

Capacités expérimentales

CE 1 : Montage de Dean-Stark : schéma annoté , intérêt , exemples d'application et conditions d'utilisation

CE2 : Courbe intensité -potentiel : schéma du montage permettant de la tracer et allure(s) .

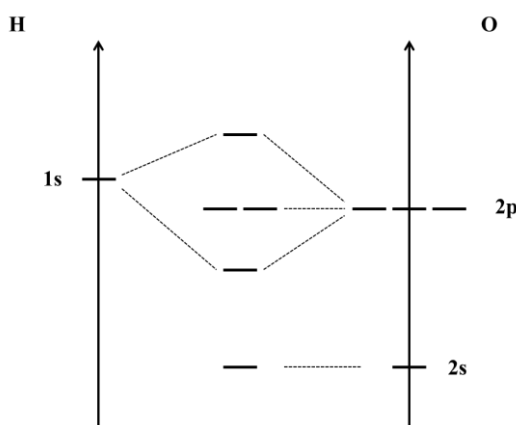
CE3 . Titration des ions chlorure par une solution de nitrate d'argent : expression de pAg en fonction du volume de la solution titrante introduite lors d'un suivi potentiométrique .(Rappel le matériel nécessaire à ce suivi) .

CE 4 : Recristallisation : principe , montage

Questions en vrac :

Q1. TD B18 Le moment dipolaire de $HO^\bullet$ a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, $1 D = 3,34 \times 10^{-30} C.m$). Commenter, à partir du diagramme des orbitales moléculaires fourni , la polarité de la liaison H–O. Déduire également de ce diagramme lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.

On commentera au préalable ce diagramme et on précisera les caractéristiques des OM .

Document 2 - Diagramme d'orbitales moléculaires du radical $HO^\bullet$ 

Numéros atomiques H : 1 O : 8

Q2. Dépôt électrolytique de nickel ou nickelage électrochimique

On réalise le nickelage pour un potentiel fixé à $E = -0,65 V$, à $pH = 4,5$, d'une solution dont la concentration en Ni^{2+} est $C = 1,0 molL^{-1}$

La densité de courant mesurée est $j = -5,0 A dm^{-2}$.

Le surpotentiel pour la réduction des ions nickel η_{Ni} est donné par la relation

$$\eta_{Ni} = -0,15 \log |j_{Ni}| - 0,31$$

avec η_{Ni} en V et j_{Ni} en $A.dm^{-2}$.

Définir et calculer le rendement faradique pour le dépôt de nickel.

Calculer la vitesse de dépôt de nickel en micromètres par minute.

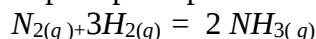
Données

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

$M(Ni) = 58,7 g mol^{-1}$; masse volumique du nickel $\rho_{Ni} = 8,90 ; 10^3 kg m^{-3}$

Q3. Ecrire le mécanisme de l'hydrolyse acide de l'anhydride éthanóïque .

Q4. L'ammoniac est fabriqué industriellement par le procédé Haber-Bosch à partir de diazote et de dihydrogène en présence d'un catalyseur composé principalement de fer :



La réaction se déroule dans un réacteur parfaitement agité de volume $V=20m^3$. Pour optimiser la production d'ammoniac, la réaction se déroule à haute pression (300bar) et à haute température (450°C). On se placera en régime permanent.

Le réacteur est alimenté par un mélange stoechiométrique de diazote et de dihydrogène avec un débit volumique $D=0,75 m^3 \cdot s^{-1}$, le mélange réactionnel est soutiré avec le même débit.

Sachant que la concentration en ammoniac sortant est $[NH_3]_{sortie} = 930 mol \cdot m^{-3}$, calculer la vitesse de formation de l'ammoniac dans le réacteur.

En déduire la masse d'ammoniac fabriquée par ce réacteur par heure de fonctionnement.

Q5. En phase gazeuse le pentachlorure de phosphore se décompose selon $PCl_{5(g)} \rightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$. A 250°C, sous une pression totale $P_1 = 1 \text{ bar}$, la densité du mélange gazeux obtenu à partir de pentachlorure de phosphore pur est $d = 3,90$.

A quelle température faut-il opérer sous une pression totale P_1 pour que le taux de dissociation du pentachlorure de phosphore à l'équilibre soit de 90 % ?

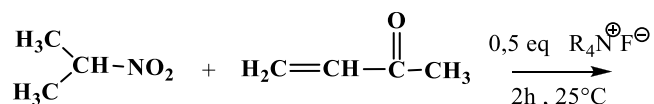
Données :

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$
$PCl_3 \text{ (gaz)}$	-287,0	311,7
$PCl_5 \text{ (gaz)}$	-374,9	364,5
$Cl_2 \text{ (gaz)}$	0	223,0

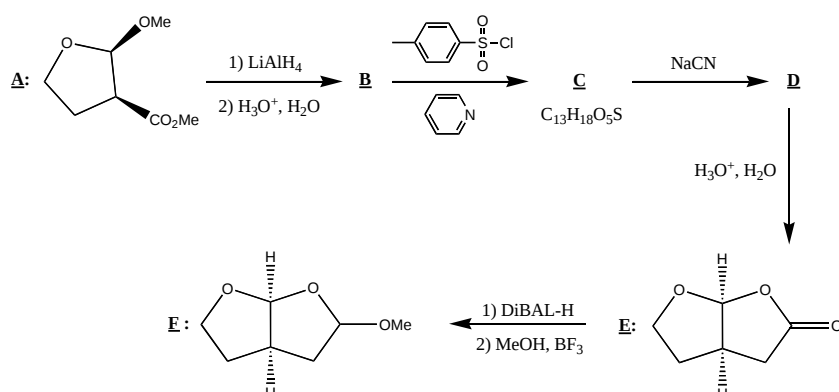
Masses molaires atomiques ($gmol^{-1}$) P : 31 Cl : 35,5

Q6. Déterminer la formule du produit obtenu par addition de Michael dans les conditions décrites ci-dessous



Exercices

E1. Le 2-méthoxyhexahydrofurofurane est synthétisé en six étapes à partir de l'ester **A**. Le schéma synoptique de l'élaboration de l'acétal **F** est proposé ci-dessous :



L'ajout de tétrahydruroaluminate de lithium ($LiAlH_4$) à l'ester **A** en solution dans l'éthoxyéthane conduit, après hydrolyse acide, à la formation d'un composé **B** présentant en spectroscopie d'absorption infrarouge

une bande large centrée à $\sigma = 3300 \text{ cm}^{-1}$. Ce composé est ensuite placé en solution dans le chloroforme, puis de la pyridine et du chlorure de *p*-toluènesulfonyl sont ajoutés. Un composé **C** de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ est obtenu. L'ajout au composé **C** de cyanure de sodium fournit **D** qui présente en infrarouge une bande fine centrée à $\sigma = 2200 \text{ cm}^{-1}$.

Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit à la formation du composé **E** dont le spectre RMN ^1H est présenté dans le tableau donné plus loin. **E** est réduit dans le toluène par le DiBAL-H. Après une heure de réaction, du méthanol et un acide de Lewis sont ajoutés au mélange réactionnel. Le composé **F** est finalement isolé.

Q1. Déterminer les formules de B, C et D.

Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit intermédiairement à la formation d'un composé **D'** de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Le spectre infrarouge d'un tel composé présente notamment une bande large entre 2500 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} et une bande fine centrée à $\sigma = 1665 \text{ cm}^{-1}$.

Q2. Indiquer la formule topologique du composé **D'** et en déduire le mécanisme de formation du composé **E**.

Q3. Analyser le spectre RMN de **E** et attribuer chaque signal au(x) noyau(x) qui en est (sont) responsable(s).

Q4. Le DiBAL-H est un réducteur, donneur d'hydrure de formule brute $(\text{iBu})_2\text{AlH}$. En considérant la formule semi-développée de **E**, proposer un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

Spectre RMN ^1H du composé **E** (t=triplet, d=doublet, m=multiplet):

Déplacement chimique δ (en ppm)	Multiplicité	Intégration
2,00	td	2
2,65	d	2
3,17	m	1
4,00	t	2
6,10	d	1

E2 : Le tableau ci-dessous donne la masse maximale de KI que l'on peut totalement dissoudre dans 100 mL d'eau en fonction de la température.

Température t ($^{\circ}\text{C}$)	-10	0	20	40	60	80	100	110
Masse d'iodure de potassium $\text{KI}_{(\text{s})}$ (g)	115,1	127,5	144,0	160,0	176,0	192,0	208,0	215,0

a) Calculer x , la fraction molaire maximale en iodure de potassium dissout dans le mélange aux différentes températures.

b) On considère comme système thermodynamique une solution aqueuse d'ions $\text{K}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ en contact avec de l'iodure de potassium solide $\text{KI}_{(\text{s})}$, à la température T et à la pression P . Exprimer pour ce système la différentielle dG de l'enthalpie libre en fonction des variables décrivant le système.

c) On considère comme transformation élémentaire la dissolution spontanée d'une quantité de matière dn de $\text{KI}_{(\text{s})}$ dans la phase aqueuse à température T et pression P constantes. Comment se simplifie l'expression de dG précédemment donnée ?

d) À quelle condition sur les potentiels chimiques cette transformation est-elle possible ?

e) Dans le cas où le système est à l'équilibre, que peut-on dire sur G , la fonction enthalpie libre du système ? En déduire une relation entre les potentiels chimiques standard de $\text{I}^-_{(\text{aq})}$, $\text{K}^+_{(\text{aq})}$, $\text{KI}_{(\text{s})}$, la température T et la fraction molaire x .

Par la suite, on supposera les mélanges idéaux et on négligera l'influence de la pression sur les phases condensées.

f) En déduire l'équation reliant x , la fraction molaire maximale de l'iodure de potassium dissout, la température T et $\Delta_{\text{diss}}H^{\circ}(\text{KI}_{(\text{s})})$, l'enthalpie molaire standard de dissolution de l'iodure de potassium, que l'on considérera constante sur l'intervalle de température considéré.

g) À partir des valeurs numériques précédemment calculées, déterminer la valeur de $\Delta_{\text{diss}}H^{\circ}(\text{KI}_{(\text{s})})$.

E3. En solution aqueuse, l'imidazole forme des complexes avec de nombreux cations métalliques. Ces complexes servent de modèles pour l'étude de la complexation en milieu biologique entre des métaux et des molécules possédant des groupements de type imidazole, comme des motifs histidine. On s'intéresse ici à la complexation des ions argent Ag par l'imidazole.

L'imidazole, noté L, forme avec l'ion Ag^+ deux complexes, l'un à un ligand, noté $[AgL]^+$ et l'autre à deux ligands, noté $[AgL_2]^+$. On donne les courbes de distribution sur la **figure 6**.

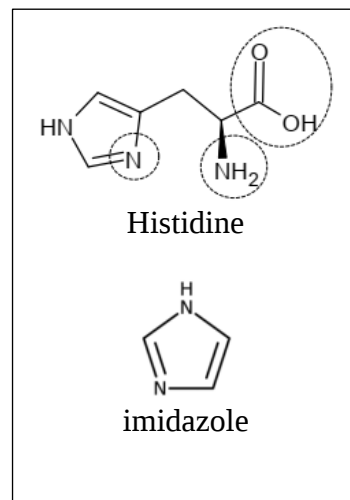
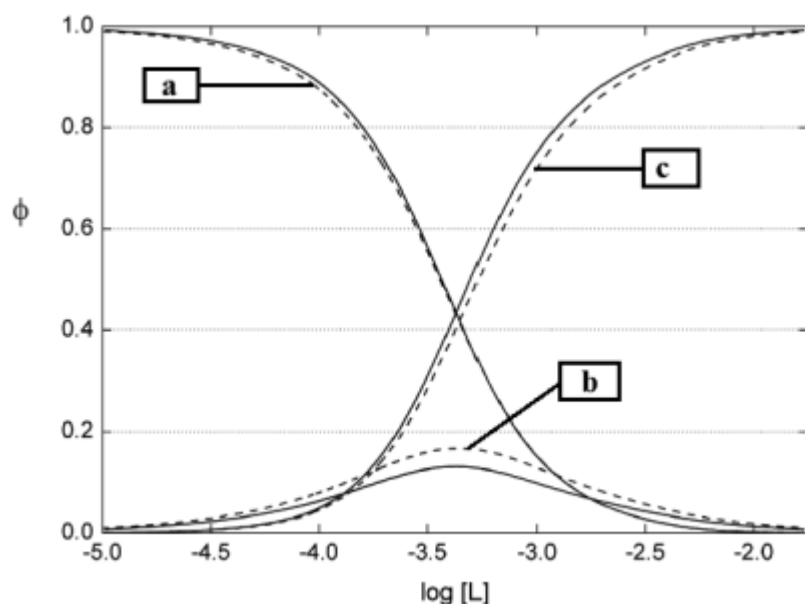
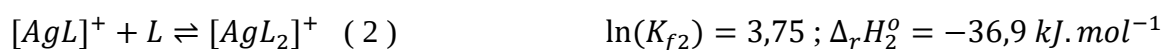


Figure 6 - Courbes de distribution pour les complexes des ions argent (I) avec l'imidazole (en pointillés) à 298,15 K (les courbes en trait plein correspondent aux complexes des ions argent (I) avec l'histidine, non étudiées); Φ représente la fraction molaire de l'espèce concernée tandis que $[L]$ représente la concentration en quantité de matière en ligand libre¹

Q1. Attribuer les courbes **a**, **b** et **c** aux espèces chimiques concernées en justifiant.

Q2. Commenter la stabilité de l'espèce chimique intermédiaire (espèce **b**). Écrire une équation pour la réaction, notée **(0)**, qui permet d'illustrer votre réponse.

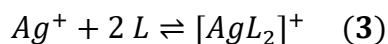
On donne à 25 °C les valeurs suivantes des grandeurs associées aux réactions modélisant la formation successive des complexes avec l'imidazole :



Les enthalpies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température.

Q3. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction **(0)**. Commenter.

Q4. Déterminer la valeur de la constante de formation globale β_2 du complexe à deux ligands, à 25°C, puis à 20°C, associée à la réaction suivante :



Comparer les résultats obtenus.

Q5. Estimer la valeur de l'entropie standard de réaction pour la réaction **(3)**. Commenter son signe.

E4. Etude d'une pile

Données : Potentiels standard (à pH = 0 et 25 °C) : couple Ag^+/Ag , $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$;
couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$.

Produit de solubilité : $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ $pK_s = 13,5$ $K_s = 3,2 \cdot 10^{-14}$.

Constantes d'acidité : $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$ $pK_{a1} = 2,0$; $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ $pK_{a2} = 7,0$.

Equilibre de dissolution : $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ $pK = -0,20$.

A l'échelle du laboratoire, il existe des cellules potentiométriques permettant l'analyse de compositions gazeuses.

La mesure de la teneur en dioxyde de soufre et trioxyde de soufre dans les gaz est intéressante puisqu'elle peut permettre l'étude des phénomènes de pollution.

Les piles permettant ces mesures font intervenir des métaux de transition et sont, en général, à électrolyte solide (domaine étendu des températures expérimentales).

L'étude se fera d'abord, afin de simplifier, par une analogie avec une pile classique (les solides sont purs et pour les solutés, on confondra activité et rapport $\frac{c_i}{c^\circ}$, c_i étant la concentration de l'espèce i et c° la concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1}) fonctionnant à température ambiante et permettant la mesure de la teneur en dioxyde de soufre :



A gauche : couple Ag^+/Ag , potentiel standard E_1° .

A droite : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, potentiel standard E_2° .

1- Déterminer la solubilité de Ag_2SO_3 en négligeant les propriétés basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

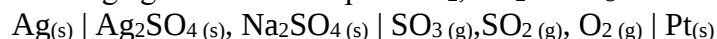
2- Déterminer la solubilité du solide Ag_2SO_3 dans un milieu tamponné à pH = 4,0 en prenant en compte les propriétés basiques de l'ion sulfite. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

3- Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation-bilan de la réaction globale de fonctionnement de la pile en considérant la polarité selon les conventions habituelles et en justifiant le choix des espèces majoritaires (on pourra considérer que l'on a $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar}$).

4- Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de E_1° , E_2° , P_{O_2} , P_{SO_2} , P° (pression standard égale à 1 bar), pK , pK_s , pK_{a1} et pK_{a2} .

5- Calculer la force électromotrice en considérant $P_{\text{O}_2} = P_{\text{SO}_2} = 1,0 \text{ bar}$.

En réalité, la cellule galvanique utilisée comprend un électrolyte solide et fonctionne entre 700 et 800 K afin de permettre l'analyse d'un mélange gazeux des composés O_2 , SO_2 et SO_3 :



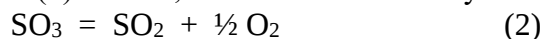
On considère les demi-équations d'oxydoréduction de chaque demi-pile sans tenir compte de la polarité :

A gauche : $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ potentiel standard E_1° .

A droite : $\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 e^- = \text{SO}_4^{2-}$ potentiel standard E_3° .

6- Quel est le couple rédox de la demi-pile de droite ?

On considère également l'équilibre (2) suivant, de constante thermodynamique K_2 , en phase gazeuse



7- Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de E_1° , E_3° , P_{SO_2} , P_{O_2} , P° , a_{Ag^+} , $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ et K_2 (la variable a_X représente l'activité de l'espèce X).