BCPST 2

PHYSIQUE CHIMIE

1 DEVOIR CORRIGÉ PAR SEMAINE



avec annales & corrigés commentés

Alexia Caramanna

ellipses

BCPST2

PHYSIQUE CHIMIE



Alexia CARAMANNA
Professeure agrégée de physique-chimie
au lycée Jean de La Fontaine (Château-Thierry)

ellipses

Conception graphique couverture : Nathalie FOULLOY

ISBN 9782340-118218

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

La deuxième année de BCPST est une année charnière. Elle exige à la fois une maîtrise solide des notions fondamentales acquises en première année, une capacité accrue à mobiliser rapidement ses connaissances, et une rigueur méthodologique indispensable en vue des concours. Les devoirs sur table y occupent une place centrale : ils ne sont pas seulement des outils d'évaluation, mais de véritables entraînements à la réflexion scientifique, à l'analyse d'énoncés complexes et à la gestion du temps.

Cet ouvrage a ainsi pour objectif d'accompagner les étudiants de BCPST 2 tout au long de l'année, à raison d'un devoir par semaine, en leur proposant un entraînement progressif, exigeant et conforme à l'esprit des concours.

La première partie du livre rassemble les **énoncés des devoirs**, organisés de manière à refléter le rythme et la diversité des évaluations rencontrées en classe. Pour chaque devoir, les thèmes scientifiques abordés sont explicités, et le temps indicatif de résolution est précisé.

Cette approche vise à aider les étudiants à mieux identifier les enjeux de chaque sujet et à structurer leur travail en amont.

La seconde partie est consacrée aux **corrigés détaillés**. Ceux-ci proposent un véritable accompagnement pédagogique : conseils, méthodes, rappels de cours, point de vigilance, remarques, complétés par une analyse des erreurs fréquentes des étudiants, illustrée par des extraits de copies mettant en évidence les attentes des correcteurs et différents niveaux de prestation.

Enfin, afin de préparer plus spécifiquement aux échéances finales, un sujet d'**annale corrigé** est proposé en fin d'ouvrage. Il permet de se confronter à un sujet représentatif des concours, dans des conditions proches de celles de l'épreuve.

Ce livre a été pensé comme un outil de travail autonome, mais aussi comme un support de réflexion sur sa propre méthode. L'objectif n'est pas seulement de progresser en connaissances, mais d'apprendre à les utiliser efficacement, avec rigueur et discernement, pour aborder les concours avec confiance.

Je tiens à remercier Inès Mezghani pour sa relecture avisée.

Bon courage et bonne chance pour les concours !

« La persévérance, secret de tous les triomphes. » Victor Hugo

Sommaire

Index thématique **7**

Devoirs

- Devoir 1 10
- Devoir 2 16
- Devoir 3 22
- Devoir 4 28
- Devoir 5 32
- Devoir 6 38
- Devoir 7 43
- Devoir 8 47
- Devoir 9 52
- Devoir 10 58
- Devoir 11 62
- Devoir 12 68
- Devoir 13 73
- Devoir 14 79
- Devoir 15 85
- Devoir 16 90
- Devoir 17 94
- Devoir 18 98
- Devoir 19 104
- Devoir 20 110

Annale

- Concours G2E - Session 2022 - Chimie 116

Corrigés

- Corrigé du devoir 1 128
- Corrigé du devoir 2 140
- Corrigé du devoir 3 155
- Corrigé du devoir 4 166
- Corrigé du devoir 5 176
- Corrigé du devoir 6 187
- Corrigé du devoir 7 197
- Corrigé du devoir 8 205
- Corrigé du devoir 9 214
- Corrigé du devoir 10 223
- Corrigé du devoir 11 235
- Corrigé du devoir 12 245
- Corrigé du devoir 13 257
- Corrigé du devoir 14 267
- Corrigé du devoir 15 275
- Corrigé du devoir 16 282
- Corrigé du devoir 17 290
- Corrigé du devoir 18 300
- Corrigé du devoir 19 308
- Corrigé du devoir 20 318
- Corrigé de l'annale 325

Index thématique

Notions abordées	Devoir
Chimie organique	Devoir 1, Devoir 4, Devoir 18, Devoir 19, Annale
Chimie organique (mutarotation du glucose, hémiacétalisation)	Devoir 11
Cinétique chimique (aspect macroscopique)	Devoir 5, Devoir 16, Annale
Cinétique chimique (modèle de Michaelis-Menten)	Annale
Cinétique chimique-mécanisme réactionnel (aspect macroscopique)	Devoir 16, Annale
Conduction thermique	Devoir 8
Contrôle cinétique et thermodynamique	Devoir 18
Cycle catalytique	Devoir 19
Diagramme binaire solide-liquide	Devoir 12
Diagramme potentiel-pH	Devoir 5, Devoir 11, Devoir 13
Filtrage linéaire	Devoir 7
Interaction lumière-matière	Devoir 15
Mécanique (approche énergétique)	Devoir 10
Mécanique des fluides (Loi de Poiseuille, Loi de Darcy)	Devoir 6, Devoir 17
Mécanique des fluides (Relation de Bernoulli)	Devoir 17, Devoir 20
Méthodes de caractérisations (RMN, IR)	Devoir 1, Devoir 4, Annale
Oscillateurs mécaniques (oscillations libres, forcés)	Devoir 2
Phénomènes de tension superficielle	Devoir 9
Programme Python	Devoir 3, Devoir 9, Devoir 14
Révision de statique des fluides	Devoir 20
Solutions aqueuses (complexation, précipitation, solubilisation, acide-base)	Devoir 13, Devoir 14, Annale
Synthèse organique (stratégie de synthèse)	Devoir 4

Thermodynamique chimique (potentiel chimique, phénomène d'osmose)	Devoir 11
Thermodynamique chimique (relation de Van't Hoff, grandeurs standards de réaction)	Devoir 3, Annale
Thermodynamique chimique (variance d'un système)	Devoir 3, Devoir 12
Titrage colorimétrique	Devoir 5, Devoir 14
Titrage complexométrique	Devoir 14
Titrage indirect	Devoir 5, Devoir 11
Titrage pH-métrique	Devoir 13, Devoir 14

DEVOIRS

Devoir 1

Synthèse de monoterpènes

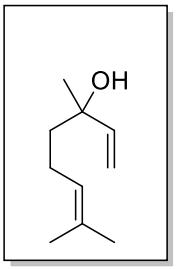
Thèmes abordés : β-Elimination, Règle de Zaïtsev, C-alkylation, Formation d'énonates, Équilibre céto-énolique, Estérification, Activation des alcools, Hydrolyse de composés carbonylés, Méthodes de caractérisations (RMN ^{1}H, IR), Organomagnésien.

Temps de résolution : 2 heures.

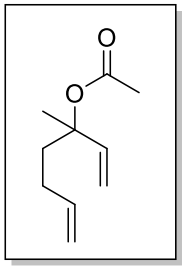
Énoncé du problème :

Le linalol et son dérivé, l'éthanoate de linalyle, dont les structures sont représentées en **figure 1**, sont des monoterpènes présents dans de nombreuses huiles essentielles, notamment celles de lavande et de coriandre. Utilisés depuis l'Antiquité pour leurs propriétés aromatiques et médicinales, ils sont aujourd'hui essentiels en parfumerie, en pharmacologie et en agroalimentaire. Ces composés peuvent être obtenus naturellement par extraction à partir des plantes. Cependant, les ressources étant limitées, et la demande très élevée, la production naturelle seule ne suffit pas à répondre aux besoins du marché. Il convient alors de procéder à la synthèse de ces composés.

Dans une première partie, nous allons nous intéresser à la synthèse du linalol et dans une seconde partie, nous nous intéresserons à la synthèse de l'éthanoate de linalyle, obtenu à partir du linalol.



Linalol

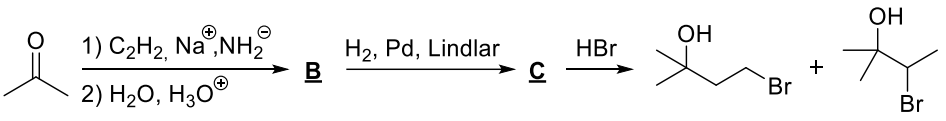


Éthanoate de linalyle

Figure 1 : Structure du linalol et de l'éthanoate de linalyle.

Partie A : Synthèse du linalol

On se propose d'étudier la synthèse du linalol suivant la séquence réactionnelle suivante :

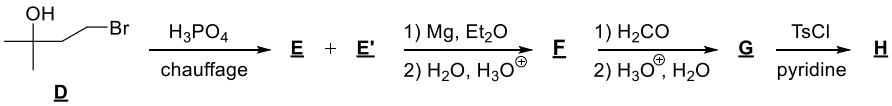


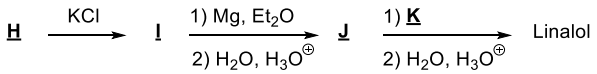
A **D** **D'**

1. L'éthyne C_2H_2 est déprotoné en présence d'un équivalent d'amidure de sodium $NaNH_2$. L'anion formé réagit avec la propanone **A**. L'intermédiaire formé est ensuite hydrolysé pour donner le produit **B** de formule brute C_5H_8O. Proposer une structure pour le composé **B** ainsi qu'un mécanisme de formation.
2. Proposer une structure pour le composé **C** de formule brute $C_5H_{10}O$ en sachant que H_2 en présence d'un catalyseur de Lindlar permet d'hydrogéner un alcyne en un alcène.

Le composé **C** est mis à réagir avec du bromure d'hydrogène HBr pour former les composés **D** (majoritaire) et **D'** (minoritaire). Le composé **D** est ensuite chauffé en présence d'acide phosphorique H_3PO_4 : **E** et **E'** sont obtenus, **E** étant majoritaire.

À partir du composé **D** obtenu, plusieurs voies de synthèses peuvent être envisagées pour synthétiser le linalol. On propose ci-dessous la première voie de synthèse :





3. Proposer une structure pour les composés **E** et **E'** ainsi qu'un mécanisme de formation en précisant la nature de chaque étape. Justifier la régiosélectivité observée.
4. Le composé **E** est mis en présence de magnésium sous forme de copeaux dans l'éther diéthylique Et_2O anhydre. Proposer une structure pour le composé **F**. Comment appelle-t-on ce type de composé formé ? Pourquoi

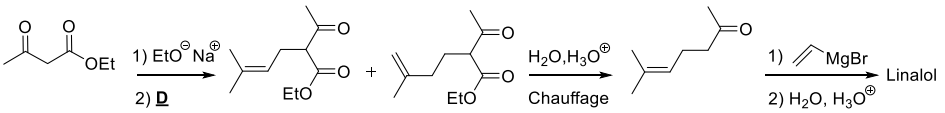
le magnésium est mis en réaction sous forme de copeaux ? Pourquoi utilise-on Et_2O anhydre ?

5. Le composé **F** est mis en présence de méthanal H_2CO, suivi d'une hydrolyse. Proposer une structure pour le composé **G**. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

Le composé **G** réagit avec du chlorure de tosyle $TsCl$ (dont la structure est fournie en **annexe**) en présence de pyridine pour mener au composé **H**.

6. Écrire l'équation modélisant la transformation **G** → **H**. Quel est le rôle de la pyridine ?
7. Proposer une structure pour le composé **I**. Quel type de réaction est mis en jeu lors de cette transformation ? Proposer un mécanisme réactionnel.
8. Justifier l'intérêt de la transformation **G** → **H**.
9. Proposer une structure pour le compose **J**.
10. Proposer une structure pour le composé **K**.

Une autre voie de synthèse, présentée ci-dessous, est envisageable :



L **M** **M'** **N**

L'acétoacétate d'éthyle **L** est traité par l'éthaonate de sodium $EtONa$ pour mener à un anion qui réagit ensuite avec le composé **D**. Deux composés **M** et **M'** sont ainsi obtenus, **M** étant majoritaire et **M'** minoritaire.

11. Proposer une structure pour l'anion obtenu. Justifier sa stabilité.
12. Proposer un mécanisme expliquant la formation des deux isomères **M** et **M'**. Justifier la régiosélectivité de cette réaction.

Le produit majoritaire **M** est ensuite hydrolysé en milieu acide et le chauffage prolongé du composé obtenu après hydrolyse conduit au composé **N** avec dégagement de dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$.

13. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

Le composé **N** est ensuite mis en présence du bromure de vinylmagnésium suivi d'une hydrolyse pour conduire au linalol.

14. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

15. Le linalol est obtenu après traitement sous forme de liquide incolore. Son pouvoir rotatoire est mesuré à l'aide d'un polarimètre de Laurent et indique la valeur de 0 °. Que peut-on conclure ? Justifier.

À l'issue de la synthèse du linalol, des caractérisations IR et RMN ^{1}H sont effectuées. Le spectre IR est donné en **figure 2** ci-dessous.

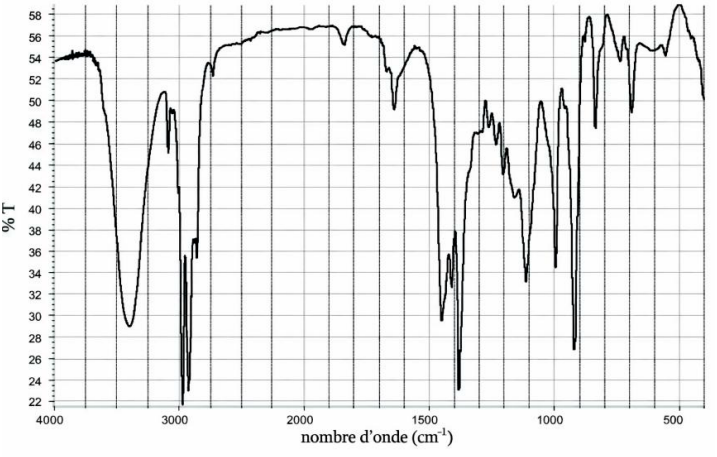


Figure 2 : Spectre IR du linalol.

16. Associer les différentes bandes d'élongation observées.

Partie B : Synthèse de l'éthanoate de linalyle

Pour obtenir de l'éthanoate de linalyle, le linalol est mis à reflux en présence d'un excès d'acide éthanoïque, en présence d'acide sulfurique H_2SO_4.

17. Proposer un mécanisme pour cette transformation. Comment appelle-t-on cette réaction ? Rappeler les caractéristiques de cette réaction. Quel est le rôle de l'acide sulfurique lors de cette transformation ?

18. Cette réaction est-elle réversible ? Le cas échéant, proposer une ou plusieurs méthodes permettant de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'éthanoate de linalyle.

Une fois l'éthanoate de linalyle obtenu, un spectre RMN ^{1}H, représenté en **figure 3**, a été effectué.

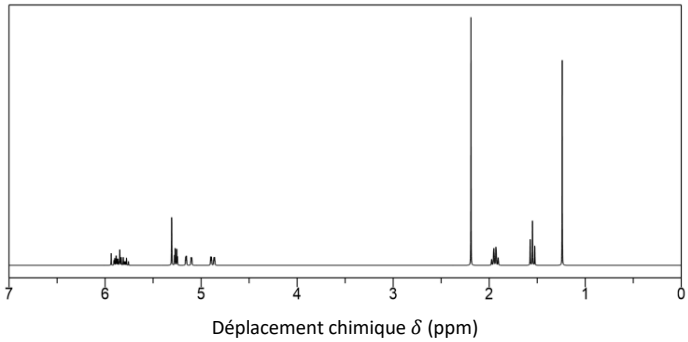
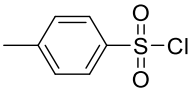


Figure 3 : Spectre RMN ^{1}H de fois l'éthanoate de linalyle.

19. Attribuer les signaux observés entre 1 et 3 ppm.

Annexes :

- Structures chimiques :



TsCl



Pyridine

- Déplacements chimiques moyens en RMN ^1H :

Proton CH_3	δ (ppm)	**Proton CH_2**	δ (ppm)	**Proton CH**	δ (ppm)
Lié à un C AX_3 :		Lié à un C AX_3 :		Lié à un C AX_3 :	
CH_3-C	0,9	CH_2-C	1,3	CH-C	1,5
CH_3-C-OH (ou OR)	1,15-1,3	CH_2-C-OH (ou OR)	1,8	CH-C-OH (ou OR)	1,6-2
CH_3-C-Ar	1,25	CH_2-C-Ar	1,6	CH-C-Cl	1,6
En α d'une insaturation :		En α d'une insaturation :		En α d'une insaturation :	
CH_3-C=C	1,6	CH_2-C=C	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
CH_3-CO-OR	2,0	CH_2-CO-OR	2,2	CH-CO-OH	2,6
CH_3-CO-OH	2,1	CH_2-CO-OH	2,35	CH-CO-R	2,5-2,7
CH_3-CO-R	2,1-2,2	CH_2-CO-R	2,4	CH-Ar	3,0
CH_3-Ar	2,3-2,4	CH_2-Ar	2,7		

R est un groupe aliphatique saturé. Ar est un groupe aromatique.

- Nombre d'onde de vibrations de liaison en spectroscopie infrarouge :

Liaison	**Nature**	**Nombre d'onde (cm^{-1})**	**Intensité**
O-H (alcool libre)	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H (alcool avec liaison H)	Élongation	3200-3600	F (large)
C-H (alcyne)	Élongation	3300-3310	m
C-H (alcène ou aromatique)	Élongation	3000-3100	m
C-H (alcane)	Élongation	2850-3000	m
C=C	Élongation	1620-1690	F
C=C (aromatique)	Élongation	1450-1600	3 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-H	Déformation	670-970	F

(F = forte, m = moyenne, f = faible)

Quelques modèles d'oscillateurs

Thèmes abordés : Oscillateur mécanique, Oscillateur électrique, Oscillations libres, amorties et forcées, Phénomène de résonnance, Régime sinusoïdal forcé, Fonction de transfert.

Temps de résolution : 2 heures.

Énoncé du problème :

Les oscillations, qu'elles soient électriques ou mécaniques, sont omniprésentes dans notre quotidien. Les oscillations électriques, présentes dans les circuits électroniques, les systèmes de communication et les technologies modernes, jouent un rôle fondamental dans la génération, la transmission et le traitement des signaux. D'autre part, les oscillations mécaniques, observées dans des systèmes comme les moteurs, les pendules ou même les instruments de musique, sont essentielles au fonctionnement de nombreux dispositifs.

Nous commencerons par étudier les oscillations électriques, puis nous aborderons les oscillations mécaniques.

Partie A : Oscillations électriques

A.1. Étude du régime libre

Soit un circuit électrique formé par un conducteur ohmique de résistance $R = 110\ \Omega$, un condensateur de capacité $C = 20\ nF$ et une bobine d'inductance $L = 0{,}050\ H$ (**figure 1**). Il est alimenté par un générateur basse fréquence, supposé idéal, qui délivre une tension constante $e_0(t) = E$. Un interrupteur K permet de mettre en contact la source $e_0(t)$ avec le dipôle RLC. Nous supposons qu'avant de fermer l'interrupteur, le condensateur est déchargé.

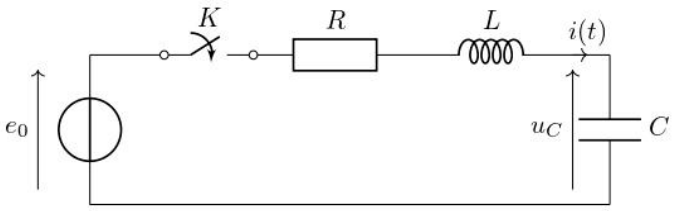


Figure 1 : Circuit électrique RLC.

1. Établir l'équation différentielle vérifiée par la tension $u_c(t)$ aux bornes du condensateur. Montrer qu'elle peut s'écrire sous la forme canonique suivante :

$$\frac{d^2{}_{U_C}(t)}{d^2t} + \frac{\omega_0}{Q}\frac{du_c(t)}{dt} + {\omega_0}^2 u_c(t) = {\omega_0}^2 e_0(t) \qquad (1)$$

Indication : La tension u_L aux bornes d'une bobine s'écrit $u_L(t) = L\frac{di(t)}{dt}$.

2. Exprimer les paramètres ω_0 et Q en fonction des grandeurs caractéristiques du circuit électrique. Nommer ces paramètres, préciser leurs unités et leur signification physique, puis calculer leur valeur. En déduire le régime dans lequel se trouve le système.

3. D'après les conditions initiales, déterminer l'expression de $u_c(t)$ et représenter son allure en fonction du temps. Justifier alors le qualificatif du régime dans lequel se trouve le système.

4. Exprimer la pseudo-période T en fonction de ω_0 et de Q.

5. Quelle est l'influence de la résistance R sur le système ?

6. On définit le décrément logarithmique δ par la relation :

$$\delta = ln\left(\frac{u_c(t) - u_c(\infty)}{u_c(t+T) - u_c(\infty)}\right)$$

où T est la pseudo-période associée à la pseudo pulsation ω_p.

Montrer que $\delta = \frac{\omega_0 T}{2Q} = \frac{2\pi}{\sqrt{4Q^2-1}}$.

7. La représentation de $u_c(t)$ en fonction du temps t est donnée par l'oscillogramme en **figure 2** ci-dessous :

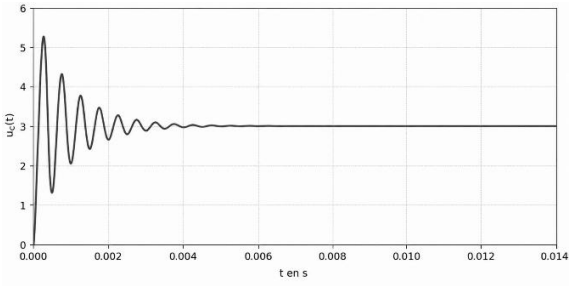


Figure 2 : Représentation de la tension $u_c(t)$ en fonction du temps t.

En déduire la valeur de Q. Est-elle en accord avec celle calculée à la question **2** ?

A.2. Étude du régime forcé

Le circuit électrique est maintenant alimenté par une tension alternative sinusoïdale $e(t) = E_m \cos(\omega t)$. On se place désormais en régime sinusoïdal forcé.

8. Rappeler la définition du régime sinusoïdal forcé. Pourquoi peut-on dire que le dipôle est en régime sinusoïdal forcé ? Qu'observe-t-on sur l'oscillogramme dans ce cas ?

9. On note $\underline{u_c(t)}$ et $\underline{e(t)}$ les tensions complexes associées aux tensions $u_c(t)$ et $e(t)$. Établir l'expression de la fonction de transfert $\underline{H(j\omega)}$ en fonction du facteur de qualité Q et $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ la pulsation réduite.

10. Calculer le déphasage φ entre les tensions $u_c(t)$ et $e(t)$. La tension $u_c(t)$ aux bornes du condensateur est-elle en avance ou en retard de phase par rapport à celle délivrée par le générateur $e(t)$? La fréquence imposée par le générateur est associée à une pulsation $\omega = 32500\ rad.s^{-1}$.

A.3. Étude de la résonance en tension

11. Exprimer l'amplitude $U_{cm}(x)$ associée à la tension $u_c(t)$ en fonction de E_m, l'amplitude associée à la tension $e(t)$, le facteur de qualité Q et la pulsation réduite x.

12. Après avoir rappelé en quoi consiste le phénomène de résonnance, montrer que la tension $u_c(t)$ entre en résonnance à condition que le paramètre Q soit supérieur à une valeur que l'on précisera.

13. Tracer l'allure de $U_{cm}(x)$ lorsque $Q = 0.5$ et lorsque $Q = 1$.

Partie B : Oscillations mécaniques

Dans cette partie, on se place dans le cadre de la mécanique newtonienne. Le référentiel terrestre est supposé galiléen.

B.1. Oscillateurs harmoniques non amortis

On se propose d'étudier dans cette partie le système {bille de masse m} suspendu à un ressort vertical de masse négligeable et de raideur k (**figure 3**). L'extrémité supérieure du ressort est fixe et attachée au point O. On considèrera pour l'étude l'axe (O_x) vertical et orienté vers le bas. La position de l'extrémité inférieure du ressort est repérée par son abscisse x. Soit l_0 la longueur à vide du ressort et $l_{éq}$

sa longueur à l'équilibre. La masse volumique de la bille est notée μ_1 et son rayon est $R = 1{,}0\ cm$. On négligera la poussée d'Archimède exercée par l'air sur la bille.

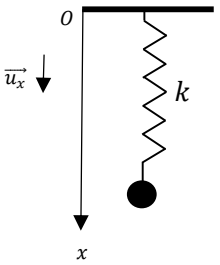


Figure 3 : Schéma d'une bille suspendue à un ressort vertical.

14. Établir l'expression de l'allongement du ressort $l_{éq} - l_0$ à l'équilibre en fonction des paramètres caractérisant le système. Calculer sa valeur avec les données suivantes : $\mu_1 = 2600\ kg.m^{-3}$, $k = 3{,}0\ N.m^{-1}$ et $g = 9{,}81\ m.s^{-2}$.

15. Établir l'équation différentielle du mouvement vérifiée par la position $x(t)$ de la bille liant $x(t)$, $l_{éq}$, k et m. En déduire l'expression de la pulsation et la période des oscillations.

16. À l'instant $t = 0$, la masse m est dans une position telle que la longueur du ressort est égale à $l_{éq}$. On communique alors à la masse m une vitesse v_0 verticale. Déterminer dans ce cas la solution $x(t)$ de l'équation différentielle.

B.2. Oscillateur harmonique amorti par frottement fluide

On effectue maintenant la même expérience en plongeant la bille dans un liquide de coefficient de viscosité η (**figure 4**). La masse volumique de ce liquide est égale $\mu_2 = 800\ kg.m^{-3}$. Lorsque cette bille est animée d'une vitesse v, elle est soumise de la part du fluide à une force de frottement $\vec{f}$ donnée par la loi de Stokes :

$$\vec{f} = -6\pi\eta \mathrm{R}\vec{v} = -h\vec{v}$$

La poussée d'Archimède exercée par le fluide sur la bille n'est désormais plus négligée. On négligera par contre les interactions éventuelles entre le ressort et le liquide.

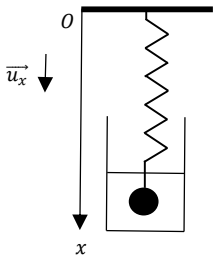


Figure 4 : Schéma d'une bille suspendue à un ressort vertical plongé dans un liquide.

17. L'allongement du ressort dans sa position d'équilibre est-il identique celui de la question **14** ? Si ce n'est pas le cas, déterminer la nouvelle expression de l'allongement du ressort $l_{éq} - l_0$ à l'équilibre.

18. Le coefficient de viscosité η se mesure en poiseuille (PI). Quelle est la dimension de cette grandeur ? En déduire son unité.

19. Établir l'équation différentielle du mouvement vérifiée par $x(t)$ et la mettre sous forme canonique en précisant l'expression de Q et ω_0, faisant intervenir les paramètres k, m et h.

20. Établir l'expression de Q en fonction de η, k, R et μ_1.

21. À quelle condition portant sur k le mouvement de la bille est-il pseudo-périodique ?

22. On rappelle que le décrément logarithmique s'écrit : $\delta = \ln\left(\frac{x(t)}{x(t+T)}\right)$ et que celui-ci peut s'exprimer en fonction du coefficient Q selon la relation : $\delta = \frac{\omega_0 T}{2Q}$. Des valeurs expérimentales des élongations maximales du ressort ont été obtenues pour des intervalles de temps successifs et égaux à une pseudo période T :

$x(t)\ (en\ cm)$	6	4,45	3,30	2,45	1,8	1,35
$ln(\ x(t))$						

Compléter le tableau et déduire de ces expériences la valeur du coefficient Q et du coefficient de viscosité η.

B.3. Oscillations forcées : puissance absorbée par l'oscillateur

L'oscillateur est désormais soumis à une excitation extérieure sinusoïdale de pulsation ω donnée par : $\overrightarrow{F(t)} = F_0 \cos(\omega t)\, \overrightarrow{u_x}$, avec $F_0 > 0$.

Dans ce cas l'équation différentielle du mouvement s'écrit :

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} + \frac{h}{m}\frac{dx(t)}{dt} + \frac{k}{m}x(t) = \frac{k}{m}l'_{éq} + \frac{F_0\cos(\omega t)}{m}$$

En régime permanent, les oscillations forcées sont telles que $x(t) = X_m cos(\omega t + \varphi)$ avec X_m et φ deux constantes.

23. Déterminer l'amplitude X_m des oscillations forcées en fonction de F_0, m, h, ω et ω_0.

24. φ représente le déphasage entre la source d'excitation extérieure et la réponse de l'oscillateur. Déterminer son expression en fonction de h, m, ω et ω_0.

Partie C : Analogie électro-mécanique

Établir une analogie claire entre les différents paramètres électriques et mécaniques introduits dans les **Parties A et B**. Commenter.

Devoir 3

Aspects thermodynamiques de la synthèse de l'éthanol

Thèmes abordés : Approximation d'Ellingham, Variance d'un système, Enthalpie et entropie de réaction, Constante thermodynamique d'équilibre, Température à l'équilibre, Taux d'avancement, Relation de Van't Hoff, Prévision du sens d'évolution spontanée du système lors de la modification d'un paramètre.

Temps de résolution : 2 heures.

Énoncé du problème :

L'éthanol (C_2H_5OH) est une molécule essentielle en chimie utilisée comme solvant mais est également un constituant des boissons alcoolisées telles que le vin. Il est produit naturellement par fermentation des sucres ou par synthèse industrielle via l'hydratation de l'éthylène. L'étude thermodynamique de ces deux voies de synthèse seront étudiées dans ce problème.

Partie A : La fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique est un processus biochimique, se déroulant en l'absence de dioxygène, durant lequel le glucose contenu dans le raisin est transformé en éthanol en présence de la *zymase*, enzyme produite par les levures. Cette réaction produit également du dioxyde de carbone $CO_2(g)$. Elle constitue une des étapes clés de la fabrication du vin.

1. Écrire l'équation chimique de la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie (sans présence de dioxygène) d'une mole de glucose $C_6H_{12}O_6$.
2. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à $298\ K$. Commenter le signe obtenu.
3. Déterminer le transfert thermique libéré, Q_P, par la fermentation alcoolique d'un kilogramme de glucose se déroulant à une température $T = 298\ K$ sous la pression $P° = 1\ bar$. Commenter.
4. Discuter de l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre à pression et composition fixées. Une justification rigoureuse est attendue.

5. (a) La vitesse de fermentation dépend de la température. Rappeler la loi empirique permettant d'expliquer cette dépendance, et préciser l'influence de la température sur la cinétique de la réaction.
   (b) Expliquer pourquoi une température trop élevée peut ralentir la fermentation.
6. Calculer l'entropie standard de réaction à $298\,K$. Interpréter le signe obtenu. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction à $298\,K$. Commenter.

Partie B : La synthèse industrielle de l'éthanol

L'éthanol peut être également produit à partir d'éthène gazeux mis en présence de vapeur d'eau, en catalyse acide, selon l'équation de réaction suivante :

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)} \qquad (1)$$

L'éthène et l'eau sont introduits en proportions stœchiométriques. La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction sera notée $K°(T)$. On note α le taux d'avancement de la réaction. On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

7. Définir l'expression « état standard ».
8. En justifiant soigneusement la réponse, déterminer la variance de la réaction (1) à l'équilibre. L'expérimentateur peut-il fixer indépendamment la valeur de la température et de la pression pour ce système ?

Le graphique représenté en **figure 1** donne l'évolution de $ln(K°(T))$ en fonction de $\frac{1}{T}$. L'équation de la droite obtenue par régression linéaire est indiquée sur le graphique. Ce graphe a été réalisé pour $T = 298\,K$.

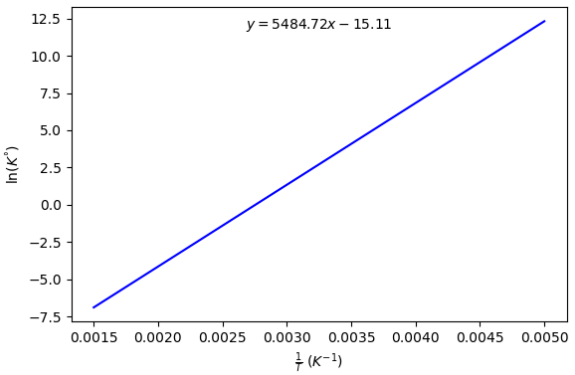


Figure 1 : Représentation graphique de $ln(K°)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

9. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

10. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H°$ et l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S°$ à $298\ K$. Commenter les signes obtenus.

11. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G°$ à $400\ K$ et en déduire la constante d'équilibre thermodynamique $K°(T = 400\ K)$ correspondante. Calculer la température d'inversion T_i, c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G°(T_i) = 0$.

12. Les pressions partielles initiales en éthylène et eau étant de $2\ bar$ et la pression partielle en éthanol de $10^{-4}\ bar$, prévoir le sens d'évolution spontanée du système à $400\ K$.

13. Rappeler la relation entre le taux d'avancement et le taux de conversion d'un réactif. Dans quel cas ces deux grandeurs ont-elles la même valeur ?

14. Exprimer la relation entre le quotient réactionnel Q_r de la réaction, le taux d'avancement α, la pression totale P et la pression standard $P°$. Que vaut le quotient réactionnel lorsque la réaction est à l'équilibre ?

15. Calculer le taux d'avancement à l'équilibre à $400\ K$ à une pression $P = P° = 1\ bar$ lorsque $n(H_2O) = n(C_2H_4) = 1\ mol$. En déduire le rendement de cette réaction.

16. On se propose d'étudier l'influence de la température sur l'équilibre (1).

(a) Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) à pression et composition fixées ? Une justification rigoureuse est attendue.

(b) Calculer le taux d'avancement à l'équilibre à $500\ K$ lorsque $P = P° = 1\ bar$. En déduire le nouveau rendement de la réaction.

17. On se propose d'étudier l'influence de la pression sur l'équilibre (1).

(a) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) à température et composition fixées ? Une justification rigoureuse est attendue.

(b) Calculer le taux d'avancement à l'équilibre à $400\ K$ lorsque $P = 30\ bar$. En déduire le nouveau rendement de la réaction.

18. L'influence de la température sur le taux de conversion pour différentes valeurs de pression P est représentée en **figure 2**.

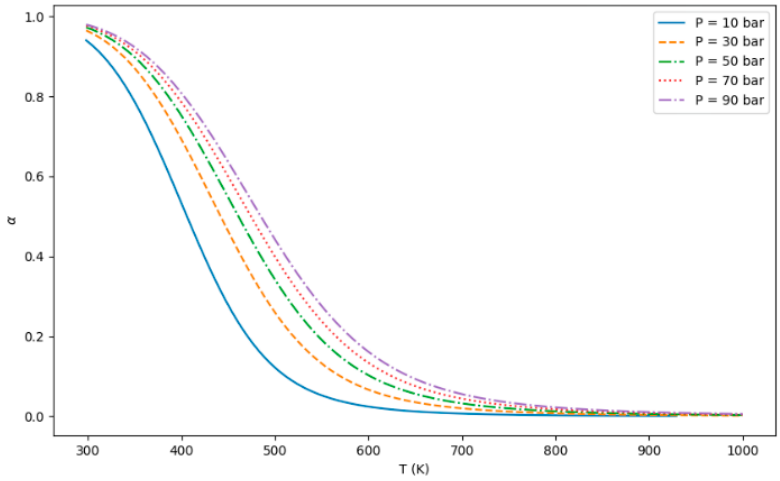


Figure 2 *:* Représentation graphique du taux d'avancement α en fonction de la température T pour différentes valeurs de pressions.

(a) Compléter les lignes 6,7,8,14, 17 et 22 du programme Python en **annexe** afin d'obtenir le graphe représentant le taux d'avancement en fonction de la température pour différentes pressions.

(b) Le graphe est-il en accord avec les prévisions faites aux questions **16** et **17** ?

19. Expérimentalement, la réaction s'effectue à une température de $570\ K$ sous une pression de $70\ bar$. Commenter ce choix.

On souhaite évaluer la température maximale, T_{max}, pouvant être atteinte à l'intérieur du réacteur. Ce réacteur est supposé adiabatique, la pression totale étant maintenue constante à $1\ bar$. On introduit initialement dans ce réacteur, à $400\ K$, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. Dans cette partie, la réaction est supposée comme étant totale. On suppose également que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C_P^{réacteur} = 500\ J.K^{-1}$.

20. Exprimer littéralement la température maximale T_{max}. Faire l'application numérique.

Données numériques :

- Constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}K^{-1}$
- Masses molaires :
  $M(C) = 12\ g.mol^{-1}$; $M(O) = 16\ g.mol^{-1}$; $M(H) = 1\ g.mol^{-1}$
- Grandeurs thermodynamiques standards à $298\ K$:

Constituant chimique	**Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)**	**Entropie molaire partielle standard $S_m°$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)**
$CO_{2(g)}$	- 393,5	214
$C_6H_{12}O_{6(s)}$	-1273,3	212
$C_2H_5OH_{(l)}$	-276.5	161

- Capacité thermique molaire standard iso*bar*e (supposée indépendante de la température) :

Constituant chimique	**Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)**
$C_2H_{4(g)}$	43,6
$H_2O_{(g)}$	33,6
$C_2H_5OH_{(g)}$	65,4

Annexe : Programme Python

```python
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import bisect

#Données
R =  #Constante des gaz parfaits en J/mol-K
DHO =  # Enthalpie standard de réaction à 298 K (J/mol)
DSO =  # Entropie standard de réaction à 298 K (J/mol-K)

# Liste des pressions à tester (en bar)
pressures = [10, 30, 50, 70, 90]

# Température (vecteur contenant 100 valeurs de température entre 298 et 1000 K)
T =

# Fonction pour calculer la constante d'équilibre K(T) en fonction de T
def K_standard(T):

# Fonction pour le taux d'avancement alpha(T) en fonction de T et de P
def alpha_T(x, T, P):
    K = K_standard(T)
    return

# Calcul des valeurs de alpha en fonction de la température
plt.figure(figsize=(10, 6))

# Différents motifs pour la légende
linestyles = ['-', '--', '-.', ':', 'dashdot']

# Pour chaque pression, calculer et tracer le taux d'avancement alpha
for idx, P in enumerate(pressures):
    YQ = np.zeros(len(T))
    for i in range(len(T)):
        # Vérification que la fonction change de signe dans l'intervalle [0.001, 0.999]
        f_a = alpha_T(0.001, T[i], P)
        f_b = alpha_T(0.999, T[i], P)

        if f_a * f_b < 0:  # Si la fonction change de signe
            YQ[i] = bisect(alpha_T, 0.001, 0.999, args=(T[i], P))
        else:
            YQ[i] = np.nan  # Si la fonction ne change pas de signe, on place NaN pour éviter une erreur

    # Tracer la courbe avec différents styles pour chaque pression
    plt.plot(T, YQ, label=f'{P} bar', linestyle=linestyles[idx])

# Personnalisation de l'arrière-plan
plt.gca().set_facecolor('white')  # Fond blanc pour le graphique
plt.grid(False)  # Désactivation de la grille

# Ajouter une légende et les labels
plt.xlabel("T (K)")
plt.ylabel(r"$\alpha$")
plt.legend()
plt.show()
```

Devoir 4

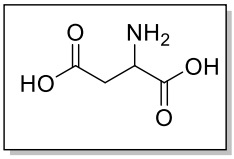
Synthèse de l'aspartame

Thèmes abordés : Synthèse d'un dipeptide, Réaction d'addition-élimination, Activation d'une fonction acide carboxylique, Hydrolyse acide d'un nitrile, Méthode de caractérisation (RMN ^{1}H).

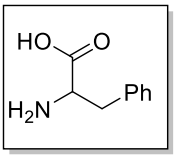
Temps de résolution : 2 heures.

Énoncé du problème :

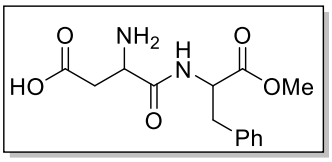
L'aspartame est un édulcorant artificiel au pouvoir sucrant environ 200 fois supérieur à celui du saccharose. Utilisé depuis les années 1980 dans de nombreux produits alimentaires « sans sucre », il est apprécié pour son faible apport calorique. Il s'agit d'un dipeptide constitué de deux acides α-aminés présents dans les protéines : l'acide aspartique et la phénylalanine.



Acide aspartique



Phénylalanine



Aspartame

<u>Partie A</u> : Synthèse de l'acide aspartique

L'acide aspartique est caractérisé par les valeurs de pK_A à $298\ K$ suivants :
$pK_{A,1} = 1{,}9\ ;\ pK_{A,2} = 3{,}7\ et\ pK_{A,3} = 9{,}6.$

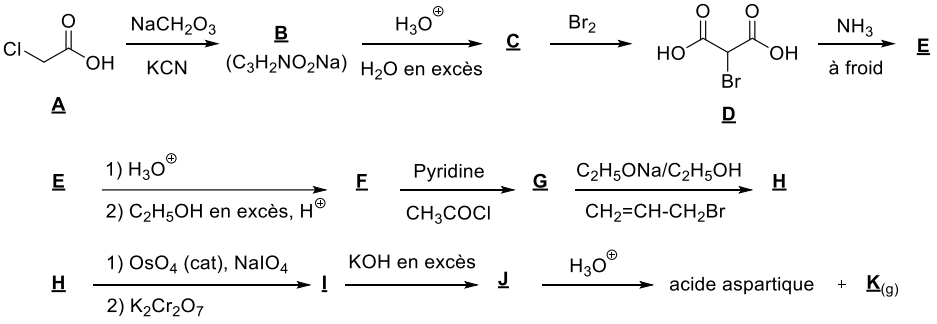
1. Justifier que l'acide aspartique possède 3 valeurs de pK_A.
2. Placer les différentes espèces de l'acide aspartique sur un diagramme de prédominance.
3. Calculer la valeur du point isoélectrique après avoir rappelé sa définition.
4. Quelle est la forme prédominante de l'acide aspartique à $pH = 7$?

Le spectre de RMN ^{1}H de l'acide aspartique présente les signaux suivants :

(a) Singulet large à 11 ppm, intégration 2
(b) Triplet à 3,8 ppm, intégration 1
(c) Doublet à 2,7 ppm, intégration 2
(d) Singulet très large à environ 2 ppm, intégration 2

5. Attribuer les signaux observés aux protons de l'acide aspartique et interpréter les déplacements chimiques ainsi que la multiplicité des pics. Pourquoi les deux singulets sont-ils élargis ?

La synthèse de l'acide aspartique est réalisée selon la séquence suivante :



6. Donner les formules topologiques des composés **B** et **C**.

7. Proposer un mécanisme de formation pour la transformation **A** → **B**. Quel type de réaction est mis en jeu ici ?

8. Quel est l'intérêt d'utiliser une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ?

9. Proposer un mécanisme pour la transformation **B** → **C**.

10. Donner les structures topologiques des composés **E**, **F**, **G** et **H**.
Indication :
$pK_A(\mathrm{ROCOC}H_2COOR/\mathrm{ROCOCH}COOR^-) = 9$
$pK_A(\mathrm{RCOC}H_3/\mathrm{COC}H_2{}^-) = 25$

11. Proposer un mécanisme pour les transformations **E** → **F** et **G** → **H**.

12. Proposer un mécanisme pour la transformation **F** → **G**. Quel est l'intérêt de cette étape ? Pourquoi utilise-t-on de la pyridine ?

13. Donner les structures topologiques des composés **I** et **J**.

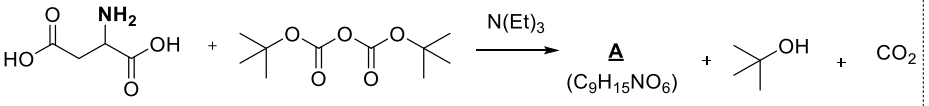
14. Lors de la transformation du composé **J** en acide aspartique, un gaz **K** est formé. Proposer une formule brute pour **K**. Quelle pourrait être l'origine de ce gaz ? *Aucun mécanisme n'est attendu.*

15. L'acide aspartique est une molécule chirale. Représenter en configuration de Cram l'énantiomère de configuration (S).

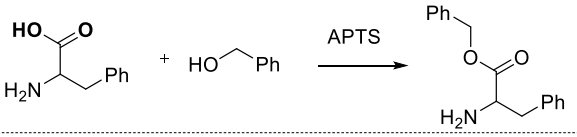
Partie B : Synthèse de l'aspartame

Pour synthétiser le l'aspartame, on réalise un couplage peptidique à partir des deux acides α-aminé, l'acide aspartique et la phénylalanine. Afin d'éviter les réactions non désirées et obtenir uniquement le composé souhaité, il est nécessaire de protéger la fonction amine de l'acide aspartique et la fonction acide carboxylique de la phénylalanine avant d'effectuer ce couplage.

Document 1 : Protection de la fonction amine.



Document 2 : Protection de la fonction acide carboxylique.



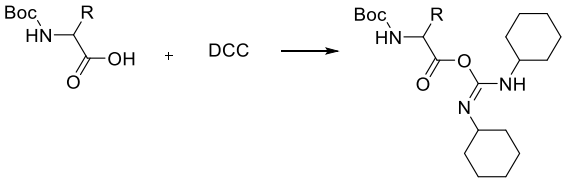
16. Comment appelle-t-on la nouvelle liaison formée lors de ce couplage peptidique ?

17. Donner les formules topologiques des différents produits qui peuvent être formés lors de la réaction entre l'acide aspartique et la phénylalanine dans le cas où on ne protège pas les fonctions citées (on se limitera à la formation d'un dipeptide non cyclique) ?

18. En utilisant le **document 1**, proposer un mécanisme de formation de l'amine protégée en milieu basique après avoir précisé le site électrophile et nucléophile des réactifs mis en jeu. Un mécanisme de type addition-élimination intervient lors de cette réaction.

Document 3 : Activation de la fonction acide carboxylique.

La formation de la nouvelle liaison lors du couplage peptidique peut être facilitée par une étape d'activation, grâce à des agents de couplage qui permettent d'activer le groupe $-COOH$. Un agent de couplage couramment utilisé en synthèse peptidique est le dicyclohexylcarbodiimide DCC. Ce dernier permet d'activer la fonction carboxylique du composé **A** en formant une O-acyl-urée suivant la réaction :



19. Pourquoi est-il nécessaire d'activer la fonction acide carboxylique ?

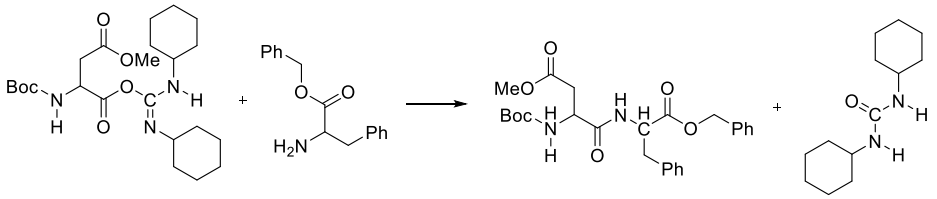
20. Indiquer le site électrophile du DCC. Proposer un mécanisme pour la réaction du composé **A** avec le DCC, sachant que la première étape est une réaction acido-basique qui permet d'activer le DCC.

21. Pourquoi le carbone fonctionnel de l'O-acyl-urée est-il plus réactif vis-à-vis d'un nucléophile que le carbone fonctionnel d'une fonction acide carboxylique ?

Une autre façon d'activer le groupe carboxyle de l'acide carboxylique est de faire réagir l'acide avec le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) pour obtenir un dérivé d'acide carboxylique.

22. Écrire l'équation de cette réaction en sachant que l'on produit deux gaz durant cette réaction.

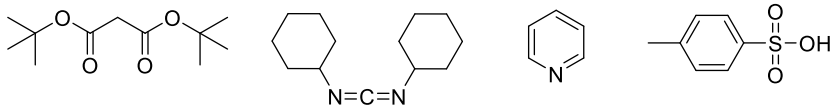
Le composé obtenu réagit ensuite avec la phénylalanine estérifiée selon la séquence suivante :



23. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

Données :

- Structures chimiques :



(Boc)$_2$O DCC pyridine APTS

- pK_A du couple ion pyridinium/pyridine : $pK_A = 5{,}3$.

Devoir 5

Autour de l'eau de Javel

Thèmes abordés : Diagramme potentiel-pH, Titrage indirect, Titrage colorimétrique, Relation de Nernst, Cinétique chimique, Dismutation, Médiamutation.

Temps de résolution : 2 heures.

Énoncé du problème :

L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant principalement de l'hypochlorite de sodium (Na^+, ClO^-), un puissant oxydant. Elle a été mise au point au XVIII[e] siècle par le chimiste français Claude Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques était située dans le quartier de Javel à Paris, d'où elle tire son nom. Utilisée quotidiennement comme désinfectant, détergent et agent blanchissant, l'eau de Javel doit son efficacité à sa capacité à oxyder de nombreuses substances organiques, qu'il s'agisse de micro-organismes ou de composés colorés. Son pH basique (entre 11,5 et 12,5) renforce ses propriétés caustiques et son pouvoir réactif.

Données :

- $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}059\ V$
- Le diiode a une couleur jaune brunâtre en solution.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
- Extrait de la fiche de sécurité du dichlore gazeux $Cl_{2(g)}$:

Pictogrammes de danger (CLP) :



- Potentiel standard des couples d'oxydoréduction :

Couples d'oxydoréduction	H^+/H_2	O_2/H_2O	ClO_3^-/ClO^-	Cl_2/Cl^-	$HClO/Cl_2$	ClO^-/Cl^-
$E°\ (V/E.S.H.)$	0	1,23	1,32	1,36	1,63	1,73

Partie A : Fabrication de l'eau de javel

L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium (Na^+, ClO^-), et de chlorure de sodium (Na^+, Cl^-), fabriquée à partir du dichlore Cl_2 et de l'hydroxyde de sodium (Na^+, OH^-).

Le diagramme E-pH de l'élément chlore est donné en **annexe**. En solution aqueuse, les espèces à considérer sont les suivantes : $HClO, ClO^-, Cl_2$ et Cl^-.

1. Retrouver l'équation des droites obliques associés respectivement aux couples de l'eau H_2O/H_2 et O_2/H_2O.
2. Placer sur le diagramme E-pH en annexe les espèces associées aux couples de l'eau : H_2O, O_2 et H_2.
3. En détaillant le raisonnement, attribuer une espèce chimique pour chacun des domaines (A, B, C et D) présents dans le diagramme E-pH de l'élément chlore.
4. Déterminer le pK_A du couple $HClO/ClO^-$.
5. Déterminer le potentiel standard $E°$ du couple $HClO/\ Cl^-$.
   Indication : Écrire les demi-équations électroniques des couples C/B et B/A.
6. Déterminer les pentes aux frontières C/A et D/A.
7. L'équation de la formation de l'eau de Javel en milieu basique met en jeu les couples d'oxydo-réduction suivants : $Cl_2\ /\ Cl^-$ et ClO^-/Cl_2.
   (a) Écrire les demi-équations électroniques associées aux deux coupes mis en jeu lors de la formation de l'eau de javel.
   (b) En déduire l'équation globale de réaction de formation de l'eau de Javel en milieu basique.
   (c) Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
8. Pourquoi est-il indiqué sur l'étiquette d'un berlingot de Javel « Ne pas diluer dans un flacon de détartrant acide » ? Justifier.
9. L'eau de Javel est-elle thermodynamiquement stable ? Justifier votre réponse à l'aide du diagramme E-pH.

L'ion hypochlorite oxyde lentement l'eau en dioxygène. Les graphes donnés en **figure 1** représentent la concentration en ions hypochlorites en fonction du temps dans différentes conditions.