

Capacités expérimentales

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

Le montage de Dean-Stark est généralement utilisé pour déplacer une réaction équilibrée **en éliminant l'eau (produit de la réaction) par distillation hétéroazéotropique**.

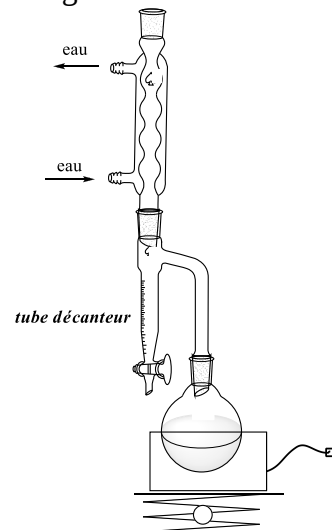
Exemples de réactions : acétalisation , estérification

Contraintes sur le choix du solvant de la réaction : il doit être

- non miscible à l'eau ,
- moins dense que l'eau
- et le mélange solvant-eau de composition hétéroazéotropique doit avoir une température d'ébullition inférieure à celles des réactifs et des produits .

Exemples classiques de solvant : cyclohexane toluène

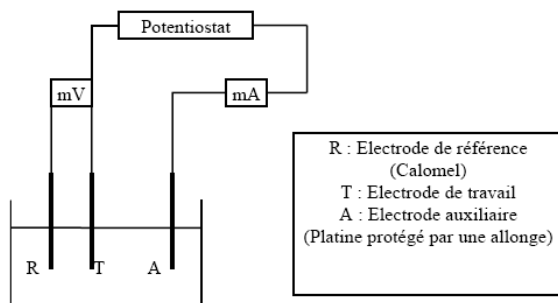
Montage



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

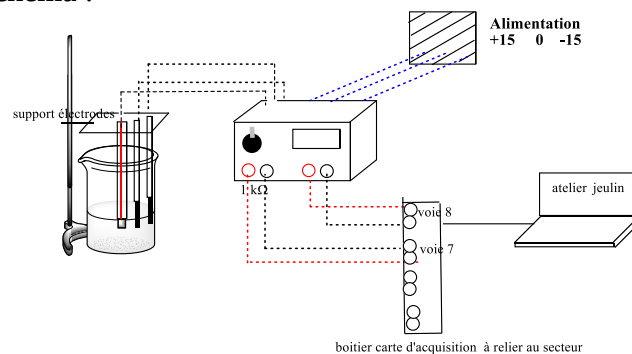
Allure et caractéristiques de la courbe associée à un système lent .

Le schéma classique :



Un exemple de montage pratique

Schéma :



L'intensité du courant qui traverse l'électrode siège d'une réaction électrochimique est liée à la vitesse de cette réaction .

Pour une réduction $\text{Ox} + n e \rightarrow \text{Red}$

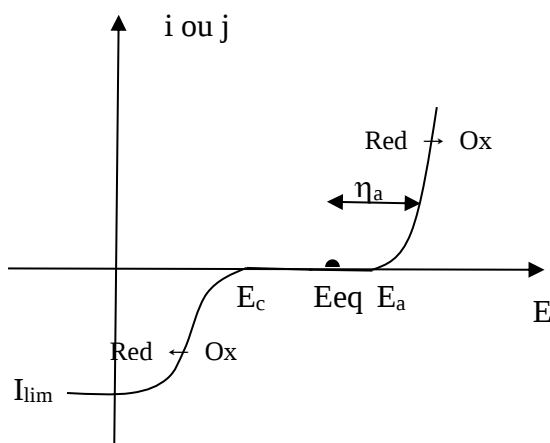
Si la vitesse est définie par $v = \frac{d(n_{\text{Red}})}{dt}$ $v = -\frac{i}{nF}$

Si la vitesse est définie par $v = \frac{1}{S} \frac{d(n_{\text{Red}})}{dt}$ $v = -\frac{i}{nSF}$

Allure de la courbe pour un système lent - couple Ox / Red sur une électrode

$i > 0$: oxydation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e$: l'espèce électroactive est Red

$i < 0$: réduction $\text{Ox} + n e \rightarrow \text{Red}$: l'espèce électroactive est Ox



Surpotentiel anodique $\eta_a = E - E_{eq}$

Oxydation possible si $E > E_a = E_{eq} + \eta_a \text{ seuil}$

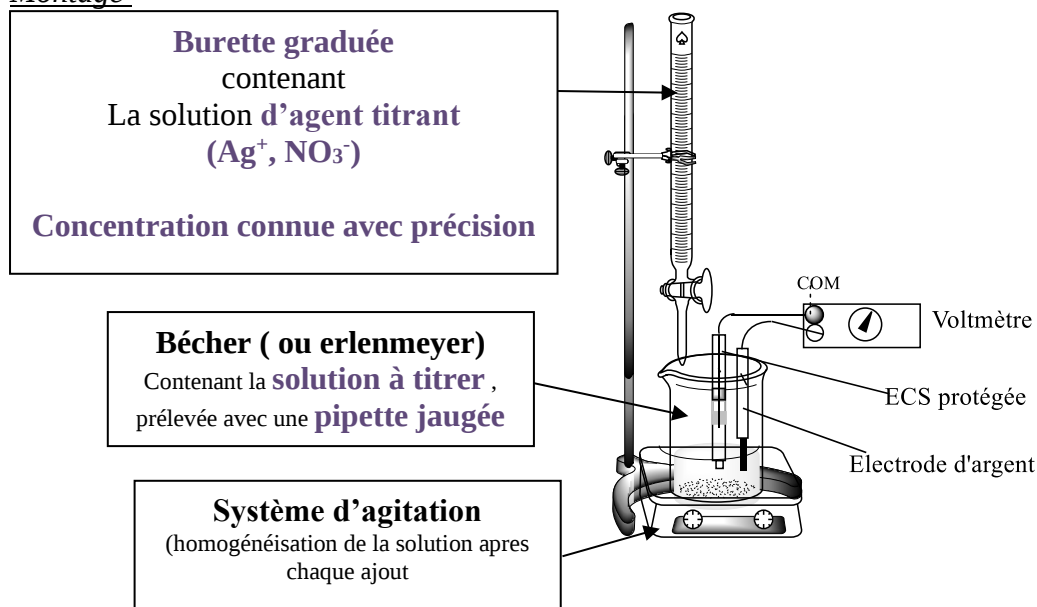
Réduction possible si $E < E_c = E_{eq} + \eta_c \text{ seuil}$

Existence d'un palier d'intensité si la diffusion de l'espèce électroactive vers l'électrode est le phénomène limitant.

Ex : $i_{lim} = k_{ox} n S [Ox]$

CE3. Titrage 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. (Rappeler le matériel nécessaire à ce suivi).

Montage



► Grandeur mesurée : ddp entre l'électrode d'argent et l'électrode de référence (ECS) : $U = E_{Ag} - E_{ECS}$

Avec $E_{Ag} = E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right)$

► Expression de $[Ag^+]$ au cours du dosage : établir un bilan de matière pour un volume V de solution de nitrate d'argent versé apres que la réaction support du dosage ait eu lieu.

Réaction support du titrage : $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(s)}$

Relation à l'équivalence ; $n(Ag^+)_{0 \rightarrow V_e} = n(Cl^-)_0$: $C_{Ag} V_e = C V_0$

	Cl^-	Ag^+	$AgCl_{(s)}$
$V = 0$	CV_0	-	-
$0 < V < V_e$	$CV_0 - C_{Ag}V$ $C_{Ag}(V_e - V)$	-	$C_{Ag}V$
$V = V_e$	-	-	$C_{Ag}V_e = CV_0$
$V > V_e$	-	$C_{Ag}(V - V_e)$	$C_{Ag}V_e = CV_0$

A partir des systèmes décrits dans le tableau ci-dessus, il n'y pratiquement pas d'évolution et donc il s'agit de la composition du système à l'équilibre.

Le précipité se forme usuellement dès la première goutte de solution titrante versée : alors en tout point du titrage, (et en supposant que l'équilibre s'établit instantanément), on peut écrire

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / C^{\circ 2} = K_S$$

$$V < V_e : E_{Ag} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_S V_{tot}}{C^\circ C_{Ag}(V_e - V)} \right)$$

$$V > V_e : E_{Ag} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{Ag}(V - V_e)}{C^\circ} \right)$$

$V = V_e$: le système est constitué d'une solution saturée de $\text{AgCl}_{(s)}$ ($n(\text{AgCl}) \simeq CV_0$) pour laquelle la seule réaction possible est $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$: réaction inverse de la réaction support du titrage et donc réaction très peu avancée et $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \varepsilon$, or $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / C^{\circ 2} = K_S$ soit $[\text{Ag}^+]^2 / C^{\circ 2} = K_S$

$$E_{Ag} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{2F} \ln(K_S)$$

Application : à partir de la valeur mesurée de ddp à l'équivalence, on peut déterminer la valeur de K_S .

CE 4 : Recristallisation : principe, montage

La recristallisation est une **méthode de purification** d'un composé **solide** basée sur la différence de solubilité à chaud et à froid des impuretés et de ce composé.

Choix du solvant de recristallisation : le composé à purifier doit être soluble à chaud dans ce solvant mais faiblement soluble à froid.

Pour les impuretés deux cas sont envisageables :

- Impuretés solubles à froid et chaud : elles resteront en solution lors du refroidissement et précipitation du solide à protéger.
- Impuretés insolubles à chaud : il faudra procéder à une filtration à chaud pour les éliminer avant que le composé ne précipite

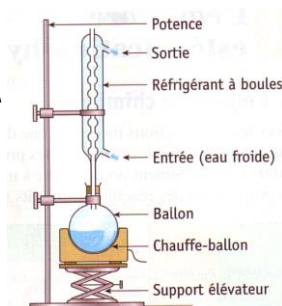
Protocole expérimental

A l'aide **d'un montage de chauffage à reflux**, procéder à la dissolution totale du composé d'intérêt

Si à l'issue de cette phase, il reste quelques traces de solides, filtrer à chaud sur filtre plissé.

Laisser ensuite revenir à température ambiante et refroidir éventuellement : le composé d'intérêt précipite.

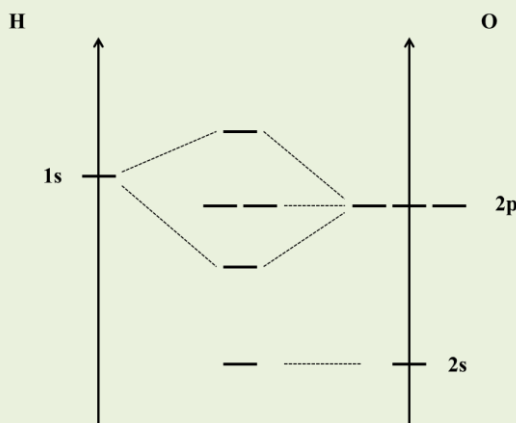
Isoler le composé d'intérêt par **filtration sous vide sur Büchner**.



Questions en vrac :

Q1. Le moment dipolaire de $\text{HO}^\bullet$ a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$). 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 $\text{HO}^\bullet$



Numéros atomiques H : 1 O : 8

Commentaires du diagramme fourni

- 1 seule interaction mise en évidence : $1s (\text{H}) - 2p (\text{O})$, si HO est suivant l'axe Oz $1s(\text{H}) - 2p_z (\text{O})$
- 3 orbitales non liantes $2s (\text{O})$, $2p_x (\text{O})$ et $2p_y (\text{O})$

L'interaction $1s (\text{H}) - 2p_z (\text{O})$ conduit à une OM liante plus basse en énergie, une OM antiliante, plus haute en énergie. Ces 2 orbitales sont de symétrie σ .

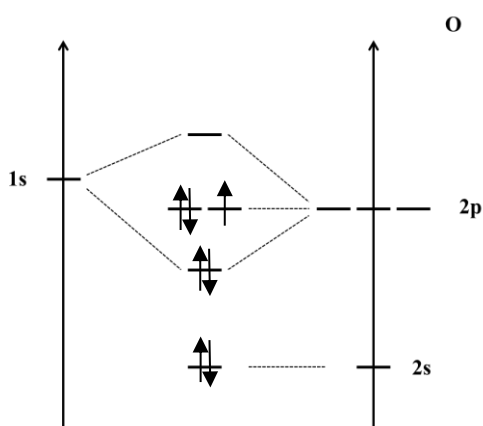
L'orbitale non liante $2s (\text{O})$ a une symétrie σ , les orbitales non liantes $2p$ ont une symétrie π .

L'absence d'interaction entre $1s (\text{H})$ et $2s (\text{O})$ s'interprète par un écart d'énergie trop grand entre les deux orbitales.

L'absence d'interaction pour les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ s'interprète par un recouvrement nul avec $1s (\text{H})$ pour des raisons de symétrie.

Répartition des électrons sur les OM :

Nombre total d'électrons de valence : $1 + 6 + 7$



L'électron célibataire est décrit par une orbitale $2p (\text{O})$: **il est localisé sur l'oxygène**.

Moment dipolaire

S'approprier -Analyser : il faut faire apparaître une dissymétrie de charges.

Or dans le cadre de la théorie CLOA, une OM s'exprime selon $OM = \sum C_i O A_i$ et C_i^2 représente la probabilité de présence de l'électron au voisinage de l'atome i .

Les électrons sont TOUS décrits par des orbitales essentiellement développées sur l'oxygène, d'où une forte densité électronique sur O et une dissymétrie de charge correspondant à



Q2. Dépôt électrolytique de nickel ou nickelage électrochimique

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

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

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

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

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

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

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

Données

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

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

■ Le nickel est produit à la cathode, par réduction des ions Ni^{2+} selon $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$

Le rendement faradique s'exprime selon : $\rho_{\text{far}} = \frac{j_{\text{Ni}}}{j}$

avec j_{Ni} : densité de courant associée à la production de Ni et j : densité de courant globale.

Remarque : le rendement faradique représente également le rendement en Nickel défini par : $\rho = \frac{n(\text{Ni})}{n_{\text{max}}(\text{Ni})}$

Avec $n(\text{Ni})$ = quantité de matière de Ni effectivement formée et

$n_{\text{max}}(\text{Ni})$ = quantité maximale de Ni que l'on peut former, c'est-à-dire la quantité de matière de Ni formée si la totalité des électrons traversant la cathode sont impliqués dans la réduction des ions nickel.

A partir de la relation fournie, pour $E_{\text{cath}} = -0,65 \text{ V}$, on évalue $j_{\text{Ni}} = -4 \text{ A dm}^{-2}$ d'où

$$\rho_{\text{far}} = \frac{j_{\text{Ni}}}{j} = \frac{4}{5} = 0,8 \quad \text{ou rendement de } 80\%$$

Le rendement n'est pas de 100% car il se produit simultanément la réduction des ions H^+

■ L'unité imposée pour la vitesse de déposition permet de la définir comme la variation de l'épaisseur de la couche de nickel en fonction du temps : $v_d = \frac{de}{dt}$

Par ailleurs l'épaisseur de la couche de nickel qui se dépose peut s'exprimer en fonction des données selon :

$$e = \frac{\text{Volume}}{\text{surface}} = \frac{V}{S} \quad \text{et} \quad V = \frac{m_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}} = \frac{n_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}}$$

Le nombre de moles de nickel n_{Ni} est enfin lié à la densité du courant : $n_{\text{Ni}} = \frac{n}{2} \rho_{\text{far}} = \frac{Q}{2F} \rho_{\text{far}}$

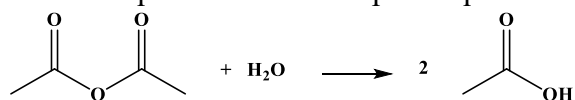
Soit finalement $\frac{de}{dt} = \frac{M_{\text{Ni}} \rho_{\text{far}}}{2 \rho_{\text{Ni}} S F} \frac{dQ}{dt}$; $v_d = \frac{M_{\text{Ni}} \rho_{\text{far}}}{2 \rho_{\text{Ni}} S F} j S$; $v_d = \frac{M_{\text{Ni}} \rho_{\text{far}}}{2 \rho_{\text{Ni}} F} j$

$$\text{A.N. : } v_d = \frac{5 \cdot 10^2 \cdot 58,7 \cdot 0,8}{2 \cdot 8,910^6 \cdot 96500} \frac{[\text{A m}^{-2} \cdot \text{g mol}^{-1}]}{[\text{g m}^{-3} \text{C mol}^{-1}]} = [\text{m s}^{-1}] \quad ; \quad v_d = 1,367 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$$

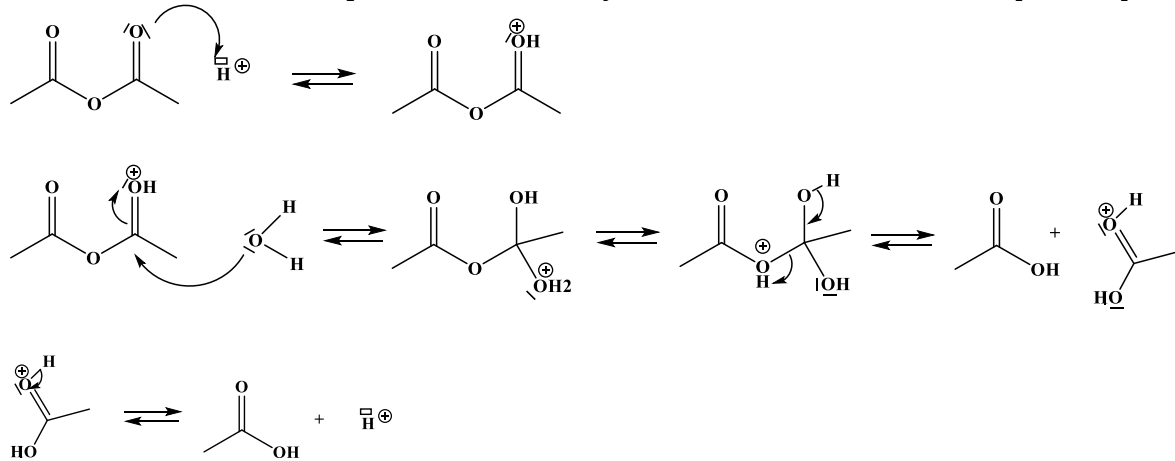
Conclusion : $v_d = 0,82 \mu\text{m min}^{-1}$

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

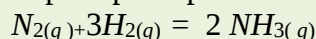
Pour un dérivé d'acide , la réaction d'hydrolyse conduit , par définition , à l'acide dont il est issu ; Ainsi , l'hydrolyse de l'anhydride éthanoïque est modélisée par l'équation :



Cette réaction est un exemple de réaction catalysée aussi bien en milieu acide que basique .



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 :

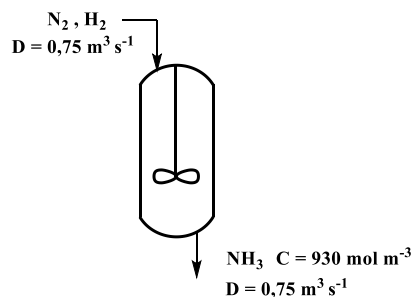


La réaction se déroule dans un réacteur parfaitement agité de volume $V=20\text{m}^3$. Pour optimiser la production d'ammoniac, la réaction se déroule à haute pression (300bar) et à haute température (450°C). On se placera en régime permanent.

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

Sachant que la concentration en ammoniac sortant est $[\text{NH}_3]_{\text{sortie}} = 930 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 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.



Bilan de matière en ammoniac :

R : Vitesse volumique de la réaction

$F_{\text{NH}_3, \text{e}} + 2 r V = F_{\text{NH}_3, \text{s}}$ r : Vitesse volumique de la réaction

Soit $2r V = F_{\text{NH}_3, \text{s}} = C D$

Vitesse volumique de formation de l'ammoniac : $r_f = 2 r$

$$r_f = \frac{C D}{V} = \frac{930 \times 0,75}{20} = 34 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$$

Masse d'ammoniac produite en une heure : $m = M r_f V \Delta t = 17 \times 34 \times 3600 = 40,15 \cdot 10^6 \text{ g}$

Q5. En phase gazeuse le pentachlorure de phosphore se décompose selon $\text{PCl}_{5(g)} \rightarrow \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$. 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 :

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

	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$
$\text{PCl}_{3(g)}$	-287,0	311,7
$\text{PCl}_{5(g)}$	-374,9	364,5
$\text{Cl}_{2(g)}$	0	223,0

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

S'appropriier – Analyser

- Question relative à l'influence de la température sur l'avancement d'une réaction $\Rightarrow$ relation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Hypothèse : $\Delta_r H^\circ$ indépendante de T :

$$\ln K^\circ(T) = \ln K^\circ(T_1) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

- Expression de K° en fonction du coefficient de dissociation α à l'équilibre :

Bilan de matière pour la réaction de dissociation en fonction du coefficient de dissociation α à l'équilibre :

	$\text{PCl}_{5(g)}$	$\rightarrow$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$+$	$\text{Cl}_{2(g)}$	n_{tot}
Initial	n_0					n_0
Equilibre	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$		$n_0\alpha$	$n_0(1 + \alpha)$

L'application de la loi d'action des masses conduit à $K^\circ = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5} P^\circ} = \frac{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5} n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \frac{P}{P^\circ}$

$$K^\circ = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{P^\circ}$$

- Relation entre le coefficient de dissociation et la densité

Pour un gaz, la densité s'exprime en fonction de sa masse molaire (gmol^{-1}) selon $d = \frac{M}{29}$

Pour le mélange gazeux à l'équilibre, la densité vérifie alors la relation :

$$29 d = \frac{n_0 \alpha}{n_0(1 + \alpha)} M(\text{Cl}_2) + \frac{n_0 \alpha}{n_0(1 + \alpha)} M(\text{PCl}_3) + \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} M(\text{PCl}_5)$$

Or $M(\text{PCl}_5) = M(\text{Cl}_2) + M(\text{PCl}_3)$

$$29 d = \frac{n_0}{n_0(1 + \alpha)} M(\text{PCl}_5) \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{M(\text{PCl}_5)}{29 d} - 1$$

Réaliser

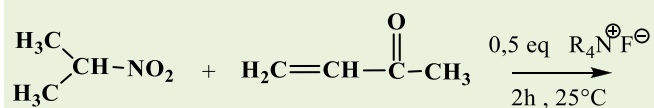
- Pour $T_1 = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$ $d = 3,90$ $\alpha = \frac{208,5}{29 \times 3,90} - 1 = 0,84$ et $K^\circ(T_1) = 2,4$

- Pour $\alpha = 0,90$ $K^\circ = 4,3$

- $\Delta_r H^\circ = 374,9 - 287 = 87,9 \text{ kJmol}^{-1}$

$$\ln 4,3 - \ln 2,4 = \frac{87,9 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{523} - \frac{1}{T} \right) \quad T = 538 \text{ K}$$

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



S'appropriier – Analyser

■ Addition de Michaël = addition d'un nucléophile carboné sur une α -énone

■ Nucléophile carboné

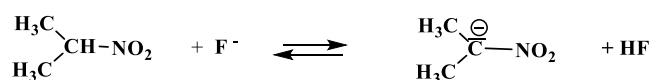
les principales possibilités : organométalliques ou énolate et pas extension base conjuguée d'un composé à H mobile, H en alpha d'un groupe à effet -M

NO_2 : groupe à effet -M fort ...

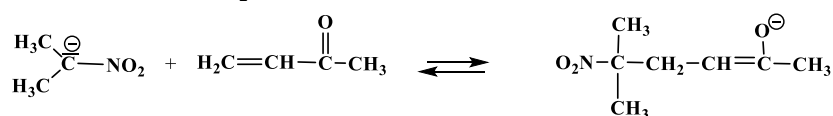
■ Obtention du nucléophile carboné : traitement par une base du composé nitré, c'est l'ion fluorure qui intervient ici comme base.

Réaliser

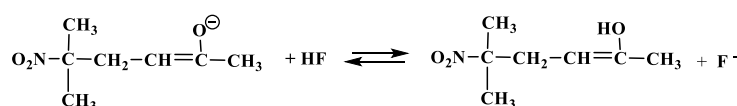
■ Réaction acide base



■ Addition nucléophile

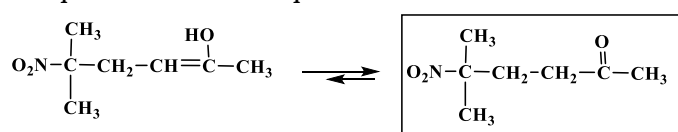


■ Acide-base :



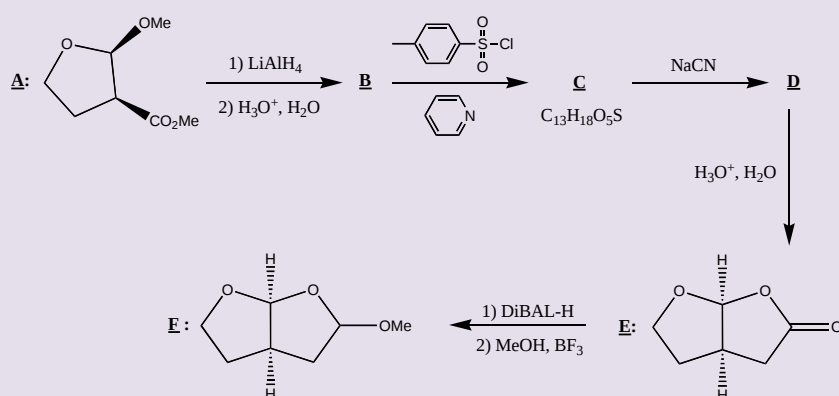
Régénération de F^- , ce qui justifie l'introduction en défaut, 0,5 eq

■ Equilibre céto enolique :



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 tétrahydruroaluminat 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'hydruure de formule brute $(\text{iBu})_2\text{AlH}$. En considérant la formule semi-développée de **E**, proposer un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

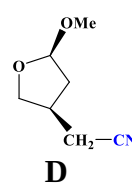
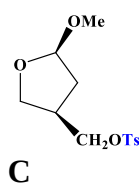
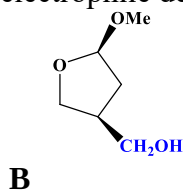
Spectre RMN ^1H du composé **E** (t=triplet, d=doublet, m=multiplet):

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

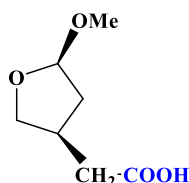
Q1. $\text{A} \rightarrow \text{B}$ Réduction de l'ester en alcool primaire par LiAlH_4 : $\text{RCO}_2\text{Me} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$

$\text{B} \rightarrow \text{C}$ Formation d'untosylate : $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{TsCl} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OTs}$

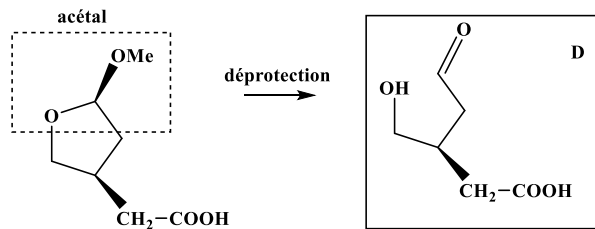
Activation électrophile de l'alcool qui facilite la S_N



Q2. D est un nitrile , exemple de dérivé d'acide : par hydrolyse acide on reforme l'acide . On peut donc d'abord envisager



Mais on a alors 7 atomes de carbone : incompatible avec $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ il faut trouver un autre groupe qui s'hydrolyse : l'acétal



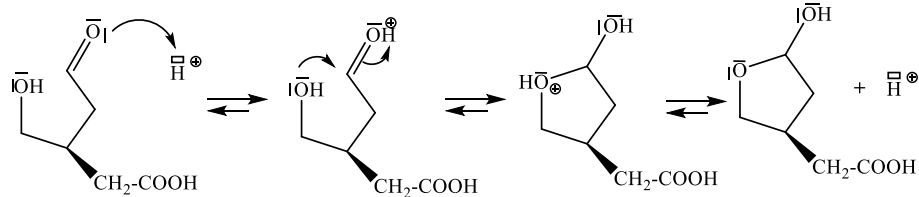
Mécanisme de formation de **E** (à partir de **D'**).

Observation de la formule de **E**

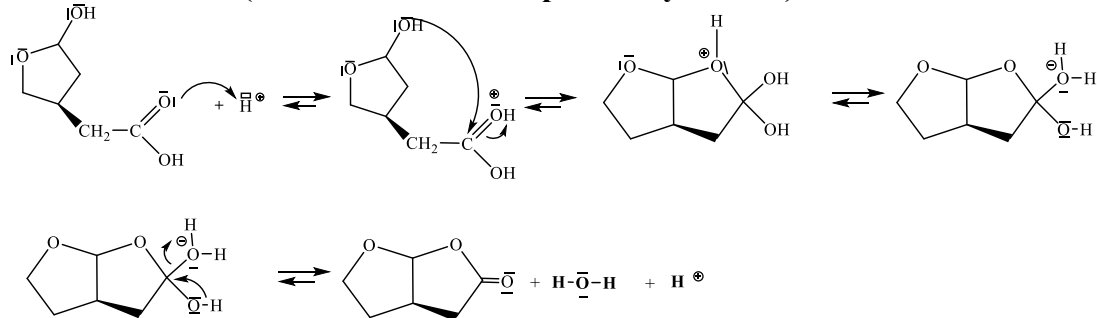
⇒ présence d'une fonction ester qui peut être obtenue selon alcool + $RCOOH$

⇒ présence d'une fonction acétal qui ne peut être obtenue qu'à partir de l'aldéhyde

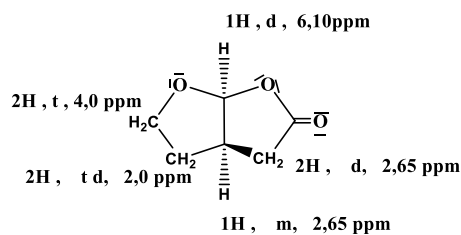
1) Réaction d'hémiacétalisation



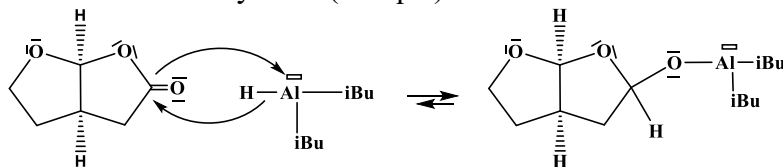
2) Réaction d'estérification (activation de l'acide par catalyse acide)



Q3.

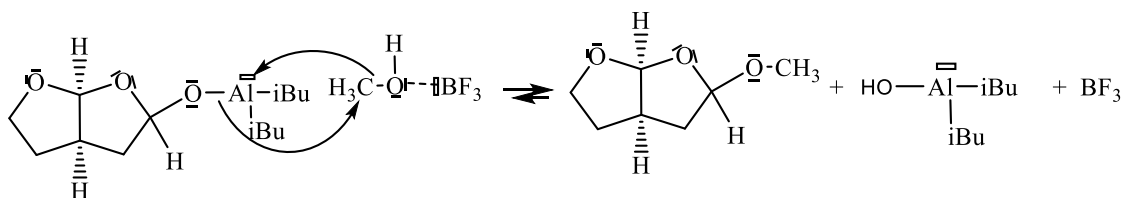


Q4. On envisage d'abord l'addition de l'hydrure (unique) sur la fonction ester



La suite est moins classique : il faut fixer un groupe méthyle sur l'oxygène, ce qui suppose un groupe du type CH_3 (δ^+). Or dans le milieu l'espèce susceptible de céder le groupe méthyle ne peut être que le méthanol ; il faut alors une activation électrophile de cet alcool : c'est l'intérêt de BF_3 , acide de Lewis

addition sur le méthanol complexé sur l'acide de Lewis BF_3



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 (°C)	-10	0	20	40	60	80	100	110
Masse d'iodure de potassium $KI_{(s)}$ (g)	115,1	127,5	144,0	160,0	176,0	192,0	208,0	215,0

- Calculer x , la fraction molaire maximale en iodure de potassium dissout dans le mélange aux différentes températures.
 - On considère comme système thermodynamique une solution aqueuse d'ions $K^+_{(aq)}$ et $I^-_{(aq)}$ en contact avec de l'iodure de potassium solide $KI_{(s)}$, 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.
 - On considère comme transformation élémentaire la dissolution spontanée d'une quantité de matière dn de $KI_{(s)}$ dans la phase aqueuse à température T et pression P constantes. Comment se simplifie l'expression de dG précédemment donnée ?
 - À quelle condition sur les potentiels chimiques cette transformation est-elle possible ?
 - 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 $I^-_{(aq)}$, $K^+_{(aq)}$, $KI_{(s)}$, 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.
- En déduire l'équation reliant x , la fraction molaire maximale de l'iodure de potassium dissout, la température T et $\Delta_{diss}H^\circ(KI_{(s)})$, l'enthalpie molaire standard de dissolution de l'iodure de potassium, que l'on considérera constante sur l'intervalle de température considéré.
 - À partir des valeurs numériques précédemment calculées, déterminer la valeur de $\Delta_{diss}H^\circ(KI_{(s)})$.

a) La fraction molaire de KI peut être définie à priori selon $x = \frac{n(KI)}{n(KI) + n(H_2O)}$.

Cependant la suite montre que l'on doit considérer les espèces dans la solution aqueuse obtenue après dissolution, alors $x = \frac{n(KI)}{n(K^+) + n(I^-) + n(H_2O)} = \frac{n(KI)}{2n(KI) + n(H_2O)}$

Et pour un litre de solution $n(H_2O) = 100 / 18 = 5,556$ mole

Les valeurs de la fraction molaire en iodure de potassium sont réunies dans le tableau suivant :

$t(^{\circ}C)$	-10	0	20	40	60	80	100	110
$m(KI)$ g	115,1	127,5	144	166	176	192	208,0	215
$n(KI)$	0,693	0,77	0,87	1	1,06	1,16	1,25	1,29
x	0,100	0,108	0,119	0,132	0,138	0,147	0,155	0,158

b) La fonction enthalpie libre dépend des variables T, P et nombre de moles des espèces présentes dans le système (KI solide, K^+ , I^- , H_2O), soit

$$dG = -SdT + VdP + \mu(KI_s)dn_{KI} + \mu(K^+)dn_{K^+} + \mu(I^-)dn_{I^-}$$

(pas de variation du nombre de moles d'eau)

c) On suppose que le KI se dissocie totalement en solution aqueuse donc

$$dn_{K^+} = dn_{I^-} = dn \text{ et } dn_{KI}(\text{solide}) = -dn$$

T et P sont maintenues constantes, d'où $dG = (-\mu(KI_s) + \mu(K^+) + \mu(I^-))dn$

d) La condition d'évolution s'écrit $dG < 0$

$dn > 0$, la condition d'évolution se réécrit : $\mu(KI_s) - \mu(K^+) - \mu(I^-) > 0$

Transformation envisagée $KI_s \rightarrow K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$

e) la condition d'équilibre s'écrit "G minimale", soit $dG = 0$ soit $\mu(KI_s) = \mu(K^+) + \mu(I^-)$

D'autre part, l'influence de P étant négligée : $\mu(KI_s) \approx \mu^\circ(KI_s)$

Et $\mu(K^+) = \mu^\circ(K^+) + RT \ln(x_{K^+})$ dans l'hypothèse d'un mélange idéal

Avec $x_{K^+} = \frac{n_{K^+}}{n_{K^+} + n_{I^-} + n_{H_2O}}$, $n_{K^+} = n_{I^-} = n$ (KI dissout), soit

$$x_{K^+} = \frac{n_{KI}}{n_{K^+} + n_{K^+} + n_{H_2O}} = \frac{n_{KI}}{2n_{K^+} + n_{H_2O}} \quad \text{soit } x_{K^+} = x, \text{ de même pour } x_{I^-}$$

f) A l'équilibre : $\mu^\circ(KI) = \mu^\circ(K^+) + \mu^\circ(I^-) + 2RT \ln x$,

Et $\mu^\circ(KI) - \mu^\circ(K^+) - \mu^\circ(I^-) = -\Delta_R G^\circ$ de la réaction de dissolution $KI_s \rightarrow K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$

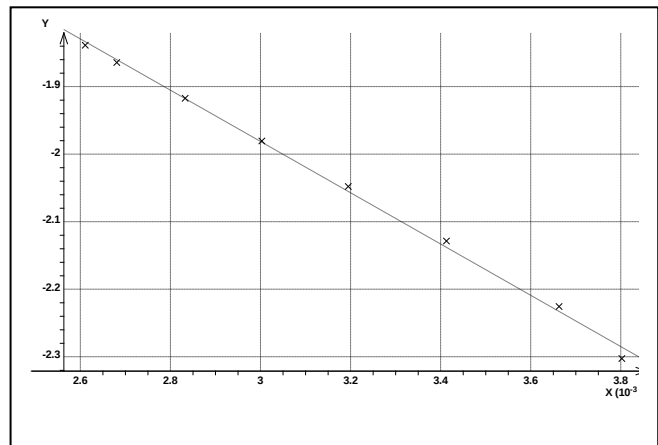
soit $-\Delta_R G^\circ = RT \ln x^2$ soit encore $RT \ln K^\circ = RT \ln x^2$

La relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$ s'écrit alors $\frac{d \ln x^2}{dT} = \frac{\Delta_{diss} H^\circ}{RT^2}$ ou $\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta_{diss} H^\circ}{2RT^2}$

Par intégration on obtient $\boxed{\ln x = -\frac{\Delta_{diss} H^\circ}{2RT} + cte}$

g) Ainsi si on trace les variations de $\ln x$ en fonction de $1/T$, on doit trouver une droite et de coefficient directeur $-\frac{\Delta_{diss} H^\circ}{2R}$

t	x	T	1/T	Ln x
°C				
-10.0	0.1000	263.0	0.003802	-2.303
0.000	0.1080	273.0	0.003663	-2.226
20.00	0.1190	293.0	0.003413	-2.129
40.00	0.1290	313.0	0.003195	-2.048
60.00	0.1380	333.0	0.003003	-1.981
80.00	0.1470	353.0	0.002833	-1.917
100.0	0.1550	373.0	0.002681	-1.864
110.0	0.1590	383.0	0.002611	-1.839



On trouve un coefficient directeur égal à - 379,6 d'où $\boxed{\Delta_{diss} H^\circ = 6,31 \text{ kJ mol}^{-1}}$

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**.

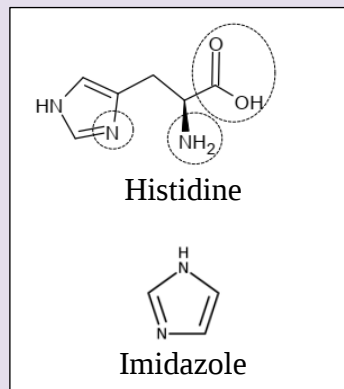
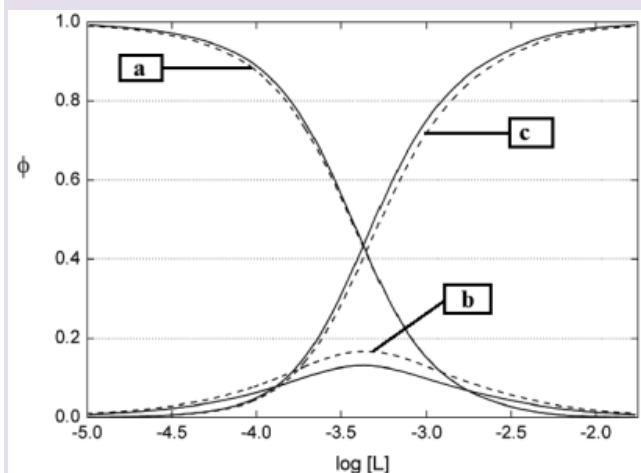
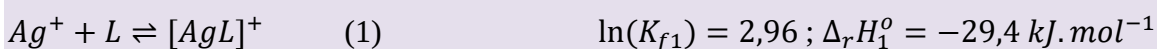


Figure 6 - Courbes de distribution pour les complexes des ions argent (I) avec l'imidazole (en pointillés) à 298,15 K (les courbes en trait plein correspondent aux complexes des ions argent (I) avec l'histidine, non étudiés); Φ représente la fraction molaire de l'espèce concernée tandis que $[L]$ représente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

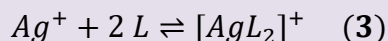
On donne à 25 °C les valeurs suivantes des grandeurs associées aux réactions modélisant la formation successive des complexes avec l'imidazole :



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 :



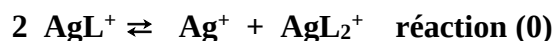
Comparer les résultats obtenus.

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

Q1. La courbe a est associée à l'espèce majoritaire lorsque la concentration en ligand est la plus faible et inversement la courbe c est associée à l'espèce majoritaire lorsque la concentration en ligand est la plus élevée.



Q2. L'espèce AgL^+ n'est pas prédominante : elle évolue vers les deux espèces Ag^+ et AgL_2^+ selon a réaction :



Q3. La réaction 0 est formellement la différence entre les réactions (1) et (2), on en déduit :

$$K^{\circ}_0 = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = e^{3,75 - 2,96} = 2,2$$

Q4. La réaction (3) est formellement la somme des deux réactions (1) et (2) :

$$K^{\circ}_3(25^{\circ}\text{C}) = K_{f1}K_{f2} = 8,2 \cdot 10^2$$

Et par intégration de la relation de Van't Hoff dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\ln K^{\circ}(T) = \ln K^{\circ}(298) + \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

De plus $\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r H_1^{\circ} + \Delta_r H_2^{\circ} = -66,3 \text{ kJmol}^{-1}$

$$K^{\circ}_3(20^{\circ}\text{C}) = 1,3 \cdot 10^3$$

On observe que $K^{\circ}_3(20^{\circ}\text{C}) > K^{\circ}_3(25^{\circ}\text{C})$ en accord avec le caractère exothermique de la réaction.

Q5. L'entropie standard de la réaction vérifie la relation $\frac{d\Delta_r G^{\circ}}{dT} = -\Delta_r S^{\circ}$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^{\circ}(T_2) - \Delta_r G^{\circ}(T_1) = -\Delta_r S^{\circ}(T_2 - T_1)$

En conclusion : $\Delta_r S^{\circ}(T_2 - T_1) = RT_2 \ln K^{\circ}(T_2) - RT_1 \ln K^{\circ}(T_1)$

$$\Delta_r S^{\circ} = -168,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^{\circ} < 0$ en accord avec la diminution du nombre d'entités.

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

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

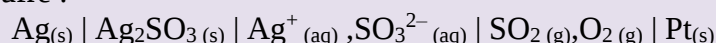
Equilibre de dissolution : $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ $\text{p}K = -0,20$.

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-} .

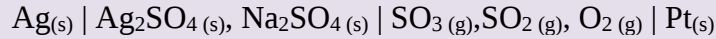
2- Déterminer la solubilité du solide Ag_2SO_3 dans un milieu tamponné à pH = 4,0 en prenant en compte les propriétés basiques de l'ion sulfite. Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

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 $P_{SO_2} = 1$ 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 $P_{O_2} = P_{SO_2} = 1,0$ 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 :



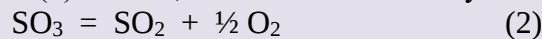
On considère les demi-équations d'oxydoréduction de chaque demi-pile sans tenir compte de la polarité :

A gauche : $Ag^+ + e^- = Ag$ potentiel standard E_1° .

A droite : $SO_3 + \frac{1}{2} O_2 + 2 e^- = SO_4^{2-}$ potentiel standard E_3° .

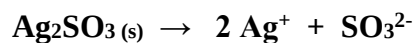
6- Quel est le couple rédox de la demi-pile de droite ?

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^+} , $a_{SO_4^{2-}}$ et K_2 (la variable a_X représente l'activité de l'espèce X).

1. On se place dans une solution saturée en sulfite d'argent qui est caractérisée par la réaction de dissolution



Si on néglige les propriétés basiques des ions sulfites, il n'y a pas d'autre réaction à considérer et alors la solubilité s peut s'exprimer selon

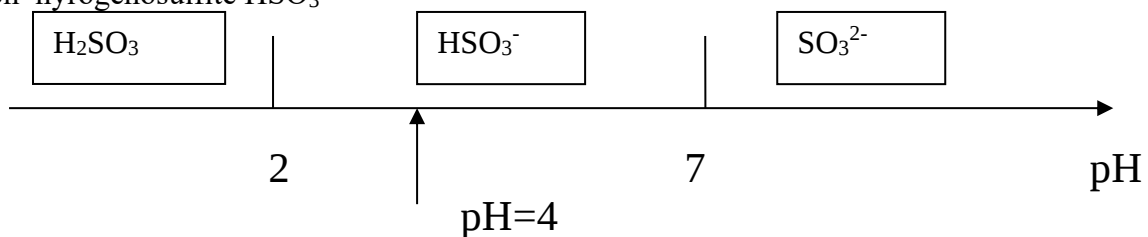
$$2s = [Ag^+] \text{ ou } s = [SO_3^{2-}]$$

Par ailleurs, à l'équilibre, la loi d'action des masses appliquée à la réaction de dissolution conduit à

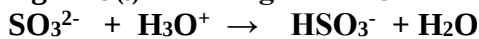
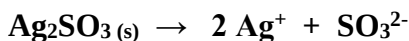
$$K_s = [Ag^+]^2 [SO_3^{2-}]$$

$$\text{On en déduit : } K_s = (2s)^2 s \text{ ou } s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

2. On considère à nouveau une solution saturée avec en plus la condition que le pH est fixé à 4. A partir du diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de SO_2 , on en déduit que l'espèce majoritaire est alors l'ion hyrogénosulfite HSO_3^-



Alors la solution est caractérisée par les deux réactions



Les ions sulfite étant minoritaires, on peut remplacer les deux réactions précédentes par la réaction globale de dissolution :



La solubilité s vérifie $2s = [Ag^+]$, $s = [HSO_3^-]$

$$\text{Or } K^\circ = \frac{[Ag^+]^2 [HSO_3^-]}{[H_3O^+]} \text{ d'où } K^\circ = \frac{(2s)^2 s}{[H_3O^+]} = \frac{4s^3}{[H_3O^+]}$$

$$\text{Conclusion : } s = \sqrt[3]{\frac{K^\circ \cdot 10^{-pH}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{K_s \cdot 10^{-pH}}{4 K_{a2}}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

On observe une solubilité plus grande, conformément aux résultats du cours :

« SO_3^{2-} ayant des propriétés basiques, la solubilité augmente quand le pH diminue »

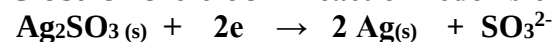
3. L'énoncé précisait « conventions habituelles », ce qui signifie que le compartiment de gauche est le pôle négatif et le compartiment de droite est le pôle positif.

Pour le pôle négatif (à gauche), le couple redox à considérer est Ag^+ / Ag

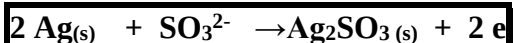
Sa demi-réaction électronique s'écrit $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$

Cependant, il faut considérer les espèces majoritaires : l'ion Ag^+ est issu de la dissolution de Ag_2SO_3 selon $\text{Ag}_2\text{SO}_3_{(s)} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$

Globalement la demi-réaction redox s'écrit donc



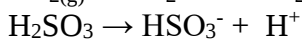
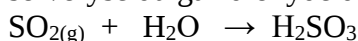
Enfin, s'agissant du pôle négatif, il se produit une oxydation, ce qui correspond à



Pour le pôle positif (à droite), le couple à considérer est $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$

Sa demi-équation redox s'écrit $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

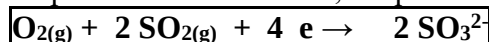
Cependant là encore il faut faire intervenir les espèces majoritaires : les H^+ sont issus des réactions de solvolysse du gaz dioxyde de soufre :



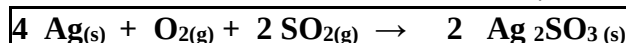
Soit en ne considérant que $\text{SO}_{2(g)}$ et SO_3^{2-} : $\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$

La demi-réaction redox s'écrit alors $\text{O}_{2(g)} + 2 \text{SO}_{2(g)} + 4e \rightarrow 2 \text{SO}_3^{2-}$

Enfin, s'agissant du pôle positif, il se produit une réduction, ce qui correspond à



On peut alors donner l'équation bilan de la réaction de fonctionnement :



4. La fem de la pile s'exprime selon :

$$e = E_+ - E_- = E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$$

$$\text{Or } E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} h^4 \right)$$

En utilisant les réactions de solvolysse décrites ci-dessus, on obtient $KK_{a1}K_{a2} = \frac{([\text{SO}_3^{2-}]/C^\circ)h^2}{P_{\text{SO}_2}/P^\circ}$

$$\text{Soit } E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{KK_{a1}K_{a2}(P_{\text{SO}_2}/P^\circ)}{[\text{SO}_3^{2-}]C^\circ} \right)$$

$$\text{Et } E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$$

$$\text{Or } [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] = K_s, \text{ d'où } E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_s}{[\text{SO}_3^{2-}]C^\circ} \right)^{1/2}$$

En conclusion

$$e = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{KK_{a1}K_{a2}(P_{\text{SO}_2}/P^\circ)}{[\text{SO}_3^{2-}]C^\circ} \right) - E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{K_s}{[\text{SO}_3^{2-}]C^\circ} \right)$$

En se plaçant à 25°C :

$$e = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,03(pK_{a1} + pK_{a2} + pK - pK_s) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ} \right)$$

5. Application numérique : $e = 1,23 - 0,8 - 0,03(2+7-0,2-13,5)$ **$e = 0,57 \text{ V}$**

6. Les deux espèces d'un couple redox doivent avoir un même élément chimique à des degrés d'oxydation différents.

Pour l'élément soufre

do (S dans SO_3) = + VI et do(S dans SO_4^{2-}) = + VI

Ainsi le soufre a le même degré d'oxydation dans les deux espèces : ces deux espèces ne peuvent pas constituer un couple redox

Pour l'élément oxygène

do(O dans O_2) = 0 et do (O dans SO_4^{2-}) = - II

Ainsi le couple redox à considérer est lié à l'élément oxygène : O_2 / SO_4^{2-}

7. On a $e = |V_{Ag} - V_{Pt}|$

Avec

$$V_{Ag} = E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{RT}{F} \ln(a(Ag^+))$$

Ag(I) se trouve ici sous la forme de Ag_2SO_4

$$V_{Pt} = E(O_2/SO_4^{2-}) = E_3^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(SO_3)a(O_2)^{1/2}}{a(SO_4^{2-})} \right)$$

$$\text{De plus } a(SO_3) = \frac{P_{SO_3}}{P^\circ} \quad K_2 = \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{SO_2}}{P_{SO_3} P^{\circ 1/2}}$$

$$\text{D'où } V_{Pt} = E_3^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(P_{O_2}/P^\circ)^{1/2}}{a(SO_4^{2-})} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{SO_2}}{P^{\circ 3/2} K_2} \right)$$

Conclusion : à 25°C ;

$$e = \left| E_1^\circ - E_3^\circ - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(P_{O_2}/P^\circ)^{1/2}}{a(SO_4^{2-})a(Ag^+)} \right) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{SO_2}}{P^{\circ 3/2} K_2} \right) \right|$$

$$e = \left| E_1^\circ - E_3^\circ - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{O_2} P_{SO_2}}{a(SO_4^{2-})a(Ag^+)K_2 P^{\circ 2}} \right) \right|$$