

Préambule

Ce document est une proposition de correction d'épreuve du CAPES externe de physique-chimie. Il ne doit pas être considéré comme un modèle de copie à rendre mais plutôt comme une aide à la correction.

Il est possible que quelques erreurs se soient glissées dans cette version. Si vous pensez en avoir trouvé une, merci de me contacter via l'adresse phy-chim@laposte.net ou en flashant le QR-code suivant ;



Si vous appréciez la qualité de ce document vous pouvez me soutenir en effectuant un don en cliquant [ICI](#) ou en flashant le QR-code ci-dessous :



Ce document est mis à disposition gratuitement selon les termes de la Licence Creative Commons : Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International.



Table des matières

2020 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : L'OR BLEU

1 – Quelques caractéristiques de l'eau.....	3
A) L'eau : une source de dihydrogène	
A.1) Approche historique	
A.2) Étude de l'électrolyse de l'eau	
A.3) Étude du vaporeformage du méthane	
A.4) Comparaison des deux processus de production	
B) Isotopes et conséquences	
C) Changements d'état physique	
2 – Une pollution de l'eau par les ions nitrate.....	10
3 – Le chitosane, « couteau suisse de la dépollution ».....	13
A) Le chitosane pour piéger les métaux lourds	
B) Une variété de structures pour une variété de propriétés	
C) Des associations fructueuses	

1 – Quelques caractéristiques de l'eau

A) L'eau : une source de dihydrogène

A.1) Approche historique

1. L'équation de décomposition de l'eau en corps simples s'écrit : $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$

Suite à l'expérience la masse d'oxygène (sous forme d'oxyde de fer) et de dihydrogène produite vaut : $m_{totale} = m_{oxygène} + m_{dihydrogène} = 90,773 + 13,172 = 103,945 \text{ g}$

Le pourcentage massique de dihydrogène dans l'eau est donc :

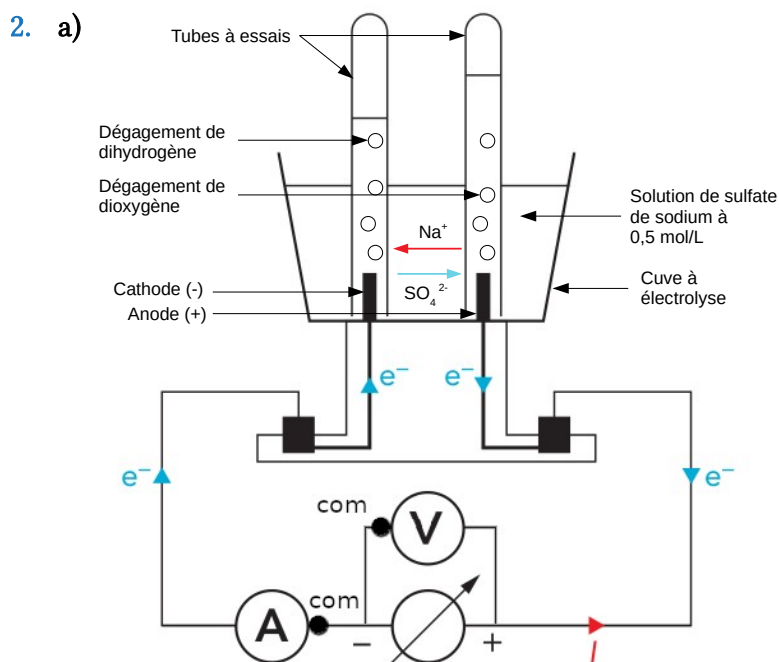
$$\%_m(H_2)_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{dihydrogène}}}{m_{\text{totale}}} \times 100 = \frac{13,172}{103,945} \times 100 = 12,672 \%$$

On s'attendait à obtenir un pourcentage massique de :

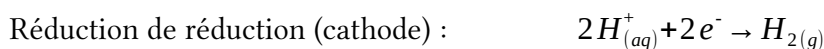
$$\%_m(H_2)_{\text{calc}} = \frac{2 \times M(H)}{2 \times M(H) + M(O)} \times 100 = \frac{2 \times 1,0}{2 \times 1,0 + 16,0} \times 100 = 11 \%$$

Le résultat de Lavoisier est proche de celui calculé à partir des masses molaires. L'écart relatif de 15 % s'explique par les fortes incertitudes qui entachent les pesées faites par Lavoisier.

A.2) Étude de l'électrolyse de l'eau



Si on suppose que tous les liquides et gaz sont à température ambiante, le thermomètre est utilisé pour obtenir la température nécessaire à l'application de la loi des gaz parfaits.



b) $P(W) = U(V) \times I(A)$

Avec :

- P : puissance délivrée par le générateur en watts (W)
- U : tension aux bornes du générateur en volt (V)
- I : intensité débitée par le générateur en ampères (A)

c) Solution partielle pour la question 1 :

Il faut réaliser un branchement permettant de relier le générateur à l'électrolyseur tout en mesurant la tension et l'intensité débitée par le générateur.

Un ampèremètre se branche en série et un voltmètre en dérivation.

Le volume d'un gaz peut être mesuré par déplacement de liquide. Par exemple, le gaz produit peut chasser le liquide contenu dans un tube à essai placé à l'envers.

Solution partielle pour la question 2 :

La loi des gaz parfaits permet de calculer la quantité de matière n de dihydrogène récupérée connaissant son volume. On peut ensuite en déduire la masse m de dihydrogène correspondante.

L'énergie E fournie par le générateur de puissance P pendant un temps t vaut $E = P \times \Delta t$

3. Un gaz peut être considéré comme parfait si les interactions électrostatiques de ses entités (atomes ou molécules) entre elles sont négligeables. Ainsi le comportement d'un tel gaz ne dépend plus de sa composition.
4. a) Notons Q la charge électrique et n_e la quantité de matière d'électrons circulant dans le circuit. La loi de Faraday donne : $Q = n_e \times F$ où $F = N_A \times e$ est la constante de Faraday.

b) L'énergie E_e transportée par les électrons dans le circuit vaut :

$$E_e = P \times \Delta t = U \times I \times \Delta t = U \times Q$$

L'énergie E fournie par le générateur est donnée par : $E = E_e / \eta$

En utilisant la loi de Faraday il vient : $E = U \times n_e \times F$

Or d'après la demie-équation de réduction de la question 2 : $n(H_2) = \frac{n_e}{2}$ et $n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)}$

Finalemment :

$$E = \frac{2 \times F \times m(H_2) \times U}{M(H_2) \times \eta}$$

c) L'application numérique donne :

$$E = \frac{2 \times 9,65 \cdot 10^4 \times 1,0 \cdot 10^6 \times 1,8}{2 \times 1,0 \times 0,70} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ J}$$

A.3) Étude du vaporeformage du méthane

5. L'énergie de liaison $E_l(X-Y)$ est l'opposée de l'énergie qu'il faut fournir à la molécule contenant la liaison X-Y pour la casser.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{\text{vaporeformage}} &= E_l(\text{réactifs}) - E_l(\text{produits}) \\ &= 4 \times E_l(C-H) + 2 \times 2 \times E_l(O-H) - 2 \times E_l(C=O) - 4 \times E_l(H-H) \\ &= 4 \times 411,0 + 2 \times 2 \times 458,8 - 2 \times 798,9 - 4 \times 432,0 \\ &= 153,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

L'énergie molaire de réaction est positive ce qui signifie qu'il faut fournir de l'énergie au système chimique, la réaction est endothermique.

6. Pour produire une tonne de dihydrogène par vaporeformage il faut fournir une énergie :

$$E = \Delta_r H^\circ_{\text{vaporeformage}} \times \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = 153,4 \cdot 10^3 \times \frac{1,00 \cdot 10^6}{2 \times 1,0} = 7,67 \cdot 10^{10} \text{ J}$$

A.4) Comparaison des deux processus de production

7. Raisonons sur 1 tonne de dihydrogène. D'après les questions précédentes, sa production nécessite une énergie :

▪ $E_v = 7,67 \cdot 10^{10} \text{ J} = 21,3 \cdot 10^3 \text{ kW} \cdot \text{h}$ pour le vaporeformage.

- $E_e = 2,5 \cdot 10^{11} J = 6,9 \cdot 10^4 kW \cdot h$ pour l'électrolyse

Le coût en électricité est de :

- $C_v = 21,3 \cdot 10^3 \times 0,08 = 1704 \text{ €}$ pour le vaporeformage
- $C_e = 6,9 \cdot 10^4 \times 0,08 = 5556 \text{ €}$ pour l'électrolyse

L'empreinte carbone est de :

- $$m(CO_2)_v = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} \times \frac{1}{4} \times M(CO_2) + E_v \times 74$$

$$= \frac{1,0 \cdot 10^6}{2 \times 1,0} \times \frac{1}{4} \times (12 + 16 \times 2) + 21,3 \cdot 10^3 \times 74 \quad \text{pour le vaporeformage}$$

$$= 7,1 t$$
- $m(CO_2)_e = 6,9 \cdot 10^4 \times 74 = 5,1 t$ pour l'électrolyse

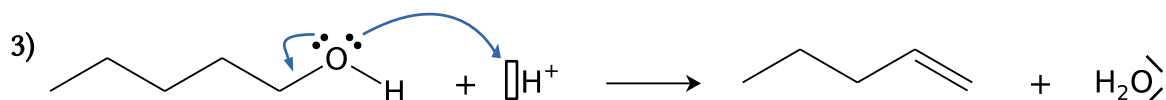
La conclusion des élèves comporte donc 1 erreur : le procédé par électrolyse n'est pas neutre en carbone du fait de sa consommation électrique. En revanche il en émet environ 30 % de moins que le procédé par vaporeformage.

Le faible impact carbone du procédé par électrolyse est uniquement valable en France qui, c'est une exception, produit la plus grande partie de son électricité via la filière nucléaire. Il faut donc tenir compte des aspects négatifs de cette filière (production de déchets radioactifs parfois demi vie très longue, risque de défaillance d'une centrale, utilisation d'un minerai non renouvelable, impact de l'extraction et du traitement de l'uranium ...).

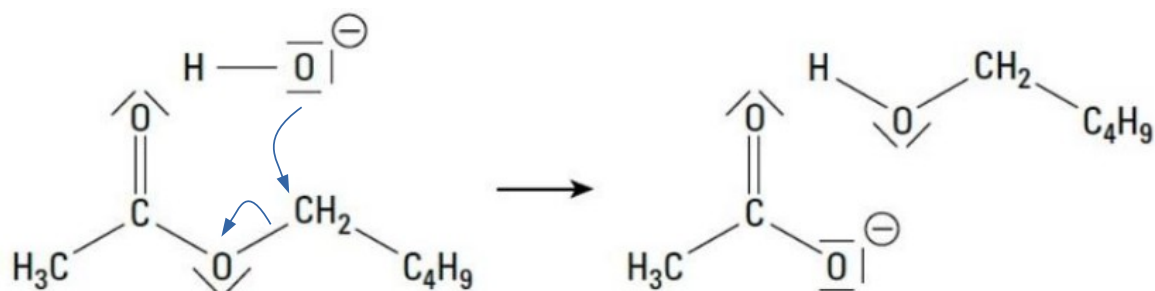
Les élèves auraient aussi pu explorer la piste de l'électrolyse alimentée par énergie solaire pour en évaluer la soutenabilité financière et le potentiel de production en France.

B) Isotopes et conséquences

8. 1) Deux noyaux sont isotopes s'ils contiennent le même nombre de protons (même élément chimique) mais pas le même nombre de neutrons (et nucléons).
- 2) L'éthanoate de pentyle peut être synthétisée en faisant réagir l'acide éthanoïque avec le pentan-1-ol sous catalyse acide.

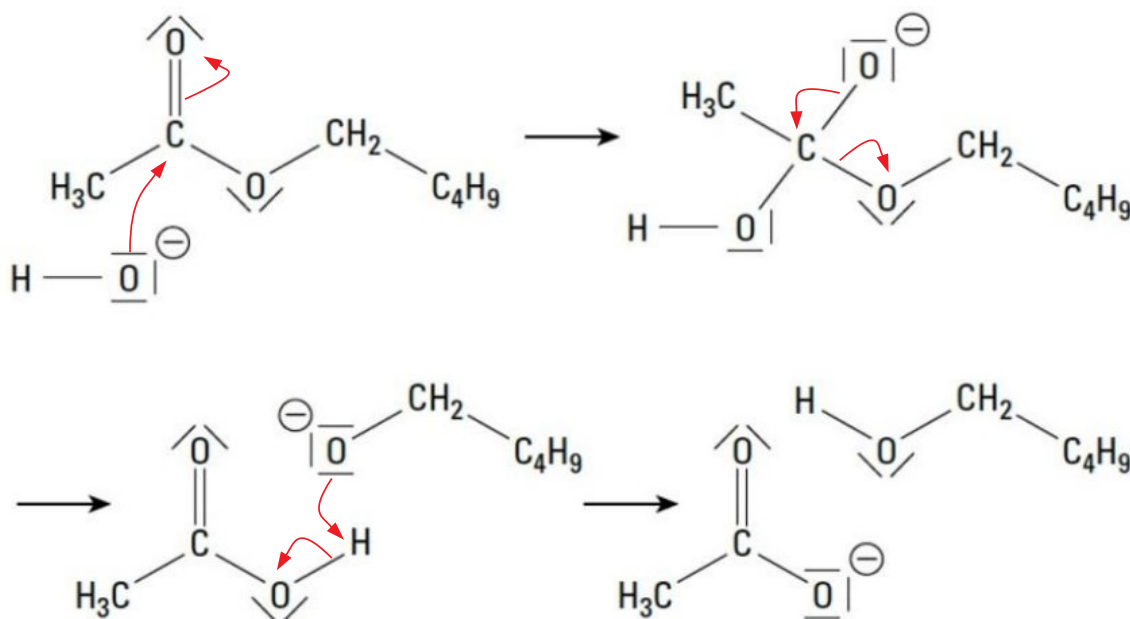


- 4) Mécanisme n°1 :



Il s'agit d'une substitution nucléophile.

Mécanisme n°2 :



Il s'agit d'une addition nucléophile suivi d'une élimination puis d'une réaction acido-basique.

5) Dans le mécanisme n°1, l'oxygène « lourd » de l'ion hydroxyde doit se retrouver intégré dans le pentan-1-ol alors que dans le mécanisme n°2 il se retrouve fixé dans l'ion méthanoate. Les mesures de Polanyi et Szabó ne montrent pas d'écart significatif entre la masse de l'eau issue de la déshydratation du pentan-1-ol et l'eau ordinaire. Un écart aurait été significatif s'il avait été de l'ordre de 330 ppm.

On en déduit que l'oxygène « lourd » est absent du pentan-1-ol est qu'il s'est fixé sur l'ion méthanoate. C'est donc le mécanisme n°2 qui décrit le mieux l'hydrolyse d'un ester en milieu basique.

6) Le mécanisme n°1 est une substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2) concertée (en 1 étape). L'ordre partiel vis-à-vis des 2 réactifs (ester et ion hydroxyde) serait alors d'ordre 1 soit une cinétique d'ordre 2.

Le mécanisme n°2 est également une S_N2 mais avec intermédiaire tétraédrique. Il aurait également une cinétique d'ordre 2 (ordres partiels 1+1).

→ *L'information concernant la cinétique de la réaction ne permet pas de vérifier le choix du mécanisme.*

Notons C_1 le carbone fixé sur l'oxygène de la fonction ester et C_2 le carbone de la fonction ester. La conservation de la stéréochimie du carbone C_1 suggère que l'ion hydroxyde vient se fixer sur C_2 conformément au mécanisme n°2. S'il venait se fixer sur le carbone C_1 , on obtiendrait une modification de la stéréochimie de C_1 .

→ *L'information sur la stéréochimie de C_1 valide bien le choix du mécanisme n°2 fait par Polanyi et Szabo.*

Remarque : lorsque le carbone C_1 est asymétrique il présente un fort encombrement stérique ce qui rend difficile l'attaque du l'ion hydroxyde sur ce dernier. De plus l'attaque du groupe nucléophile (ion hydroxyde) se ferait en opposition du groupe ester ce qui devrait conduire à un changement de configuration dite inversion de Walden.

9. Problématique :

- Tu réalises une thèse en chimie organique et tu travailles dans l'équipe de 2 chercheurs de renom : Polanyi et Szabo. En vu de publier un article sur le mécanisme de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique ils t'ont demandé d'interpréter les résultats obtenus par l'équipe.

Travail à fournir :

- Rédige une interprétation des résultats et une conclusion pour qu'elles soient intégrées à l'article publié.

Question préliminaire :

- Dans les mécanismes 1 et 2 entoure en rouge respectivement en bleu le site nucléophile respectivement électrophile qui réagissent entre eux puis complète le mécanisme en faisant apparaître les déplacements des doublets d'électrons.

Documents à disposition des élèves :

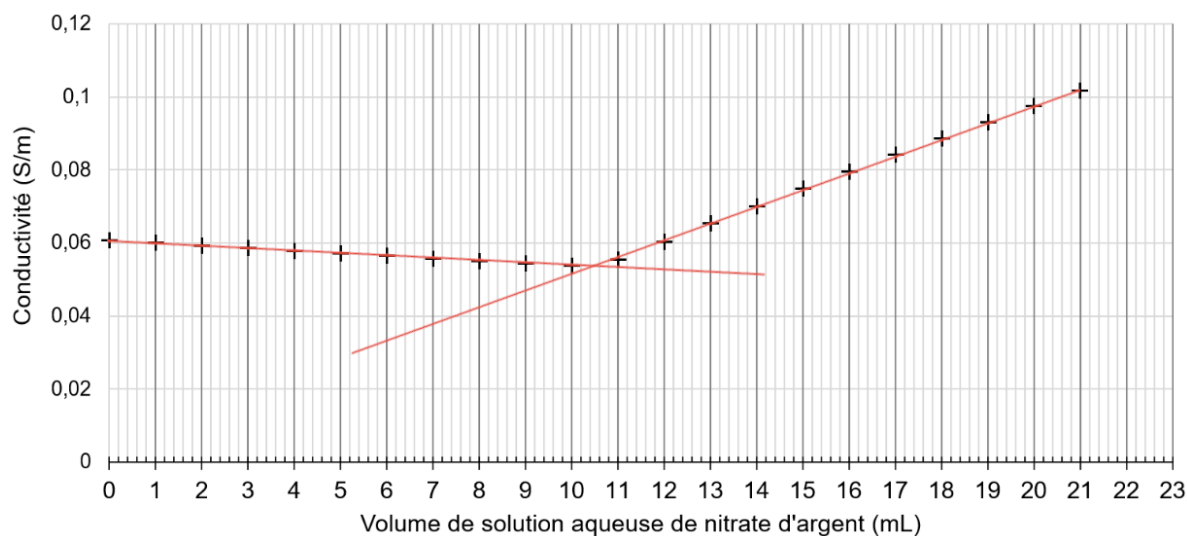
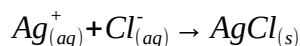
- le document 3 de l'annexe C (avec les 2 mécanismes mais sans les questions)
- des jokers type « flashcard » avec au recto une question de guidage et au verso la solution partielle correspondante.

Exemple de flashcard :

- Où se situe l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde du départ à la fin des mécanismes 1 et 2 ? (tu peux le repasser en vert tout au long des 2 mécanismes).
- Peut-on dire que les écarts de densité de l'eau issue de la déshydratation du pentanol obtenus par Polanyi et Szabo sont significatifs ?

C) Changements d'état physique

10. a) La réaction support de titrage correspond à la précipitation du chlorure d'argent :



L'intersection des deux portions de droite donne un volume équivalent $V_E = 10,5 \text{ mL}$.

A l'équivalence, les réactifs ont été versés dans les proportions stœchiométriques soit :

$$n_i(Cl^-) = n_v(Ag^+) \text{ où } n_i(Cl^-) = c(Ag^+) \times V_E$$

$$\text{On en déduit : } n_i(Cl^-) = c(Ag^+) \times V_E = 0,050 \times 10,5 \cdot 10^{-3} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

La concentration initiale en ions chlorure dans l'eau de mer vaut donc :

$$c_i(Cl^-) = \frac{n_i(Cl^-)}{V_i} \times 10 = \frac{5,3 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}} \times 10 = 0,53 \text{ mol/L}$$

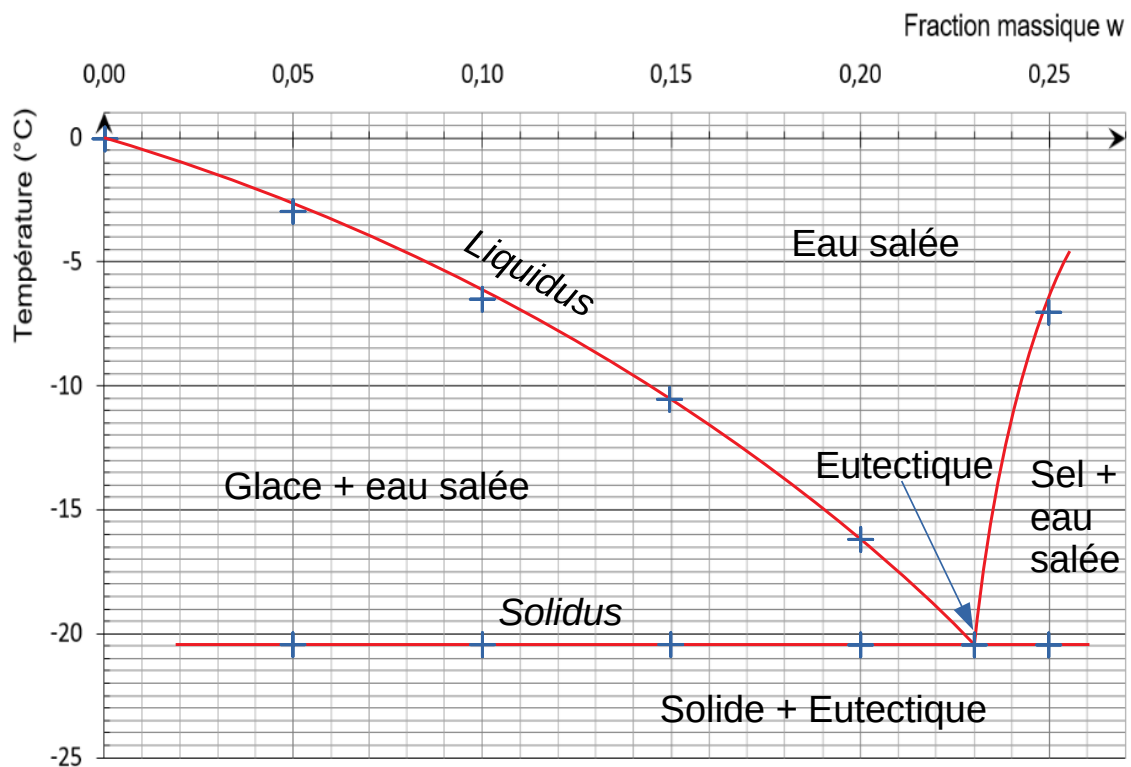
On en déduit la concentration massique en chlorure de sodium correspondante :

$$t(NaCl) = c_i(Cl^-) \times M(NaCl) = 0,53 \times (23 + 35,5) = 31 \text{ g/L}$$

Vu la faible concentration en sel, on considère que la densité de l'eau de mer est égale à celle de l'eau pure. On en déduit la fraction massique en sel de l'eau de mer :

$$w(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m_{eau}} = \frac{31}{1000} = 0,031 = 3,1 \%$$

Les changements de pente dans les courbes d'analyse thermique des mélanges eau-sel permettent de reconstituer le diagramme binaire :

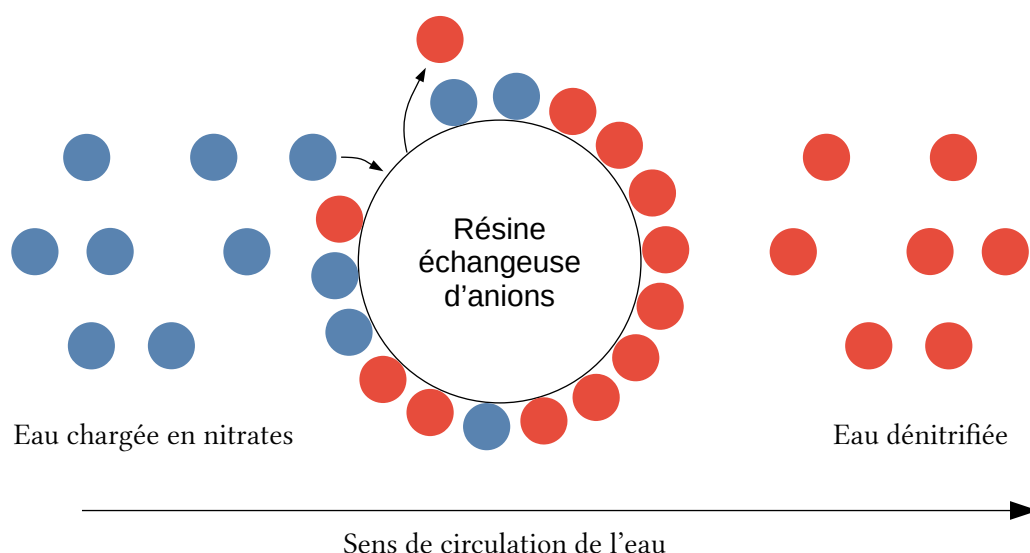


Finalement on en déduit que pour commencer à faire geler l'eau mer et former une banquise, il faut que la température soit inférieure ou égale à $-1,5\text{ °C}$.

b) Pour écarter le risque de verglas jusqu'à -3 °C , il faut saler la route avec une fraction massique de 0,05 en sel soit 5 % de sel.

2 – Une pollution de l'eau par les ions nitrate

- Une résine échangeuse d'anions appropriée est capable de capter des ions nitrate NO_3^- . Pour ce faire, elle libère des anions A^n qui étaient initialement fixées sur elle. L'affinité de la résine doit être meilleure avec les ions nitrate qu'avec les ions A^- et l'échange est électriquement neutre. Une fois la résine saturée en nitrates il faut la resaturer en ions A^n .



12. Sur les paillasses :

- Erlenmeyer de 200 ml avec bouchon et réfrigérant à air
- 4 béchers de 100 mL
- Pipettes jaugées de 50 mL et poire à pipeter
- Éprouvette graduée de 10 mL
- Lunettes et gants
- Burette graduée de 20 mL avec son support.
- Agitateur magnétique avec barreau aimanté
- Pissette d'eau distillée
- Flacon (150 mL) d'eau à analyser
- Flacon d'acide sulfurique concentrée (~ 10 mol/L)
- Flacon de solution fraîche de sel de Mohr à 2,00 mmol/L
- Flacon de solution de permanganate de potassium à $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Sous les sorbonnes :

- 2 montages de bain marie prêts (support élévateur, plaque chauffante, grand cristalliseur avec eau, 4 potences avec pinces)
- 2 grands cristalliseurs avec un mélange eau-glace

Au fond de la salle :

- Bidon de récupération des solutions oxydantes
- Bidon de récupération des solutions acides
- Bidon de récupération des solutions métalliques

Remarque : le monoxyde d'azote produit lors du chauffage est un gaz toxique.

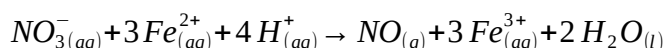
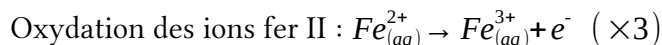
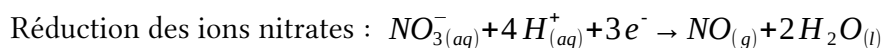
13. À l'équivalence, les ions permanganate et l'excès d'ions fer II ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{excés}}(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times c_2 \times V_E = 5 \times 3,0 \cdot 10^{-4} \times 11,20 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Lors du chauffage la quantité d'ions fer II consommée est :

$$\begin{aligned} n_{\text{cons}}(\text{Fe}^{2+}) &= n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{excés}}(\text{Fe}^{2+}) = c_1 \times V_1 - n_{\text{excés}}(\text{Fe}^{2+}) \\ &= 2,00 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-5} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

Établissons l'équation de la réaction qui a lieu lors du chauffage est :



On en déduit que $n_i(\text{NO}_3^-) = \frac{n_{\text{cons}}(\text{Fe}^{2+})}{3} = \frac{8,3 \cdot 10^{-5}}{3} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Soit une concentration en ions nitrates égale à :

$$t(\text{NO}_3^-)_i = \frac{m_i(\text{NO}_3^-)}{V_{\text{eau}}} = \frac{n_i(\text{NO}_3^-) \times M(\text{NO}_3^-)}{V_{\text{eau}}} = \frac{2,8 \cdot 10^{-5} \times (14,0 + 3 \times 16,0)}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,035 \text{ g/L} = 35 \text{ mg/L}$$

Le résultat de l'élève est donc correct hormis le nombre de chiffres significatifs. Il ne faut en garder que 2 car la concentration de la solution titrante n'en comporte que 2.

14. Points positifs :

- La qualité des schémas réalisés à la règle et correctement légendés
- La concision de la présentation

Points négatifs :

- L'eau à analyser doit être prélevée avec précision (pipette jaugée)
- Les équations de réactions incomplètes (pour la transformation des ions nitrates) ou erronées (le permanganate n'est pas un produit de la réaction de titrage).
- L'absence de détail des calculs.
- Les erreurs dans les nombres de chiffres significatifs.

Proposition d'appréciation : « La présentation des différentes étapes du protocole sous forme de schémas est tout à fait convenable. Attention cependant à bien détailler les équations de réactions et les calculs permettant d'obtenir le résultat final. La réaction support de titrage ne doit pas faire apparaître les produits en excès, Il est conseillé de faire un tableau d'avancement pour cette réaction. »

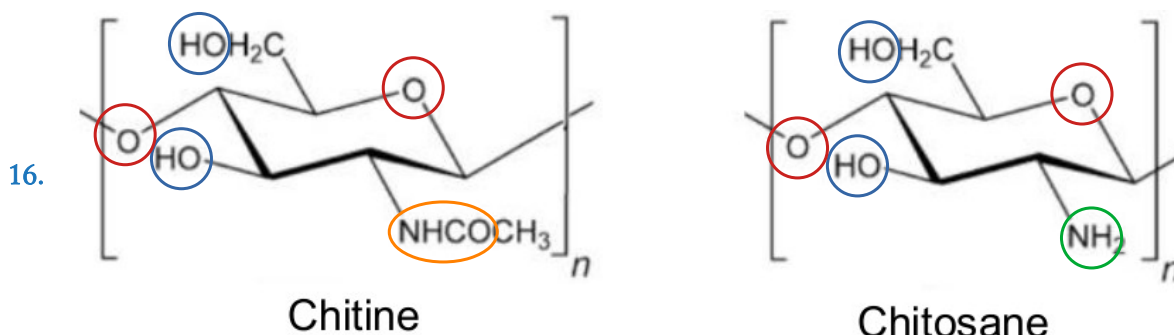
15. Réaliser :

- Manipulation : Préparer une burette graduée en vue de faire un dosage (rinçage, mise à zéro, absence de bulles, ...)
- Exploitation : Établir la relation d'équivalence pour un dosage.

Communiquer : Rédiger une conclusion écrite pour répondre à une problématique

3 – Le chitosane, « couteau suisse de la dépollution »

A) Le chitosane pour piéger les métaux lourds

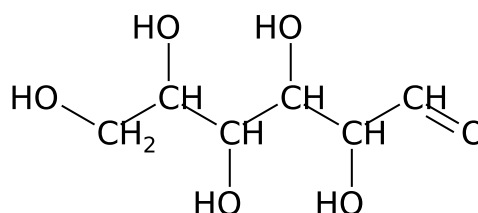


La chitine et le chitosane contiennent les fonctions alcool, éther-oxyde, amine et amide.

Toutes ces fonctions possèdent des doublets non liants et sont des sites bases de Lewis.

17. a) Formule semi-développée du β-D-glucose →

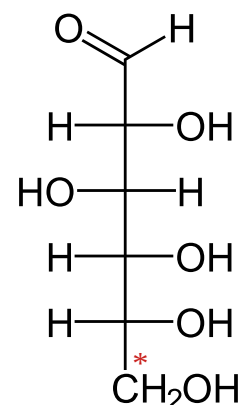
Il s'agit d'un aldose car le groupe carbonyle est en bout de chaîne (famille des aldéhydes).



b) Représentation de Fischer du β-D-glucose →

La lettre D signifie que sur le dernier carbone asymétrique (*) en représentation de Fischer le groupe hydroxyle apparaît à droite.

Remarque : En représentation de Fischer, le carbone le plus oxydé apparaît en haut et les carbones sont numérotés de haut en bas.



18. D'après le document d, 100 g de carapaces de crevettes permettent d'obtenir 4 g de chitosane.

À partir des 60 g de crevettes on peut donc en synthétiser $m_{\text{chitosane}} = \frac{4}{100} \times 60 = 2,4 \text{ g}$.

D'après le document c cette masse de chitosane permet de faire descendre l'absorbance initiale d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c_0=0,1\text{ mol/L}$ à 2,6 % de sa valeur initiale.

Or d'après le document b, l'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre est proportionnelle à sa concentration molaire (donc massique) en ions cuivre. Donc après traitement la solution

de sulfate de cuivre aura une concentration de $c_1=c_0\times\frac{2,6}{100}=0,1\times\frac{2,6}{100}=0,0026\text{ mol/L}$

Cela correspond à une concentration massique en cuivre de :

$$t_1=c_1\times M(\text{Cu})=0,0026\times 63,5=0,17\text{ g/L}$$

Cette valeur est bien supérieure au seuil réglementaire. Il faut plus de chitosane.

Pour éliminer totalement le cuivre de la solution, il faut une masse $m_{\text{chitosane}}=3,0\text{ g}$ de chitosane. Cela correspond à une masse de carapace de crevette égale à :

$$m_{\text{carapace}}=\frac{m_{\text{chitosane}}}{4\%}=\frac{3,0}{4/100}=75\text{ g}$$

B) Une variété de structures pour une variété de propriétés

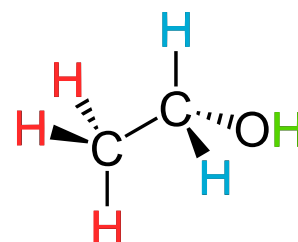
19. En milieu suffisamment acide, les fonctions amine des groupes glucosamine sont protonées. Il se crée donc des interactions électrostatiques entre ces fonctions et les molécules d'eau.
20. Cette fréquence notée f_0 correspond à la fréquence de précession ou fréquence de Larmor des spins des noyaux d'hydrogène ^1H soumis au champ magnétique de la machine RMN. Cette fréquence est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique créé par son électroaimant. On l'appelle aussi fréquence de résonance.

Remarque : Les noyaux de l'échantillon voient un champ magnétique en parti écranté appelé champ local. Ils résonnent donc à une fréquence différente $f=f_0(1-\sigma)$. C'est cette différence de fréquence qui permet de calculer le déplacement chimique δ porté en abscisse des spectres RMN.

$$\delta(\text{en ppm})=\frac{f-f_{\text{réf}}}{f_0}\times 10^6$$

21. Le signal d'un groupe de p protons équivalents entre eux couplés avec n autres protons équivalents entre eux a une intégration $I = p$ et une multiplicité $M = n+1$.

Dans l'éthanol les 3 protons en rouge vont produire un signal d'intégration $I = 3$ et de multiplicité $M = 2+1 = 3$. Les 2 protons en bleu vont produire un signal d'intégration $I = 2$ et de multiplicité



$M = 3+1 = 4$. Le **proton en vert** va produire un signal d'intégration $I = 1$ et de multiplicité $M = 0+1 = 1$.

L'hydrogène du carbone n°1 du D-glucose produira un signal d'intégration $I = 1$ et de multiplicité $M = 1+1 = 2$ (il est couplé au noyau d'hydrogène porté par le carbone n°2)

L'hydrogène du carbone n°2 produira un signal d'intégration $I = 1$ et de multiplicité $M = 2+1 = 3$ (il est couplé aux noyaux d'hydrogène équivalents portés par les carbones n°1 et 3).

22. Ce groupe méthyle n'a pas de proton directement voisin. Le plus proche voisin est fixé à 2 atomes de distance ce qui explique sans doute l'absence de couplage.

23. L'intensité de chaque signal est proportionnelle à la quantité de protons qui en est à l'origine. Seul le glucosamine acétylé est à l'origine du signal de l'hydrogène H_7 qui intègre pour une valeur de 1,00.

En revanche la glucosamine acétylée ou non est à l'origine des signaux des protons H_2 et H_2' qui intègrent pour 1,20 et des signaux H_3 à H_6 et H_3' à H_6' qui intègrent pour 5,18.

Soit $1,20 + 5,18 = 6,38$ au total pour les 5 protons non spécifiques à la glucosamine acétylée.

La proportion de glucosamine acétylée est donc :

$$x = \frac{1,00}{6,38/5} = 0,78 = 78\%$$

C) Des associations fructueuses

24. L'enthalpie libre standard de réaction vaut : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$

Elle est aussi liée à la constante d'équilibre standard par : $\Delta_r G^0 = -R.T . \ln(K^0)$

On en déduit : $\ln(K^0) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T}$

Par identification avec l'équation de la droite il vient :

$$\frac{\Delta_r S^0}{R} = -1,68 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_r H^0}{R} = -604 \text{ K}$$

Finalement :

$$\Delta_r S^0 = -1,68 \times 8,31 = -14,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^0 = -604 \times 8,31 = -5,02 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est négative, on en déduit que le processus de fixation du chrome VI est exothermique.

L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ est négative, cela signifie que le désordre diminue lors de ce processus.

25. En spectroscopie, l'absorbance d'un échantillon correspond au logarithme du rapport de l'intensité incidente par l'intensité qui traverse l'échantillon.

$$A = \log_{10}(I_0/I)$$

26. a) Ce spectre présente des « pics vers le haut » au lieu des « bandes vers le bas » car l'axe des ordonnées est graduée en absorbance et non en transmission comme habituellement. L'absorbance est reliée à la transmittance par la relation : $A = -\log_{10}(T)$ ainsi quand la transmittance est faible l'absorbance est élevée.

La présence du logarithme dans la formule de l'absorbance permet d'obtenir des pics d'absorbance bien définis au lieu des bandes assez larges observées en transmittance.

b) Il s'agit d'une substitution électrophile. L'azote de la fonction amine jouant le rôle de nucléophile, le carbone du CO_2 celui de l'électrophile.

27. Par rapport à la spectroscopie infrarouge classique, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permet de :

- prendre des mesures plus rapidement
- d'obtenir un rapport signal sur bruit meilleur
- d'obtenir une meilleure résolution en nombre d'onde

Remarque : Les spectroscopes infrarouges (dispersifs) effectuent un balayage en nombre d'onde de l'échantillon grâce à une source infrarouge large suivi d'un monochromateur utilisant un dispositif dispersif. Les spectroscopes à transformée de Fourier, eux, utilisent une source IR large suivi d'un interféromètre de Michelson. Il est ainsi possible d'effectuer simultanément les mesures sur une large gamme de nombre d'onde.