

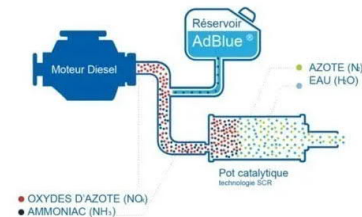
DM 5 2024-2025

Extraits des sujets de colle des semaines 4 et 5

Exercice 1

Les véhicules à moteur diesel utilisent l'AdBlue, une solution aqueuse à 32,5% en masse d'urée, injectée entre la sortie moteur des gaz d'échappement et le pot catalytique. En sortie d'injecteur, l'urée se décompose en NH_3 et CO_2 . L'ammoniac ainsi produit sert à la transformation des oxydes d'azote nocifs NO_x en N_2 et H_2O au niveau du pot catalytique.

Une panne courante est le bouchage de l'injecteur par des cristaux d'urée, ce qui entraîne, par programmation électronique anti-pollution, l'arrêt de la voiture...



La réaction de décomposition en sortie d'injecteur est : $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = 2 \text{NH}_3_{(\text{gaz})} + \text{CO}_2_{(\text{gaz})}$

- 1- Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de décomposition ci-dessus. Commenter.
- 2- Déterminer la proportion molaire d'eau et d'urée dans l'AdBlue
- 3- En supposant la réaction de décomposition adiabatique, déterminer la variation de température provoquée par la décomposition de de l'AdBlue. Commenter.

En réalité, la réaction n'est pas adiabatique, car les gaz d'échappement chauds apportent la chaleur nécessaire.

- 4- Calculer le rapport entre le nombre de moles de gaz N arrivant au niveau de l'injecteur à une température de 200°C et le nombre de moles d'urée injectée n, pour que la température ne varie pas au niveau de l'injecteur (initialement à 20°C).
- 5- Dans quelles conditions la panne peut-elle intervenir quand même ?

Données :

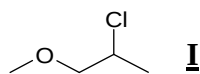
	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	$\text{NH}_3_{(\text{liq})}$	$\text{CO}_2_{(\text{liq})}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-318,5	-285,2	-46,1	-393,5
C_P° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)		75,3	35,1	37,1

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_P^\circ(\text{gaz échappement}) \approx 36 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

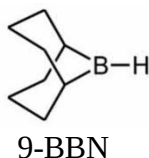
Exercice 2

Le propène est traité par l'acide métachloroperoxybenzoïque (MCPBA), en présence de carbonate de sodium, pour conduire à un composé **F**. Ce dernier, soumis à l'action du méthanolate de sodium, dans le méthanol solvant, conduit à un composé **G** qui après hydrolyse acide donne **H**, lui même transformé, en milieu anhydre, en présence de HCl et ZnCl₂, en **I**, dont voici la formule topologique :



- Identifier **F**, **G** et **H**.
- Préciser le mécanisme de passage de **F** à **G**. Quel type de contrôle régit ce mécanisme ?
- Écrire l'équation-bilan de passage de **H** à **I**. En proposer le mécanisme
- Donner le nom officiel de **I**.

On fait réagir l'organomagnésien obtenu à partir de **I** sur l'hexa 5-ène 2-one. Après hydrolyse acide, le produit **J** obtenu est successivement soumis à une déshydratation puis une hydroboration en présence de 9-BBN dont la structure est précisée ci-dessous. On isole **K**.



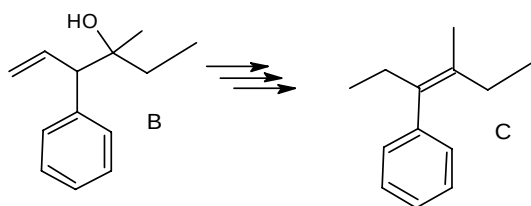
- Déterminer la structure de **K** et préciser les conditions expérimentales précises de toutes les étapes décrites de **I** à **K**. On justifiera en particulier le choix du 9-BBN pour réaliser l'hydroboration.

K est mis en présence de MCPBA et d'hydrogénocarbonate de sodium. La réaction très rapide permet d'isoler **L**. En présence de sodium métal, **L** se cyclise. En présence d'acide sulfurique avec un léger chauffage, on obtient enfin **M** de formule brute C₁₀H₁₈O₂.

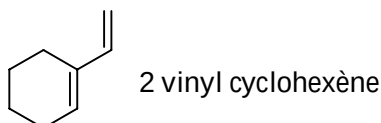
- Justifier la rapidité de la réaction d'obtention de **L** dont on donnera la structure.
- Proposer le mécanisme des étapes conduisant à **M**.

Exercice 3

C est obtenu à partir de B :



- Proposer une séquence multi-étapes qui permettra d'obtenir **C** à partir de **B**.
- C** est alors soumis à l'action d'acide sulfurique dilué. En déduire le produit **D** très majoritairement obtenu, en justifiant précisément.
- Chauffé en présence de 2-vinyl cyclohexène, le produit **C** conduit aux produits **E** et **E'**. Nommer la réaction qui s'est produite, et présenter les produits obtenus.



- Le produit **E** (au choix) est soumis à une hydratation acide, suivie d'une déshydratation. Préciser les conditions opératoires nécessaires, et présenter le produit **F** qui est ainsi obtenu.
- F** est alors chauffé sous faible pression. On observe un dégagement gazeux et l'obtention de **G**. Expliquer et proposer la structure de **G**.

Exercice 4

1- Rappeler le critère d'évolution spontané pour un système chimique en réaction, en fonction de l'enthalpie libre de réaction et de l'avancement élémentaire . Rappeler l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels chimiques.

Un automobiliste fait un liquide antigel en mélangeant 2 litres de méthanol et 3 litres d'eau à 25°C. Le mélange est supposé idéal . L'activité de chacun des constituants du mélange sera exprimé dans le référence corps pur.

Le véhicule contenant cet antigel est arrêté en hiver.

1- Déterminer l'activité de l'eau et du méthanol dans ce mélange.

Lors du refroidissement du mélange, l'eau est susceptible de se solidifier en glace pure.

3- Modéliser cette transformation par un équilibre chimique pour l'eau, entre 2 états.

4- Grâce à la question 1- appliquée à la réaction écrite à la question précédente, en déduire quelle est la température la plus basse pouvant être supportée par ce véhicule sans qu'apparaissent des cristaux de glace (supposée pure) ?.
(Culture : Cette température est le pouvoir antigel du mélange.)

Données :

Corps	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$
H ₂ O	1
méthanol	0.79

C=12

O=16

H=1

Différence des potentiels standards de l'eau liquide et solide en fonction de T :

$$\mu^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}^{\text{liq}}}(\text{T}) - \mu^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}^{\text{cr}}}(\text{T}) = 6.10^3 - 22,0.T \quad \text{J.mol}^{-1}$$

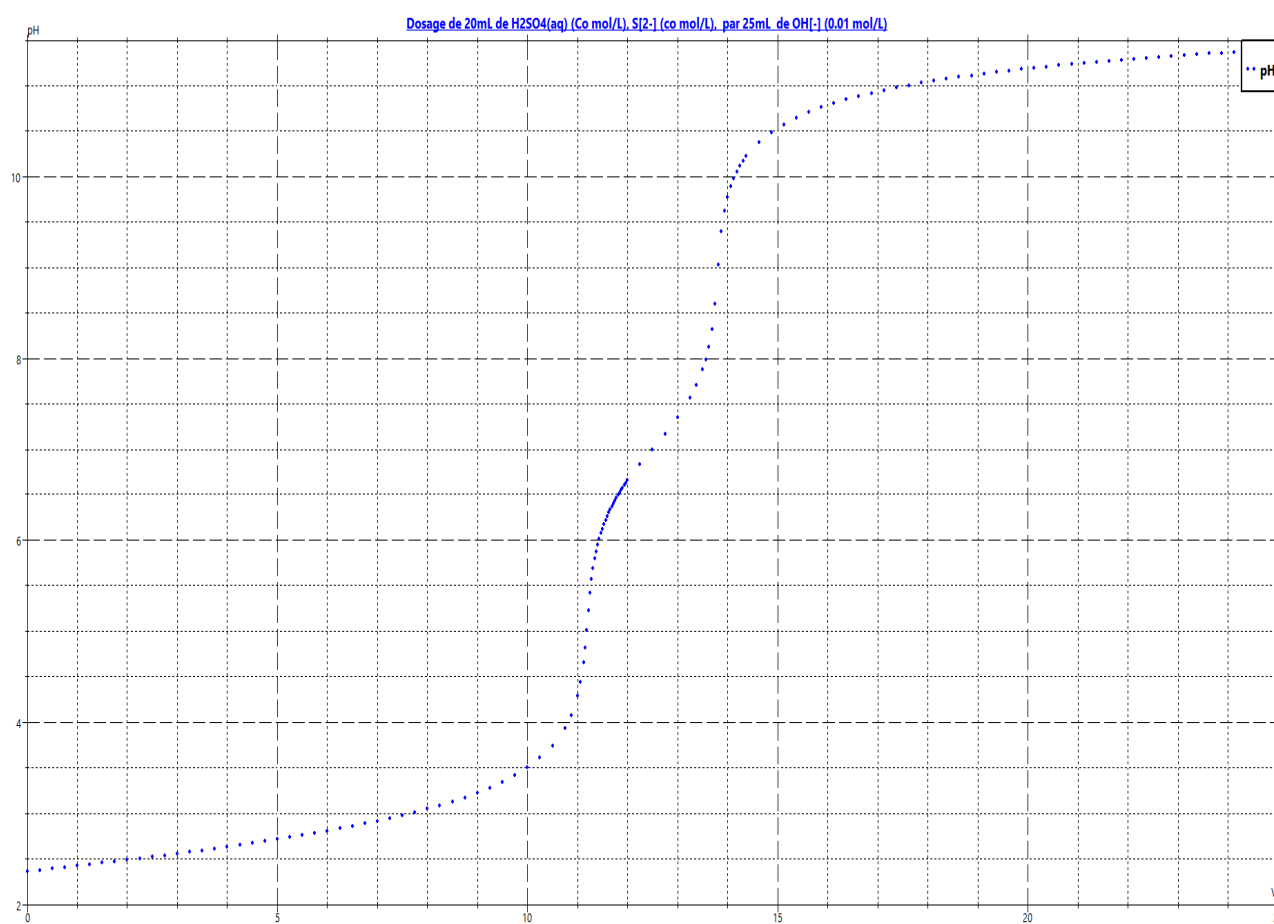
Exercice 5

Données : H_2SO_4 est un diacide fort

H_2S : pK_A : 6,9 ; 12,3

Une solution d'acide sulfurique de concentration inconnue C_0 a été souillée par des ions sulfure S^{2-} , introduits par accident, à hauteur d'une faible concentration inconnue c_0 . On appelle S cette solution. On dose un échantillon de 20 mL de cette solution par de la soude à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient la courbe de dosage ci-contre qui présente 2 sauts nets à l'équivalence,

à $v_1 = 11,2 \text{ mL}$ et v_2 à $13,8 \text{ mL}$.



En déduire les concentrations C_0 et c_0 .

Aide :

- Que contient la solution d'acide sulfurique ? (préciser la concentration)
- Sous quelle forme se trouvent les ions sulfure dissous dans l'acide sulfurique (s'aider d'un diagramme de prédominance des espèces de H_2S et du pH initial du dosage)
- Etablir un tableau d'avancement pour la réaction entre l'acide actif de la solution d'acide sulfurique et les ions S^{2-} (réaction totale - justifier) lors du mélange accidentel.
- En déduire les espèces acides présentes en solution dans le bécher de dosage à l'état initial du dosage, et leurs concentrations initiales en fonction de C_0 et c_0 .
- En déduire les acides dosables lors de l'ajout de soude.
- Justifier l'allure de la courbe et préciser quelles espèces sont dosées par la soude versée de 0 à V_{eq1} , puis de V_{eq1} à V_{eq2} .
- Exploiter les volumes équivalents, par l'écriture des relations à l'équivalence pour déterminer C_0 et c_0 .