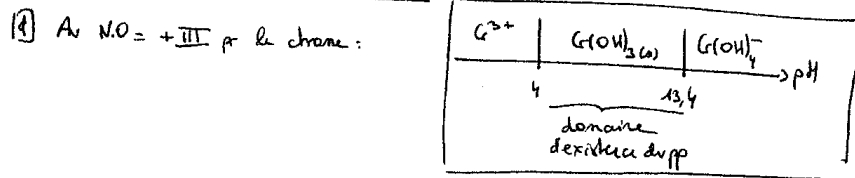
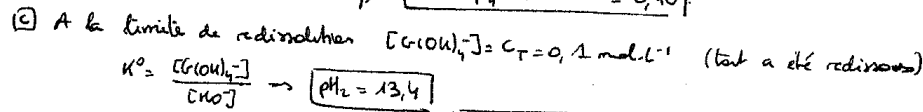
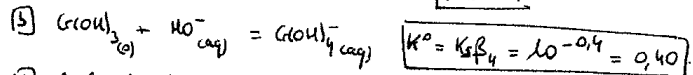
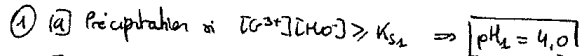


Devoir maison 5 - 6 février 2014:

Solutions aqueuses
Diagrammes E-pH et d'Ellingham

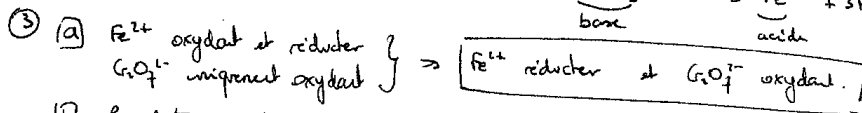
L'ion dichromate, un oxydant puissant



2 (a)

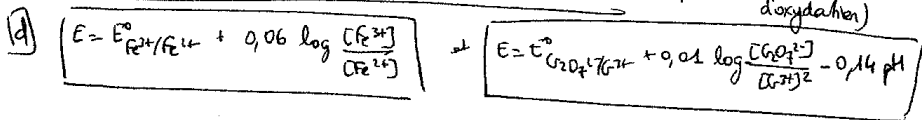
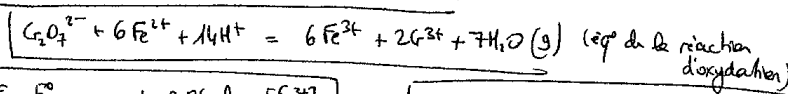
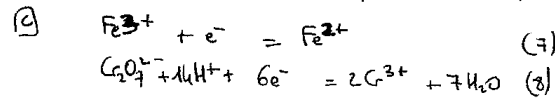
NO	
III	Fe ³⁺ et Fe(OH) ₃
II	Fe ²⁺ et Fe(OH) ₂
0	Fe

b) diagramme complété (cf annexes)
 • + E est élevé, + NO est grand.
 • $Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$
 base acide



b) Par lecture graphique, on n'aurait aucun précipité : $pH < 1,67$

A ce pH, Fe²⁺ oxydé en Fe³⁺ (et non en Fe(OH)₃)
 l'ion Cr³⁺, produit de la réduction de Cr₂O₇²⁻, n'a pas encore précipité!

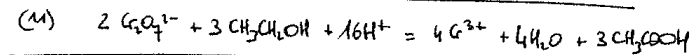
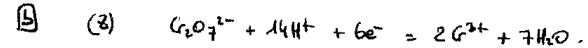
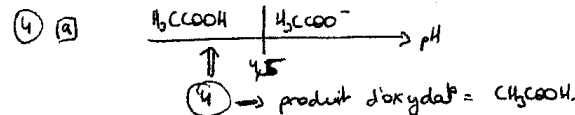


2 (9) = (8) - 6 x (7) ⇒ $\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0_8 - 6 \Delta_r G^0_7$

$-RT \ln K^0_9 = -6FE^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + 6FE^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

$K^0_9 = 10^{\frac{6}{0,06} (E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}})} = 10^{56}$

ramené à 1e⁻ d'échange $K^0_9 = 10^{9,33}$ quadratique.



c) $K^0_n = 10^{\frac{12}{0,06} (E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^0_{CH_3COOH/CH_3CH_2OH})} = 10^{258}$
 ramené à 1e⁻ d'échange $K^0_n = 10^{21,5}$

Valable pour 1 réaction rapport de titrage.

d) on a plus à pH < 4 pour éviter la formation de précipité Cr(OH)₃.

dosage de l'éthanal dans le vin.

1 (i) → isolement de l'éthanal qui devient la seule espèce organique oxydable
 ⇒ nécessaire car l'oxydant servant pour le titrage ne doit réagir qu'avec l'éthanal.

(ii) : l'éthanal est consommé par 1 excès de dichromate

(iii) Mais réaction lente → titrage direct impossible.

(iv) Titrage de l'excès de dichromate par Fe²⁺ ; réaction rapide

TITRAGE EN RETOUR.

2 (a) l'eq° de la réaction support du titrage est (9).

A l'équivalence,

$n_{Cr_2O_7^{2-} \text{ restant}} = \frac{n_{Fe^{2+} \text{ versé}}}{6} \Rightarrow n_{Cr_2O_7^{2-} \text{ restant}} = \frac{1}{6} C_2 V_{eq} = 0,00116 \text{ mol}$

b) $n_{Cr_2O_7^{2-} \text{ restant}} = n_{Cr_2O_7^{2-} \text{ introduit}} - n_{Cr_2O_7^{2-} \text{ réagi}} = C_2 V_{dichrom} - \frac{2}{3} n_{\text{éthanal}} \Rightarrow n_{\text{éthanal}} = 0,00117 \text{ mol}$

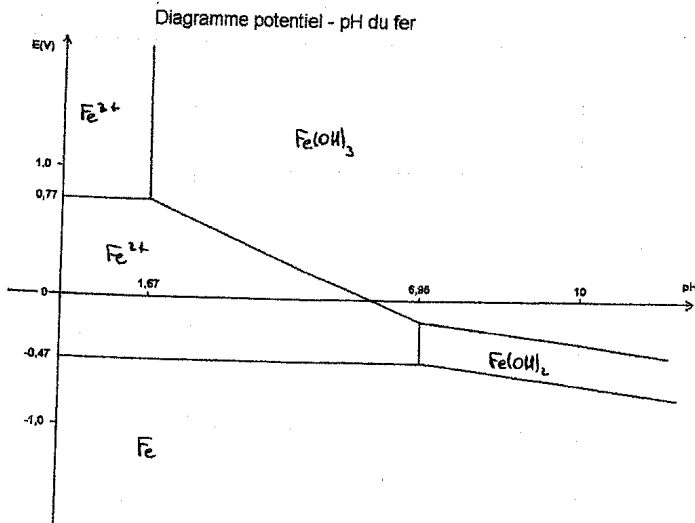
Cette q^t d'éthanol était présente ds les 10ml de S_T.

$$C_T = \frac{n_{\text{éthanol ds S}_T}}{V_T} = \frac{0,00177}{0,010} = 0,177 \text{ mol.l}^{-1}$$

S_T a été obtenue en diluant 10 fois S₀ ⇒ $C_0 = 1,77 \text{ mol.l}^{-1} = C_{\text{in}}$

Entre le vin et S₀, il n'y a eu aucune modification de concentration (100ml → 100ml).

□ Dans 100ml de vin, il y a 0,177 mol d'éthanol ⇒ 3,12 g d'éthanol
 ⇒ 10,3 mL ⇒ $10,3^\circ$



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

① ② Etat initial = équilibre chimique $K^0 = Q_r$.

Application d'une perturbation

T = cte ⇒ $K^0 = \text{cte}$
 ⇒ $K^0 > K^0$

$$Q_r = \frac{a(\text{C}_2\text{O}_2)}{a_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{P_{\text{C}_2\text{O}_2} \cdot (P^0)^{1/2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/2}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{O}_2} \cdot (n_{\text{tot}})^{1/2}}{n_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot (n_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

Ajout de gaz inerte à T, P cte.

⇒ n_{tot} seul augmente ⇒ Q_r augmente
 ⇒ Q_r' > Q_r.

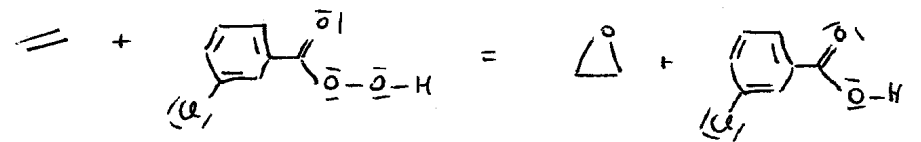
Bilan: $Q_r' > Q_r$
 $Q_r = K^0 = K^0'$

$Q_r' > K^0' \Rightarrow$ il y a évolution dans le sens inverse

□ Utiliser de l'air plutôt que du dioxygène revient à introduire un gaz inerte à T, P cte (N₂ et O₂ au lieu de O₂ seul).

⇒ ceci tend à diminuer le rendement de production de Δ .

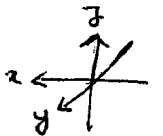
② L'époxydation se fait généralement avec du m-CPBA.



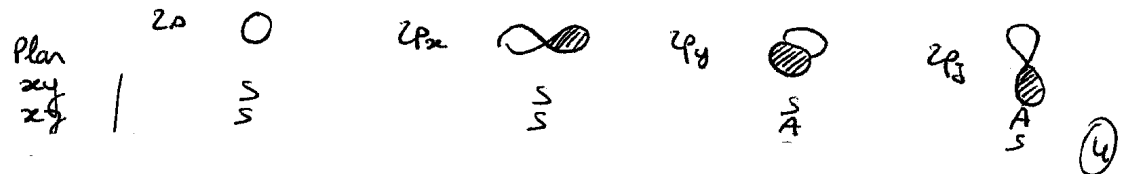
③ ② Configuration électronique de O: 1s² 2s² 2p⁴.

e⁻ de valence.

□ OA à faire intrajir sur chaque atome d'oxygène

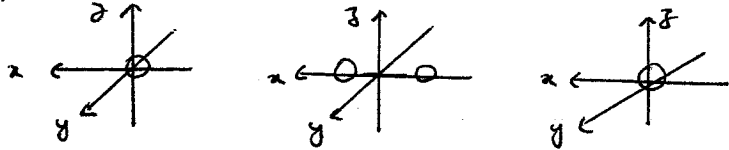


③



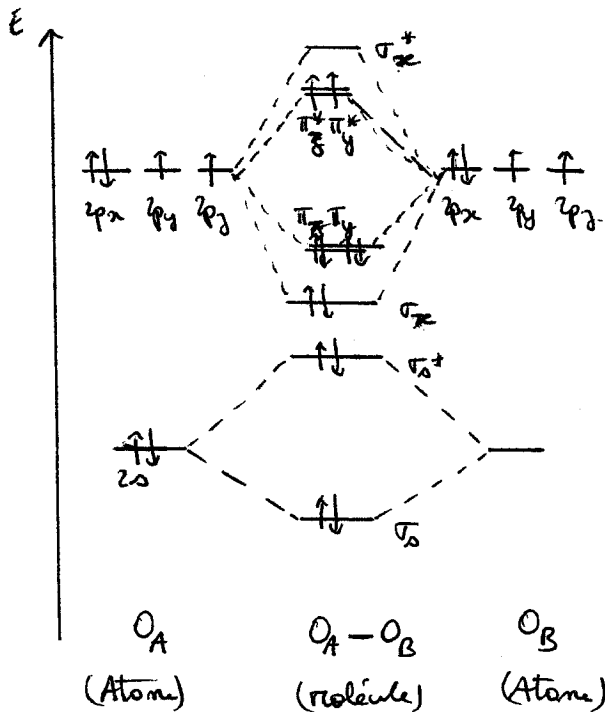
L'interaction de 2 OA n'est possible que si leur recouvrement n'est pas nul ce qui suppose qu'elles partagent les mêmes propriétés de symétrie.

J'ai étudié la symétrie par rapport aux plans (xOy) et (xOz) puisque j'ai posé que l'axe des x était l'axe intermédiaire.



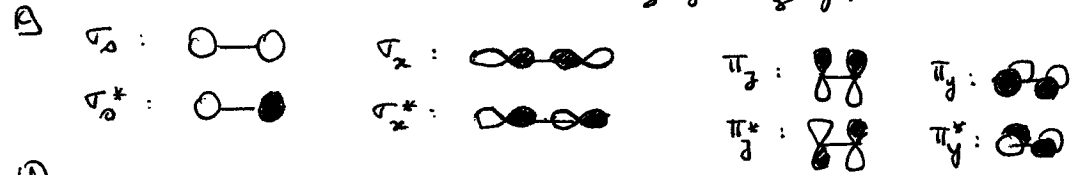
- Interactions possibles :
- 2p_y(A) avec 2p_y(B)
 - 2p_y(A) avec 2p_z(B)
 - 2p_x(A) avec 2p_x(B)
 - 2s(A) avec 2s(B)

interactions supposés négligeables d'après l'énoncé (écart énergétique trop grand)



⑤

Configuration électronique: $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_p)^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^2$



④ O₂ est paramagnétique en raison de ses 2 e⁻ célibataires dans $\pi_x^* \pi_y^*$.
2 O₂ dégénérés accueillant 2 e⁻ : ↑ ↑.

④ (a) $1s^2 2p^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$
[Kr] ↓ modification.

Rielle : [Kr] 5s¹ 4d¹⁰

Gain de stabilité dû au remplissage complet de la sous-couche 4d.

⑤ Argent et cuivre appartiennent à la même colonne (famille) du tableau périodique ⇒ m propriétés chimiques.

⑤ (a) Electron arraché lors de l'ionisation = le + externe ⇒ 5s.

Configuration Ag⁺ : [Kr] 5s⁰ 4d¹⁰.

Configuration Ag : [Kr] 5s¹ 4d¹⁰.

Par groupes de Slater : Ag⁺ : $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^8 (4d)^{10}$
Ag : $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^8 (4d)^{10} (5s)^1$
partie commune notée X écrite.

$$Z_{5s}^* = Z_{Ag} - \sigma_{5s}$$

un electron 5s est écranté par les e⁻ plus internes suivants :

- * 10 e⁻ 4d : 10 x 1,00 (niveau n-1)
- * 8 e⁻ 4s, 4p : 8 x 1,00
- * 10 e⁻ 3d : 10 x 1,00
- * 8 e⁻ 3s, 3p : 8 x 1,00
- * 8 e⁻ 2s, 2p : 8 x 1,00
- * 2 e⁻ 1s : 2 x 1,00

$$\Rightarrow \sigma_{5s} = 46$$

$$\Rightarrow Z_{5s}^*(Ag) = 1$$

⑥

L'électron $5s$ de Ag semble ne subir l'action que d'un noyau à 1 proton \Rightarrow faible attraction.

(b) Idem pour Cu (e^- arraché en 1^e sur la $4s$).

$$Z_{4s}^*(Cu) = 29 - 28 = 1,00$$

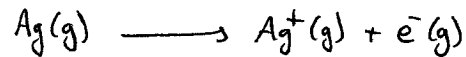
Même si Ag et Cu n'appartiennent pas à la même période, leur e^- le plus périphérique semble subir une attraction de la part d'un même noyau fictif à 1 proton.

$$\text{or } Z_{5p}^*(Ag) = Z_{4s}^*(Cu).$$

$$\Rightarrow \boxed{EI(Cu) > EI(Ag)}$$

Il est nécessaire d'apporter une charge plus importante pour arracher 1 e^- de valence au cuivre qu'à l'argent.

(c) Énergie de première ionisation: énergie minimale à fournir à 1 atome isolé gazeux pour lui arracher 1 e^- .



$$EI = E(Ag^+) - E(Ag) \quad \text{avec } E(Ag) = \text{énergie électronique de } Ag.$$

$$= E(X) - (E(X) + E(5s)).$$

$$EI = -E(5s) \quad \text{pour } Ag.$$

$E(X)$ de Ag^+ = $E(X)$ de Ag car la seule différence vient d'un électron $5s$: comme il appartient à 1 couche plus périphérique, il n'intervient pas dans l'écrantage \Rightarrow ne modifie pas la constante d'écran \Rightarrow la charge fictive perçue \Rightarrow l'énergie.

Idem pour le cuivre, on aura: $EI(Cu) = -E(4s)$.

$$\Rightarrow EI(Ag) = +13,6 \times \frac{Z_{5s}^*}{4^2}$$

$$EI(Cu) = +13,6 \times \frac{Z_{4s}^*}{3,7^2}$$