

Capacités expérimentales

CE 1 : Conductimétrie : principe , mise en œuvre et applications

CE2 : Extraction liquide -liquide : principe , protocole expérimental et optimisation

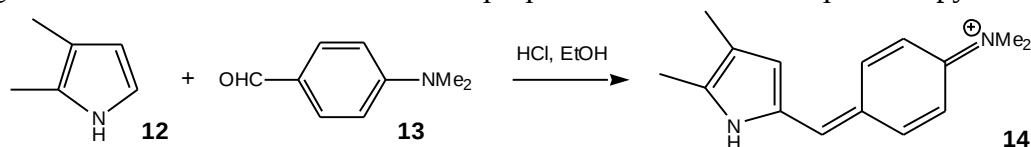
CE3 . Le résultat d'un titrage conduit à une valeur $C = 0,0105 \text{ molL}^{-1}$ avec une incertitude type $u = 0,0016321 \text{ molL}^{-1}$.

Exprimer correctement le résultat de ce titrage et rappeler les méthodes de calcul de l'incertitude type .
Qu'appelle-t-on écart normalisé ?

CE4 . Détermination d'une énergie d'activation

Questions en vrac :

Q1 : Les pyrroles non substitués en α de l'atome d'azote comme le 2,3-diméthylpyrrole **12** réagissent avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde **13** en milieu acide pour conduire à un iminium de coloration rouge-violet **14**. Il s'agit du test d'Ehrlich. Cette réaction implique une addition nucléophile du pyrrole **12** sur l'aldéhyde **13**.

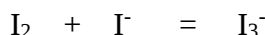


Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ?

Proposer un mécanisme pour la formation de l'iminium **14**.

Pourquoi le composé **14** est-il coloré ?

Q2 . La solubilité du diode dans l'eau est faible ($s = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), c'est pourquoi on préfère utiliser une solution de triiodure de potassium obtenue en dissolvant du diode dans une solution d'iodure de potassium. Il se produit la réaction d'équation :



Calculer la quantité maximale de diiode que l'on peut dissoudre dans un litre d'une solution d'iodure de potassium de concentration initiale $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

Q3. Il s'agit de déterminer la masse molaire du naphthalène à l'aide du camphre par la technique de cryoscopie.

Une solution liquide contient une masse $m_c = 100 \text{ g}$ de camphre et une masse $m_n = 1,00 \text{ g}$ de naphthalène.

La congélation de ce mélange commence à une température $T_A = T_{\text{fus}}(\text{camphre}) - \Delta T$.

Constitution de la phase liquide assimilée à un mélange idéal : camphre et naphthalène

Constitution de la phase solide : camphre

En utilisant les potentiels chimiques du camphre , établir la relation vérifiée par la fraction molaire du camphre en phase liquide x_{c^l} :

$$\ln x_{c^l} = - \frac{\Delta_r H_{\text{fus}}^\circ(\text{camphre})}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_A T_{\text{fus}}(\text{camphre})} \right).$$

En déduire , moyennant une hypothèse , que T peut se mettre sous la forme : $\Delta T = \frac{K m_n}{m_c M_n}$ en précisant

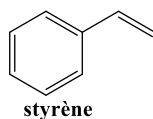
l'expression littérale de K .

Sachant que : $K = 37,7 \cdot 10^3 \text{ K.g.mol}^{-1}$ et $\Delta T = 2,945^\circ\text{C}$, calculer la masse molaire du naphthalène

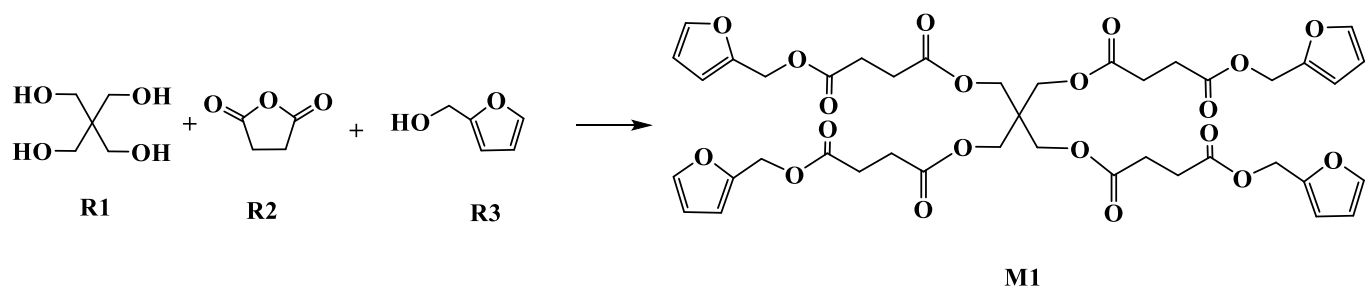
Q4. Polymères

Rappeler la définition d'un polymère .

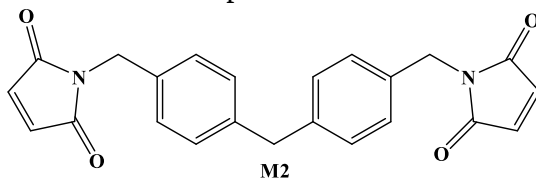
Proposer une structure pour la macromolécule linéaire obtenue par polymérisation du styrène et illustrer sur cet exemple la notion d'unité de répétition .



Proposer un mécanisme d eformation du composé M1 à partir des espèces R1 R2 et R3

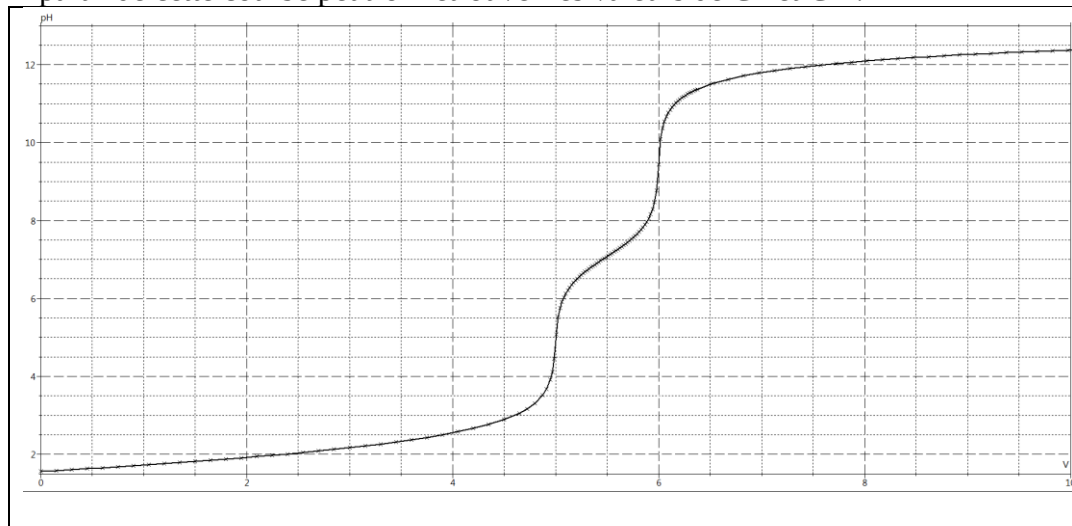


Donner la formule de la macromolécule obtenue à partir des monomères M1 et M2



Q5 .La simulation du titrage pH-métrique de $V = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse constituée d'un mélange d'acide sulfurique (concentration $C1$) et d'acide phosphorique (concentration $C2$) par une solution de soude (concentration $C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$) conduit à la courbe suivante représentée ci-dessous .

A partir de cette courbe peut-on retrouver les valeurs de $C1$ et $C2$?

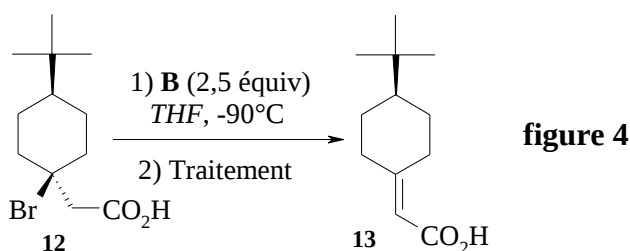
**Données :**

Acide phosphorique
associé aux constantes
d'acidité telles que
 $\text{pK}_a = 2,1 \quad 7,2 \quad 12,4$

Acide sulfurique :
Première acidité : forte
Deuxième acidité : $\text{pK}_a = 2$

Exercices

E1. L'espèce chimique **12** réagit avec 2,5 équivalents de **B** dans le tétrahydrofurane *THF* pour conduire très majoritairement, après traitement du mélange réactionnel, à l'alcène **13** (cf **figure 4**).



1. Quel est le type de réaction mis en oeuvre ici ? Justifier brièvement sa régiosélectivité.
 2. Quel est le rôle de **B**? Pourquoi convient-il d'en utiliser au moins deux équivalents plutôt qu'un seul ? Quel traitement permet d'obtenir finalement la molécule **13** ?
 3. Qu'aurait-on obtenu comme produit de réaction en remplaçant **B** par de l'éthanolate de potassium ?
 4. La molécule **12** est-elle chirale ? Si tel est le cas dessiner son énantiomère. Mêmes questions pour la molécule **13**.
- Représenter la conformation la plus stable de la molécule **12**.

E2. La (-)-menthone s'isomérise en (+)-isomenthone, sous l'effet d'une catalyse acide. L'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone peut être modélisée par la réaction représentée figure 15.

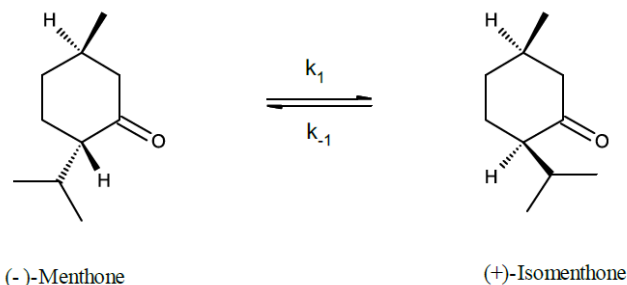


Figure 15 Réaction d'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone

La (-)-menthone et la (+)-isomenthone étant toutes deux chirales, un suivi cinétique de la transformation est réalisé par polarimétrie. Dans une enceinte maintenue à 65 °C, sont introduits :

- 15 mL de (-)-menthone ;
- 15 mL d'éthanol ;
- 100 mg d'Amberlyst solide.(catalyseur acide)

Le pouvoir rotatoire de la solution est mesuré à intervalles de temps réguliers par prélèvement et introduction d'un échantillon de solution dans une cuve de polarimétrie de longueur intérieure égale à $\ell = 10$ cm. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 4.

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	1440	1600
α (°)	-10,3	-8,1	-6,0	-4,4	-2,9	-0,8	1,5	2,6	4,4	4,4

Tableau 4 Valeurs expérimentales du pouvoir rotatoire α en fonction du temps

On désigne par $x(t)$ l'avancement volumique de la réaction d'isomérisation à l'instant t .

Établir l'équation différentielle à laquelle obéit $x(t)$. et en déduire la valeur du rapport k_1/k_{-1} .

La réaction d'isomérisation a aussi été étudiée à 111 °C et sa constante d'équilibre $K^\circ(T)$ a été déterminée expérimentalement : $K^\circ(111^\circ\text{C}) = 1,38$. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction d'isomérisation.

Pouvoirs rotatoires spécifiques à 25 °C dans l'éthanol

	$[\alpha]_D^{25}$ ($^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	T_{eb} sous 1 bar ($^{\circ}\text{C}$)	Densité à 298 K
(-)-menthone	-29,6	207	0,895
(+)-isomenthone	+91,7	205	

E3. L'équipe de K. Kaneda a montré que l'hydroxyapatite modifiée par le ruthénium (III) (RuHAp), obtenue par échange cationique à partir d'un sel $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, présentait une activité catalytique pour la réaction de Diels–Alder menée sous contrôle cinétique : *"by acting as a Lewis acid toward carbonyl groups, these cationic RuHAp exhibited catalytic activities for Diels–Alder reactions"* (Figure 8).

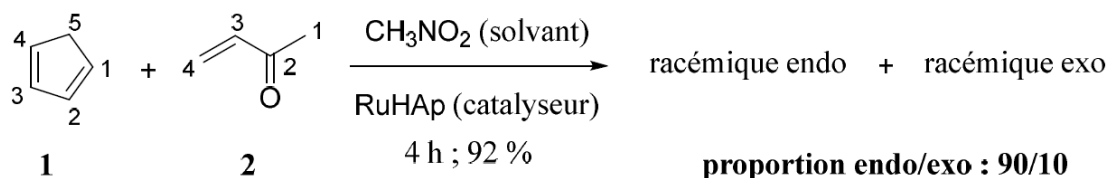


Figure 8. Schéma de synthèse de Diels–Alder étudiée par K. Mori *et al.*

- Donner le nom du composé **2** en nomenclature officielle.
- Donner la structure de Lewis du solvant CH_3NO_2 .
- Indiquer la structure des stéréoisomères de configuration formés par cette réaction. Préciser et justifier la relation de stéréoisomérisie qui relie les racémiques endo et exo. (à ce niveau il n'est pas demandé d'identifier ENDO et EXO)

On donne, dans le tableau 3 ci-dessous, les énergies des orbitales moléculaires frontalières et les coefficients des orbitales atomiques $2p_z$ (axe z perpendiculaire au plan des molécules) dans ces orbitales moléculaires pour les molécules **1** et **2**, avec la numérotation indiquée en figure 8

1	Orbitale moléculaire	Énergie	Coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires				
			$2p_z(\text{C}^1)$	$2p_z(\text{C}^2)$	$2p_z(\text{C}^3)$	$2p_z(\text{C}^4)$	$2p_z(\text{C}^5)$
	HO	-9,1 eV	0,57	0,42	-0,42	-0,57	0,00
	BV	0,5 eV	0,54	-0,40	-0,40	0,54	0,03

2	Orbitale moléculaire	Énergie	Coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires				
			$2p_z(\text{C}^1)$	$2p_z(\text{C}^2)$	$2p_z(\text{C}^3)$	$2p_z(\text{C}^4)$	$2p_z(\text{O})$
	HO	-10,9 eV	0,01	-0,06	0,66	0,66	-0,34
	BV	-0,05 eV	-0,01	-0,48	-0,44	0,61	0,41

Tableau 3. Données associées aux orbitales frontalières des composés **1** et **2**.

- Définir le terme « cycloaddition ». En expliquant clairement la démarche employée, attribuer les rôles d'électrophile et de nucléophile aux réactifs intervenant dans la réaction étudiée en figure 8.
- Représenter l'approche conduisant à la formation de l'un des composés du racémique endo. Justifier à partir de considérations orbitales que cette approche soit la plus favorable cinétiquement et conduise à des proportions endo/exo : 90/10.
- Proposer des conditions opératoires pour favoriser la formation du racémique exo.

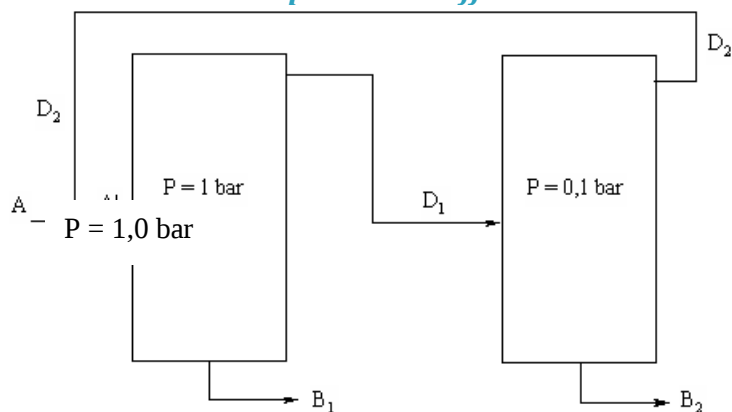
E4. On s'intéresse ici au mélange binaire de **méthanol** (composé **1**) et de **butanone** (composé **2**). L'installation de distillation est schématisée de façon simplifiée ci-dessous et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions différentes. Les pressions totales seront considérées comme constantes et égales

à 1,0 bar dans la première colonne, et 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes binaires isobares sont fournis en annexes **II** et **III**.

1. Au vu des diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvaient-on le prévoir ?
2. Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes ? Calculer la variance d'un système constitué de ce mélange particulier en équilibre avec sa vapeur et commenter la valeur obtenue.
3. Commenter le fait que l'abscisse du minimum n'est pas la même dans ces deux diagrammes.

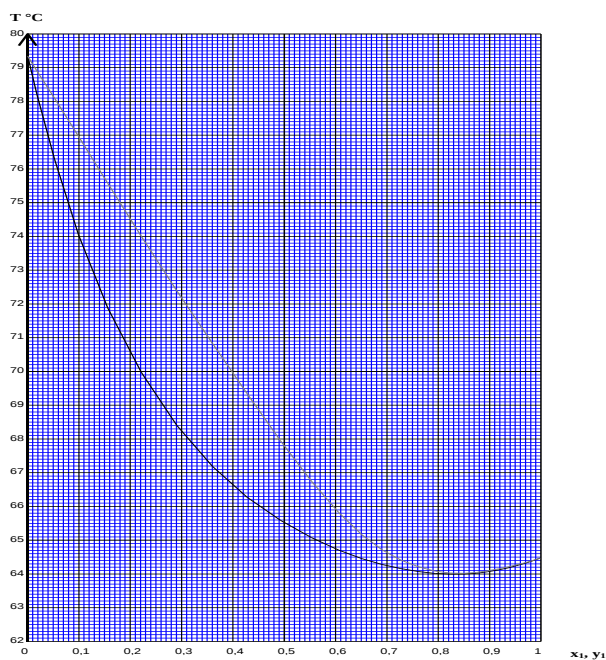
L'alimentation de l'ensemble a un débit A . Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit D_1 et une fraction molaire x_{D1} en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit B_1 et une fraction molaire x_{B1} en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit D_2 et une composition x_{D2} en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

Installation de distillation à deux colonnes à pressions différentes

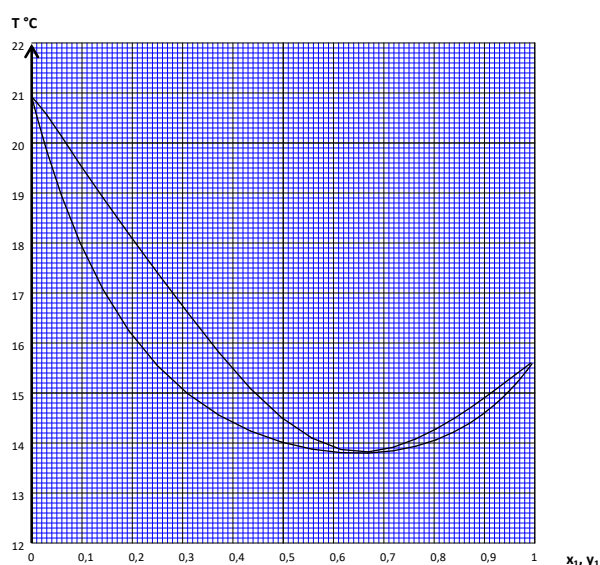


4. En vous basant sur les diagrammes binaires fournis en annexe **II** et **III**, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu B_1 et du distillat D_1 , si l'alimentation A a une fraction molaire proche de 0,5 ?
5. De même, quelles seront les compositions du résidu B_2 et du distillat D_2 ? Quel est l'intérêt de cette installation à deux colonnes par rapport à une distillation classique à une colonne ?
6. Le débit D_2 est égal à $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D2} = 0,67$. L'alimentation de la deuxième colonne a un débit $D_1 = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{D1} = 0,80$. Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global et en méthanol), calculer le débit de sortie B_2 ainsi que sa composition en méthanol x_{B2} .
7. L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit A égal à 100 kmol.h^{-1} et une composition $z_A = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne x_{B1} ainsi que le débit B_1 . Conclure sur l'efficacité de la séparation.

Annexe II
Diagramme isobare méthanol-butanone
(P = 1bar)



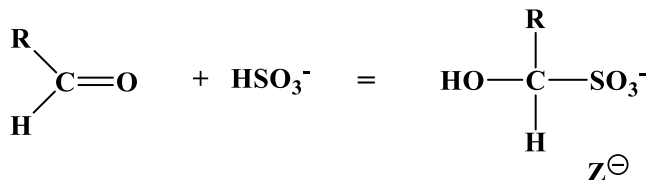
Annexe III
Diagramme isobare méthanol-butanone
(P = 0,1 bar)



E5 Étude de la réaction des ions hydrogénosulfite avec les aldéhydes

Données à 25°C $pK_a (SO_{2(aq)}, HSO_3^-(aq)) = 1,8$ $pK_a (HSO_3^-(aq) \text{ et } SO_3^{2-}(aq)) = 7,2$

On s'intéresse à la fixation des ions hydrogénosulfite sur les aldéhydes, l'équation de la réaction de fixation est donnée ci-dessous :

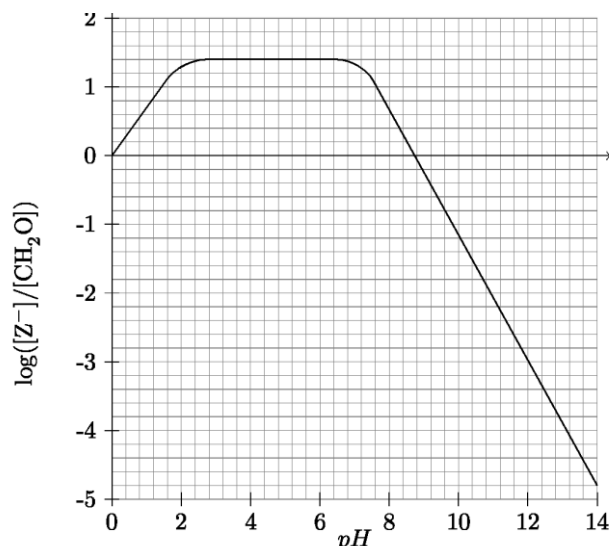


Soit K_R la constante d'équilibre de cette réaction.

1-Proposer un schéma de Lewis des ions hydrogénosulfite, sachant que l'atome central est l'atome de soufre et qu'il n'y a pas de liaison entre les atomes de soufre et d'hydrogène.

2-Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de l'adduit noté $Z^\ominus$.

Dans le cas où l'aldéhyde est le méthanal CH_2O , l'évolution de $\log([Z^\ominus]/[\text{CH}_2\text{O}])$ en fonction du pH est donnée ci-dessous.



3. Justifier qualitativement l'influence du pH sur le rapport $[Z^-]/[CH_2O]$

Dans le cas du méthanal, déterminer l'intervalle de pH pour lequel moins de 5% de l'aldéhyde est libre.

Sachant que le pH de la plupart des vins est voisin de 3,5, discuter de l'efficacité des ions hydrogénosulfite pour prévenir l'oxydation du méthanal du vin.

4) La valeur de la constante K_R dépend de la nature du groupement R de l'aldéhyde. On observe que la valeur de K_R est plus faible pour l'éthanal que pour le méthanal. Proposer une explication. Quelle conséquence cela peut-il avoir sur la conservation du vin?

E6. La production industrielle du dichlore se fait par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium $NaCl$. On étudie ici une solution qui correspond à la composition moyenne des océans, soit une concentration de $35 \text{ g} \cdot \text{L}$ ou $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans toute cette partie, la température sera prise égale à 25°C et la pression de chacun des différents gaz égale à 1 bar.

1) Toutes les électrolyses se font grâce à des anodes inertes (titane recouvert d'oxyde de ruthénium) ; le pH du compartiment anodique est maintenu constant et égal à 4.

a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à l'anode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur le titane, le surpotentiel du couple (Cl_2/Cl^-) vaut $\eta_A = 0,32 \text{ V}$ et celui du couple (O_2/H_2O) vaut $\eta_A' = 1,15 \text{ V}$ pour une densité de courant $j = 5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$.

Tracer l'allure des courbes densité de courant - potentiel $j(V)$ des deux couples sur une anode en titane et déterminer quelle réaction se produit à l'anode.

2) Dans un premier type d'électrolyseur, on utilise une cathode en acier. Le pH du compartiment cathodique est égal à 14.

a) Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à la cathode et calculer les potentiels d'équilibre.

b) Sur l'acier, le surpotentiel du couple (H_2O/H_2) vaut $\eta_c = -0,65 \text{ V}$ pour $j = 5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$, le système du sodium est rapide. Tracer l'allure des courbes $j(V)$ et déterminer quelle réaction se produit à la cathode.

c) Estimer la tension théorique aux bornes de la cellule d'électrolyse dans les conditions précédentes pour obtenir $j = 5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$

d) Industriellement, la tension nécessaire est supérieure à la valeur trouvée. Proposer une explication.

3) Dans un autre type d'électrolyseur, on utilise une cathode en mercure. Le sodium est soluble dans le mercure (liquide) et forme un « amalgame ». On doit alors considérer le couple ($Na^+/Na(Hg)$). Sur le mercure, le surpotentiel du couple (H_2O/H_2) vaut $\eta'_c = -1,70$ V pour $|j| = 5 \text{ kAm}^{-2}$. Le pH reste égal à 14.

a) Tracer la nouvelle allure des courbes $j(V)$ et déterminer quelle réaction se produit à la cathode de mercure.

b) Dans ces installations, la cathode est circulante : à la sortie de l'électrolyseur, l'amalgame est envoyé dans un réacteur appelé « décomposeur » dans lequel il entre en contact avec de l'acier (et du graphite comme catalyseur) ; le décomposeur reçoit aussi un courant d'eau. À l'aide des courbes $j(V)$, mettre en évidence l'existence de deux réactions, l'une à l'interface mercure-eau, l'autre à l'interface acier-eau. Quels sont les produits obtenus à la sortie du décomposeur ?

4) Aux bornes d'une cellule à cathode en acier, la tension est 3,45 V ; elle est de 4,40 V aux bornes d'une cellule à cathode en mercure.

a) Calculer l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore dans chaque cas.

b) Un des procédés est-il plus avantageux que l'autre ? Voyez-vous des inconvénients à l'utilisation d'une cathode en mercure ?

Données : Constante des gaz parfaits : $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $1F=96500 \text{ C}$ et si $T=298 \text{ K}$:

Constante d'Avogadro : $N_A=6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Potentiel standard à 25°C

	H_2O/H_2	O_2/H_2O	Na^+/Na	$Na^+/Na(Hg)$	$Cl_2(g)/Cl^-$
$E^0(V)$	0	1,23	-2,71	-1,84	1,36

Numéro atomique du Cl : $Z=17$ Masse atomique molaire du Cl : $M=35,5 \text{ g/mol}$