Partie à dominante chimie

L'azoture de sodium : de l'airbag à la chimie « click »

L'azoture de sodium $NaN_3(s)$ est une espèce chimique se présentant sous forme de cristaux hexagonaux incolores. Il est notamment utilisé comme source d'azote en chimie organique, comme conservateur en biologie, comme fongicide dans l'agroalimentaire. Ses propriétés explosives lui confèrent des applications aussi bien dans l'industrie des explosifs militaires (comme détonateur) que dans l'industrie automobile (au sein des airbags).

Ce sujet étudie quelques applications de l'azoture de sodium. Il se compose de plusieurs parties indépendantes.

Un ensemble de données numériques ainsi que plusieurs tables sont fournies au fil de l'énoncé ainsi qu'en annexe en page 16 et suivantes.

I Étude structurale

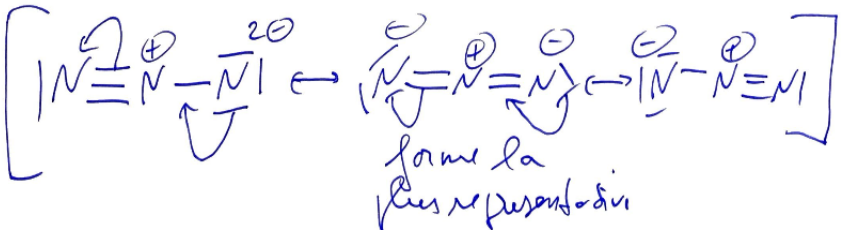
Le document 1 propose des données d'après la page anglaise de Wikipédia sur l'azoture de sodium.

Document 1 :

Propriétés	
Formule chimique	NaN_3
Masse molaire	$65,010\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$
Masse volumique	$1\ 846\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ (à 20 °C)
Solubilité dans l'eau	$389\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (à 0 °C) $408\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (à 20 °C) $553\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (à 100 °C)
Solubilité dans le méthanol	$24,8\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (à 25 °C)
Constante d'acidité (pK_a)	$4,8$
Structure	
Structure cristalline	Hexagonale
Thermochimie (à 298 K)	
Capacité thermique (C_p)	$76,6\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
Entropie molaire standard (S°_m)	$70,5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
Enthalpie molaire standard de formation ($\Delta_f H^\circ$)	$21,3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$
Dangers	
Pictogrammes	
DL_{50} [a]	$27\ \mathrm{mg \cdot kg^{-1}}$ par voie orale chez le rat

1. Proposer plusieurs formes de Lewis limites (formes mésomères) pour l'ion azoture N_3^-. Sachant que l'ion présente deux liaisons azote–azote de 115 pm chacune, identifier la forme mésomère la plus représentative.

[a]. Dose létale à 50 % : dose moyenne suffisante pour tuer la moitié d'une population (ramenée à 1 kg d'animal).



2. Expliquer en quelques lignes le principe de la méthode VSEPR. Appliquer cette méthode pour déterminer la géométrie de l'ion azoture.

   • Méthode : les doublets d'électrons se positionnent dans l'espace de sorte à minimiser les interactions électrostatiques répulsives entre charges négatives.
   • Pour l'ion azoture : AX_2 donc l'ion azoture est linéaire.

3. Comparer la solubilité de l'azoture de sodium dans l'eau et dans le méthanol. Indiquer les caractéristiques des deux solvants qui peuvent expliquer la différence observée.

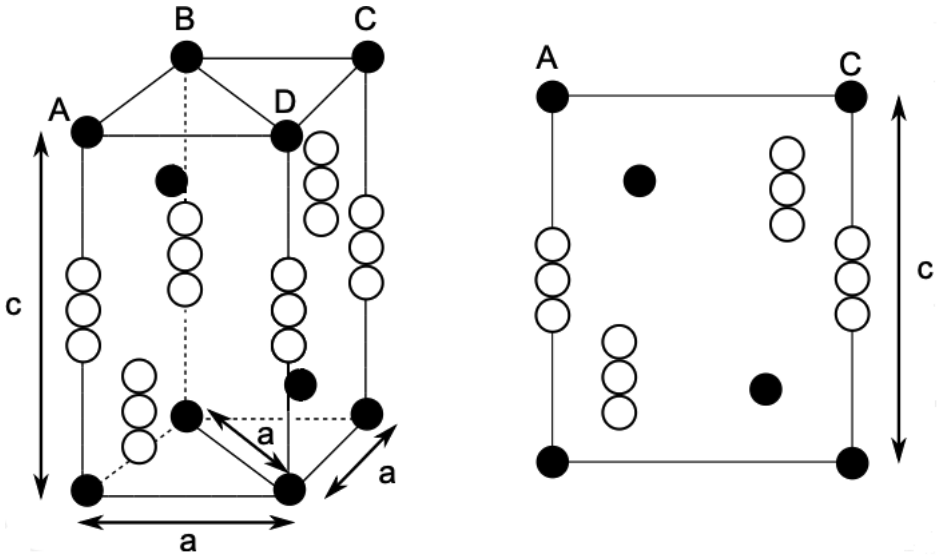
   La solubilité de NaN_3 dans l'eau est **environ 15 fois plus importante** que dans le méthanol ($\forall T$).
   En effet, l'eau est **plus polaire** que le méthanol ce qui augmente qualitativement et quantitativement les interactions ion-dipole avec les ions Na^+ et N_3^-. Le **caractère protique** de l'eau est également supérieur à celui du méthanol ce qui augmente et intensifie les liaisons H avec les ions N_3^-.

4. Déterminer si la réaction de dissolution de l'azoture de sodium dans l'eau est endothermique ou exothermique. Justifier la réponse.

   La solubilité dans l'eau augmente avec la température. Ainsi, on en déduit que la constante d'équilibre de la réaction de dissolution K_s est une fonction croissante de T. Selon la formule de van't Hoff, on a :
   $$\frac{d\ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$$
   Ainsi $\Delta_r H^\circ > 0$. La réaction de dissolution est endothermique.

L'azoture de sodium cristallise à 298 K et sous 1 bar dans une maille hexagonale dont la structure est représentée dans le document 2.

Document 2 : Schéma de la maille de l'azoture de sodium :



À gauche : représentation tridimensionnelle.
À droite : coupe selon le plan bissecteur passant par les points A et C.
Disques blancs : atomes d'azote dans l'ion azoture.
Disques noirs : ions sodium ; $a = 365,0$ pm ; $c = 1\,520$ pm [b].

5. Déterminer le nombre de motifs NaN_3 appartenant en propre à chaque maille.

$$N_{Na^+} = 8 \times \frac{1}{8} + 2 = 3$$

$$N_{N_3^-} = 4 \times \frac{1}{4} + 2 = 3$$

Il y a donc 3 motifs NaN_3 par maille.

6. Calculer la masse volumique de NaN_3(s) et comparer à la valeur indiquée par Wikipédia.

$$\rho_{NaN_3} = \frac{3M_{NaN_3}}{\mathcal{N}_a V}$$

où V est le volume de la maille :

$$V = ca^2 \sin\frac{\pi}{3} = ca^2\frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\Longrightarrow \quad \rho_{NaN_3} = \frac{3M_{NaN_3}}{\mathcal{N}_a ca^2\frac{\sqrt{3}}{2}}$$

A.N. :

$$\rho_{NaN_3} = \frac{3 \times 65,01}{6,02 \times 10^{23} \times 1520 \times 10^{-12} \times (365,0 \times 10^{-12})^2\,\frac{\sqrt{3}}{2}} = 1,85 \times 10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

$$\rho_{NaN_3} = 1,847 \text{ g.cm}^{-3}$$

La valeur obtenue est en excellent accord avec celle indiquée par Wikipédia.

[b]. Source : G. E. Pringle,D. E. Noakes, *Acta Cryst.*, **1968**, *B24*, 262.

II Chimie de l'airbag

L'airbag est un dispositif de sécurité utilisé dans l'automobile. Il diminue le nombre d'accidents mortels d'environ 25 %.
Lors d'un choc frontal, une membrane souple se gonfle en moins de 50 ms grâce à l'injection d'un gaz généré par une réaction chimique explosive. La membrane est percée de petits trous appelés évents de sorte que l'airbag se dégonfle très vite après avoir joué son rôle amortisseur, évitant ainsi l'étouffement du passager.



Chronophotographies du déploiement d'un airbag lors d'un test de collision [c].

Plusieurs types de générateurs de gaz existent. Nous allons étudier le cas où le générateur est une pastille solide composée d'azoture de sodium $NaN_3(s)$, de nitrate de potassium $KNO_3(s)$ et de silice $SiO_2(s)$. L'azoture de sodium se décompose chimiquement grâce à une impulsion électrique consécutive au choc.

7. Écrire l'équation ajustée de la réaction modélisant la décomposition de l'azoture de sodium solide sachant qu'elle libère du sodium solide et du diazote gazeux. Cette réaction est notée (1). Montrer que c'est une réaction d'oxydoréduction.

$$\mathrm{NaN_3(s) = Na(s) + \frac{3}{2}\,N_2(g)}$$

• Le n.o.(Na) passe de +1 dans NaN_3 à 0 dans Na : il y a réduction du sodium ;
• le n.o.(N) passe de -1/3 dans NaN_3 à 0 dans N_2 : il y a oxydation de l'azote.
$\Longrightarrow$ La réaction (1) est une réaction d'oxydoréduction.

8. Définir l'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique. Expliquer pourquoi les enthalpies standard de formation de $N_2(g)$ et de Na(s) à 298 K sont nulles.

L'enthalpie standard de formation d'une espèce chimique est l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de cette espèce à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur états standard de référence.
Comme $N_2(g)$ et Na(s) sont respectivement les états standard de référence des éléments azote et sodium à 298 K, leurs enthalpies standard de formation à 298 K sont nulles.

9. Calculer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K. Commenter le signe des valeurs obtenues.

$$\Delta_r H^\circ = \frac{3}{2}\Delta_f H^\circ(N_2(g)) + \Delta_f H^\circ(Na(s)) - \Delta_f H^\circ(NaN_3(s))$$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -21,3\ \mathrm{kJ.mol^{-1}} < 0$: réaction exothermique.

$$\Delta_r S^\circ = \frac{3}{2}S^\circ_m(N_2(g)) + S^\circ_m(Na(s)) - S^\circ_m(NaN_3(s))$$

A.N. : $\Delta_r S^\circ = 269\ \mathrm{J.mol^{-1}} > 0$: le désordre moléculaire augmente $\left(\sum \nu_i^{gaz} = 3/2 > 0\right)$.

[c]. Source : Daimler Chrysler.

10. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (1) à 298 K.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$
$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}\right)$$

A.N. : $K^\circ = 6,1 \times 10^{17}$.

11. Démontrer que, compte tenu de quelques hypothèses que l'on précisera, tout l'azoture de sodium est consommé lors du gonflement d'un airbag.

Le quotient de la réaction (1) vaut :

$$Q = \left(\frac{P_{N_2}}{P^\circ}\right)^{3/2}$$

Dans les conditions usuelles d'utilisation d'un airbag, on peut supposer que le sac contient initialement de l'air et donc que la pression partielle en diazote vaut environ $0,8$ bar. Ainsi on a initialement $Q \approx 0,7 < K^\circ$: la réaction évolue spontanément dans le sens direct.
La production de diazote conduit nécessairement à la forte augmentation de sa pression partielle, mais la présence de trous dans la membrane empêche cette dernière de dépasser quelques bars. Ainsi, on peut considérer qu'on a toujours $Q < K^\circ$. Donc la réaction continue à évoluer spontanément dans le sens direct jusqu'à disparition de tout $NaN_3(s)$.

La réaction (1) produit du sodium métallique, espèce hautement réactive. Le nitrate de potassium associé à la silice permet de le transformer rapidement en oxyde de sodium $Na_2O(s)$, puis en un sel inoffensif $K_2Na_2SiO_4(s)$ selon les réactions (2) et (3) suivantes :

$$10\ Na(s) + 2\ KNO_3(s) = K_2O(s) + 5\ Na_2O(s) + N_2(g) \qquad (2)$$

$$K_2O(s) + Na_2O(s) + SiO_2(s) = K_2Na_2SiO_4(s) \qquad (3)$$

On considérera que $KNO_3(s)$ et $SiO_2(s)$ sont en excès.

12. Donner la configuration électronique de l'atome de sodium. Justifier le caractère très réactif du sodium métallique.

$Z_{Na} = 11$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$. Na cherche à perdre un électron pour obtenir la configuration électronique du gaz rare le précédant, ce qui donne Na^+ : $1s^2\,2s^2\,2p^6$ = [Ne]. Espèce extrêmement réductrice.

13. Calculer la masse d'azoture de sodium qu'il faut utiliser pour gonfler un airbag de 60 L à une température de 20 °C et sous une pression 1 bar. On négligera la quantité initiale de diazote par rapport à celles produites lors du déclenchement de l'airbag.

Deux réactions produisent du diazote :

$$\mathrm{NaN_3(s) = Na(s) + \frac{3}{2}\,N_2(g)} \qquad (1)$$

$$\mathrm{10Na(s) + 2KNO_3(s) = K_2O(s) + 5Na_2O(s) + N_2(g)} \qquad (2)$$

$$n_{\mathrm{N_2}}^{\text{produit}} = n_{\mathrm{N_2}}^{(1)} + n_{\mathrm{N_2}}^{(2)} = \frac{PV}{RT}$$

avec :

$$n_{\mathrm{N_2}}^{(1)} = \frac{3}{2} n_{\mathrm{NaN_3}}^{\text{initial}} = \frac{3}{2}\frac{m_{\mathrm{NaN_3}}}{M_{\mathrm{NaN_3}}}$$

$$n_{\mathrm{N_2}}^{(2)} = \frac{1}{10} n_{\mathrm{Na}}^{\text{produit par (1)}} = \frac{1}{10} n_{\mathrm{NaN_3}}^{\text{initial}} = \frac{1}{10}\frac{m_{\mathrm{NaN_3}}}{M_{\mathrm{NaN_3}}}$$

$$\Longrightarrow \quad \frac{PV}{RT} = \frac{m_{\mathrm{NaN_3}}}{M_{\mathrm{NaN_3}}}\left(\frac{3}{2} + \frac{1}{10}\right) \quad \Longrightarrow \quad m_{\mathrm{NaN_3}} = \frac{PV\,M_{\mathrm{NaN_3}}}{RT\left(\frac{3}{2} + \frac{1}{10}\right)}$$

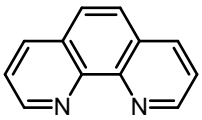
A.N. : $m_{\mathrm{NaN_3}} = 100,0$ g.

NB : si le candidat ne voit pas que du diazote est produit par les deux réactions, il va trouver $m_{\mathrm{NaN_3}} = \frac{2PV\,M_{\mathrm{NaN_3}}}{3RT} = 107$ g.

III Titrage de l'azoture de sodium

Bien que l'azoture de sodium soit une espèce très toxique, peu de cas d'intoxications liés à sa présence dans les airbags ont été rapportés. Les intoxications sévères (dont la mortalité dépasse les 50 %) sont plutôt dues à des ingestions suicidaires ou homicidaires. Les laboratoires de toxicologie et les instituts médico-légaux ont donc été amenés à développer des méthodes de dosage des ions azoture dans les tissus biologiques [d]. Le protocole présenté dans le document 3 fait partie de ces méthodes.

Document 3 : 5 g de tissus biologiques sont prélevés puis broyés et placés dans 100 mL d'eau distillée acidifiée à $\mathrm{p}H = 2$. Sont ensuite ajoutés $10,0$ mL d'une solution acidifiée, de la même façon, de nitrate de cérium(IV) (Ce^{4+}, $4\,NO_3^-$) à la concentration $1,0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}. Un dégagement gazeux de N_2(g) est observé. Quelques gouttes d'une solution éthanolique concentrée d'orthophénanthroline (notée phen) sont introduites, puis l'ensemble est titré par une solution de sel de Mohr [e] contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $1,0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}. Un changement de couleur de la solution est observée pour $9,35$ mL de réactif titrant versé.



Structure de l'orthophénanthroline (phen).

14. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout des ions cérium(IV), sachant que les ions N_3^- sont transformés en HN_3 en milieu si acide. Calculer sa constante d'équilibre à 298 K et commenter.

[d]. Source : J.-P. Gaulier, L. Pouché, F. Lamballais, E. Saussereau, A. Tracqui, J.-P. Goullé, G. Lachâtre, *Ann Toxicol Anal.*, **2012**, *24*, p. 17.

[e]. Le sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$ est couramment utilisé comme source d'ions fer(II).

Demi-équations rédox :

$$\mathrm{Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}}$$

$$\mathrm{HN_3 = \frac{3}{2}N_2 + H^+ + e^-}$$

Équation de réaction :

$$\mathrm{Ce^{4+} + HN_3 = Ce^{3+} + \frac{3}{2}N_2 + H^+}$$

$$\log K^\circ = \frac{E^\circ(\mathrm{Ce^{4+}/Ce^{3+}}) - E^\circ(\mathrm{N_2/HN_3})}{0,06}$$

A.N. : $K^\circ = 10^{\frac{1,84-(-3,09)}{0,06}} = 1,5 \times 10^{82}$. Réaction très quantitative.

15. Expliquer le principe du dosage en précisant l'équation de la réaction de titrage ainsi que la couleur de la solution avant et après l'équivalence. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction responsable de ce changement de couleur.

Dosage indirect en retour dans lequel on a fait réagir un excès d'ions Ce^{4+} avec les ions N_3^- (transformés en HN_3 en milieu acide). L'excès d'ions Ce^{4+} sont ensuite dosés par les ions Fe^{2+} versés.
L'équation de la réaction de titrage peut être obtenue en sommant les équations suivantes :

$$\mathrm{Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}}$$

$$\mathrm{Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-}$$

$$\boxed{\mathrm{Ce^{4+} + Fe^{2+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}}}$$

Une partie des ions Fe^{3+} formés sont complexés par l'orthophénanthroline sous forme d'ions $[Fe(phen)_3]^{3+}$, ce qui donne une couleur bleue pâle à la solution avant l'équivalence.
Lorsque tous les ions Ce^{4+} ont été titrés, les ions Fe^{2+} ne sont plus consommés et s'accumulent dans le milieu sous forme d'ions $[Fe(phen)_3]^{2+}$ issus de la réaction :

$$\mathrm{[Fe(phen)_3]^{3+} + Fe^{2+} = Fe^{3+} + [Fe(phen)_3]^{2+}}$$

Cette réaction est quantitative car sa constante d'équilibre vaut $\frac{\beta_3([Fe(phen)_3]^{2+})}{\beta_3([Fe(phen)_3]^{3+})} = \frac{10^{21,3}}{10^{14,1}} = 10^{7,2} \gg 1$. Les ions $[Fe(phen)_3]^{2+}$ donnent à la solution une couleur rouge sang. À l'équivalence, il y a ainsi passage de bleu pâle à rouge sang.

16. En déduire la teneur massique en NaN_3 dans les tissus analysés. Argumenter quant à un empoisonnement possible par de l'azoture de sodium.

À l'équivalence, on a :

$$n_{\mathrm{Fe^{2+}}}^{\text{versé}} = n_{\mathrm{Ce^{4+}}}^{\text{restant}} = n_{\mathrm{Ce^{4+}}}^{\text{initial}} - n_{\mathrm{HN_3}}^{\text{initial}}$$

$$\Longrightarrow \quad c_{\mathrm{Fe}} V_{\text{éq}} = c_{\mathrm{Ce}} V_{\mathrm{Ce}} - n_{\mathrm{NaN_3}}^{\text{échantillon}}$$

$$\Longrightarrow \quad c_{\mathrm{m}}(\mathrm{NaN_3}) = \frac{M_{\mathrm{NaN_3}}}{m^{\text{échantillon}}} \left(c_{\mathrm{Ce}} V_{\mathrm{Ce}} - c_{\mathrm{Fe}} V_{\text{éq}}\right)$$

A.N. :

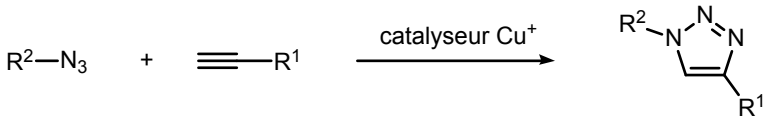
$$c_{\mathrm{m}}(\mathrm{NaN_3}) = \frac{65,01}{5} \times \left(1,0 \times 10^{-3} \times 10,0 - 1,0 \times 10^{-3} \times 9,35\right) = 8,5 \times 10^{-3}\ \mathrm{mg \cdot g^{-1}}$$

Ce résultat correspond à $8,5\ \mathrm{mg \cdot kg^{-1}}$ ce qui est inférieur au DL_{50} indiqué par Wikipédia. Un empoisonnement par de l'azoture de sodium est donc peu probable. Cependant on peut discuter de la pertinence du DL donné par Wikipaedia car un rat n'est pas un être humain.

IV Chimie « click »

L'azoture de sodium est un réactif classique de la chimie organique. Il permet, par exemple, de réaliser des réactions d'amination par hydrogénation catalytique du groupe azoture. Depuis quelques années, il connaît un engouement exceptionnel avec le développement de la chimie « click » comme illustré dans les documents 4 et 5.

Document 4 : Depuis 2002, la chimie « click » a conquis le monde de la synthèse. Ce concept original, s'appliquant à des réactions rapides, efficaces, sélectives et polyvalentes, a permis de nouvelles opportunités, en particulier dans la création de nouveaux agents thérapeutiques.
La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un alcyne terminal $R^1-C\equiv C-H$ et un azoture R^2-N_3, catalysée par le cuivre(I), est la réaction la plus utilisée de la chimie « click » :



Ses principales applications, liées à la fonction 1,2,3-triazole générée, concernent la biochimie, les sciences de la matière et des polymères, et la découverte de nouveaux médicaments [f].

Document 5 : Illustration graphique de la réaction « click » (nom donné en référence au bruit lors du bouclage d'une ceinture de sécurité) [g] :

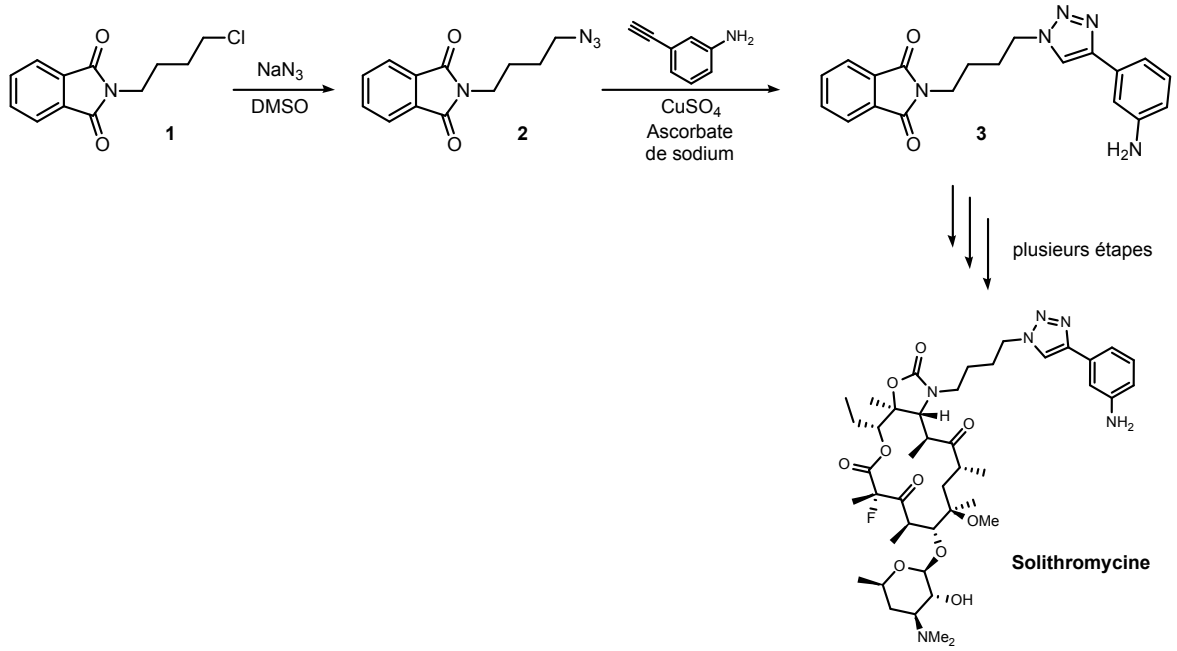


Étude de la réaction d'introduction du groupe azoture

Le groupe fonctionnel azoture N_3 est généralement introduit *via* une réaction de substitution nucléophile à partir d'un dérivé halogéné primaire et d'azoture de sodium comme illustré dans la première étape la synthèse de la Solithromycine, un principe actif antibiotique, présentée dans le document 6.

[f]. Source : R. Lucas, R. Zerrouki, P. Krausz, *L'Act. Chim.*, **2009**, *335*, p. 5.
[g]. Source : D. Guianvarc'h, C. Biot, B. Vauzeilles, *L'Act. Chim.*, **2022**, *478*, p. 6.

Document 6 : Extrait de la synthèse de la Solithromycine brevetée en 2017 [h].



Dans cette partie, on va chercher à déterminer la loi de vitesse de la réaction de substitution nucléophile sur un dérivé halogéné primaire. Pour cela, on étudie la réaction (4) entre l'ion azoture et le bromoéthane utilisé comme modèle de dérivé halogéné primaire :

$$\mathrm{EtBr} + {\mathrm{N_3}}^- \xrightarrow{k} \text{produits} \quad (4)$$

Le document 7 décrit un protocole expérimental possible pour cette étude ainsi que les résultats expérimentaux obtenus.

Document 7 : $2,0 \times 10^{-4}$ mol de bromoéthane est dissous dans 100 mL d'une solution méthanolique d'azoture de sodium de concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$. Le milieu réactionnel est thermostaté à 25 °C.
À différents instants t, 1 mL du milieu réactionnel est prélevé et transféré dans un bécher. 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ sont ajoutés rapidement puis le mélange est titré par une solution de nitrate d'argent de concentration $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$. Le volume équivalent $V_{\text{éq}}$ est mesuré en suivant la conductivité corrigée de la dilution σ' au cours du titrage :

t /min	0	8	25	50	85	127	160	1 500
$V_{\text{éq}}$ /mL	0	0,7	2,0	3,9	6,3	8,5	10,1	20,0

17. Indiquer la nature des produits de la réaction (4).

Br^- et EtN_3.

On suppose que la réaction de substitution nucléophile admet une loi de vitesse de la forme :

$$v = k[\mathrm{EtBr}]^{\alpha}[{\mathrm{N_3}}^-]^{\beta}$$

[h]. Source : A. Cusak, N. Maras, *Brevet EP 3190122A1*, **2017**.

18. Montrer que le protocole proposé dans le document 7 permet uniquement d'accéder à l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs. En déduire l'expression de la vitesse de la réaction en fonction d'une constante de vitesse apparente notée k_{app} et de la concentration de ce réactif.

$[\text{EtBr}]_0 = 2,0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [\text{N}_3^-]_0 = 0,1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut considérer que $[\text{N}_3^-] = \text{constante}$ donc $v = k_{\text{app}}[\text{EtBr}]^\alpha$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{N}_3^-]^\beta$. Dégénérescence de l'ordre.

19. Le dosage est réalisé en milieu acide. Proposer deux raisons justifiant ce choix.

1) permet de transformer l'ion N_3^- en HN_3 qui perd ainsi sa nucléophile. On bloque ainsi la réaction.
2) le milieu acide évite la précipitation de $\text{Ag}_2\text{O(s)}$.

20. Préciser les instruments de verrerie qui doivent être utilisés pour prélever d'une part 1 mL du milieu réactionnel et d'autre part 10 mL de la solution d'acide sulfurique.

• milieu réactionnel : pipette jaugée de 1 mL.
• solution d'acide sulfurique : pipette jaugée de 10 mL car la connaissance du volume initial est importante pour tracer σ'.

21. Expliquer l'objectif du titrage par le nitrate d'argent. Préciser la réaction de titrage et en déduire la relation entre la concentration en EtBr à l'instant t et le volume équivalent.

Les ions bromure Br^- libérés lors de la SN sont titrés par les ions argent(I) :

$$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr(s)}$$

Ainsi à l'équivalence, on a : $c_{\text{Ag}} V_{\text{éq}} = n_{\text{Ag}^+}^{\text{versé}} = n_{\text{Br}^-}$. Donc :

$$[\text{Br}^-] = \frac{c_{\text{Ag}} V_{\text{éq}}}{V_{\text{prise d'essai}}}$$

Or par conservation de la matière :

$$[\text{EtBr}] = [\text{EtBr}]_0 - [\text{Br}^-] \quad \Longrightarrow \quad [\text{EtBr}] = [\text{EtBr}]_0 - \frac{c_{\text{Ag}} V_{\text{éq}}}{V_{\text{prise d'essai}}}$$

22. Compte tenu de la valeur du volume équivalent mesuré pour $t = 1\,500$ min (noté $V_{\text{éq}}^\infty$), que peut-on dire de la réaction de substitution nucléophile (4) dans les conditions indiquées ?

Dans 1 mL prélevé, on a :

$$n_{\text{Br}^-}^{1500\ \text{min}} = c_{\text{Ag}} V_{\text{éq}}^\infty = 1 \times 10^{-4} \times 20,0 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-6}\ \text{mol}$$

soit une concentration en ions bromure dans le réacteur :

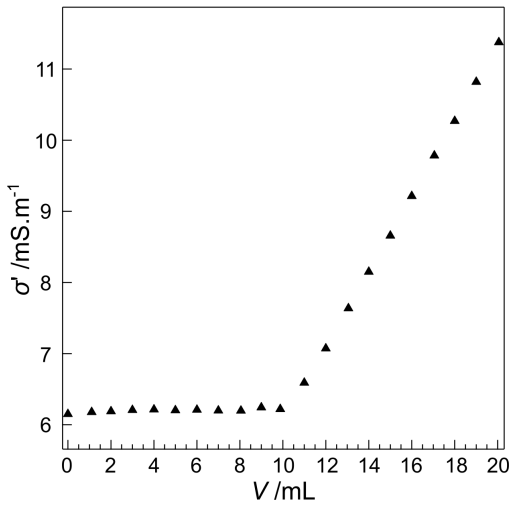
$$[\text{Br}^-]^{1500\ \text{min}} = \frac{2 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ainsi, la concentration en bromoéthane pour $t = 1\,500$ min vaut :

$$[\text{EtBr}]^{1500\ \text{min}} = [\text{EtBr}]_0 - [\text{Br}^-]^{1500\ \text{min}} = 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit que la réaction est totale au bout de 1500 min.

Pour $t = 160$ s, le tracé de la conductivité corrigée de la dilution σ' en fonction du volume V est reporté ci-dessous.



23. Expliciter l'expression de σ' en fonction de la conductivité σ, du volume de réactif titrant ajouté V et du volume initial contenu dans le bécher V_0. Expliquer l'intérêt de tracer la fonction σ' en fonction de V au lieu de σ.

$$\sigma' = \sigma \frac{V + V_0}{V_0}$$

où $V_0 = 11$ mL est le volume initial contenu dans le bécher et V le volume ajouté au cours du titrage.
Permet d'obtenir des segments de droite et au lieu de branches d'hyperboles.

24. Justifiant l'allure de l'évolution de σ' en fonction de V.

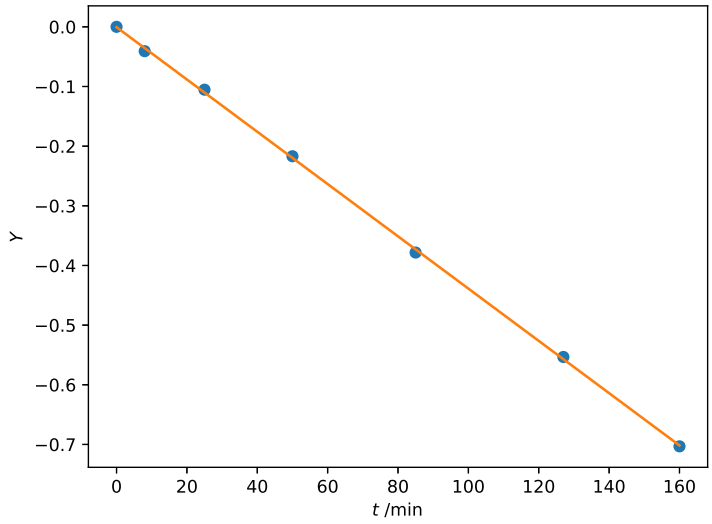
	Ag^+	NO_3^-	Br^-	Autres ions	Conclusion
$V < V_{éq}$	ε	↗	↘	$\longrightarrow$	$\sigma' \approx \longrightarrow$
$V > V_{éq}$	↗	↗	ε	$\longrightarrow$	σ' ↗

Le programme Python ci-dessous a été écrit pour traiter les données expérimentales présentées dans le document 7.

```
1  # Bibliotheques
2  import numpy as np
3  import matplotlib.pyplot as plt
4  import numpy.random as rd
5
6  # Donnees
7  t = np.array([0, 8, 25, 50, 85, 127, 160]) #/min
8  Veq = np.array([0, 0.8, 2.0, 3.9, 6.3, 8.5, 10.1]) #/mL
9
10 Veq_infty = 20 #mL
11
12 # Regression lineaire et traces
13 Y = np.log(1-Veq/Veq_infty)
14 plt.plot(t,Y,'o')
15 plt.xlabel('$t$ /min')
16 plt.ylabel('$Y$')
17
18 a_reg, b_reg =np.polyfit(t,Y,1)
```

```
19 print(a_reg)
20
21 plt.plot(t,a_reg*t+b_reg,'-')
22 plt.show()
```

Après compilation, la valeur `-0.004 381 664 671 380...` s'affiche à l'écran ainsi que la figure suivante :



25. Déduire du graphe obtenu la valeur de l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs en justifiant le choix de la fonction tracée.

La fonction qui a été tracée pour obtenir le graphe est :

$$Y = \ln\left(1 - \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}^{\infty}}\right)$$

où $V_{\text{éq}}^{\infty} = 20$ mL (ligne 10) est le volume équivalent pour $t = 1500$ min. Ce type de tracé fait référence à un ordre 1 par rapport à EtBr :

$$v = k_{\text{app}}[\text{EtBr}]^1 = -\frac{d[\text{EtBr}]}{dt} \quad \Longrightarrow \quad \ln\left(\frac{[\text{EtBr}]}{[\text{EtBr}]_0}\right) = -k_{\text{app}}t$$

En utilisant les résultats établis aux questions 21 et 22, on a :

$$[\text{EtBr}] = [\text{EtBr}]_0 - [\text{Br}^-] = [\text{EtBr}]_0\left(1 - \frac{n_{\text{Br}^-}}{n_{\text{EtBr}}^0}\right) = [\text{EtBr}]_0\left(1 - \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}^{\infty}}\right)$$

Donc on retrouve bien :

$$-k_{\text{app}}t = \ln\left(1 - \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}^{\infty}}\right)$$

Ainsi, le tracé confirme que $\alpha = 1$ et $k_{\text{app}} = 4,38166... \times 10^{-3}$ min^{-1}.

26. Proposer une ligne de code permettant d'afficher la valeur de k_{app} ainsi que son unité.

```
print('k_app =',-a_reg,'/min^-1')
```

La détermination de l'incertitude-type sur k_{app} a été réalisée grâce à la méthode de Monte-Carlo. Le code Python utilisé est recopié ci-dessous :

```
1 # Incertitudes-types sur les volumes equivalents et sur les temps
```

```
2  u_Veq = 0.10 #mL
3  u_t = 0.5 #min
4
5  # Simulation de Monte-Carlo
6  N = 10 000
7  kapp_MC = []
8
9  for i in range(N):
10   Veq_MC = rd.normal(Veq,u_Veq)
11   t_MC = rd.normal(t,u_t)
12   Y_MC = np.log(1-Veq_MC/Veq_infty)
13   a_reg_MC, b_reg_MC =np.polyfit(t_MC,Y_MC,1)
14   kapp_MC.append(-a_reg_MC)
15
16 u_a = np.std(kapp_MC, ddof = 1)
17
18 print("u(k_app) = ", u_a, 'min^-1')
```

27. Expliquer le principe de la méthode de Monte-Carlo mis en jeu ici. On pourra se référer aux numéros des lignes de code indiqués.

- ligne 6 : nombre de simulations effectuées (N = 10000) ;
- ligne 10 : simulation de N valeurs de $V_{\text{éq}}$ avec une incertitude-type $u(V_{\text{éq}})$;
- ligne 11 : simulation de N valeurs de t avec une incertitude-type $u(t)$;
- ligne 12 : calcul de N valeurs de Y à partir des N valeurs de $V_{\text{éq}}$;
- ligne 13 : N régressions linéaires à partir des valeurs simulées de t et de Y ;
- ligne 14 : stockage des N valeurs de k_{app} qui valent l'opposé des coefficients directeurs obtenus par les N régressions linéaires ;
- ligne 16 : calcul de l'incertitude-type sur la constante de vitesse apparente en calculant l'écart-type expérimental sur tous les k_{app} simulés.

Après une première compilation, la ligne `u(k_app) = 5.564 380 235 742 132e-05 min^-1` s'affiche à l'écran. Une deuxième donne `u(k_app) = 5.615 617 598 481 374e-05 min^-1` et une troisième donne `u(k_app) = 5.591 379 684 147 843-05 min^-1`.

28. Écrire de manière adaptée la valeur de k_{app} assortie de son incertitude-type.

Plutôt :

$$k_{\text{app}} = (4,382 \pm 0,056) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

mais on peut aussi accepter

$$k_{\text{app}} = (4,38 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

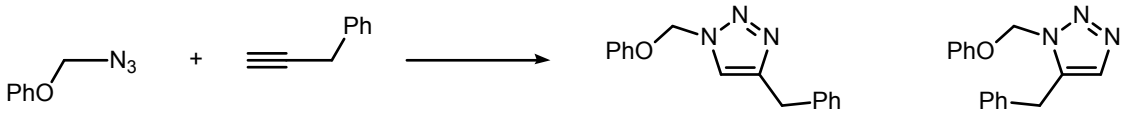
29. Expliquer comment il serait possible de déterminer expérimentalement l'ordre partiel par rapport à l'autre réactif.

On reproduit le même protocole que celui du document 7 pour différentes concentrations initiales c en ions azoture en maintenant la condition $c \gg [\text{EtBr}]_0$. On peut ensuite tracer $\ln k_{\text{app}}$ en fonction de $\ln c$. Le coefficient directeur de la droite obtenue donne alors β.

Étude de la réaction « click »

La réaction entre un alcyne terminal $R^1-C\equiv C-H$ et un azoture R^2-N_3 sous activation thermique conduit à deux isomères de constitution. L'utilisation d'un catalyseur à base d'ions cuivre(I) rend la réaction sélective comme illustré dans le document 8.

Document 8 : Comparaison de la sélectivité de la réaction « click » selon les conditions opératoires [i]. Les pourcentages sont entendus en quantité de matière.



produit 1,4 produit 1,5

Conditions opératoires	Produit 1,4	Produit 1,5
92 °C, 18 h	62 %	38 %
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [j] (1 %) Ascorbate de sodium, $C_6H_7NaO_6$ (5 %) H_2O/tBuOH [k] (2 : 1), 25 °C, 8 h	100 %	0

30. Indiquer la relation d'isomérie qui relie les produits 1,4 et 1,5. En déduire un qualificatif de la sélectivité de la transformation.

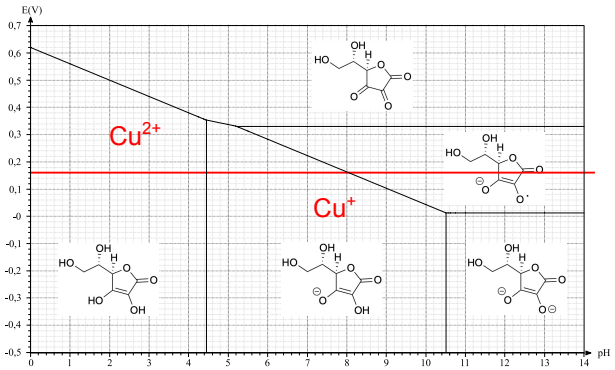
Les produits 1,4 et 1,5 sont des régioisomères. La transformation est donc régiosélective.

31. Rappeler la définition d'un catalyseur.

Espèce qui par sa présence dans le milieu, accélère la réaction. Elle n'apparaît pas dans l'équation de réaction et est reformée en fin de réaction.

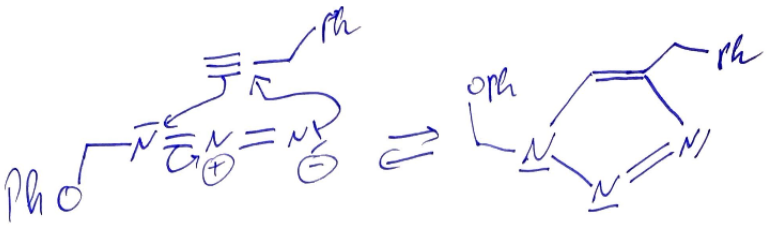
32. En s'appuyant sur le diagramme E-pH donné en annexe, expliquer le rôle de l'ascorbate de sodium indiqué dans les conditions opératoires données dans le document 8. Préciser dans quelle gamme de pH il convient de se placer pour que ce réactif joue son rôle.

L'ascorbate de sodium permet de réduire les ions Cu^{2+} en ion Cu^+ *in situ*. Selon le diagramme E-pH, il faut se placer à un pH supérieur à 8 de sorte à ce que les domaines de prédominance de l'ascorbate de sodium (ou de sa base conjuguée) et des ions Cu^{2+} soient disjoints.



33. Proposer, pour la transformation indiquée dans le document 8, un mécanisme à l'aide de flèches courbes rationalisant les réarrangements électroniques conduisant au produit majoritaire.

[i]. Source : V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 2596.
[j]. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ correspond à du sulfate de cuivre pentahydraté.
[k]. tBuOH est du tertiobutanol ou 2-méthylpropan-2-ol.



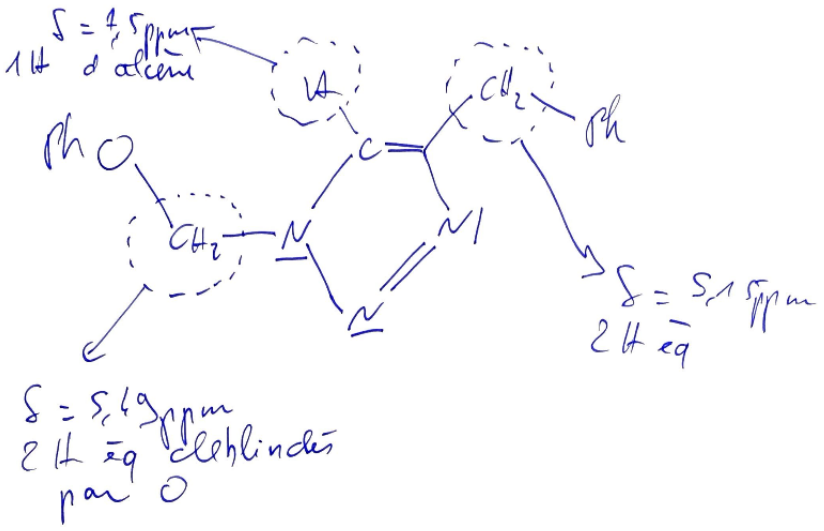
La spectre de RMN du proton du produit majoritaire obtenu lors de la transformation indiquée dans le document 8 est décrit dans le tableau suivant (fréquence de l'appareil : 400 MHz pour le proton ; solvant : chloroforme deutéré $CDCl_3$) :

δ /ppm	Intégration	Multiplicité
$5,15$	2 H	singulet
$5,49$	2 H	singulet
$6,93$	3 H	multiplet
$7,24$	4 H	multiplet
$7,34$	3 H	multiplet
$7,50$	1 H	singulet

34. Expliquer l'intérêt d'utiliser du chloroforme deutéré comme solvant.

Évite d'avoir des protons dans le solvant dont le signal saturerait le spectre.

35. Attribuer les signaux à $5,15$ ppm, $5,49$ ppm et $7,50$ ppm. Justifier les valeurs relatives des déplacements chimiques des protons résonnant à $5,15$ et $5,49$ ppm.



Annexe

Dans l'ensemble du sujet, la notation $\mathrm{V_{ESH}}$ signifie que le potentiel ou la tension associée est mesurée en volts par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques

- Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_\mathrm{A} = 6,022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$;
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$;
- Constante des gaz parfaits $R = 8,314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$;
- $\frac{RT\ln 10}{\mathcal{F}} = 0,06\ \mathrm{V}$ à 298 K ;
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$;
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$;
- Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$.

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K

	Na(s)	N_2(g)
$\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ /kJ · mol^{-1}	0	0
S°_m /J · mol^{-1} · K^{-1}	51,3	192

Constantes d'acidité à 298 K

	H_2SO_4(aq)/HSO_4^-(aq)	HCl(aq)/Cl^-(aq)	HSO_4^-(aq)/SO_4^{2-}(aq)	HN_3(aq)/N_3^-(aq)
pK_a	< 0	< 0	1,8	4,8

Constantes de solubilité à 298 K

	AgBr(s)	Ag_2O(s)
pK_s	12,3	15,2

Conductivités ioniques molaires à dilution infinie à 298 K

	Ag^+(aq)	NO_3^-(aq)	Br^-(aq)
λ° /mS · m^2 · mol^{-1}	6,19	7,14	7,81

Constante globale de formation de complexe à 298 K

	$[Fe(phen)_3]^{2+}$(aq)	$[Fe(phen)_3]^{3+}$(aq)
$\log\beta$	21,3	14,1

Potentiels d'oxydoréduction standard à 298 K

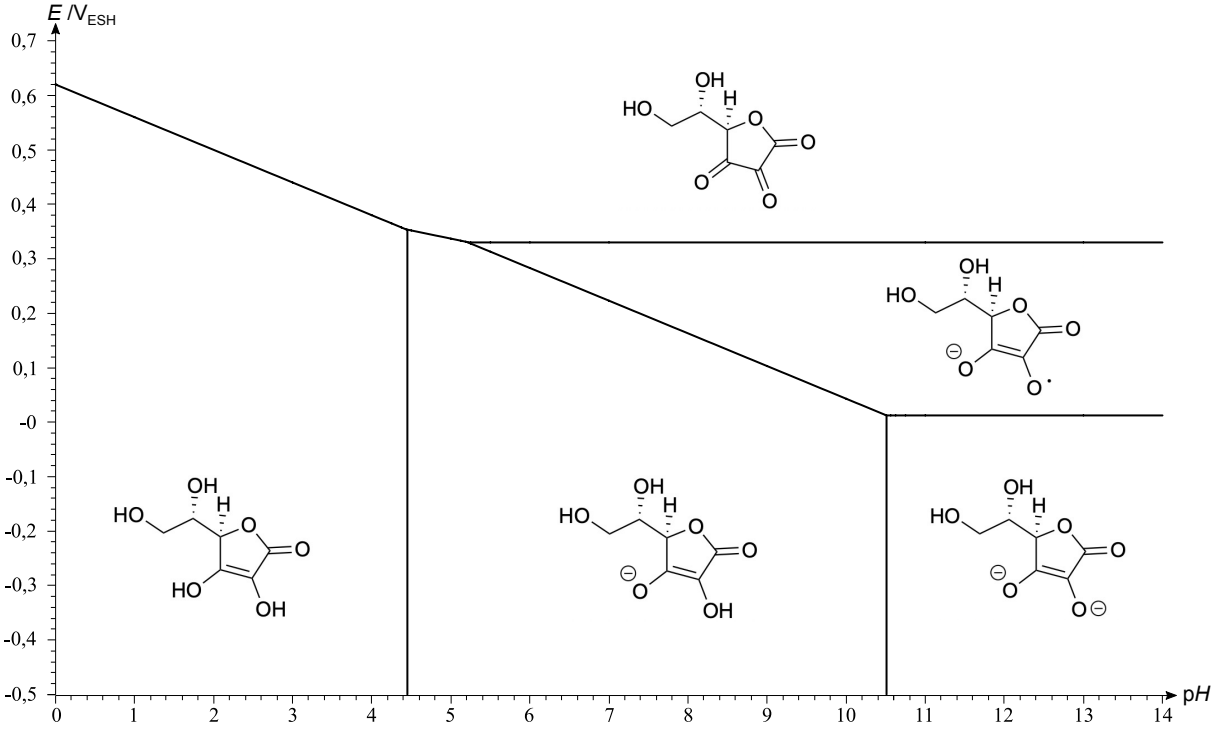
	N_2(g)/HN_3(aq)	Cu^{2+}(aq)/Cu^+(aq)	Cu^+(aq)/Cu(s)	Ce^{4+}(aq)/Ce^{3+}(aq)
E° /$\mathrm{V_{ESH}}$ [i]	−3,09	0,168	0,507	1,84

	$[Fe(phen)_3]^{3+}$(aq)/$[Fe(phen)_3]^{2+}$(aq) bleu pâle rouge sang
E° /$\mathrm{V_{ESH}}$	1,06

Documentation NumPy [I]

Commande	Documentation
`numpy.polyfit(x, y, deg)`	*Fit a polynomial `p(x) = p[0] * x**deg + ... + p[deg]` of degree `deg` to points `(x, y)`. Returns a vector of coefficients `p` that minimises the squared error in the order `deg`, `deg-1`, `deg-2`, ..., 0.*
`numpy.random.normal(loc, scale)`	*Draw random samples from a normal (Gaussian) distribution with `loc` as the centre of the distribution and `scale` as the standard deviation of the distribution.*
`numpy.std(a)`	*Returns the standard deviation of the array elements `a`.*
`numpy.log(a)`	*Returns the natural logarithm of `a` (the inverse of the exponential function).*

Diagramme potentiel-pH de l'acide ascorbique



Toutes les espèces sont entièrement solubilisées dans l'eau.
Conventions de tracé : égalité des concentrations en solutés aux frontières et une concentration totale en espèces de $0,1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

[I]. Source : *https ://numpy.org/doc/stable/index.html*

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

