

Éléments de correction de la composition de chimie

- Q1.** La configuration électronique d'un atome de chlore ($Z = 17$) dans son état fondamental, décrite à l'aide de la règle de Klechkowski et du principe d'exclusion de Pauli, est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
- Q2.** Les électrons de valence d'un atome dans son état fondamental, sont ceux des sous-couches de nombre quantique principal n maximal et ceux des sous-couches en cours de remplissage. Dans le cas d'un atome de chlore, $n_{max} = 3$: les sept électrons contenus dans les OA $3s$ et $3p$ sont ses électrons de valence.
- Q3.** Dans le cas d'un atome de chlore, comme $n_{max} = 3$, l'élément chlore est situé sur la 3^{ème} ligne (3^{ème} période) de la classification périodique et, comme la configuration électronique à l'état fondamental se termine par $3p^5$, il se situe dans la 5^{ème} colonne du bloc p qui est la 17^{ème} colonne. Le chlore appartient donc à l'avant-dernière colonne de la classification périodique qui abrite la famille des halogènes.
- Q4.** Deux isotopes d'un élément chimique (Z donné) se distinguent par leur nombre de masse (A). Deux isotopes possèdent donc dans leur noyau, le même nombre de protons (Z) et un nombre de neutrons différents ($A - Z$).

Pour le $^{35}_{17}\text{Cl}$, on dénombre 17 protons ($Z = 17$) et $A - Z = 35 - 17 = 18$ neutrons dans le noyau.

- Q5.** Les deux isotopes stables du chlore sont le chlore-35 et le chlore-37, avec $M_{35\text{Cl}} = 35,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{37\text{Cl}} = 37,0 \text{ g.mol}^{-1}$ respectivement. Soit x la proportion de chlore-35 et $(1 - x)$ la proportion de chlore-37. La masse molaire atomique du chlore étant égale $35,5 \text{ g/mol}$, on peut ainsi écrire $35,0 \cdot x + 37,0 \cdot (1 - x) = 35,5$ soit $x = (37 - 35,5)/2 = 75\%$. La proportion de chlore-35 est donc égale 75% et celle du chlore -37 égale 25%.

- Q6.** La voie de désintégration majoritaire du chlore-36 (98%) est une désintégration de type β^- en argon-36, $^{36}_{18}\text{Ar}$, de numéro atomique $Z = 18$, stable. En respectant les règles de Soddy, son équation de réaction modélisant cette transformation est $^{36}_{17}\text{Cl} \rightarrow ^{36}_{18}\text{Ar} + ^0_{-1}\text{e} + ^0_0\bar{\nu}_e$, où $^0_0\bar{\nu}_e$ désigne un antineutrino-électronique.

La voie de désintégration minoritaire du chlore-36 (2%) est une capture électronique en soufre-36, $^{36}_{16}\text{S}$, de numéro atomique $Z = 16$, stable. La capture électronique a pour équation de réaction : $^{36}_{17}\text{Cl} + ^0_{-1}\text{e} \rightarrow ^{36}_{16}\text{S} + ^0_0\nu_e$. Quelquefois désignée sous le terme de désintégration ε , la transformation jumelle de la radioactivité de type β^+ est modélisée par $^{36}_{17}\text{Cl} \rightarrow ^{36}_{16}\text{S} + ^0_{+1}\text{e} + ^0_0\nu_e$, où $^0_0\nu_e$ désigne un neutrino-électronique et $^0_{+1}\text{e}$ un positron. Les désintégrations de type ε et β^+ sont compétitives pour le nucléide $^{36}_{17}\text{Cl}$.

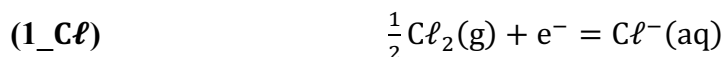
- Q7.** La période radioactive d'un radioélément est le temps nécessaire pour que la moitié de la population initiale du radioélément considéré disparaisse.

Soit $N(t = 0) = N_0$ la population initiale de radioélément, ici chlore-36, $N(t)$ sa population à l'instant t considéré, et τ_{36} sa période radioactive ou temps de demi-vie égale $\tau_{36} = 3,02 \times 10^5$ ans. On note λ_{36} constante radioactive du ^{36}Cl . Si la désintégration suit une cinétique d'ordre 1, on peut écrire $\frac{dN}{dt}(t) = -\lambda_{36}[N(t)]$ soit $N(t) = N_0 \exp(-\lambda_{36}t)$.

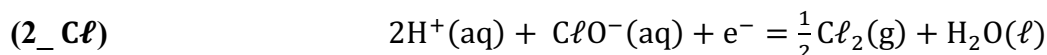
En exprimant $N(\tau_{36}) = N_0 \exp(-\lambda_{36}\tau_{36}) = \frac{N_0}{2}$, il vient $\lambda_{36} = \frac{\ln 2}{\tau_{36}}$ de valeur numérique $2,29 \cdot 10^{-6} \text{ an}^{-1}$, soit $72,7 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$.

Q8. Dans un diagramme $E - pH$, plus on monte en ordonnée (*i.e* valeur de potentiel de plus en plus élevée) plus l'espèce associée à chaque domaine d'existence/prédominance délimité par les frontières du diagramme est oxydante. Le nombre d'oxydation du chlore dans l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ vaut $+I$, tandis qu'il égale $-I$ dans l'espèce chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et 0 dans l'espèce dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$. De ce fait, on en déduit que l'ion hypochlorite possède des propriétés oxydantes vis-à-vis de l'ion chlorure (couple $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$) et du dichlore (couple $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$).

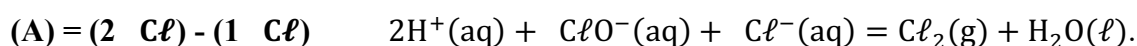
Q9. La demi-équation d'oxydo-réduction associée au couple $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ s'écrit :



La demi-équation d'oxydo-réduction du couple $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$ s'écrit :



On en déduit l'équation de réaction modélisant la décomposition de l'eau de Javel en dichlore en milieu acide :



Il s'agit de la médiatisation ou rétrodismutation en solution aqueuse des ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ en dichlore gazeux $\text{Cl}_2(\text{g})$. Le dichlore est un gaz toxique : il ne faut jamais mélanger l'eau de Javel avec une solution contenant un acide fort.

Q10. L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$, notée n_0 dans le tableau d'avancement suivant.

	$2\text{H}^+(\text{aq})$	+	$\text{ClO}^-(\text{aq})$	+	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	=	$\text{Cl}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
État initial			n_0		n_0				
État final			-		-		n_0		

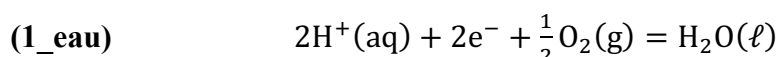
Si l'on considère la transformation quantitative, alors elle produit alors n_0 moles de dichlore gazeux.

$n_0 = n^{\text{initial}}(\text{Cl}^-) = n^{\text{initial}}(\text{ClO}^-) = n^{\text{formé}}(\text{Cl}_2) = \frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} = \frac{3,7}{35,5 \times 2} = 0,052 \text{ mol}$ pour une masse de solution d'eau de Javel de 100 g. En supposant que la masse volumique de l'eau de Javel est assimilable à celle de l'eau *i.e* 1000 g/L, on en déduit la concentration en eau de Javel :

$$C_{\text{Javel}} = \frac{0,052}{0,1} = 0,52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Q11. On considère que les gaz sont à des pressions de 1 bar, et que l'expérience est menée à 298K.

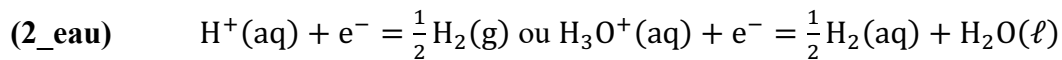
La demi-équation d'oxydo-réduction du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ($\Delta n(O) = 2$), de potentiel standard $E_1^0 = E^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell))$ s'écrit :



$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[a(\text{H}^+)]^2 \sqrt{a(\text{O}_2)}}{a(\text{H}_2\text{O})} \right) \simeq E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\left[\frac{[\text{H}^+]}{c^0} \right]^2 \right) = E_1^0 - 0,06 \times pH,$$

soit $E_1 = 1,23 - 0,06 \times pH$ en volt.

La demi-équation d'oxydo-réduction du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: ($\Delta n(O) = 1$) de potentiel standard $E_2^0 = E^0(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g}))$.



$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(H^+)}{a(H_2)} \right) \simeq E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log \left(\left[\frac{(H^+)}{c^0} \right]^2 \right) = E_2^0 - 0,06 \times pH,$$

soit $E_2 = -0,06 \times pH$ en volt.

- Q12.** Si on superpose les diagrammes potentiel- pH de l'eau et du chlore, les espèces $ClO^- (aq)$ et $H_2O(l)$ n'ont pas de domaines communs : elles sont incompatibles. Les ions hypochlorite vont donc réagir de façon quantitative avec l'eau, avec une cinétique de décomposition lente. Il faut donc re-titrer les solutions commerciales pour connaître exactement le titre en ions hypochlorite d'une eau de Javel.
- Q13.** Un titrage volumétrique permet de déterminer la quantité de matière dans une prise d'essai d'une espèce chimique à doser.

Pour un titrage direct, l'espèce chimique à doser est détruite grâce à une transformation chimique quantitative, rapide et unique, en réagissant avec un autre réactif (en général le réactif titrant). Il est possible de repérer l'équivalence du titrage (point théorique du titrage où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques). La quantité de matière de la prise d'essai est alors déterminée grâce à la relation à l'équivalence.

Si l'espèce chimique à doser ne peut pas être titrée directement (par exemple : transformation avec un second réactif pas assez rapide), alors il peut être possible de la titrer indirectement.

Dans un titrage indirect, un excès d'une espèce chimique tierce A est versé de manière à détruire quantitativement l'entièreté de l'espèce chimique à doser, selon une transformation modélisée par une réaction notée **Des**. Une espèce B est formée. Il existe 2 types de titrage indirect :

- Soit la quantité de matière de l'espèce tierce A qui n'a pas réagi avec l'espèce à titrer est dosée directement par une espèce titrante. Il faut donc verser un excès connu de l'espèce tierce A. La quantité de matière de A restante est reliée à la quantité de matière de l'espèce à doser (tableau d'avancement de la réaction quantitative **Des**).
- Soit la quantité de matière de l'espèce formée B est dosée directement par une espèce titrante. La quantité de matière de B formé est reliée à la quantité de matière de l'espèce à doser (tableau d'avancement de la réaction quantitative **Des**). L'espèce chimique A doit être en excès, mais pas nécessairement connu.

- Q14.** Détermination de la capacité thermique d'un réacteur est supposé adiabatique :

On introduit dans le réacteur une masse m_{froide} d'eau froide, mesurée avec précision, de température T_{froide} . On laisse le système ainsi modifié (réacteur + eau) s'équilibrer en mesurant précisément sa température d'équilibre $T_{froide,2}$.

Puis, on ajoute très rapidement une quantité m_{chaude} d'eau chaude de température T_{chaude} , mesurées avec précision. On suit l'évolution de la température de ce système perturbé par l'ajout d'eau chaude jusqu'à sa stabilisation, ce qui permettra de déterminer sa température d'équilibre T_{finale} . On négligera les pertes thermiques en première approximation en considérant que la T_{finale} du système est celle atteinte par le réacteur empli d'eau à son apogée de sa stabilisation thermique.

Pour une transformation monobare/isobare, adiabatique, le bilan enthalpique sur le système (réacteur + eau) s'écrit :

$$Q = \Delta H = 0$$

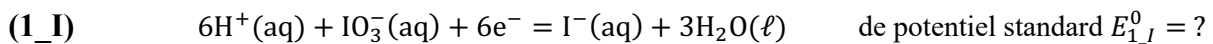
$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau froide} + \text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{eau chaude}} = 0$$

$$m_{\text{froide}} C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}} (T_{\text{finale}} - T_{\text{froide},2}) + C_{\text{réacteur}} (T_{\text{finale}} - T_{\text{froide},2}) = -m_{\text{chaude}} C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}} (T_{\text{finale}} - T_{\text{chaude}})$$

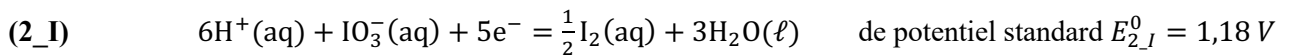
$$C_{\text{réacteur}} = -\frac{m_{\text{chaude}} C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}} (T_{\text{finale}} - T_{\text{chaude}})}{(T_{\text{finale}} - T_{\text{froide},2})} - m_{\text{froide}} C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}}$$

Q15. Les nombres d'oxydation de l'élément iode dans les anions iodure $\text{I}^{-}(\text{aq})$ et iodate $\text{IO}_3^{-}(\text{aq})$ sont respectivement $-I$ et $+V$. En effet, l'anion $\text{I}^{-}(\text{aq})$ est monoatomique et monochargé, donc $no(I) = -I$. Pour l'anion complexe polyatomique $\text{IO}_3^{-}(\text{aq})$ monochargé, $no(I) + 3no(O) = -1$, donc $no(I) = -1 - (3 \times -2) = +V$.

La demi-équation d'oxydo-réduction du couple $\text{IO}_3^{-}(\text{aq})/\text{I}^{-}(\text{aq})$ ($\Delta no(I) = 6$) s'écrit :



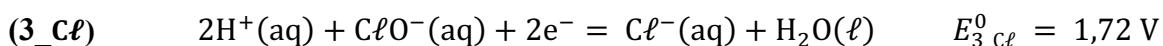
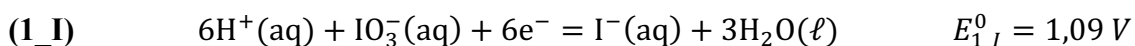
Par ailleurs, sont donnés les couples de l'iode $\text{IO}_3^{-}(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^{-}(\text{aq})$:



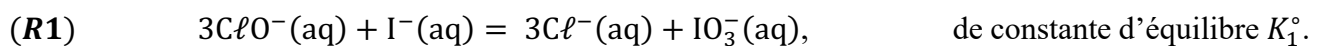
La demi-équation rédox **(1_I)** peut s'écrire comme la combinaison linéaire des deux autres demi-équations rédox : **(1_I) = (2_I) + (3_I)**.

On obtient donc $\Delta_{1/2} G_{(1_I)}^{\circ} = \Delta_{1/2} G_{(2_I)}^{\circ} + \Delta_{1/2} G_{(3_I)}^{\circ}$, soit $-6\mathcal{F}E_{1_I}^{\circ} = -5\mathcal{F}E_{2_I}^{\circ} - \mathcal{F}E_{3_I}^{\circ}$. On en déduit : $6E_{1_I}^{\circ} = 5E_{2_I}^{\circ} + E_{3_I}^{\circ}$, i.e. $E_{1_I}^{\circ} = (5E_{2_I}^{\circ} + E_{3_I}^{\circ})/6$, de valeur numérique $E_{1_I}^{\circ} = (5 \times 1,18 + 0,62)/6 = 1,09 \text{ V}$.

Q16. La transformation chimique entre les ions hypochlorite $\text{ClO}^{-}(\text{aq})$ et iodure $\text{I}^{-}(\text{aq})$ en solution basique est modélisée à partir des équations des couples d'oxydo-réduction associée. D'après les diagrammes potentiel- pH du chlore et de l'iode, les couples mises en jeu sont $\text{IO}_3^{-}(\text{aq})/\text{I}^{-}(\text{aq})$ de demi-équation d'oxydo-réduction **1_I** et $\text{ClO}^{-}(\text{aq})/\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ de demi-équation d'oxydo-réduction **3_Cl**.



Par combinaison linéaire adéquate des demi-équations rédox précédentes, **(R1) = -(1_I) + 3(3_Cl)** on obtient :



On a $\Delta_r G_{(R1)}^{\circ} = -\Delta_{1/2} G_{1_I}^{\circ} + 3\Delta_{1/2} G_{3_{\text{Cl}}}^{\circ}$, soit $-RT \ln K_1^{\circ} = +6\mathcal{F}E_{1_I}^{\circ} - 3 \times 2\mathcal{F}E_{3_{\text{Cl}}}^{\circ}$ ou encore $\ln K_1^{\circ} = \frac{6\mathcal{F}}{RT} \times (E_{3_{\text{Cl}}}^{\circ} - E_{1_I}^{\circ})$. On en déduit l'expression de $K_1^{\circ} = \exp \left[\frac{6\mathcal{F}}{RT} \times (E_{3_{\text{Cl}}}^{\circ} - E_{1_I}^{\circ}) \right]$. A $T = 298\text{K}$, on obtient $\log K_1^{\circ} = \frac{6}{0,06} \times (E_{3_{\text{Cl}}}^{\circ} - E_{1_I}^{\circ})$, de valeur numérique $\log K_1^{\circ} = \frac{6}{0,06} \times (1,72 - 1,09) = 63$. Comme $K_1^{\circ} \gg 1$ la réaction est quantitative, ce qui est logique pour une réaction de titrage.

Q17. On observe deux phases distinctes lors de l'évolution de la température θ du système en fonction du volume de solution titrante lors du titrage calorimétrique :

i) une augmentation de la température due à la transformation chimique modélisée par la réaction chimique (**R1**) qui a lieu, jusqu'aux conditions stœchiométriques. La température augmente, donc la réaction est exothermique ;

ii) la transformation est terminée ; la décroissance de la température est due aux pertes thermiques car le réacteur n'est pas forcément parfaitement adiabatique ; de plus, on ajoute dans le calorimètre une solution titrante qui est plus froide que la température mesurée. On peut noter que la pente de la décroissance est beaucoup plus petite que celle de la première partie.

À l'intersection, on détermine le point de fin de transformation *i.e.* une bonne estimation du point d'équivalence. Le volume équivalent est estimé à $V_1 = 8,5 \text{ mL}$.

Q18. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques :

$\frac{n_{\text{ClO}^-}^{\text{initial}}}{3} = \frac{n_{\text{I}^-}^{0 \rightarrow V_{eq}}}{1}$, soit $\frac{C_0 \times V_0}{3} = \frac{c_{\text{titrant}} \times V_1}{1}$ où C_0 désigne la concentration en ions hypochlorite $\text{ClO}^- (\text{aq})$ dans la prise d'essai de volume $V_0 = 50 \text{ mL}$.

On obtient $C_0 = 3 \frac{c_{\text{titrant}} \times V_1}{V_0}$, soit $C_0 = 3 \frac{1 \times 8,5}{50} = 0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ en accord avec Q10.

Q19. Pour la transformation chimique monotherme et monobare modélisée par la réaction (**R1**), on peut déterminer sa variation d'enthalpie : $\Delta H_{\text{transformation}} = \xi \times \Delta_r H_{R1}^0$, où l'avancement de la réaction $\xi = c_{\text{titrant}} \times V$ pour des valeurs de $V \in [0, V_1]$, car avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant. Or $\Delta_r H_{R1}^0 < 0$ car la transformation est exothermique, donc l'énergie thermique libérée $Q = - c_{\text{titrant}} \times V \times \Delta_r H_{R1}^0$.

Q20. La transformation est considérée monobare et adiabatique. Le bilan enthalpique effectué sur le système (calorimètre + ce qu'il contient) s'écrit :

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{transformation}} + \Delta H_{\text{échauffement du système}},$$

$$\text{avec } \Delta H_{\text{transformation}} = \xi \times \Delta_r H_{R1}^0$$

$$\text{et } \Delta H_{\text{échauffement du système}} = \Delta H_{\text{échauffement solution}} + \Delta H_{\text{échauffement calorimètre}}.$$

En considérant la capacité thermique massique à pression constante de la solution contenue dans le calorimètre égale à celle de l'eau et la masse volumique de la solution égale à celle de l'eau, il vient :

$$\Delta H_{\text{échauffement du système}} = \rho_{\text{eau}}^{\text{liquide}} \times (2V_0 + V) \times C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}} \times (\theta - \theta_0) + C_{\text{réacteur}} \times (\theta - \theta_0).$$

Si on néglige le volume V de solution titrante versé devant le volume initial de solution ($2V_0 = 100 \text{ mL}$)

$$\text{on obtient } \theta = \theta_0 - \frac{c_{\text{titrant}} \times \Delta_r H_{R1}^0}{\rho_{\text{eau}}^{\text{liquide}} \times (2V_0) \times C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}} + C_{\text{réacteur}}} \times V.$$

Q21. En exploitant la courbe de titrage présentée à la figure 2, on lit sa modélisation par partie. La fonction $\theta = f(V)$ pour des valeurs de $V \in [0, V_1]$, est une droite de coefficient directeur p :

$$p = - \frac{c_{\text{titrant}} \times \Delta_r H_{R1}^0}{\rho_{\text{eau}}^{\text{liquide}} \times (2V_0) \times C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}} + C_{\text{réacteur}}}. \text{ D'après l'expérience } p = 0,5933 \text{ K/mL}.$$

On en déduit l'expression de l'enthalpie standard de la réaction (**R1**) :

$$(\Delta_r H_{R1}^0)_{\text{exp}} = - \frac{\rho_{\text{eau}}^{\text{liquide}} \times (2V_0) \times C_{p,\text{eau}}^{\circ, \text{liquide}} + C_{\text{réacteur}}}{c_{\text{titrant}}} \times p.$$

L'application numérique donne :

$$(\Delta_r H_{R1}^0)_{\text{exp}} = - \frac{1,00 \times (2 \times 50) \times 4,18 + 132}{1,00} \times 0,5933 \times 10^3 = -326,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Q22. À partir des données en annexe, l'enthalpie standard de la réaction, notée $(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{tables}$, est déterminée.

$$(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{tables} = \sum_i \Delta_f H_i^\circ = 3\Delta_f H_{Cl^-}^\circ + \Delta_f H_{IO_3^-}^\circ - 3\Delta_f H_{ClO^-}^\circ - \Delta_f H_I^\circ = -346,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Q23. $|(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{exp}| < |(\Delta_r H_{R1}^\circ)_{tables}|$. La valeur de l'enthalpie standard de réaction est donc sur-estimée.

Dans le calcul, les pertes thermiques n'ont pas été prises en compte, puisqu'après l'équivalence, la température ne reste pas constante.

Q24. Les sources d'incertitudes possibles sont dues :

i) à la lecture sur la burette (matériel) ;

ii) à la méthode de détermination du volume équivalent, ici la colorimétrie, à la goutte près.

Q25. Pour les trois prélèvements lors de l'étape 2, il est proposé :

i) de prélever 10 mL d'eau de Javel diluée à la pipette jaugée, car c'est la solution titrée : mesure de volume précise est requise ;

ii) de prélever à l'éprouvette la solution d'iodure de potassium à $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, car les ions iodure sont introduits en large excès : on n'a donc pas besoin de précision dans la mesure du volume de 15 mL ;

iii) de prélever avec un compte-goutte les gouttes d'acide éthanoïque utiles pour ajuster le pH de la solution.

Q26. D'après les diagrammes potentiel- pH de l'iode et du chlore (figure 1) :

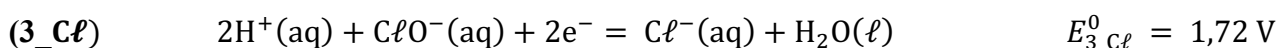
Lorsque $\text{pH} < 2$, on observe la médiamutation/rétrodismutation en solution aqueuse des ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ et hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ en dichlore gazeux $\text{Cl}_2(\text{g})$ qui est un gaz toxique (voir Q9).

Si $\text{pH} > 7$, on observe que $\text{I}_2(\text{aq})$ n'est pas une espèce stable. Les ions iodate $\text{IO}_3^-(\text{aq})$ sont incolores en solution aqueuse alors que les solutions aqueuses de $\text{I}_2(\text{aq})$ sont de couleur brune, ce qui va permettre d'utiliser la colorimétrie pour déterminer le point équivalent du titrage, car $\text{I}_2(\text{aq})$ formé est l'espèce que l'on titre par les ions thiosulfate, pour remonter à la quantité de matière d'ions hypochlorite dans la prise d'essai.

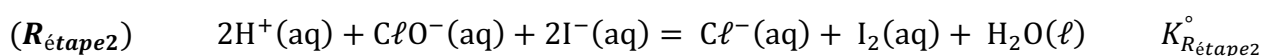
Q27. Établissons les étapes de la transformation.

Étape 1 : on procède à une dilution de l'eau de Javel commerciale de concentration en ions hypochlorite C_0 . La concentration de la solution diluée $C_0^{diluée}$ est donc : $C_0^{diluée} = \frac{15}{200} \times C_0$.

Étape 2 : les ions hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ réagissent de façon quantitative avec les ions iodure $\text{I}^-(\text{aq})$ en excès, pour former $\text{I}_2(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Pour un pH d'environ 4, les espèces $\text{ClO}^-(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$ sont incompatibles. On écrit les demi-équations d'oxydo-réduction correspondantes aux deux couples à considérer :



L'équation de la réaction s'écrit : $(R_{\text{étape2}}) = (3_Cl) - 2(3_I)$



Cette transformation est quantitative : $\text{ClO}^-(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$ sont des espèces incompatibles (domaines disjoints sur le diagramme potentiel- pH) donc $K_{R_{\text{étape2}}}^\circ \gg 1$.

$$\Delta_r G_{R\acute{e}tape2}^{\circ} = \Delta_{1/2} G_{3_Cl}^{\circ} - 2\Delta_{1/2} G_{3_I}^{\circ}, \text{ soit } -RT \ln K_{R\acute{e}tape2}^{\circ} = -2\mathcal{F}E_{3_Cl}^{\circ} + 2 \times 1E_{3_I}^{\circ}, \text{ i.e. } \ln K_{R\acute{e}tape2}^{\circ} = \frac{2\mathcal{F}}{RT} \times (E_{3_Cl}^{\circ} - E_{3_I}^{\circ}).$$

$$\text{Num\`eriquement, \textit{`a} } T = 25^{\circ}\text{C, } \log K_{R\acute{e}tape2}^{\circ} = \frac{2}{0,06} \times (E_{3_Cl}^{\circ} - E_{3_I}^{\circ}) = \frac{2}{0,06} \times (1,72 - 0,62) = 36,7.$$

La transformation de l'\acute{e}tape 2 est quantitative, et les ions hypochlorite sont en d\'efaut ; on en d\'eduit $n_{I_2}^{form\acute{e}} = n_{ClO^-}^{prise\ essai}$.

\u00c9tape 3 : Le diiode form\'e \`a l'\acute{e}tape 2 est titr\'e selon la r\'eaction quantitative suivante :

$$R_{\acute{e}tape3} \quad I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq), \text{ de constante d'\u00e9quilibre } K_{R_{\acute{e}tape3}}^{\circ},$$

telle que $\log K_{R_{\acute{e}tape3}}^{\circ} = \frac{2}{0,06} \times (0,62 - 0,09) = 17,6$.

$$\text{\u00c0 l'\u00e9quivalence du titrage, on \u00e9crit la relation : } n_{I_2}^{form\acute{e}} = n_{I_2}^{titr\acute{e}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}^{0 \rightarrow V_{eq}}}{2}$$

$$n_{I_2}^{form\acute{e}} = n_{ClO^-}^{prise\ essai} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}^{0 \rightarrow V_{eq}}}{2}.$$

$$C_0^{dilu\acute{e}e} \times V^{prise\ essai} = \frac{C_{Thio} \times V_{eq}}{2},$$

$$\text{soit : } C_0^{dilu\acute{e}e} = \frac{C_{Thio}}{2} \times \frac{V_{eq}}{V^{prise\ essai}} = \frac{0,0500}{2} \times \frac{15,50}{10} = 0,03875 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{On en d\'eduit que } C_0 = \frac{200}{15} C_0^{dilu\acute{e}e} = \frac{200}{15} \times \frac{C_{Thio}}{2} \times \frac{V_{eq}}{V^{prise\ essai}} = \frac{20}{3} \times \frac{C_{Thio} V_{eq}}{V^{prise\ essai}}.$$

Num\`eriquement, $C_0 = 0,517 \text{ mol.L}^{-1}$ en bon accord avec le r\'esultat escompt\'e (Q10).

Q28. Afin d'effectuer la simulation de type Monte-Carlo, en utilisant la biblioth\`eque python, les lignes 15, 17 et 19 du programme peuvent \^etre r\'edig\'ees de la fa\u00e7on suivante :

Ligne 15 : $V0_sim = V0 + np.rd.uniform(0, -p_V0, +p_V0, N)$

ou $V0_sim = V0 + np.rd.uniform(-p_V0, +p_V0, N)$;

Ligne 17 : $C_sim = C + np.rd.normal(0, u_C, N)$;

Ligne 19 : $Ve_sim = Ve + np.rd.normal(0, u_Ve, N)$

ou $Ve_sim = Ve + np.rd.normal(u_Ve, N)$

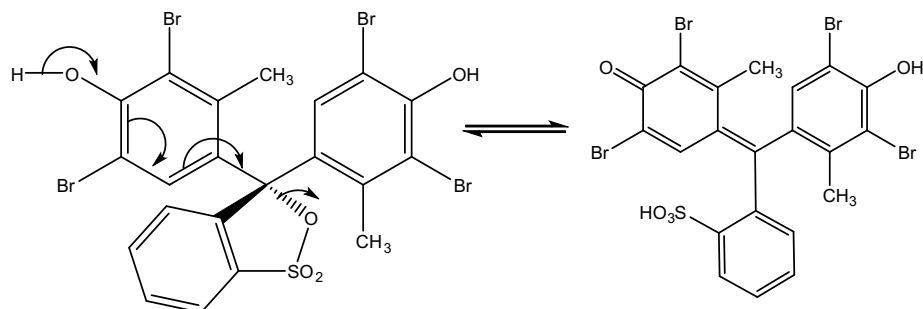
Q29. \u00c0 partir de l'expression trouv\'ee en Q27, la ligne 21 du programme s'\u00e9crit :

$$C0 = (20/3) * (C_sim * Ve_sim / V0_sim).$$

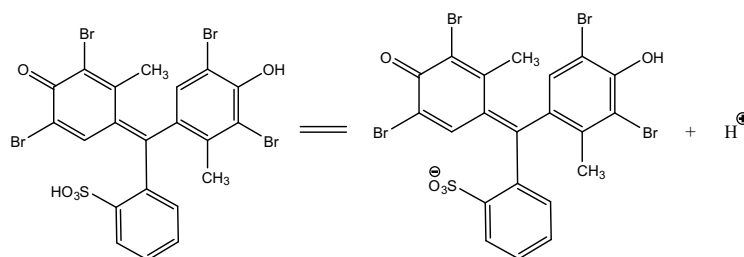
Q30. Le r\'esultat est : $C_0 = (5,167 \pm 0,062) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, ou encore 1 chiffre significatif sur l'incertitude type : $C_0 = (5,17 \pm 0,06) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Q31. Exp\'erimentalement, \u00c0 25°C , il est constat\'e que le pK_a du couple ph\'enol/ion ph\'enolate ($pK_a = 10,0$) a une valeur l\'eg\`erement inf\'erieure \u00e0 celle du pK_a du couple *p*-cr\'esol/ion *p*-cr\'esolate ($pK_a = 10,3$). La valeur du pK_a d'un couple d\'efinit l'acidit\'e d'un acide et la basicit\'e de sa base conjugu\'ee. Un acide est d'autant plus fort que sa base conjugu\'ee est stabilis\'ee par effets \u00e9lectroniques ; de mani\`ere corollaire, le pK_a associ\'e est d'autant plus petit. Les formes limites de r\'esonance du ph\'enolate et du *p*-cr\'esolate ne suffisent pas \u00e0 expliquer la diff\'erence d'acidit\'e des acides conjugu\'es. Il faut identifier en plus l'effet inductif donneur du groupement m\'ethyle qui d\'estabilise la base conjugu\'ee *p*-cr\'esolate, et dont le ph\'enolate ne b\'en\'eficie pas.

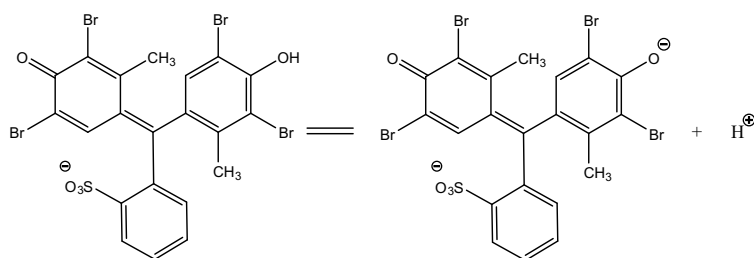
Q32. L'équilibre tautomérique du VBC issue de l'ouverture de la sulfo-lactone en acide sulfonique est représenté ci-dessous :



Q33. L'équilibre chimique entre les formes acide et basique du VBC en solution aqueuse s'écrit comme suit :



forme acide jaune mono-anionique du VBC

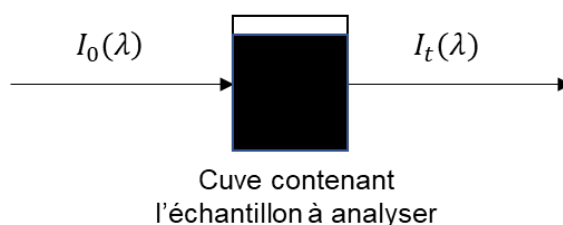


forme acide jaune mono-anionique du VBC

forme basique bleue di-anionique du VBC

Q34. La courbe 1 présente un maximum d'absorption dans l'orange ($\lambda_{max} \sim 630nm$) ; la couleur apparente de l'espèce associée à cette courbe lui est complémentaire, *i.e* bleue : il s'agit donc de la courbe d'absorption de la forme basique : $A_{base}(\lambda)$. De la même manière, on constate que la courbe 2 présente un maximum d'absorption dans le bleu ($\lambda_{max} \sim 430nm$) : la couleur apparente de l'espèce associée à cette courbe lui est complémentaire, *i.e* jaune : il s'agit donc de la courbe d'absorption de la forme acide : $A_{acide}(\lambda)$. Le point d'intersection est le point isobestique : il caractérise l'existence d'un équilibre chimique entre les formes acide et basique du VBC : $\varepsilon_{base}(\lambda_{iso}) = \varepsilon_{acide}(\lambda_{iso})$.

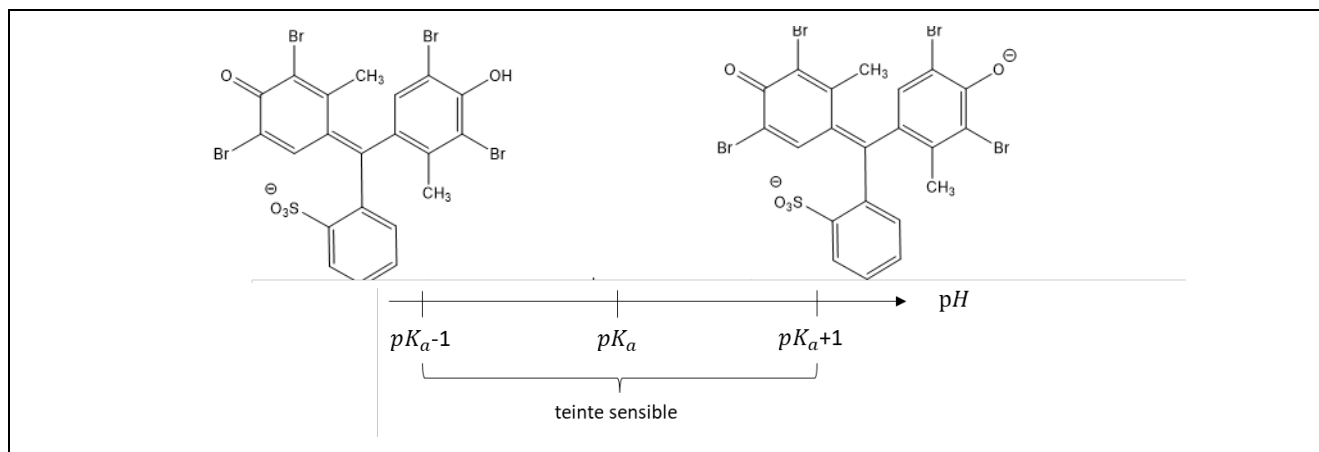
Q35. Pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une espèce chimique est le cologarithme de la transmittance : $A(\lambda) = -\log T(\lambda)$, avec $T(\lambda) = I_t(\lambda)/I_0(\lambda)$, où $I_t(\lambda)$ est l'intensité de l'onde transmise tandis que $I_0(\lambda)$ désigne l'intensité de l'onde transmise.



Le modèle de Beer-Lambert permet d'écrire pour une solution contenant i substances actives : $A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \ell c_i$, où c_i désignent les concentrations en quantités de matière des espèces chimiques i , $\epsilon_i(\lambda)$ leur coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ , et ℓ la longueur de la cuve *i.e* du chemin optique. Le modèle est valide pour des solutions limpides, translucides, sans agrégats (solutions diluées), sans sources secondaires de diffusion de la lumière en solution, sans réactivité photophysique ni photochimique, et en tenant compte des limitations instrumentales du spectrophotomètre (limite de détection et limite de saturation du détecteur). Pour VBC, il vient, $A(\lambda) = \epsilon_{base}(\lambda)\ell[VBCb] + \epsilon_{acide}(\lambda)\ell[VBCa]$ où $VBCa$ et $VBCb$ représentent respectivement les formes acide et basique du VBC.

Q36. La précision de la mesure est meilleure quand on travaille à $\lambda_{travail}$ plutôt qu'à $\lambda_{travail,2}$, car l'absorbance de la forme associée à la courbe 2 est très proche de zéro, ce qui n'est réciproquement pas le cas lorsqu'on travaille à $\lambda_{travail,2}$ avec l'absorbance relative de l'espèce associée à la courbe 1 par rapport à l'absorbance de l'espèce chimique conjuguée associée à la courbe 2.

Q37. La teinte sensible verte est visible entre $pH = 3,8$ et $pH = 5,3$: en première approximation : on estime $pK_a = \frac{(3,8+5,3)}{2} \sim 4,6$; le point d'inflexion de la courbe de la figure 5 est autour de $pH = 5$. On peut donc schématiser le diagramme de prédominance pour le couple considéré comme suit :



Q38. Soit $VBCa$ et $VBCb$ respectivement les formes acide et basique du VBC, et $C_{VBC} = [VBCa] + [VBCb]$.

À partir de la définition du $pK_a = -\log K_a$, et $pH = -\log \left\{ \frac{[H^+(aq)]}{C^0} \right\}$, on obtient

$$pK_a = pH - \log \frac{[VBCb]}{[VBCa]}.$$

D'autre part, $A(\lambda_{travail}) = \epsilon_{base}(\lambda_{travail})\ell[VBCb] + \epsilon_{acide}(\lambda_{travail})\ell[VBCa]$ d'après la relation de Beer-Lambert.

Ainsi, lorsque la base prédomine, $A_{base}(\lambda_{travail}) = \epsilon_{base}(\lambda_{travail})\ell[VBCb] \approx \epsilon_{base}(\lambda_{travail})\ell C_{VBC}$ et lorsque la forme acide prédomine $A_{acide}(\lambda_{travail}) = \epsilon_{acide}(\lambda_{travail})\ell[VBCa] \approx \epsilon_{acide}(\lambda_{travail})\ell C_{VBC}$. En combinant les relations, on obtient :

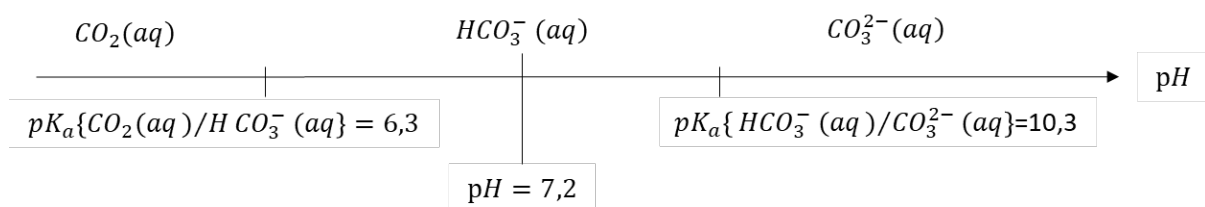
$$\begin{aligned} \log \left[\frac{A(\lambda_{\text{travail}}) - A_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})}{A_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}}) - A(\lambda_{\text{travail}})} \right] &= \log \left[\frac{\varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}] + \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}] - \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{C}_{\text{VBC}}]}{\varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{C}_{\text{VBC}}] - \varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}] - \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}]} \right] = \\ \log \left[\frac{\varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}] + \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}] - \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}] - \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}]}{\varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}] + \varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}] - \varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}] - \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}]} \right] &= \\ \log \left[\frac{\varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}] - \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCb}]}{\varepsilon_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}] - \varepsilon_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})\ell[\text{VBCa}]} \right] &= \log \left[\frac{[\text{VBCb}]}{[\text{VBCa}]} \right] = \text{pH} - \text{p}K_a \end{aligned}$$

Q39. À partir de $\log \left[\frac{A(\lambda_{\text{travail}}) - A_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})}{A_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}}) - A(\lambda_{\text{travail}})} \right] = \text{pH} - \text{p}K_a$, on démontre

$$A(\lambda_{\text{travail}}) = \frac{A_{\text{acide}}(\lambda_{\text{travail}})10^{-\text{pH} + K_a} + A_{\text{base}}(\lambda_{\text{travail}})}{10^{-\text{pH} + K_a}}.$$

Q40. Un ajustement numérique d'une fonction logarithme présente plus d'erreurs en raison des caractéristiques nivellantes de la fonction logarithme, même s'il est plus confortable d'ajuster une relation affine. Un ajustement numérique de la fonction elle-même est plus adéquat, même si plus délicat, car l'erreur propagée et dispersée sur l'ensemble des points assure une meilleure justesse, à condition que la stabilité de la solution soit testée et que l'algorithme soit efficace.

Q41. Le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques associées au dioxyde de carbone est le suivant :



Ainsi, à $\text{pH} = 7,2$ il n'y a que très peu de dioxyde de carbone : l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ est prédominant. Cet ion $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ est d'une part l'acide du couple $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et d'autre part la base du couple $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$: c'est une espèce amphotère.

Q42. Lorsque l'on réalise une mesure de pH , associée à une mesure de ddp, on mesure une différence de potentiel entre une électrode de travail (électrode de verre *i.e* capteur C) et une électrode de référence (capteur A, ici électrode $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$). On peut également utiliser une électrode combinée qui contient l'électrode de verre et l'électrode de référence dans le même capteur. Son aspect est le même que l'électrode de verre mais contient 2 fils. Il faut étalonner un pH -mètre car la ddp mesurée est une fonction affine du pH ($\text{ddp} = a \times \text{pH} + b$), si la valeur du pH est requise par l'expérimentateur. En revanche, si seul le saut de pH et la modification drastique du comportement de la solution à l'équivalence est souhaitée, l'étalonnage n'est pas nécessaire.

Pour déterminer les deux coefficients a et b lors d'un étalonnage, afin que l'afficheur donne une valeur exacte du pH , il faut étalonner le pH -mètre avec deux solutions tampon de pH connu (d'abord une solution tampon de $\text{pH} = 7$, puis une solution tampon de $\text{pH} = 4$, si la solution à titrer est initialement acide, ou une solution tampon de $\text{pH} = 10$, si la solution à titrer est initialement basique).

Q43. Les données expérimentales permettant de déterminer le volume équivalent du titrage, peuvent être exploitées par : i) la méthode des cercles tangents ; ii) la méthode des tangentes si on considère en première approximation que la courbe possède un centre de symétrie ; iii) la méthode de la dérivée première ou de la dérivée seconde.

Q44. La réaction de titrage s'écrit : $HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) = CO_2(aq) + 2H_2O(\ell)$, de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{6,3}$.

À l'équivalence du titrage, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$n_{HCO_3^-}^{titré} = n_{H_3O^+}^{0 \rightarrow V_{eq}}, \text{ soit } C_{HCO_3^-} \times V_0 = C_{oxonium} \times V_{oxonium,e}.$$

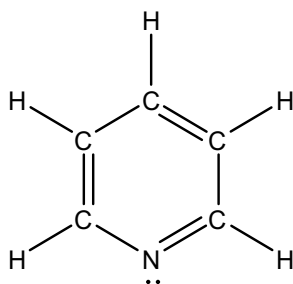
On en déduit $C_{HCO_3^-} = C_{oxonium} \times \frac{V_{oxonium,e}}{V_0} = 2,0 \times 10^{-2} \times \frac{9,3}{50} = 3,72 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On convertit la concentration molaire en concentration massique : comme $M_{HCO_3^-} = 61 \text{ g.mol}^{-1}$, il vient $C_{m,HCO_3^-} = C_{HCO_3^-} \times M_{HCO_3^-} = 227 \text{ mg.L}^{-1}$.

Comme 1 " degré français " correspond à une concentration massique de $12,2 \text{ mg.L}^{-1}$, on convertit $C_{m,HCO_3^-} = 227 \text{ mg.L}^{-1}$ en " degré français " $\frac{227}{12,2} = 18,6$.

Une autre façon d'obtenir cette valeur est de repérer que $V_{oxonium,e} = 9,3 \text{ mL}$ lorsque l'on titre un volume d'eau de 50 mL . On obtiendrait donc $18,6 \text{ mL}$ pour le dosage d'un volume de 100 mL . D'après la définition, on obtient donc une eau à $18,6$ " degré français ".

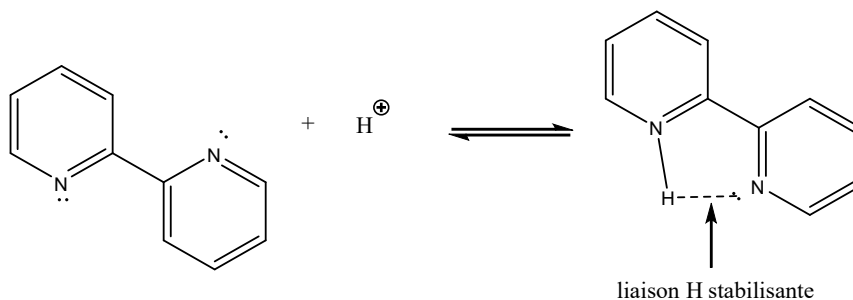
Q45. La structure de Lewis de la pyridine de formule C_5H_5N est :



Q46. La pyridine est plane, cyclique et possède $6 = (4m + 2)$, avec $m = 1$ électrons π délocalisés : la pyridine est aromatique selon la règle de Hückel. Le doublet de l'atome d'azote n'est pas impliqué dans la délocalisation. Il est donc libre : la pyridine peut ainsi être une base et/ou un nucléophile.

Q47. Afin que l'énergie potentielle de la molécule soit minimale, il faut envisager le meilleur compromis entre la délocalisation complète des électrons entre les deux cycles et la gêne stérique des quatre atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone en alpha de la jonction de cycle (position 2, 2', 6 et 6') : ceci explique que le biphényle ne soit pas plan et donc l'angle Φ non nul. Il en est de même pour la bipyridine qui fait impliquer les atomes d'hydrogène en position 6 et 6' et les atomes d'azote en positions 2 et 2'. Pour le biphényle complètement délocalisé, l'angle dièdre serait de zéro degré. Pour un biphényle dans lequel la gêne stérique serait minimale, l'angle dièdre serait de 90 degrés. L'angle de 45 degrés suggère le meilleur compromis en pondérant identiquement les deux contributions.

Q48. Les structures tridimensionnelles de bipy et bipyH⁺ sont les suivantes :



Lorsque la bipy est mono-protonée, il existe la possibilité d'une liaison H intercyclique qui stabilise la structure pour laquelle l'angle dièdre est nul, malgré la gêne stérique, d'autant plus qu'on forme fictivement un cycle à 5 chaînons entre les deux cycles aromatiques de la pyridine.

Q49. Exploitions les données de la courbe $A(\lambda = 574 \text{ nm}) = f(x_L)$.

Même s'il n'y a pas de point expérimental reporté sur le graphique de Job, l'absorbance d'une solution de Fe(II) pure peut être considérée comme nulle aux incertitudes expérimentales près : $x_L = 0$, $A_1(x_L) = 1,5761 x_L - 0,0013$, $A_1(x_L = 0) = -0,0013 \approx 0$. Le point expérimental pour la solution pure de ligand ($x_L = 1$) indique que la solution n'absorbe pas non plus à $\lambda = 574 \text{ nm}$: $A_2(x_L) = -1,6398 x_L + 1,6424$, $A_2(x_L = 1) = -1,6398 + 1,6424 = 0,0026 \approx 0$.

On justifie ainsi que seul complexe qui se forme absorbe, négligeant en première approximation les contributions du ligand et des ions Fe(II) à l'absorbance de la solution ; c'est donc sa concentration qui est suivie par spectrophotométrie. Au fur et à mesure que la quantité relative de ligand augmente, la quantité de complexe formé augmente (la réaction de formation du complexe est supposée quantitative), l'absorbance de la solution augmente jusqu'à son maximum qui correspond aux conditions stœchiométriques de formation du complexe. Une fois les conditions stœchiométriques dépassées, l'absorbance diminue à nouveau, on « dilue » le complexe.

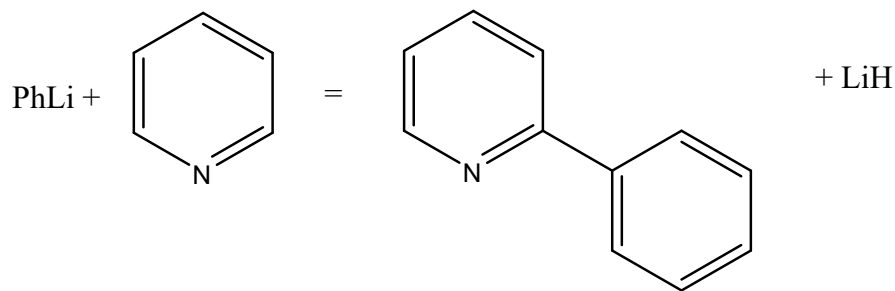
Q50. La formation du complexe est modélisée par la réaction : $Fe^{2+} + q L = [FeL_q]^{2+}$. Au maximum de la courbe $A(\lambda = 574 \text{ nm}) = f(x_L)$, on a introduit les ions Fe(II) et le ligand L dans les proportions stœchiométriques : $n_{Fe^{2+}}^{max} = \frac{n_L^{max}}{q}$ d'où $q = \frac{n_L^{max}}{n_{Fe^{2+}}^{max}} = \frac{x_{L,max} \times n_0}{x_{Fe^{2+},max} \times n_0} = \frac{x_{L,max}}{1 - x_{L,max}}$, avec $n_{Tot} = n_L + n_{Fe^{2+}}$ la quantité de matière totale qui reste constante. Les conditions stœchiométriques sont donc définies à l'intersection des deux droites modèles :

$$A_1(x_{L,max}) = 1,5761 x_{L,max} - 0,0013 = A_2(x_{L,max}) = -1,6398 x_{L,max} + 1,6424 \quad i.e$$

$$x_{L,max} = \frac{1,6424 + 0,0013}{1,6398 + 1,5761} = 0,511 \approx 0,5, \text{ donc } q = \frac{x_{L,max}}{1 - x_{L,max}} = 1.$$

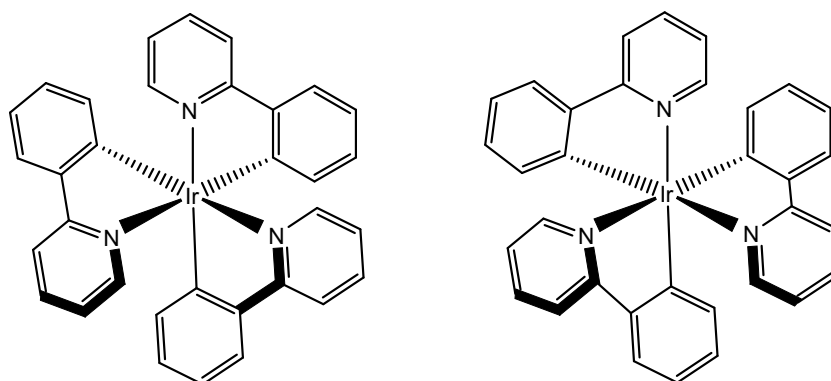
Q51. On suppose que l'équilibre de complexation est fortement avancé vers la formation du complexe. Si le complexe était aussi stable que le prévoit les modèles *i.e* très peu de destruction du complexe *via* l'équilibre de complexation en Fe(II) et ligand, l'absorbance maximale expérimentale coïnciderait exactement avec l'absorbance maximale à l'intersection des deux modèles : $A_1(x_{L,max} = 0,511) = A_2(x_{L,max} = 0,511) = 0,804$. La valeur maximale expérimentale est de l'ordre de 0,7.

Q52. L'équation de la réaction modélisant la formation de la 2-phénylpyridine est la suivante :

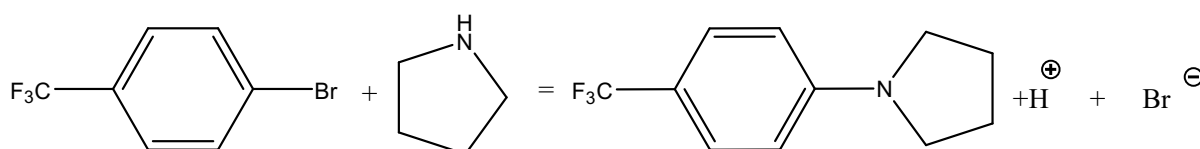


Q53. Les précautions expérimentales à prendre au laboratoire pour mettre en œuvre cette synthèse imposent de travailler en conditions anhydres à cause de la base lithiée. Les conditions opératoires nécessitent de travailler avec les EPI, dans une sorbonne, avec un extincteur à dioxyde de carbone à proximité.

Q54. Le ligand issu de la *ppy* est bidentate grâce au doublet non liant de l'atome d'azote et à un atome de carbone complexant. Trois équivalents de ligands bidentates sont nécessaire par centre métallique cationique : la géométrie octaédrique du complexe $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3$ est donc favorisée. Comme le ligand est bidentate, la structure est forcément chirale, car elle impose un enchaînement hélicoïdal des ligands de pas tournant dans le sens trigonométrique ou non : on obtient un couple de complexes énantiomères de configuration absolue Λ ou Δ , comme représentés ci-dessous. Le complexe $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3$ est donc une espèce chimique chirale.



Q55. L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique décrite par le cycle catalytique de la figure 10 est donnée ci-dessous :

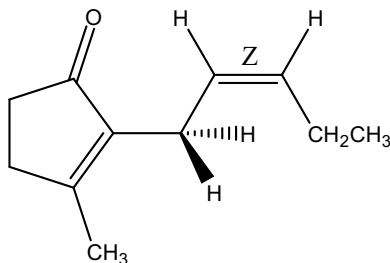


Q56. On observe la variation du nombre d'oxydation de l'élément nickel lors des différentes étapes considérées :

- l'étape transformant **3** en **5** est une addition oxydante car $\Delta n.o(\text{Ni}(\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{5})) = +2$ (Ni au $n.o = 0$ dans le composé **3** LnNi et $n.o = +II$ dans **5**) : le bromoaryle entre dans le cycle ;
- l'étape transformant **5** en **6** est une substitution d'un ligand $-\text{Br}$ par la pyrrolidine, $\Delta n.o(\text{Ni}(\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6})) = 0$;
- l'étape transformant **7** en **9** est une élimination réductrice : $n.o(\text{Ni dans } \mathbf{7}) = +III$ et $n.o(\text{Ni dans } \mathbf{9}) = +I$, i.e $\Delta n.o(\text{Ni}(\mathbf{7} \rightarrow \mathbf{9})) = -2$ et le dérivé de l'aniline sort du cycle.

Q57. La jasmone est une α -énone (le cycle à 5 chaînons contient une double liaison C=C alcène intracyclique conjuguée avec une double liaison C=O carbonyle (cétone)) et elle possède une double liaison C=C alcène linéaire sur sa chaîne latérale.

Q58. La *cis*- et la *trans*-jasmone sont deux diastéréoisomères, se distinguant par la configuration absolue de la double liaison extracyclique. La représentation de la *cis*-jasmone est donnée ci-dessous. La double liaison extra-cyclique est de configuration absolue Z (règles de Cahn-Ingold-Prelog)



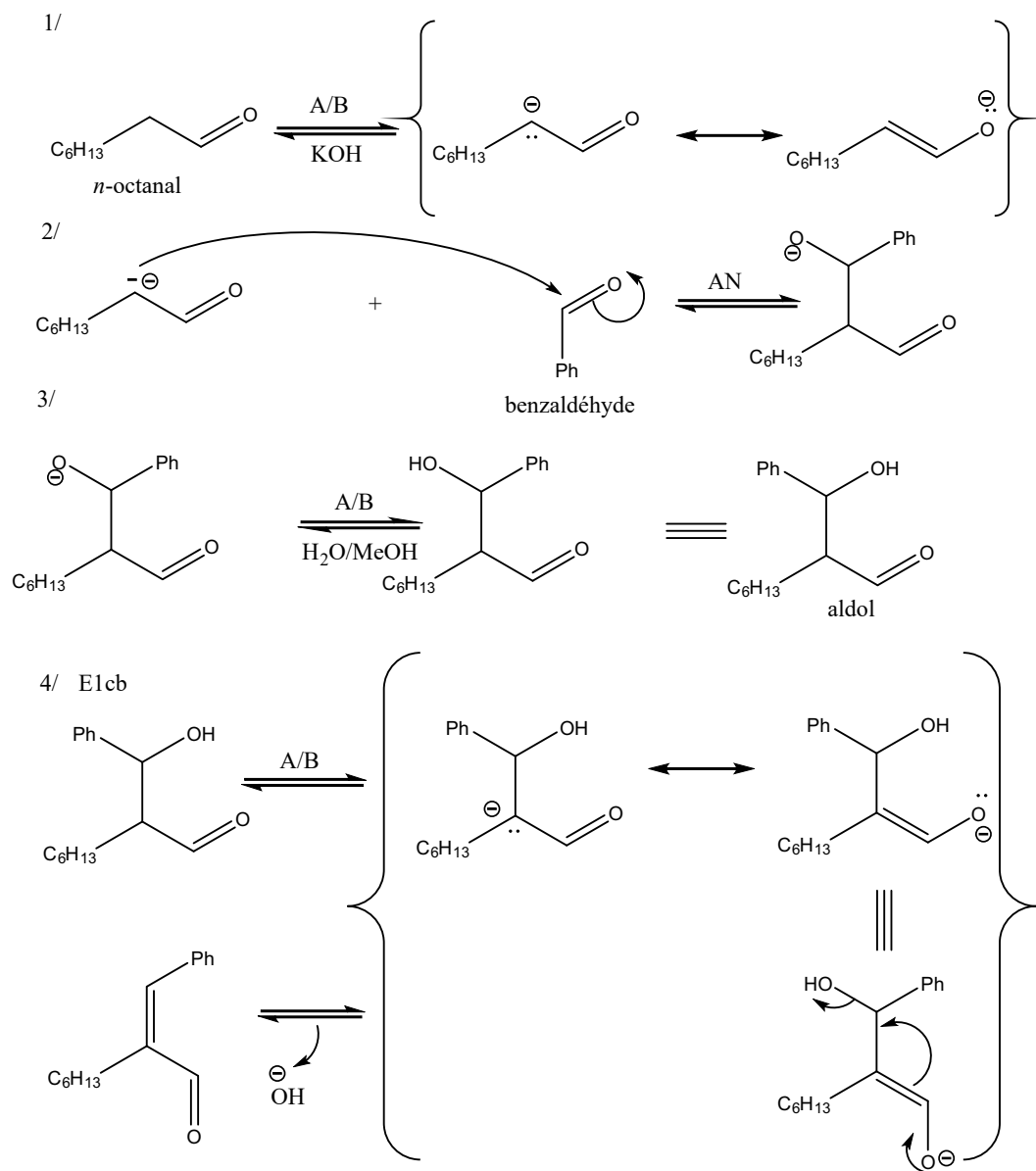
Q59. L'attribution des signaux RMN H-1 de la chaîne latérale des jasmones est reportée ci-dessous. Elle est fondée sur la compréhension des multiplicités spectrales, en faisant une analyse au (pseudo-)premier ordre.

Signaux	III	IV	V	VI
Numérotation des atomes d'hydrogène	1	4	6	5
Déplacement chimique δ (ppm)	2,939	2,157	2,064	0,988
Intégrale	2H	2H	3H	3H
Multiplicité spectrale	doublet : un unique partenaire de couplage Couplage H1-H2	multiplet, <i>i.e</i> doublet (couplage H3-H4) de quadruplet (couplage H4-H5)	singulet : pas de partenaire de couplage à moins de 3 liaisons de distance	triplet : deux partenaires de couplage Couplage H5-H4

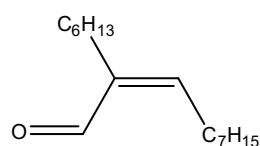
Justification des multiplicités spectrales observées au 1^{er} ordre en RMN H-1 : Dans un système AM_nX_p , le signal de A résonnant à la fréquence ν_A et intégrant pour 1H se présente comme un $(n + 1)$ -uplet (dû au couplage avec les n noyaux M de spin $I_M = 1/2$) de $(p + 1)$ -uplet (dû au couplage avec les p noyaux X de spin $I_X = 1/2$). Les intensités relatives des raies constituant un multiplet non composite suivent les coefficients du binôme de Pascal.

Q60. Le mécanisme réactionnel est constitué de quatre étapes :

- déprotonation en alpha de l'aldéhyde énoisable ;
- addition nucléophile du carbanion stabilisé par conjugaison sur le benzaldéhyde non énoisable ;
- réaction acido-basique permettant d'obtenir l'aldol issu de l'aldolate de l'étape ii ;
- crotonisation par un mécanisme E_{1CB} pour former une alpha-énone.



Q61. L'auto-condensation du *n*-octanal donne un sous-produit éventuel de la transformation chimique, de structure :



Q62. La configuration électronique de l'atome de carbone ($Z(\text{C}) = 6$) dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$, et la configuration électronique de l'atome d'oxygène ($Z(\text{O}) = 8$) dans son état fondamental $1s^2 2s^2 2p^4$. La structure de Lewis du dioxyde de carbone est donc : $\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$. En appliquant la théorie VSEPR, on en déduit que la molécule est linéaire et symétrique. De fait, par symétrie son moment dipolaire électrique est nul : il s'agit d'une molécule apolaire. En milieu fluide, les interactions intermoléculaires sont réduites à des interactions de Van der Waals de type London essentiellement, donc le dioxyde de carbone, étant lui-même apolaire et faiblement polarisable, solvate bien les molécules peu ou pas polaires.

Q63. Au point triple, les espèces physico-chimiques présentes sont : $\text{CO}_2(\text{s})$, $\text{CO}_2(\ell)$, $\text{CO}_2(\text{g})$.

Le nombre de paramètres intensifs nécessaires pour décrire le système $X = 5 : T, P, x_{CO_2}^S, x_{CO_2}^L, x_{CO_2}^G$.

Le nombre de relations entre ces paramètres intensifs est :

$$Y = 5 \quad 3 \text{ phases : } x_{CO_2}^S = 1, x_{CO_2}^L = 1, x_{CO_2}^G = 1 ;$$

$$2 \text{ équilibres de phases indépendants } \mu_{CO_2}^S = \mu_{CO_2}^L \text{ et } \mu_{CO_2}^L = \mu_{CO_2}^G.$$

La variance $\mathcal{U}$ d'un système est défini comme suit : $\mathcal{U} = X - Y$. Ici, la variance donc est nulle au point triple.

Q64. En entrée, la proportion molaire est 4/ 1. Pour le mélange initial, en entrée, on a donc les fractions molaires : $x_{MeOH}^{entrée} = \frac{4}{5}$; $x_{EC}^{entrée} = \frac{1}{5}$.

La conversion de la fraction molaire du méthanol $x_{MeOH}^{entrée} = \frac{4}{5}$ en fraction massique donne $w_{MeOH}^{entrée}$:

$$w_{MeOH}^{entrée} = \frac{m_{MeOH}}{m_{MeOH} + m_{EC}} = \frac{n_{MeOH} \times M_{MeOH}}{n_{MeOH} \times M_{MeOH} + n_{EC} \times M_{EC}} = \frac{x_{MeOH}^{entrée} \times M_{MeOH}}{x_{MeOH}^{entrée} \times M_{MeOH} + x_{EC}^{entrée} \times M_{EC}}, \text{ soit numériquement}$$

$$w_{MeOH}^{entrée} = \frac{\frac{4}{5} \times 32}{\frac{4}{5} \times 32 + \frac{1}{5} \times 88} = 0,59.$$

En conséquence, la fraction massique d'entrée en EC est $w_{EC}^{entrée} = 1 - w_{MeOH}^{entrée} = 0,41$.

Q65. La masse totale en entrée est de 2 kg et que le pourcentage massique en sortie de DMC est de 19,1 %. Soit le tableau d'avancement de la réaction modélisant la transformation chimique :

	EC	+	2MeOH	=	DMC	+	EG
Entrée	n_0		$4n_0$				
Sortie	$n_0 - \xi$ $n_0(1 - \alpha)$		$4n_0 - 2\xi$ $4n_0 - 2n_0\alpha$		ξ $n_0\alpha$		ξ $n_0\alpha$

α est le taux de conversion, c'est-à-dire la quantité de matière de matière de EC (réactif limitant) transformée rapportée à la quantité de matière totale qui pourrait être transformée si la transformation était quantitative. MeOH est en excès. $\alpha = \frac{\xi}{n_0}$.

La masse est conservée au cours du processus : $m^{entrée} = m^{sortie}$.

Comme $w_{DMC}^{sortie} = 0,191$, la masse de DMC en sortie est égale à $m_{DMC}^{sortie} = w_{DMC}^{sortie} \times m^{sortie}$. On en déduit la quantité de matière de DMC en sortie :

$$n_{DMC}^{sortie} = \frac{w_{DMC}^{sortie} \times m^{sortie}}{M_{DMC}} = n_0\alpha \text{ soit } n_{DMC}^{sortie} = \frac{0,191 \times 2000}{90} = 4,24 \text{ mol.}$$

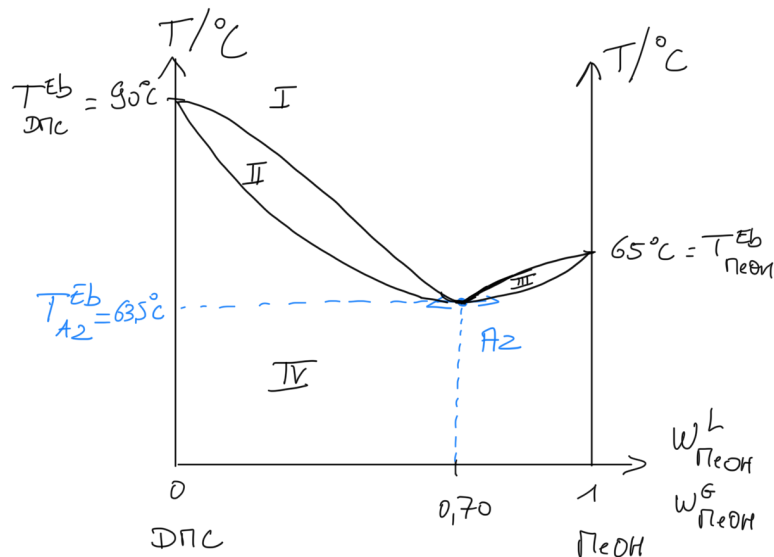
Or $n_0 = n_{EC}^{entrée} = \frac{w_{EC}^{entrée} \times m^{entrée}}{M_{EC}}$, soit $n_0 = n_{EC}^{entrée} = \frac{0,41 \times 2000}{88} = 9,318 \text{ mol}$. Finalement, il vient

$$\alpha = \frac{n_{DMC}^{sortie}}{n_{EC}^{entrée}} = 0,455 \text{ soit } 45,5 \text{ \%.}$$

Q66. L'allure du diagramme binaire DMC/MeOH sous $P^\circ = 1$ bar, en fonction de la fraction massique en méthanol est indiqué ci-après :

Le domaine I contient une phase gazeuse constituée de DMC et MeOH. Le domaine IV contient une phase liquide constituée de DMC et MeOH. Le domaine II est biphasique : il contient une phase liquide et une phase gazeuse, de même que le domaine III.

Le point Az identifie la présence d'un azéotrope (ou homoazéotrope) à la composition de 70% en MeOH et 30% de DMC, de température d'ébullition égale à 63,5°C.



Q67. La tour B est une colonne à distiller. En entrée, on a un mélange qui correspond à la sortie du réacteur A, c'est-à-dire : MeOH 54,0 % ; DMC 19,1 % ; EG 11,0 % ; EC 13,2 %, en pourcentage massique.

En première approche, on peut raisonner sur un mélange binaire DMC/MeOH, au lieu d'un mélange quaternaire, car EG et EC possèdent des températures d'ébullition très importantes par rapport à celles de DMC et MeOH. On retrouvera donc EG et EC en bas de la tour B.

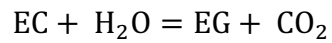
Le calcul de la fraction massique de méthanol dans le mélange DMC/MeOH comme si l'on considérait ces deux espèces seules donne. $w_{MeOH}^{entrée\ tour B} = \frac{54}{19,1+54} = 0,74$. Cette valeur peut varier entre 0,70 et 1,0 en fonction de la valeur de la pression. En effet, si dans la tour B, la pression est égale à 1 bar, comme $w_{MeOH}^{entrée\ tour B} > w_{MeOH}^{Azéotrope, 1bar}$, alors on obtient en haut de la colonne B un mélange azéotrope DMC/MeOH : 30/70, et en bas de la même colonne B du méthanol MeOH pur. En revanche, si dans la tour B, la pression est de 10 bars, comme $w_{MeOH}^{entrée\ tour B} < w_{MeOH}^{Azéotrope, 10bar}$, alors on obtient en haut de la colonne B un mélange azéotrope DMC/MeOH : 5/95, et en bas de la même colonne B du DMC pur.

Le contenu du bas de la colonne B est injecté en entrée de D. Or, étant donné ce qui sort de D, il ne peut pas y avoir de DMC en entrée de D. De plus la proportion de DMC dans le mélange azéotrope est trop petite : on ne récupérerait pas assez de DMC en sortie de la tour C. Cela signifie donc qu'en haut de colonne B sort un mélange azéotrope DMC/MeOH : 30/70, et en bas de colonne B, on obtient du méthanol MeOH pur. Dans la tour B (colonne à distiller), règne donc une pression de 1 bar.

Dans la tour C (colonne à distiller), la pression est forcément différente de la pression dans la tour B (sinon on ne peut pas séparer les deux composés qui sont, en entrée, à la composition de l'azéotrope à $P^0 = 1bar$), donc elle est de 10 bars, la seule autre proposition donnée dans l'énoncé). De fait, en entrée, $w_{MeOH}^{entrée\ tour C} = w_{MeOH}^{Azéotrope, 1bar} = 0,70 < w_{MeOH}^{Azéotrope, 10bar}$, donc en sortie de la tour C, on obtient en haut de colonne C, un mélange azéotrope DMC/MeOH : 5/95, et en bas de colonne C du DMC pur, en cohérence avec le schéma de la figure 15.

Q68. En haut de colonne C, on obtient un mélange azéotrope DMC/MeOH : 5/95. Le haut de colonne C contient donc majoritairement du méthanol, qui est le réactif en excès lors de la synthèse et que l'on peut ainsi réinjecter en entrée du réacteur A pour recyclage. Ainsi le peu de DMC qui est contenu dans le mélange azéotrope n'est pas perdu.

Q69. La réaction modélisant la transformation qui a lieu dans le réacteur E est :



Seul le carbonate d'éthyle EC, qui était présent en entrée en moindre quantité que EG, réagit pour se transformer en éthylène glycol EG (qui pourra être récupéré et utilisé comme fluide réfrigérant) et en dioxyde de carbone gazeux. Donc en sortie 1 du réacteur E, on obtient du dioxyde de carbone gazeux $CO_2(g)$ et de l'éthylène glycol EG en sortie 2.