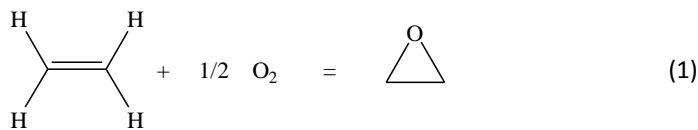


Devoir maison 5 – à rendre le 6 février 2014 :

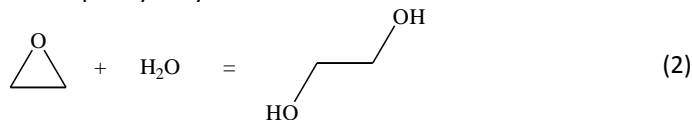
Diagrammes E-pH Orbitales moléculaires

1. Obtention industrielle de l'éthane-1,2-diol

Dans l'industrie, l'éthane-1,2-diol est obtenu par une succession de deux réactions. Dans un premier temps, de l'éthylène est oxydé par le dioxygène de l'air en présence d'argent comme catalyseur. La réaction est menée sous pression $10 \text{ bar} < P < 20 \text{ bar}$ et à haute température $T = 150 \text{ °C}$. On obtient l'oxacyclopropane, appelé aussi oxirane.



L'éthane-1,2-diol est ensuite obtenu par hydrolyse de l'oxirane.



- Dans les conditions choisies de température et de pression, tous les constituants intervenant dans la réaction (1) sont gazeux.
 - Quel est l'effet de l'ajout d'un gaz inerte, à température et pression constante, sur cet équilibre ? Justifier votre réponse.
 - Y-a-t-il un inconvénient à utiliser l'air à la place de dioxygène pur ?
- Quel est le réactif, utilisé couramment au laboratoire, qui permet d'obtenir un époxyde à partir d'un alcène ? Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
- Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène O_2 , on ne prend en compte que les orbitales atomiques de valence de l'oxygène. On rappelle que dans le cas du dioxygène, il n'y a pas lieu d'envisager d'interaction entre une orbitale s développée sur un atome et une orbitale p développée sur l'autre atome (diagramme dit non corrélé).
 - Donner la structure électronique de l'oxygène. Indiquer quels sont les électrons de valence.
 - Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 . Etablir la configuration électronique de O_2 .
 - Représenter chaque orbitale moléculaire avec la convention suivante : une orbitale moléculaire est représentée par la schématisation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques qui la constitue.
 - Le dioxygène est-il paramagnétique ou diamagnétique ?
- Le catalyseur utilisé pour la réaction d'oxydation est l'argent.
 - Donner la configuration électronique de l'argent, sachant qu'il s'agit (comme le cuivre) d'une exception à la règle de Klechkovski.
 - Pourquoi l'argent et le cuivre ont-ils des propriétés analogues ?
- Le modèle de Slater permet d'estimer l'énergie d'ionisation d'un atome. Cette méthode prend en compte l'effet d'écrantage de la charge du noyau vue par un électron à cause de la présence des autres électrons. Dans ce modèle, l'énergie orbitalaire est :

$$\epsilon_i = -13,6 \times \frac{Z^*{}^2}{n^*{}^2} \quad (\text{en eV})$$

où Z^* est la charge nucléaire effective et n^* est le nombre quantique apparent associé à chaque valeur de n (nombre quantique principal).

- Calculer la charge nucléaire effective ressentie par l'électron arraché lors de l'ionisation d'un atome d'argent.
- Même question pour le cuivre.
- Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation.
- Exprimer l'énergie d'ionisation de l'argent (ou du cuivre) en fonction des énergies orbitales. Comparer l'énergie d'ionisation du cuivre calculée dans le modèle de Slater à celle de l'argent (**aucun calcul n'est demandé dans cette question**). Ce résultat vous surprend-il ?

Données

Elément	H	C	N	O	S	Cu	Ag
numéro atomique	1	6	7	8	16	29	47

Modèle de Slater

groupe de l'électron étudié	contribution des autres électrons						niveaux n+1, n+2,...
	niveaux n-2, n-3, ...	niveau n-1	autres électrons du niveau n				
			1s	s et p	d	f	
1s			0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

n	1	2	3	4	5
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0

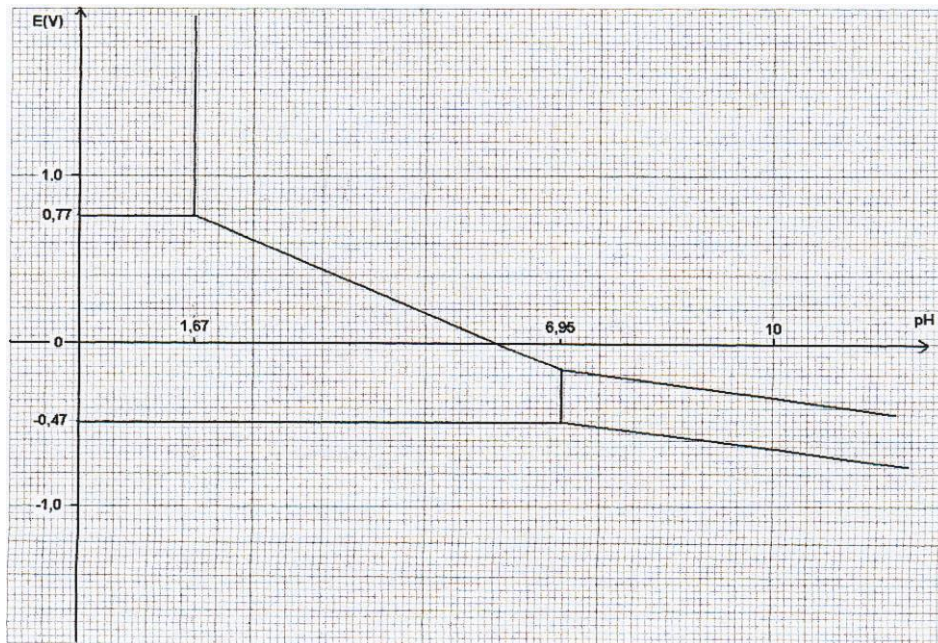
2. Les ions du chrome en solution aqueuse

Il s'agit ici de déterminer le titre alcoolique d'un vin. Les différentes espèces du chrome prises en compte seront : $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Cr}(\text{OH})_{4^{-}}_{(aq)}$, $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)}$. Toutes les réactions ont lieu à 25 °C.

L'ion dichromate : un oxydant puissant

- $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ est un hydroxyde amphotère. Cela signifie qu'en présence d'ions hydroxyde OH^- , les ions Cr^{3+} précipitent pour former $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ (on notera pH_1 la valeur du pH à partir de laquelle le précipité est formé). Puis, si on augmente le pH, le précipité est redissous par une réaction avec les ions hydroxydes formant l'ion tétrahydroxochromate (III) de formule $\text{Cr}(\text{OH})_{4^{-}}$ (on notera pH_2 la valeur du pH pour laquelle tout le précipité a été redissous). À l'aide des données :

 - Déterminer pH_1 pour une solution d'ions Cr^{3+} à une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Déterminer le pH_2 de redissolution de l'hydroxyde de chrome.
 - Préciser sur un diagramme les domaines d'existence et de prédominance des différentes espèces en fonction du pH .
- Le diagramme potentiel pH simplifié du fer est donné ci-après. Il a été tracé pour une concentration en fer dissous égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces du fer prises en compte sont les suivantes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.



Compléter le diagramme potentiel pH en y plaçant les différentes espèces. **Justifier.**

- 3- On étudie l'action de l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ sur l'ion Fe^{2+} . On souhaite éviter la formation de tout précipité.
- Dans quel domaine de pH doit-on travailler pour que la réaction ne forme aucun précipité ?
 - Écrire l'équation de cette réaction.
 - Calculer la valeur de sa constante d'équilibre et conclure.
- 4- On étudie maintenant l'action de l'ion dichromate sur l'éthanol CH_3CH_2OH à $pH < 4$.
- Préciser sur un diagramme les domaines de prédominance de CH_3COOH et CH_3COO^- en fonction du pH . En déduire le produit de l'oxydation de l'éthanol par le dichromate.
 - Écrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction.
 - Calculer sa constante et conclure (aucune démonstration n'est exigée).
 - Pourquoi se place-t-on à $pH < 4$?

Dosage de l'éthanol dans le vin

Le vin comporte un grand nombre de constituants dont l'éthanol. On dispose des solutions suivantes :

- Une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ de concentration $c_1 = 0,117 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $c_2 = 0,684 \text{ mol.L}^{-1}$.

On réalise les opérations suivantes :

- On prélève 100 mL de vin. On extrait de cette prise d'essai tout l'alcool qu'elle contient de façon à ce que les autres espèces présentes dans le vin ne perturbent pas les étapes ultérieures. On obtient ainsi une solution S_0 de 100 mL également, contenant la totalité de l'alcool. On dilue 10 fois cette solution. La solution obtenue est appelée solvant test, noté S_7 .
- On mélange :
 - 20 mL de la solution de dichromate de potassium ;
 - 10 mL de la solution S_7 de concentration c_7 en alcool ;
 - 20 mL d'acide sulfurique à 36 mol.L^{-1} .
- On les laisse en contact 30 min . On obtient la solution S_1 .
- On dose la solution S_1 par la solution d'ions Fe^{2+} . L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{\text{éq}} = 10,2 \text{ mL}$.

1- Expliquer le principe du dosage de l'éthanol ici réalisé en précisant les équations des réactions mises en jeu.

2- Exploitation du titrage :

- Calculer la quantité de matière d'ions dichromate restant dans la solution S_1 .
- En déduire la quantité de matière d'alcool initialement introduit dans la solution S_1 . En déduire la concentration c_7 de la solution S_7 en alcool, puis celle de la solution S_0 . Quelle est la concentration en alcool du vin ?
- On définit le degré alcoolique comme le nombre de millilitres d'alcool liquide contenus dans 100 mL de vin, les volumes étant mesurés à 20°C . Donner le degré alcoolique du vin dosé.

Données

Constantes :

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits

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

$(R\ln 10)/F = 0,06$ à 298 K.

Potentiels standard à 25 °C :

Couple	Potentiel standard à 25 °C en V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	1,33
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0,77
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,04

Constantes de réaction :

Produit de solubilité à 25 °C : $K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})) = 10^{-31}$

Constante d'équilibre thermodynamique : $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) = \text{Cr}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$

$$\beta_4 = 10^{30,6}$$

Constante d'acidité : $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq})) = 10^{-4,5}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

À propos de l'éthanol liquide $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$:

Densité à 20 °C : 0,79

Masse molaire de l'éthanol : 46 g.mol^{-1} .