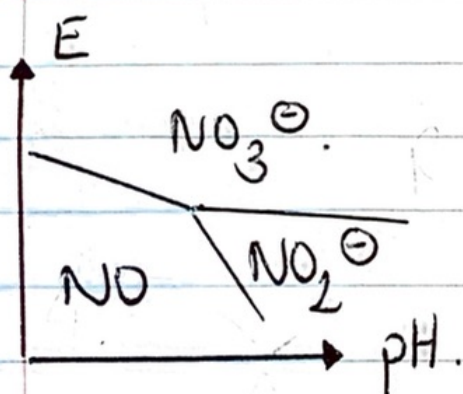


Centrale: 30 min de préparation - 30 min passage

exercice entièrement autour des ions $\text{NO}_2^\ominus$.

Partie A : en solution.

Données : C_{eau} , $\text{p}K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^\ominus) = 3,2$
 $E^\circ(\text{NO}_3^\ominus_{\text{aq}}/\text{NO}_2^\ominus_{\text{aq}})$
 $E^\circ(\text{NO}_2^\ominus_{\text{aq}}/\text{NO}_g)$



solubilité du nitrite de sodium dans l'eau

$$S = 820 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

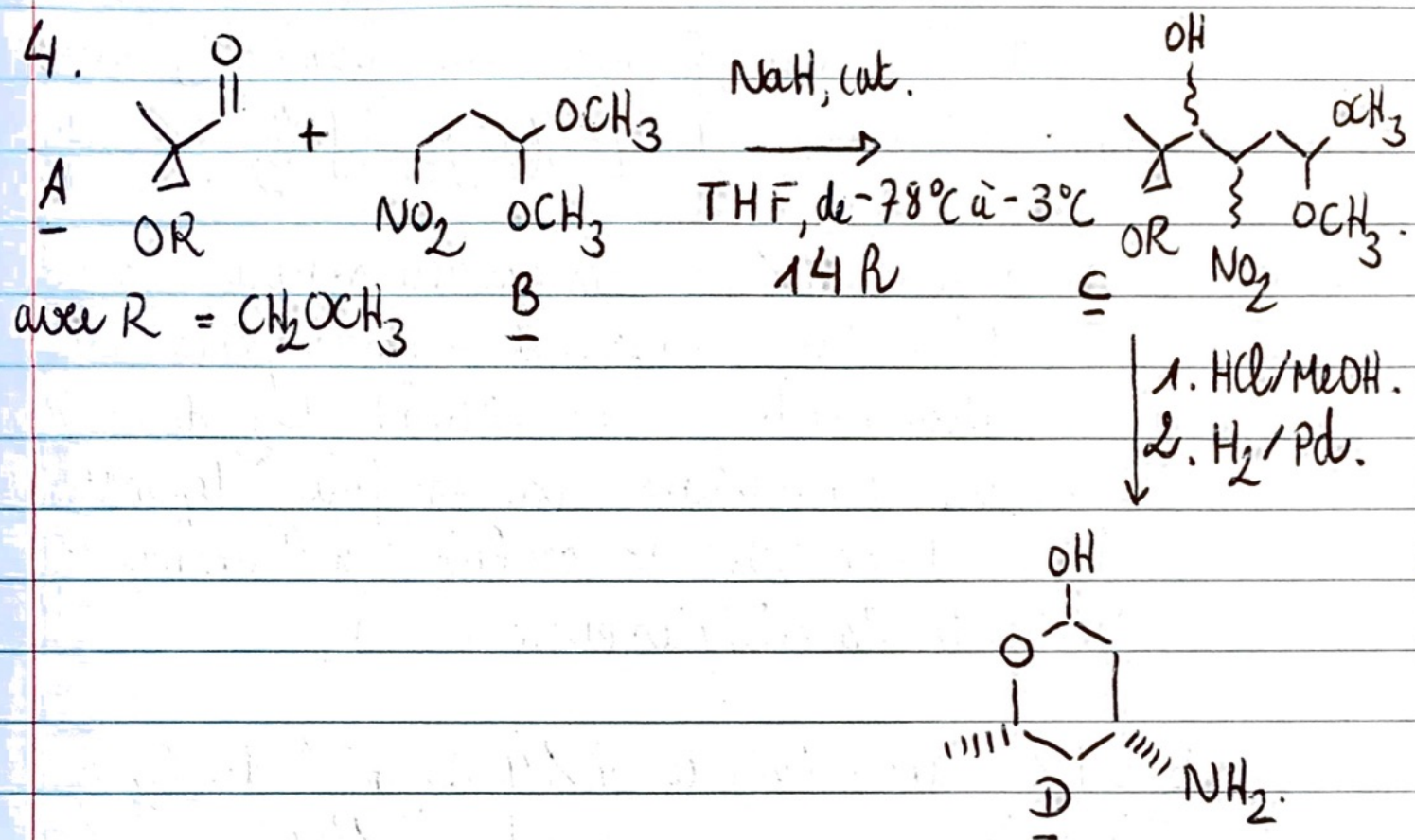
+ calorimètre HO et BV de $\text{NO}_2^\ominus$

1. Donner la formule de Lewis de $\text{NO}_2^\ominus$.
Est-ce en accord avec les orbitales moléculaires?
Angle liaison ONO dans NO_2 : 134° ,
 $\text{NO}_2^\ominus$: $115,4^\circ$
Expliquer.

2. NaNO_2 peut être utilisé comme réfrigérant.
Dans un calorimètre, on met 100 g d'eau à 15°C et 60 g de nitrite de sodium. On obtient un mélange liquide final à -12°C .
Commenter et interpréter quantitativement.

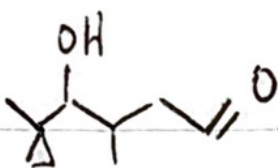
3. $\text{NO}_2^\ominus$ est traité par un acide fort.
Donner la réaction support et calculer sa constante thermodynamique.

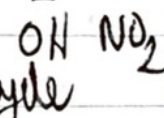
(j'ai donné $\text{H}_3\text{O}^\oplus + \text{NO}_2^\ominus \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HONO}$ - question, est-ce qu'il y a que celle-ci? (À la lumière du E-pH) + comment calculer sa constante?).



Commenter les conditions et proposer un mécanisme lorsque vous pourrez.

(Étape 1 : on arrache un H acide de B qui réagit sur l'aldéhyde. Puis hydrolyse du $\text{O}^\ominus$ avec un H acide d'une autre molécule A)
Étape 2 : on fait sauter 2 acétals
-OR est un acétal... Je ne l'aurais pas vu).

on obtient donc  puis réaction

du OH sur l'aldéhyde  (en numérotant les carbones)
on obtient presque D —, il faut transformer NO_2 en NH_2 avec H_2 / Pd sûrement.

Partie B : en complexe.

5. NO_2^- peut former un complexe avec une solution de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Si on se place à 10°C en milieu neutre, on obtient C_1 de couleur rouge. et si on se place à chaud en milieu acide on obtient C_2 de couleur jaune. La couleur va en fait dépendre de la façon dont NO_2^- va se lier à l'atome central lors de la complexation.

En IR une bande à 1405 cm^{-1} de C_1 se transforme en une bande à 1450 cm^{-1} chez C_2 et une bande à 1060 cm^{-1} s'élargit un peu.

Proposer une interprétation et donner la structure du complexe mixte C_1 et mixte C_2 .

6. C_1 et C_2 peuvent aussi être différenciés par leur absorbance.

À $\lambda = 460 \text{ nm}$, seul C_2 absorbe.

on se place dans 10^{-3} mol d'acide acétique, 10^{-3} mol d'acétate de sodium et $8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de C_1 .

on est à $\lambda = 460 \text{ nm}$.

on mesure A_1 , A_2 et A_3 l'absorbance à $T = 40^\circ\text{C}$,

$T = 50^\circ\text{C}$ et $T = 60^\circ\text{C}$ de la solution.

Ensuite, on mesure l'absorbance A_4 d'une solution au bout de quelques heures (je ne me souviens plus de la T), et on trace les courbes:

On $(A_4 - A_i)$ en fonction de k pour $i \in [1; 3]$.

(pour les courbes, voir site:

[Rktps://www.unige.ch/asso-etud/aecb/rapports/2eme/Chimie_minerale/cinetique-laser.pdf](#)

→ cinétique d'isomérisation de $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{ONO})]^{2+}$ de Romain Laverrière et Tatiana Pachova.

→ courbes en page 2 et 3 à 40 , 50 et 60°C .

Elles étaient superposées avec la m^{ême} échelle sur mon écran).

Avec l'étude IR, on trouve que à 20°C le temps de demi-vie de C_1 vaut 200 h . Est-ce cohérent avec les résultats de la cinétique?

(j'ai considéré de l'ordre 1 car on linéarise avec un $\ln$. Alors $k_{1/2} = \frac{\ln 2}{\beta}$ et j'ai

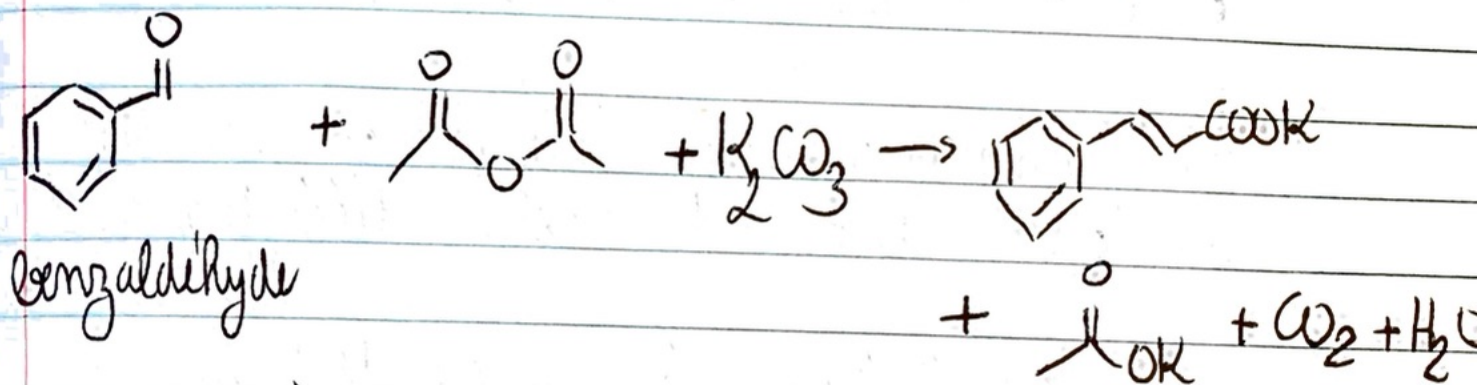
obtenu k grâce à $\ln(A_4 - A_i) = -a_i k + b_i$ car $k = a_i$ et j'avais les équations des droites. J'en ai déduit les $k_{1/2}$ et l'oral s'est fini).

Bilan: Exercice long. Chaque question traite d'un chapitre différent et tout est un peu décevant. Beaucoup de documents $\rightarrow$ peu de temps pour les explorer. L'examinatrice me faisait passer à la question d'après si je ne savais pas tout de suite. J'ai failli ne pas avoir le temps de lui montrer tout ce que j'avais fait (j'ai eu 30 secondes pour détailler la q6.....)

Note:

TP Centrale.

TP de 3h autour de l'acide cinnamique.



A. Synthèse de l'acide cinnamique :

4,5 mL de benzaldéhyde.

6 mL d'anhydride acétique.

2,0 g de K_2CO_3 .

Proposer une verrerie adaptée pour introduire les réactifs et donner un schéma du montage utilisé.

(on doit chauffer à plus de 140°C pendant 40 min en contrôlant la T pour éviter la production de mousses abondantes)

APPEL n°1 + distribution du protocole détaillé.

1. Expliquer l'origine des mousses.

Ensuite on met la solution obtenue dans un bécher de 250 mL dans lequel on a préalablement mis 5,0 g de KOH et 30 mL d'eau, le tout dans un bain eau glace.

On peut éventuellement filtrer et on lave par au total 20 mL d'éther diéthylique.

2. Donner le but de la présence de KOH.

3. Expliquer le rôle des lavages à l'éther diéthylique.

B. Isolation et purification de l'acide uranique.

Proposer une méthode pour isoler le produit et pour vérifier la pureté du produit obtenu.

→ 2^{ème} protocole distribué (APPEL n°2)
on met la phase aqueuse lavée dans un bécher dans un bain eau glace (car acide uranique très peu soluble à froid dans l'eau) et on ajoute du HCl concentré jusqu'à $\text{pH} = 1$. Enfin, on filtre à nouveau et on essore le solide. On le récupère et on pèse.

→ un échantillon pour l'IR.

et on fait une CCM que l'on révèle sous UV + Carte K₂Cr₂O₇.

(je m'ai pas eu le temps de la faire)

4. Justifier que l'on puisse réagir sous UV à ~ 250 nm.
5. Justifier que l'on utilise NaOH comme solvant.
6. Donner la plaque et interpréter.

C - Vérification du taux d'hydratation

Proposer une méthode pour déterminer le taux d'hydratation du produit.

J'ai proposé un dosage de l'acide aminé dans NaOH par colorimétrie et grâce à M_{acide} on trouve $m_{\text{H}_2\text{O}}$ car on connaît la masse du produit.

D'où le taux d'hydratation. Fin du TP.

7. Donner le taux d'hydratation

8. En déduire le rendement de la synthèse.

Bélaoui, assez long. Les appels sont sursumants car l'examinateur écoute et donne la correction que ce soit bon ou faux....

Note,