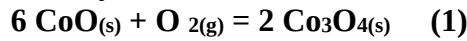


Questions ouvertes

QO3. L'oxyde de cobalt CoO peut être oxydé en Co_3O_4 selon la réaction d'équation bilan :



Afin d'étudier cette transformation, on introduit dans un récipient de volume V_0 $n_1 = 1,00$ mol de monoxyde de cobalt solide, $\text{CoO}_{(s)}$, et $n_2 = 0,300$ mol de dioxygène gazeux.

Le récipient est maintenu à la température de 1150 K.

On observe en particulier une évolution différente du système chimique selon le volume initial du récipient V_0 .

Interpréter et indiquer la composition du système en fonction du volume V_0

Données

Constante d'équilibre de la réaction (1) $K^\circ(1150\text{K}) = 0,31$

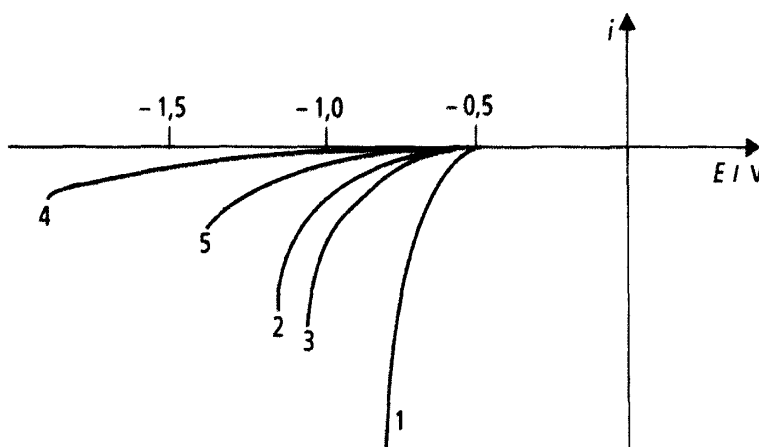
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$ sera considéré comme un gaz parfait.

Les deux solides $\text{CoO}_{(s)}$, et $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ sont non miscibles.

QO4. L'une des applications industrielles du nickel est la protection contre la corrosion. On peut en effet protéger une pièce en fer en la recouvrant d'une couche de nickel. Ce dépôt de nickel peut être réalisé de façon électrolytique : la pièce de fer à nickeler constitue la cathode, l'anode est en nickel très pur et le bain électrolytique est une solution de chlorure et de sulfate de nickel (II).

Afin de déterminer les conditions optimales de dépôt du nickel, on étudie les branches cathodiques des courbes intensité-potential pour divers bains, la cathode étant en nickel.



- 1 : pH = 1, 2, absence d'ions Ni^{2+}
- 2 : pH = 1, 5, absence d'ions Ni^{2+}
- 3 : pH = 1, 5, présence d'ions Ni^{2+}
- 4 : pH = 3, 5, absence d'ions Ni^{2+}
- 5 : pH = 3, 5, présence d'ions Ni^{2+}

A partir de l'analyse de ces courbes (position relative en fonction du pH en particulier), proposer des conditions pour le dépôt de nickel, commenter le choix du matériau d'anode.

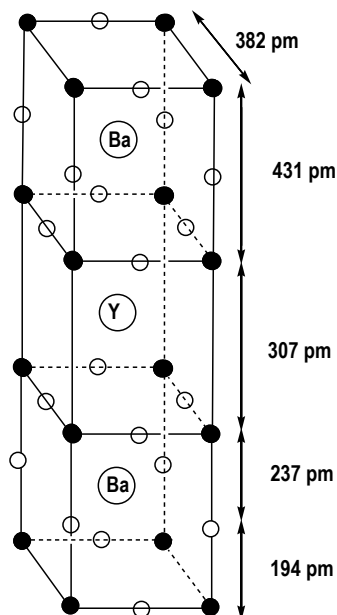
Donner une expression de la vitesse de dépôt (en μm par seconde)

Données :

$E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$

Exercices

E4



Ions cuivre : sphères noires
Ions oxyde : sphères blanches

On se propose d'étudier le supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Ce solide contient des anions oxydes O^{2-} et des cations Y^{3+} et Ba^{2+} ainsi que des ions cuivre Cu^{2+} et Cu^{3+} en proportions variables.

La structure cristalline idéale du supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ est de type perovskite ; elle figure ci-contre. Elle est de type quadratique.

1) Retrouver à l'aide de cette maille conventionnelle la formule brute du supraconducteur.

2) Quelle serait la valeur de x si tous les ions cuivre dans le supraconducteur étaient au nombre d'oxydation + II ?
Même question dans le cas où tous les ions cuivre seraient au nombre d'oxydation + III.

E5 : Le carbonate de strontium (SrCO_3) est pratiquement insoluble dans l'eau, mais sa solubilité s'accroît significativement si l'eau est saturée en dioxyde de carbone. On pourra assimiler $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ à $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$.

Q1. Le strontium est un élément alcalino-terreux et se situe sur la 5^{ème} période de la classification périodique. Déterminer son numéro atomique.

Q2. Etablir le diagramme de prédominance des espèces du carbone ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) en fonction du pH de la solution.

Q3. Déterminer la solubilité s du carbonate de strontium dans l'eau pure.

On dissout du carbonate de strontium jusqu'à saturation dans une solution aqueuse où barbote du gaz carbonique sous une pression fixe en dioxyde de carbone de 1,0 bar.

Q4. Déterminer la solubilité s' du carbonate de strontium dans cette solution.

Données : Constantes thermodynamiques à 298 K

- Produit de solubilité du carbonate de strontium : $K_s = 7,6 \cdot 10^{-10}$
- dissolution du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$ $K^\circ = 2,4 \cdot 10^{-2}$
- Constantes d'acidité : $\text{pKa}_1 (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,3$ $\text{pKa}_2 (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$
- Produit ionique de l'eau $K_e^\circ = 10^{-14}$

E6. On s'intéresse à la synthèse du composé **C2**. Pour traiter cette synthèse, on s'appuiera sur les **documents 1 à 3**. La séquence réactionnelle conduisant au composé **C2** est détaillée dans le document 3.

Q1. Commenter la phrase en gras dans le document 1.

Q2. A l'aide des documents, proposer une structure pour le composé **7** en précisant la stéréochimie et un mécanisme pour sa formation. Justifier les éventuelles sélectivités observées.

Q3. Expliquer en quoi l'obtention du composé **7** à partir du composé **6** utilise la stratégie umpolung.

Q4. Donner la structure du composé **9**. De quel type de réaction s'agit-il ? Décrire le mécanisme de formation du composé **9**.

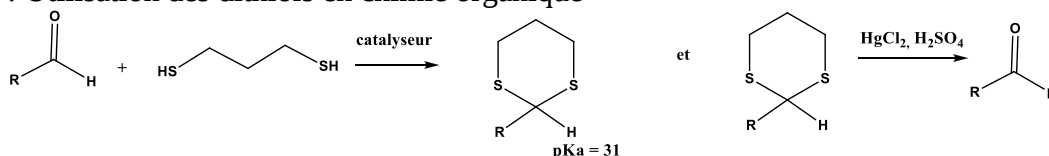
Q5. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **C2** à partir du composé **10**. Le catalyseur acide pourra être modélisé par l'ion H^+ .

Document 1 : umpolung

D'après Encyclopédie gratuite

En chimie organique, l'umpolung (/umpolun/ de l'allemand, renversement de polarité) est une modification chimique qui a pour but d'inverser la polarité d'un groupe fonctionnel. Cette modification permet l'application de réactions secondaires qui n'auraient pas été possibles autrement. Ce concept a été introduit par Seebach et Corey. **Des applications classiques de l'umpolung peuvent être trouvées dans l'utilisation des réactifs de Grignard (appelés encore organomagnésiens mixtes)**

Document 2 : Utilisation des dithiols en chimie organique



Document 3 : Séquence réactionnelle conduisant au composé **C**

