8

cinétique chimique microscopique, 19, 20

cristallographie, 18

diagramme potentiel-*pH*, 29, 30

dissolution et précipitation, 22, 25, 29, 30

géométrie et polarité des entités chimiques, 1, 2

loi d'Arrhenius, 7, 8

modèle de Lewis de la liaison covalente, 1, 2

organomagnésiens mixtes, 12, 14

oxydoréduction, 23, 29, 30

oxydoréduction en chimie organique, 27, 28

profil réactionnel, 9, 10

protection-déprotection, 28

rétrosynthèse, 28

séparation d’énantiomères, 5, 6
spectroscopie, 21
stéréoisomérie de configuration, 5, 6
structure des entités chimiques organiques, 5, 6
structure-propriété des solides, 18
substitutions nucléophiles, 9, 11, 12
système physico-chimique, 3, 4
titrage, 13, 17, 24, 26, 30
transformation chimique d’un système, 3, 4

Introduction – Méthodologie de travail en PCSI

L'année de PCSI s'articule autour de plusieurs matières : la Physique, la Chimie, les Sciences de l'Ingénieur, les Mathématiques, l'Informatique, le Français-Philosophie et l'Anglais, ainsi qu'éventuellement une LV2.

Afin de bien réussir son entrée en CPGE, il est essentiel de pouvoir organiser sereinement sa semaine de travail, car l'emploi du temps est dense et qu'il est facile de prendre du retard dans une ou plusieurs matières.

- Il est fondamental d'être actif pendant les heures de cours et de TD : il ne s'agit pas seulement de noter le cours écrit dans le tableau, mais aussi de s'auto-interroger régulièrement. « Est-ce que je comprends le vocabulaire utilisé ? » ; « est-ce que je saisis bien les conversions à effectuer ? », « est-ce que je comprends l'exemple d'illustration de la notion ? » sont tout autant de questions qu'un(e) de PCSI doit se poser tout au long d'une séance.
- Il est indispensable d'anticiper chacune de ses séances : lire et apprendre son cours avant une séance de cours, préparer les questions de son TP avant une séance de Travaux Pratiques, préparer les exercices demandés (et un peu plus !) de la feuille de TD avant une séance de Travaux Dirigés, apprendre son cours et refaire quelques exercices avant une khôlle et un DST.

Les travaux en neurosciences le montrent clairement : un apprentissage durable repose sur plusieurs séquences espacées dans le temps. Il faut donc réactiver ses souvenirs en s'auto-testant sur les définitions, propriétés et formules de cours après quelques semaines sans les utiliser, afin de limiter le processus naturel d'oubli et d'ancrer de manière permanente les contenus dans le cerveau.

Aucune matière ne doit être négligée, car toutes sont prises en compte avec des coefficients importants, tant à l'écrit qu'à l'oral. Il faut donc organiser astucieusement sa semaine en répartissant son travail tout au long de la semaine, pour ne pas prendre de retard. Il ne faut pas travailler

« juste pour une khôlle » ni « juste pour un DST » : là encore, les neurosciences prouvent que ce type de méthode d'apprentissage ne permet qu'une mémoire à très court terme, ce qui n'est bien sûr pas recherché en CPGE.

Enfin, pour assurer un fonctionnement optimal du cerveau et de la mémoire, il est essentiel de préserver son équilibre physique et émotionnel, et donc prévoir des moments de repos adéquats : dormir suffisamment (7h30 par nuit est un minimum), manger à sa faim et de manière variée, pratiquer une activité physique (marche en extérieur, sport individuel ou collectif), limiter son temps d'écran et rester bienveillant(e) envers soi-même. Les progrès prennent parfois du temps à être visibles, mais il n'en reste pas moins que tout le travail investi est utile et sera payant. Laissons donc du temps au cerveau pour se réorganiser et créer de la mémoire à long terme !

DEVOIRS

Devoir 1

Dans la colonne de l'azote

(⏱ 1 heure)

Thématiques abordées :

- **Modèle de Lewis de la liaison covalente** : configuration électronique, formule de Lewis, longueur de la liaison covalente, liaison covalente délocalisée et mésomérie
- **Géométrie et polarité des entités chimiques** : modèle VSEPR, angle de liaison et répulsion électronique

Partie 1 : Les composés organiques azotés

Le nom « azote » provient du grec « *zoe* » (la vie) et du « *a* » privatif : il signifie donc littéralement « sans vie ». Historiquement, cette dénomination vient de l'opposition entre le dioxygène présent dans l'air, permettant la respiration et donc la vie, et le diazote, qui ne la permet pas. Pour autant, l'azote est un élément métabolisé par les êtres vivants et qui intervient sous la forme de plusieurs espèces chimiques, que l'on retrouve dans le cycle de l'azote. L'objectif de cette partie est d'étudier quelques édifices polyatomiques contenant de l'azote et intervenant dans le cycle de l'azote.

1) Donner la configuration électronique de l'atome d'azote et indiquer sa couche de valence.

L'ion nitrite

2) L'ion nitrite a pour formule NO_2^-. Proposer plusieurs formes mésomères pour cet ion, en discutant de leur représentativité.
3) Donner la géométrie autour de l'atome central dans le modèle VSEPR de l'ion nitrite.
4) Que peut-on prévoir quant aux longueurs des différents liaisons NO dans l'ion nitrite ?
5) Expérimentalement, l'angle $\widehat{ONO}$ est égal à 118 °. Proposer une justification.

L'ion nitrate

6) L'ion nitrate a pour formule NO_3^-. Reprendre les **questions 2 à 4** pour l'ion nitrate, et enfin prévoir les valeurs des angles $\widehat{ONO}$ dans l'ion nitrate.

Le monoxyde d'azote

7) Le monoxyde d'azote a pour formule NO. Proposer un schéma de Lewis raisonnable de cette espèce. Que remarque-t-on ?

Partie 2 : Les composés organiques phosphorés

Le phosphore est un élément chimique de la troisième période et de la même colonne que l'azote dans la classification périodique des éléments. Industriellement, on le retrouve dans de nombreux engrais, dans des armes chimiques (comme le tristement célèbre sarin, gaz de combat neurotoxique utilisé lors de la Seconde Guerre mondiale), mais aussi dans des dérivés oxygénés du phosphore qui constituent des réactifs d'intérêt en chimie organique. L'objectif de cette partie est d'étudier quelques édifices polyatomiques contenant du phosphore et intervenant dans des réactions couramment utilisées en chimie organique.

Réaction de Wittig

La réaction de Wittig, qui a valu en 1979 le prix Nobel de chimie à Georg Wittig, met en jeu comme substrat un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) et comme réactif un ylure de phosphore de structure générale $R^1R^2C{=}P(Ph)_3$, où R^1 et R^2 sont des groupes alkyles quelconques et Ph correspond au groupement phényle (C_6H_5–). Cette réaction permet d'obtenir un dérivé éthylénique (contenant une double liaison carbone-carbone C=C) ainsi que de l'oxyde de triphénylphosphine $OP(Ph)_3$ en passant, entre autres, par un intermédiaire réactionnel phosphoré cyclique, appelé oxaphosphétane.

8) En considérant un ylure de phosphore quelconque de structure générale $R^1R^2C{=}P(Ph)_3$, proposer l'écriture de deux formes mésomères raisonnables. Que peut-on remarquer ?
9) Proposer un schéma de Lewis pour l'oxyde de triphénylphosphine $OP(Ph)_3$.
10) Est-il possible de remplacer l'atome de phosphore par l'atome d'azote dans l'oxyde de triphénylphosphine ? Justifier.

Réaction de Mitsunobu

La réaction de Mitsunobu permet l'estérification d'un alcool de configuration absolue donnée en utilisant une phosphine PR^3, avec R un groupe

alkyle quelconque, et de l'azodicarboxylate d'éthyle (DEAD), donnant ainsi un ester de configuration absolue inverse de celle de l'alcool de départ.

11) On utilise couramment la triphénylphosphine dans la réaction de Mitsunobu. Proposer un schéma de Lewis de cette espèce, puis donner la géométrie autour de l'atome central dans le modèle VSEPR.
12) Est-il possible de remplacer l'atome de phosphore par l'atome d'azote dans la triphénylphosphine ? Justifier.

(⏱1 heure)

Autour des halogènes

Thématiques abordées :
- **Modèle de Lewis de la liaison covalente** : configuration électronique, formule de Lewis
- **Géométrie et polarité des entités chimiques** : modèle VSEPR, électronégativité, moment dipolaire

Le nom « halogène » désigne la famille des éléments de la 17ème colonne de la classification périodique des éléments. Cette famille a été nommée d'après le dichlore Cl_2, car il « génère des sels » (« hals », « gennân » en grec). Elle comprend des éléments électronégatifs réactifs, souvent rencontrés dans des espèces ioniques ou covalentes, dont certaines jouent un rôle important dans l'industrie, la médecine ou l'environnement. L'objectif de ce problème est d'étudier quelques édifices polyatomiques contenant un ou plusieurs halogènes et de décrire quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques.

Partie 1 : Structure électronique d'espèces chimiques halogénées

1) Donner la configuration électronique fondamentale des deux premiers atomes d'halogène de la classification périodique des éléments et indiquer leur couche de valence.
2) Prévoir, en justifiant, les ions monoatomiques formés à partir de ces atomes.
3) En précisant la méthode utilisée, donner le schéma de Lewis le plus représentatif des espèces chimiques halogénées suivantes et donner la géométrie autour de l'atome central dans le modèle VSEPR :
   - Fluoroforme CHF_3 (utilisé comme gaz réfrigérant) ;
   - Ion chlorate ClO_3^- (utilisé dans les feux d'artifice) ;
   - Ion periodate IO_4^- (utilisé en chimie analytique) ;
   - Ion triiodure I_3^- (utilisé dans la teinture d'iode) ;
   - Radical bromyle BrO_2 (intervenant dans la destruction de l'ozone).

Partie 2 : Etude de quelques propriétés physico-chimiques d'espèces chimiques halogénées

Les acides halogénohydriques sont des espèces à caractère acide selon Brønsted, de formule HX, où X est un halogène. On rappelle que la force

d'un acide est donnée par la mesure de son pK_a : plus le pK_a est faible, plus l'acide est fort, donc plus il est facile de rompre la liaison avec l'hydrogène acide et de libérer un proton H^+. On donne dans le tableau ci-dessous quelques caractéristiques de la liaison H–X.

Molécule H-X	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
Energie de liaison covalente (en $kJ \cdot mol^{-1}$)	570	432	366	299
Longueur de liaison (en nm)	0,092	0,128	0,142	0,162
Moment dipolaire (en D)	1,82	1,07	0,79	0,38
Rayon ionique de l'ion halogénure X^- (en pm)	133	181	196	220
$\boldsymbol{pK_a}$	3,2	– 6,3	– 9,0	– 10

Tableau 1 : Quelques caractéristiques de la liaison H–X pour X = F, Cl, Br et I

4) Rappeler la définition de l'électronégativité, une de ses échelles de mesure et comment cette grandeur varie dans la classification périodique.
5) Donner la représentation de Lewis de l'acide fluorhydrique, en précisant les charges partielles. En déduire la représentation du vecteur moment dipolaire de la molécule.
6) Calculer le pourcentage d'ionicité δ de chacune des liaisons H–X.
7) A partir des énergies de liaison covalente, justifier l'évolution des pK_a.
8) A partir des rayons ioniques de l'ion halogénure formé, justifier l'évolution des pK_a.

Les solvants halogénés sont utilisés en chimie organique pour leurs diverses propriétés : miscibilité avec d'autres solvants, solubilisation de composés d'intérêt, etc.

9) Expliquer la non miscibilité du liquide tétrachlorométhane CCl_4 avec l'eau.
10) Prévoir, qui de l'eau ou du tétrachlorométhane, solubilise le mieux des cristaux de diiode I_2.

(⏱ 1 heure 15)

Étude du procédé Solvay

Thématiques abordées :

- **Système physico-chimique** : composition d'un système physico-chimique
- **Transformation chimique d'un système** : avancement, activité chimique, quotient de réaction, état d'équilibre chimique, optimisation d'un procédé chimique

Le carbonate de sodium, de formule brute Na_2CO_3, aussi appelé « soude » ou « cristaux de soude » sous sa forme solide, est une espèce chimique utilisée industriellement entre autres pour la fabrication du verre, la synthèse de détergents ou encore le traitement de l'eau. Cette espèce chimique ne doit pas être confondue avec « la soude » utilisée couramment au laboratoire, qui correspond à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

L'obtention industrielle du carbonate de sodium repose en grande partie sur le précédé Solvay, mis au point au XIX^{ème} siècle. Une des étapes clefs de ce procédé consiste à faire réagir le dioxyde de carbone avec de l'ammoniac et de l'eau, en présence de chlorure de sodium, pour produire de l'hydrogénocarbonate d'ammonium. Ce produit se décompose ensuite pour former le carbonate de sodium.

On s'intéresse dans ce problème à l'étude de la réaction produisant l'hydrogénocarbonate d'ammonium, qui peut être modélisée par l'équation simplifiée suivante :

$$CO_{2(g)} + 2\ NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} = (NH_4)_2CO_{3(aq)}$$

On travaille ici à température constante, et on considère que la phase aqueuse reste constante en volume et concentration, c'est-à-dire que l'on néglige les phénomènes de précipitation et de changement de phase d'espèces chimiques telles que l'hydrogénocarbonate d'ammonium. L'objectif de ce problème est d'étudier les aspects thermodynamiques de cette réaction et d'en optimiser la mise en œuvre industrielle.

Données utiles au problème :

- Masses molaires atomiques

Elément	H	C	N	O	Na
Masse molaire atomique $(g \cdot mol^{-1})$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Partie 1 : Etude thermodynamique du système

On étudie un mélange stoechiométrique de dioxyde de carbone et d'ammoniac en présence d'un excès d'eau liquide. La réaction est étudiée dans une enceinte de volume $V = 1{,}0\ L$, de pression totale $P = 1{,}0\ bar$ et à la température $T = 300\ K$. La quantité de matière initiale en dioxyde de carbone est égale à 1,0 mol. Dans ces conditions, la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction vaut 5,1.

1) Déterminer le sens d'évolution spontanée du système étudié.
2) Exprimer le quotient réactionnel en fonction de l'avancement chimique ξ.
3) Déterminer l'avancement à l'équilibre. En déduire la composition du système à l'état final.

Partie 2 : Optimisation du procédé industriel

On étudie dans cette partie l'influence d'une modification de pression ou de volume du système, ainsi que celle de la présence d'un catalyseur.

4) Rappeler la définition d'un catalyseur. La valeur de l'avancement à l'équilibre est-elle modifiée en présence de catalyseur ? Justifier.
5) Déterminer l'avancement à l'équilibre dans le cas où la pression totale de l'enceinte est doublée ($P = 2{,}0\ bar$), les autres conditions restant identiques à celles de la **partie 1**. Pouvait-on s'attendre à cette modification de l'avancement à l'équilibre ? Justifier en utilisant le quotient réactionnel.

6) Déterminer l'avancement à l'équilibre dans le cas où le volume de l'enceinte est doublé ($V = 2{,}0\ L$), les autres conditions restant identiques à celles de la **partie 1**.
7) Compléter le tableau comparatif suivant des différents taux d'avancement à l'équilibre pour les différentes modifications opératoires réalisées.

Conditions opératoires	Taux d'avancement à l'équilibre	Quantité de CO_2 restante
Partie 1		
Avec catalyseur		
Pression doublée		
Volume doublé		

Partie 3 : Etude numérique de la réaction

Le script suivant permet de tracer l'évolution du quotient réactionnel, noté `Q`, en fonction de l'avancement ξ, noté `ksi`.

```
1  import numpy as np
2  import matplotlib.pyplot as plt
3
4  P0_CO2 = 1.0  # pression initiale en bar
5  P0_NH3 = 1.0  # pression initiale en bar
6  V = 1.0       # volume en L
7  C0 = 1.0      # concentration de référence
8  def quotient_reactionnel(x, P_tot, V):
9      """
10     Activités considérées :
11     - a_CO2 et a_NH3 : pression partielle / P°
12     - a_H2O = 1 (liquide)
13       - a_(NH4)2CO3 : concentration molaire en
solution aqueuse
14     """
15
16      R = 0.0831  # Constante des gaz parfaits en
L.bar.mol-1.K-1
17     T = 300      # Température en K
```

```
18
19      n_CO2 = 1.0 - x
20      n_NH3 = 2.0 - 2 * x
21      n_tot = n_CO2 + n_NH3
22      P_CO2 = …       # pression partielle de CO2 en
fonction de ksi
23      P_NH3 = …       # pression partielle de NH3 en
fonction de ksi
24       C_NH4_2CO3 = … # concentration molaire de
(NH4)2CO3
25
26      Q = C_NH4_2CO3 / ((P_CO2 / 1.0) * (P_NH3 /
1.0)**2)
27      return Q
28
29 liste_ksi = [k/100 for k in range(1, 90)]
30  liste_Q  =  [quotient_reactionnel(k)  for  k  in
liste_ksi]
31
32 plt.plot(liste_ksi, liste_Q)
33 plt.axhline(y=5.1, color='red', linestyle='--')
34 plt.xlabel("ξ (mol)")
35 plt.ylabel("Q(ξ)")
36 plt.title("Évolution du quotient de réaction")
37 plt.grid(True)
38 plt.show()
```

8) Compléter les lignes 22, 23 et 24 du script Python ci-dessus.
9) Expliquer ce qui est réalisé par la ligne 33 du script Python ci-dessus.
10) Identifier approximativement la valeur de l'avancement à l'équilibre à partir du graphique.
11) Compléter la fonction `quotient_reactionnel` pour qu'elle renvoie `None` lorsque $n(CO_2)$ ou $n(NH_3)$ deviennent négatifs. Quel peut être l'intérêt d'introduire une telle condition dans le script ?
12) (*) Proposer un test conditionnel dans une boucle `while` permettant d'estimer l'avancement à l'équilibre de façon itérative avec une précision de 0,01.

Partie 4 : Démarche d'investigation

Le procédé Solvay, qui se déroule en plusieurs étapes, peut être modélisé de manière globale par une unique équation modélisant la suite de transformations :

$$CO_{2(g)} + 2\ NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} + 2\ NaCl_{(aq)} = Na_2CO_{3(aq)} + 2\ NH_4Cl_{(aq)}$$

13) (*) En 2023, la production mondiale de carbonate de sodium est estimée à 60 millions de tonnes par an. Estimer, à partir de l'équation chimique et des données précédentes, la masse minimale de dioxyde de carbone (en tonnes) qu'il faut injecter chaque année pour répondre à cette demande. On supposera que le rendement est de 100 %.

Devoir 4

Synthèse industrielle du méthanol (⏱1 heure 15)

Thématiques abordées :

- **Système physico-chimique** : composition d'un système physico-chimique
- **Transformation chimique d'un système** : avancement, activité chimique, quotient de réaction, état d'équilibre chimique, transformation totale

Le méthanol, de formule brute CH_3OH, est un gaz toxique synthétisé à partir de monoxyde de carbone et de dihydrogène gazeux. Le méthanol est utilisé industriellement en Chine pour la production d'éthylène et de propylène, mais il est également utilisé dans le monde pour la production de GPL carburant (gaz de pétrole liquéfié) ou encore dans les piles à combustible.

On étudie dans ce problème la synthèse du méthanol à partir de monoxyde de carbone et de dihydrogène, modélisée par l'équation de réaction en phase gazeuse :

$$CO_{(g)} + 2\ H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$$

Cette transformation est exothermique. L'objectif de ce problème est d'étudier les aspects thermodynamiques de cette réaction et d'en optimiser la mise en œuvre industrielle.

Données utiles au problème :

- Masses molaires atomiques

Elément	H	C	O
Masse molaire atomique ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	16,0

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Partie 1 : Etude thermodynamique du système à pression et température fixées

1) Dresser le tableau d'avancement de la réaction, dans le cas d'un mélange stoechiométrique de monoxyde de carbone et de dihydrogène.
2) Donner l'expression littérale du quotient de réaction $Q_r(t)$ associé à la réaction étudiée, en fonction de l'avancement $x(t)$ et de la pression totale P.

On considère un mélange stoechiométrique de monoxyde de carbone et de dihydrogène, pour lequel $n_0(CO) = 1{,}0\ mol$, dans une enceinte de volume $V = 10{,}0\ L$, à la température $T = 500\ K$ et à la pression $P = 1{,}0\ bar$. Dans ces conditions, la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction étudiée vaut 14,5.

3) De quel(s) paramètre(s) thermodynamique(s) dépend la constante thermodynamique d'équilibre ?
4) Déterminer l'expression de l'avancement dans le cas où l'état final est un état d'équilibre. Faire l'application numérique.
5) En déduire la composition du système à l'équilibre et la pression partielle de chaque gaz.

On considère cette fois un mélange équimolaire de monoxyde de carbone et de dihydrogène, pour lequel $n_0(CO) = 1\ mol$, dans les mêmes conditions que celles étudiées précédemment.

6) Déterminer la composition de l'enceinte après évolution du système. L'état final correspond-il à un état d'équilibre ?

Partie 2 : Etude numérique de la réaction

On propose ci-dessous un script Python à compléter. Il permet de modéliser l'évolution du quotient réactionnel, noté `Q`, en fonction de l'avancement ξ, noté `ksi`, ainsi que d'estimer le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre pour différentes valeurs de la constante d'équilibre.

```
1  # Définition des constantes de départ
2  n0_CO = 1.0       # quantité initiale de CO (mol)
3  n0_H2 = 2.0       # quantité initiale de H2 (mol)
```

```
4  Ptot = 10.0        # pression totale (bar)
5  K = 14.5           # constante d'équilibre (sans
unité)
6
7  # Définition d'une liste d'avancements possibles
8  ksi_list = [i/1000 for i in range(0, 1001)]  # de
0 à 1, pas de 0.001
9  Q_list = []  # liste pour stocker les Q(ksi)
10
11  def  quotient_reactionnel(ksi,  n0_CO,  n0_H2,
Ptot):
12     """
13       Calcule le quotient réactionnel Q pour la
réaction :
14     CO + 2 H2 = CH3OH
15       à partir de l'avancement xi, des quantités
initiales et de la
16 pression totale.
17     """
18     # Quantités à l'équilibre
19     n_CO = n0_CO - ksi
20     n_H2 = n0_H2 - 2 * ksi
21     n_CH3OH = ksi
22
23       # Si l'une des quantités devient négative,
retourne None
24     if n_CO < 0 or n_H2 < 0 or n_CH3OH < 0:
25         return None
26
27     n_tot = n_CO + n_H2 + n_CH3OH
28
29    # Pressions partielles (modèle des gaz parfaits
:
29     # P_i = (n_i / n_tot) * Ptot)
30     p_CO = (n_CO / n_tot) * Ptot
31     p_H2 = (n_H2 / n_tot) * Ptot
32     p_CH3OH = (n_CH3OH / n_tot) * Ptot
33
34     # Calcul du quotient réactionnel
35     Q = p_CH3OH / (p_CO * p_H2**2)
36
```

```
37     return Q
38
39 # Boucle de calcul de Q pour chaque ksi
40 for ksi in ksi_list:
41     Q = quotient_reactionnel(ksi, n0_CO, n0_H2,
Ptot)
42     Q_list.append(Q)
```

7) (*) Compléter la fonction `quotient_reactionnel(ksi, n0_CO, n0_H2, V, T, P_tot)` pour qu'elle retourne la valeur du quotient réactionnel au cours de la réaction. On pourra pour cela travailler en plusieurs étapes :
   a) Calculer les quantité de matière en fonction de l'avancement.
   b) Calculer la quantité de matière totale dans le système.
   c) Déterminer les pressions partielles des espèces chimiques gazeuses.
   d) Calculer le quotient réactionnel.

Partie 3 – Démarche d'investigation

On étudie une usine de production de méthanol gazeux, qui vise la production de 5 000 tonnes de méthanol par an.

8) (*) Estimer la quantité minimale de dihydrogène gazeux nécessaire par jour pour atteindre cet objectif, en supposant que la réaction a un rendement de 75 % à l'équilibre.
9) (*) En s'appuyant sur les résultats précédents, proposer une amélioration industrielle réalise pour augmenter ce rendement, **sans augmenter la température de fonctionnement**. Justifier soigneusement la réponse.

Devoir 5

Enjeux de stéréochimie en pharmacologie : le cas de l'ibuprofène

(⏱ 1 heure 15)

Thématiques abordées :

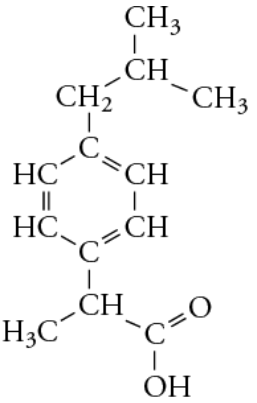
- **Structure des entités chimiques organiques** : isomérie de constitution, représentation topologique, nomenclature
- **Stéréoisomérie de configuration** : chiralité, énantiomérie
- **Activité optique** : pouvoir rotatoire, loi de Biot
- **Séparation d'énantiomères** : chromatographie sur colonne chirale

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) très utilisé pour ses propriétés antipyrétiques, antalgiques et anti-inflammatoires. Sa molécule contient un centre stéréogène, ce qui en fait une espèce chirale. Seul l'énantiomère (S)-ibuprofène est actif au niveau pharmacologique.

L'objectif de ce sujet est d'étudier la stéréochimie de l'ibuprofène, sa racémisation naturelle dans l'organisme et l'influence de la présence d'une enzyme sur la racémisation naturelle de l'ibuprofène dans l'organisme humain.

Partie 1 : Représentations et isomères

La molécule d'ibuprofène a pour nom IUPAC : acide 2-[4-(2-méthyl)propyl]phénylpropanoïque. Sa formule semi-développée est représentée ci-contre.



1) Représenter la molécule d'ibuprofène sous forme topologique.
2) Identifier et justifier la présence d'un centre stéréogène.
3) Représenter la molécule de (S)-ibuprofène selon les conventions de Cram. On déterminera la configuration absolue du centre stéréogène, en justifiant soigneusement la démarche.

Partie 2 : Activité optique et pouvoir rotatoire

On modélise la concentration en (S)-ibuprofène dans le sang après une administration orale comme étant comprise entre 0,020 et 0,080 g/L. On mesure le pouvoir rotatoire d'une série de solutions simulant un tel

comportement dans l'eau à $pH = 7{,}4$ et à $37\ °C$, dans une cuve de longueur $l = 10\ cm$. On rappelle que la masse molaire de l'ibuprofène est $M = 206{,}3\ g \cdot mol^{-1}$.

Concentration massique (g/L)	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08
Pouvoir rotatoire (°)	1,2	1,7	2,3	2,8	3,4	4,0	4,5

Tableau 1 : Données expérimentales répertoriant le pouvoir rotatoire d'une solution de (S)-ibuprofène de concentration massique connue

4) Rappeler la loi de Biot et préciser les unités des grandeurs.
5) En déduire le pouvoir rotatoire spécifique du (S)-ibuprofène.

Partie 3 : Racémisation et contrôle enzymatique

6) Quel serait le pouvoir rotatoire d'un mélange racémique d'ibuprofène ? Justifier.
7) (*) On réalise un suivi temporel du pouvoir rotatoire d'un l'échantillon préparé, comme dans la **partie 2**, de concentration initiale en (S)-ibuprofène $C_{m,s}(0) = 0{,}06\ g/L$. Après 6 heures, on mesure à nouveau le pouvoir rotatoire de cet échantillon, qui vaut alors $+ 1{,}14$ °. En déduire la proportion de chaque énantiomère dans la solution. Commenter.
8) La même expérience est effectuée en présence d'une enzyme, impliquée dans l'inversion du (R)-ibuprofène en (S)-ibuprofène dans l'organisme. Le pouvoir rotatoire, après 6 heures, est cette fois de $+ 2{,}02$ °. Commenter ce résultat. Quel peut être l'intérêt thérapeutique de cette enzyme ?
9) Calculer l'excès énantiomérique de la solution dans chaque cas. Proposer une interprétation pharmacologique.

Partie 4 : Analyse de documents

Document 1 : Principe de la chromatographie chirale

La chromatographie chirale est une technique de chromatographie qui consiste à séparer deux molécules chirales dans un même échantillon.

Comme dans une chromatographie sur couche mince (CCM), on peut distinguer :

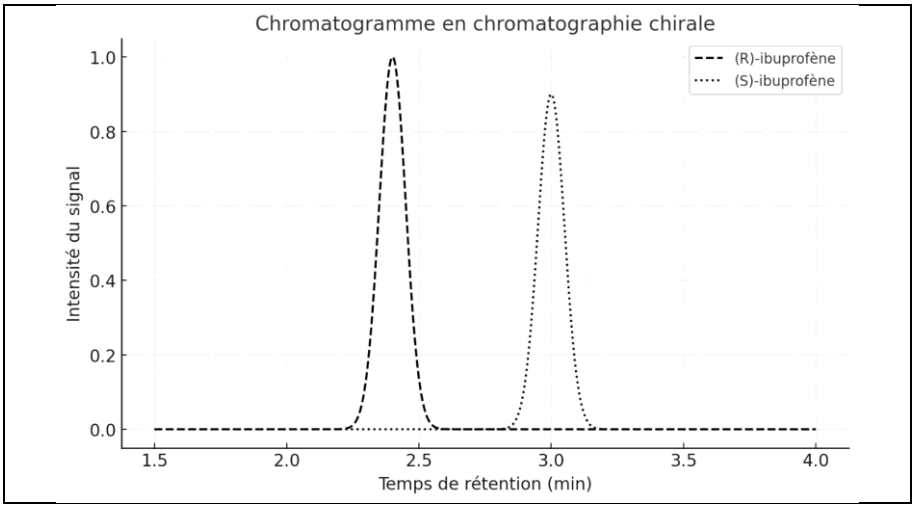
- La phase stationnaire : il s'agit d'un support, fixe et poreux, au travers duquel l'échantillon étudié va circuler.
- La phase mobile : il s'agit de l'échantillon étudié et éventuellement du solvant dans lequel il est solubilisé.

La phase mobile est introduite par le haut de la colonne. La phase mobile circule alors dans les pores de la phase stationnaire. En fonction de la configuration de la molécule chirale, elle interagit plus ou moins fortement avec la phase stationnaire. Plus la molécule chirale établit d'interactions faibles avec la phase stationnaire, plus elle est retenue dans la colonne, et plus il s'écoule de temps avant que cette molécule chirale n'atteigne le bas de la colonne.

Un détecteur se trouve en bas de la colonne, et envoie un signal (par mesure d'absorbance, par exemple), à chaque fois qu'un composé chiral sort de la colonne. Le temps écoulé entre l'injection d'un composé en haut de la colonne et sa sortie par le bas de la colonne est appelé « temps de rétention ». Plus il est grand, plus il y a eu d'interactions faibles entre la phase stationnaire et l'entité chirale.

<u>Document 2 :</u> Séparation des énantiomères de l'ibuprofène par chromatographie chirale

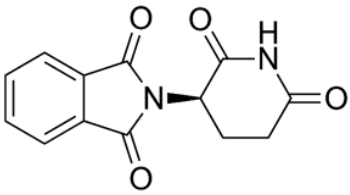
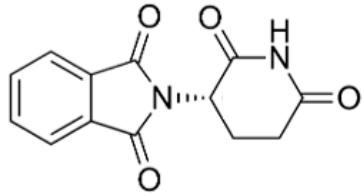
Une solution racémique d'ibuprofène est injectée sur une colonne chirale, de type polysaccharidique. A l'issue de la séparation, on observe deux pics distincts : l'un correspond à un temps de rétention de 2,4 min (associé au (R)-ibuprofène), l'autre correspond à un temps de rétention de 3,0 min (associé au (S)-ibuprofène). Le chromatogramme obtenu est reproduit ci-dessous.



10) (*) La méthode de séparation mise en œuvre vous semble-t-elle efficace et pertinente ? Justifier à partir de l'étude du chromatogramme.
11) (*) A partir du document 1, expliquer pourquoi cette méthode ne correspond pas à celle de dédoublement racémique.

Partie 5 : Question ouverte – Histoire et enjeu éthique

La thalidomide est un ancien médicament prescrit aux femmes enceintes dans les années 50 à 60 contre les nausées. Un de ses énantiomères présentait un effet sédatif, l'autre était hautement tératogène.

	
Effets biologiques : sédatif, anti-nauséeux	Effets biologiques : malformations des fœtus, effets tératogènes

12) Déterminer le stéréodescripteur de chacun des énantiomères du thalidomide, présentés ci-dessus.
13) Expliquer en quoi la connaissance des mécanismes de racémisation d'un énantiomère à un autre est cruciale en pharmacologie.

Devoir 6

Étude stéréochimique de la carvone et d'un dérivé linéaire

(⏱1 heure 15)

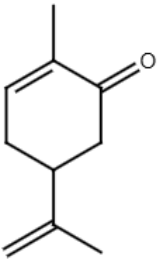
Thématiques abordées :

- **Structure des entités chimiques organiques** : isomérie de constitution, stéréoisomérie de conformation, barrière conformationnelle, représentation topologique, nomenclature
- **Stéréoisomérie de configuration** : chiralité, énantiomérie, diastéréoisomérie
- **Activité optique** : pouvoir rotatoire, loi de Biot
- **Séparation d'énantiomères** : dédoublement d'un racémique

La carvone, de formule brute $C_{10}H_{14}O$, est une espèce chimique appartenant à la famille des terpènes. En fonction de la configuration de ses centres stéréogènes, la carvone contribue soit à l'odeur caractéristique de la menthe verte, soit à celle de l'aneth et des graines de carvi.

L'objectif de ce problème est d'étudier la stéréochimie de la carvone, puis de mesurer l'excès énantiomérique d'un échantillon de carvone synthétisé en laboratoire, enfin de proposer une méthode de séparation des stéréoisomères de la carvone par dédoublement racémique.

Partie 1 : Structure et isomérie



On donne la structure topologique de la carvone ci-contre.

1) Identifier le(s) centre(s) stéréogène(s) dans la molécule.
2) Combien de stéréoisomères différents de la carvone peut-il exister ? Quelle relation d'isomérie les lie ?
3) Représenter la (R)-carvone et la (S)-carvone.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la (R)-carvone est $[\alpha](R) = +\,61{,}5\,° \cdot dm^{-1} \cdot mL \cdot g^{-1}$.

4) A partir de l'étude de son pouvoir rotatoire spécifique, attribuer un qualificatif à l'isomère (R) de la carvone.