



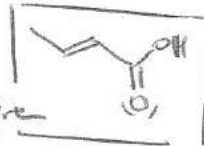
Chimie organique (PCSI + PC)  
Cinétique (PCSI)  
Oxydoréduction (PCSI)

1 - SYNTHÈSE DE L'ERYTHRONOLIDE.

II/ Synthèse du fragment A.

I1  $C_4H_6O_2$  :  $\frac{4 \times 2 + 2 - 6}{2} = 2$  insaturations

Système conjugué : acide pent-2-énoïque

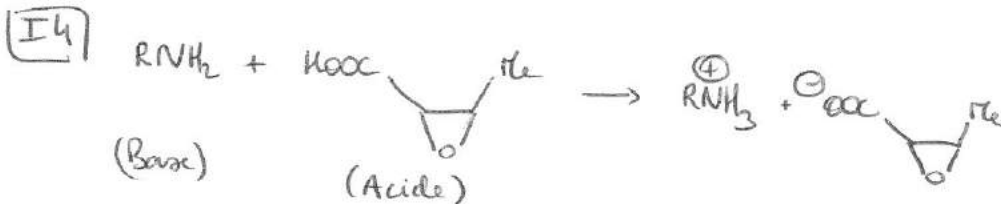


I2a 3 et 3' sont énantiomères : non superposables mais images spéculaires.

I2b Il s'agit d'une époxydation avec un acide peroxyacétylique comme le mCPBA.

I2c mCPBA et acide chlorique sont achiraux.  
Le mélange final est forcément sans activité optique.  
Les deux énantiomères sont nécessairement obtenus en quantités égales.

I3 4 est une amine



I5a Sel = association cation/anion neutre



5 et 5' sont diastéréoisomères (le stéréodescripteur de l'amine n'est pas inversé, mais ceux de l'époxide le sont).

Autre purification :  
inversion de configuration de tous les C\*

⚠ on ne peut créer d'activité optique à partir d'un mélange initial sans activité optique.

Autre purification :

- ① Alcène plan
- ② Les 2 faces sont d'accessibilité équivalente  
⇒ il ne peut y avoir plus d'approche par le haut que par le bas.

**I5b** Deux diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques (1<sup>er</sup> chgt d'état, solubilité, etc...)

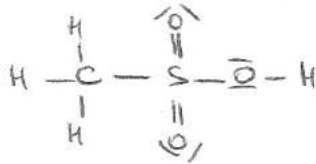
⇒ Séparation possible.

Exp: - Cristallisation fractionnée.  
- Chromatographie

**I5c** Chacun des diastéréoisomères est chiral.

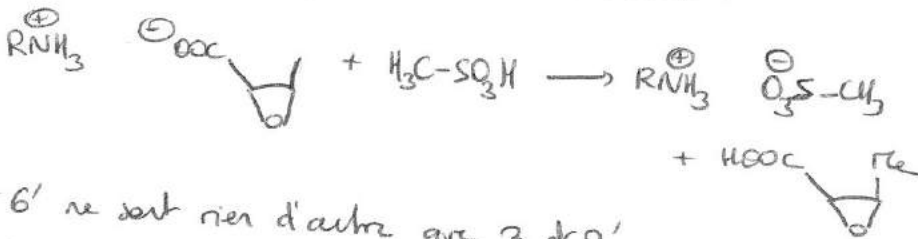
Les activités optiques des 2 diastéréoisomères ne se compensent pas ⇒ Mélange a une activité optique.

**I6**  $N_{ev} = 4 + 4 \times 1 + 6 + 3 \times 6 = 32 \Rightarrow 16$  doublets.



$AX_4 \Rightarrow$  géométrie tétraédrique autour du soufre.

**I7** Cette étape sert à reformer l'acide carboxylique et séparer la partie provenant de l'amine.



**I8** 6 et 6' ne sont rien d'autre que 3 et 3'.

Les étapes 2 et 3 servent à séparer les 2 énantiomères (= dédoublement du racémique).

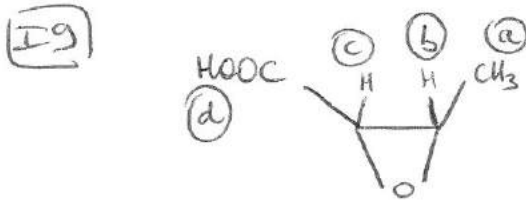
Dédoublement racémique

2 énantiomères ont les m<sup>êmes</sup> propriétés physiques.

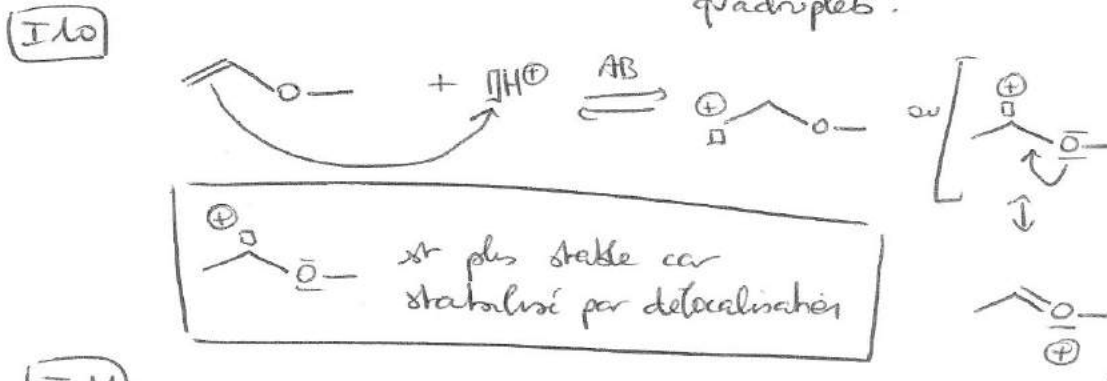
⇒ leur transfo en des diastéréoisomères permet leur séparation.

mais il faut ensuite régénérer les fonctions de départ.

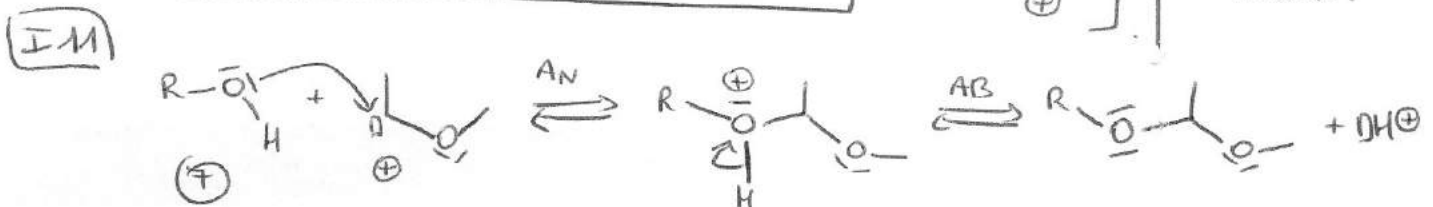
(Activité documentaire PC 4)



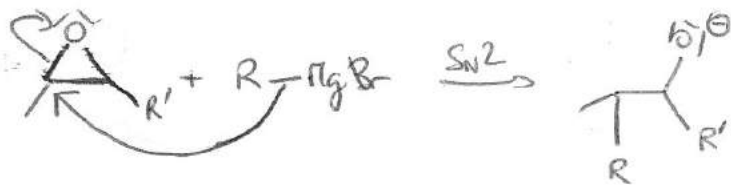
(b) donne un signal "multiplet" après ses forme de doublet de quadruplets.



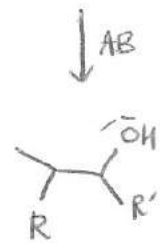
⚠ Voir TD Alcool.



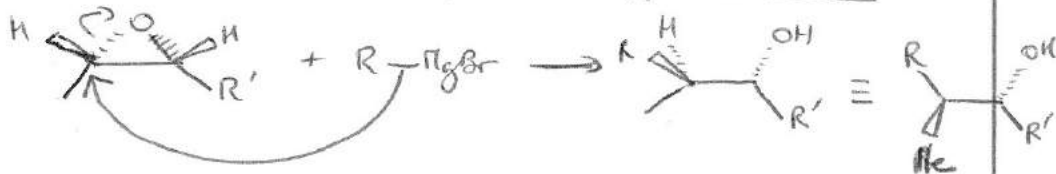
I12a



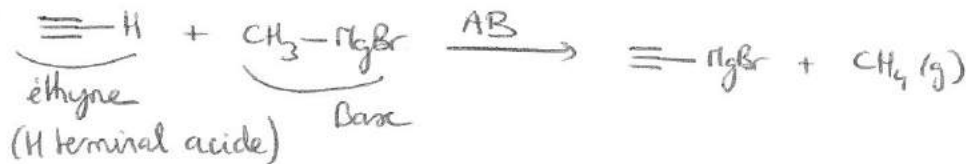
Régioselectivité:  $S_N2$  très dépendante de l'encombrement.  
 ⇒ Action plus rapide sur le carbone le moins encombré de l'époxide.



Stereoselectivité:  $S_N2$  se fait par approche dorsale.

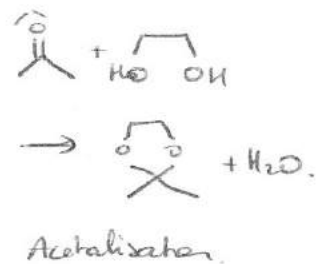
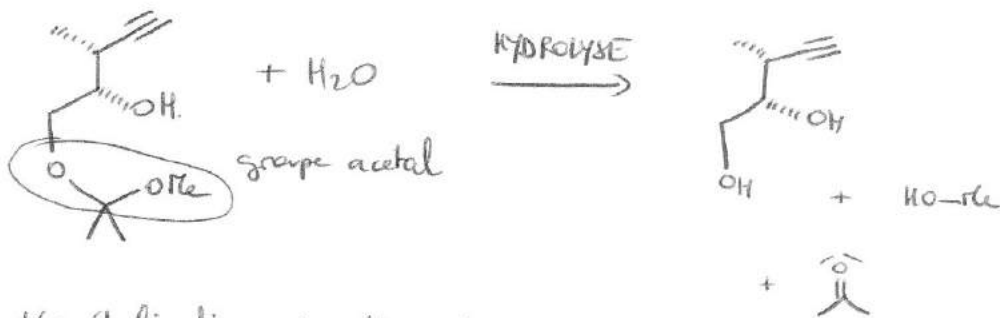


I12b



⚠ Formation de organomagnésiens acétyléniques. (voir PCSE).

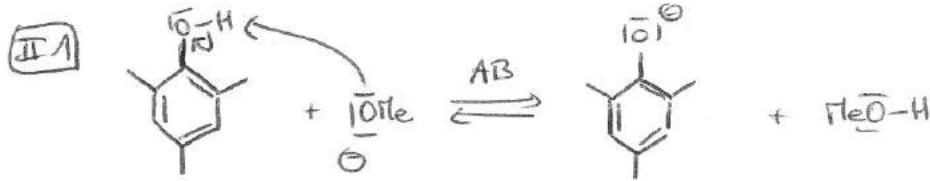
I13



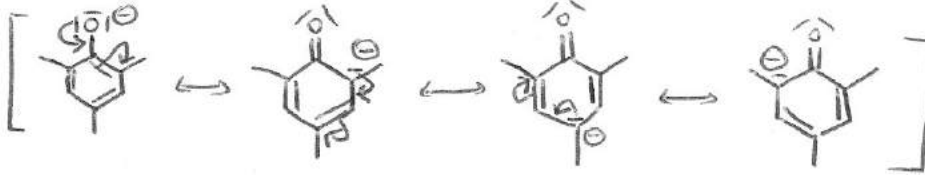
Aspect rendement: (l'acétalisation et l'hydrolyse étant limitées, il est nécessaire d'améliorer le rendement. Pour ce faire, l'hydrolyse se fait en présence d'un excès d'eau.)

Aspect vitesse: (Un catalyseur acide (soluble dans l'eau → acide sulfurique) est nécessaire pour accélérer la transformation, en complément d'un chauffage.)

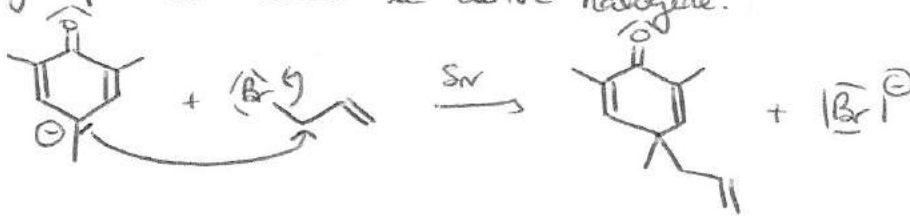
## II/ Synthèse du fragment B.



Formules mésomères:



La 3<sup>ème</sup> formule mésomère met en site nucléophile sur le C opposé au groupe carbonyle: ce site réagit par S<sub>N</sub>2 avec le dérivé halogéné.

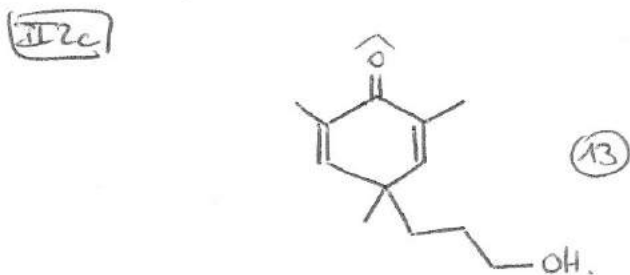
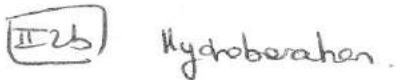
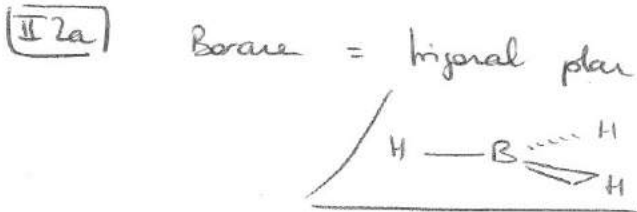


Mécanisme S<sub>N</sub>2 possible car site électrophile peu encombré (dérivé primaire).

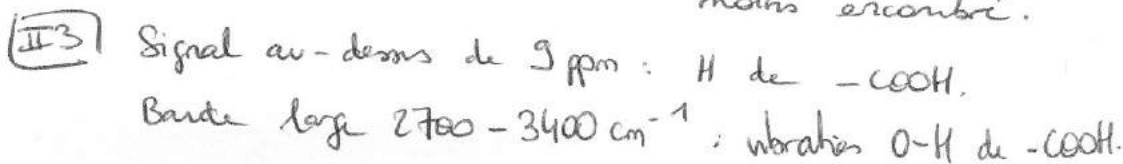
Autres composés possibles (action des autres sites nucléophiles):



mais mécanisme S<sub>N</sub>1 possible car carbocation stabilisé par délocalisation:



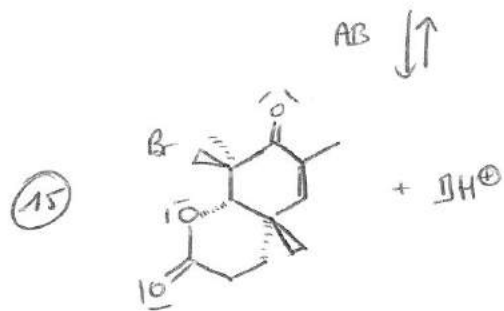
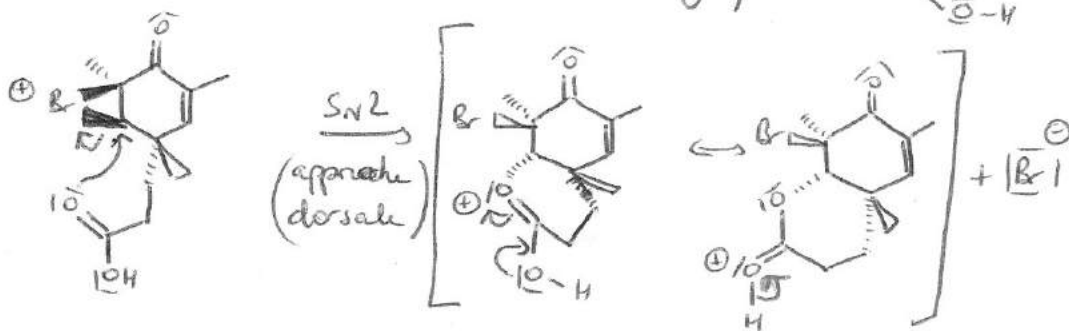
Hydroboration se fait sans contrôle stérique: B (puis OH) se fixe sur l'atome de C de la double liaison le moins encombré.



⇒ Confirme l'oxydation de l'alcool en acide carboxylique.

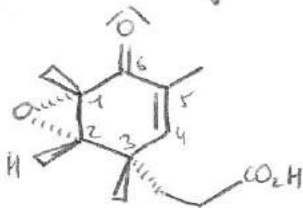
II 4) L'ion ponté est analogue à un époxyde : il peut être ouvert par action d'un nucléophile.

Site nucléophile d'un acide carboxylique :  $R-\overset{\ominus}{O}-H$

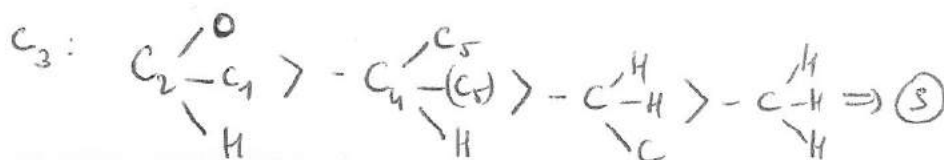
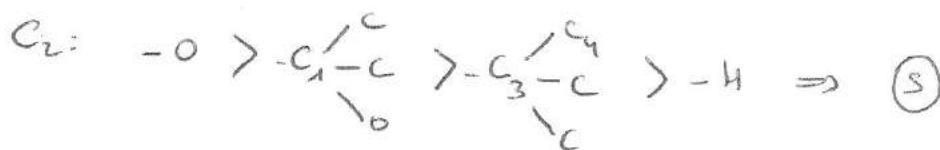
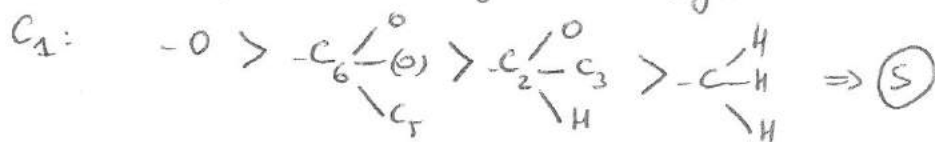


II 5) (15) est optiquement active car  $\left\{ \begin{array}{l} \text{présence de } C^* \\ \text{et} \\ \text{absence de plan de symétrie interne.} \end{array} \right.$

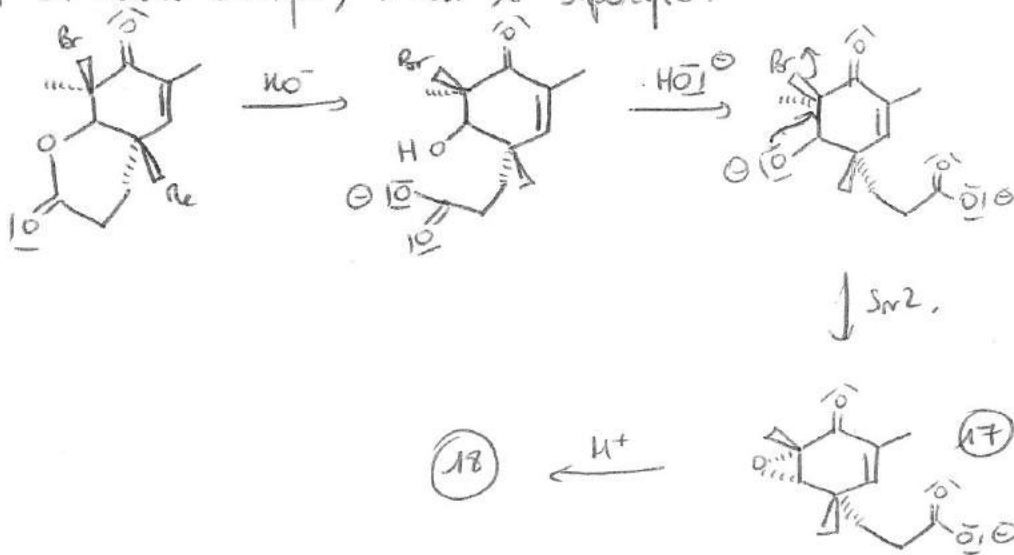
II 6) 3 centres stéréogènes



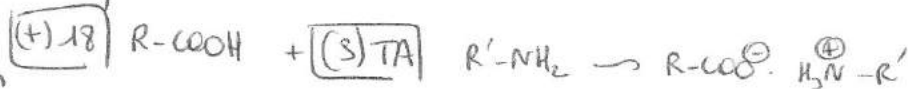
D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog :



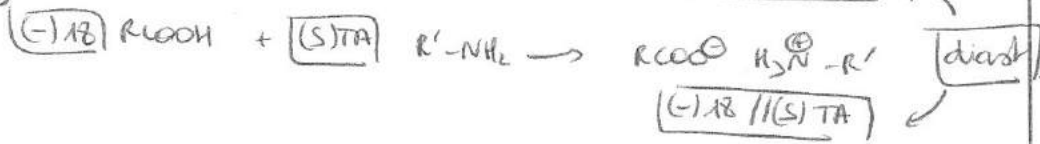
(II 7) En milieu basique, l'ester est séparé :



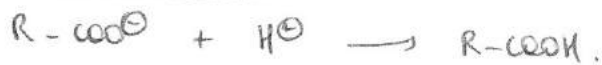
(II 8) 18 est présent sous forme d'un mélange racémique.  
 En utilisant une amine chirale, on peut obtenir la transformation du mélange d'énantiomères en 1 mélange de diastéréoisomères séparables.  
 Il faut ensuite régénérer le groupe acide carboxylique par ajout d'acide.



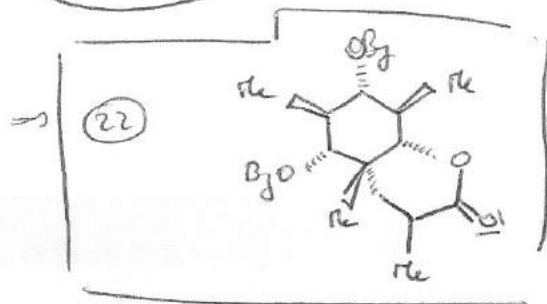
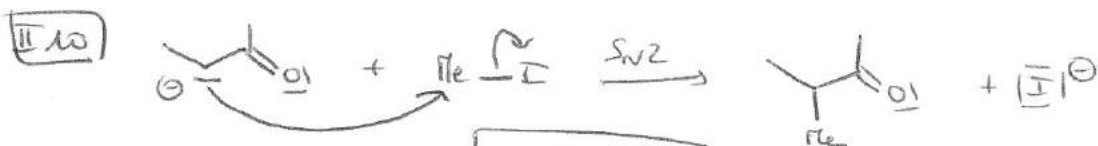
énanti



Régénération de l'acide



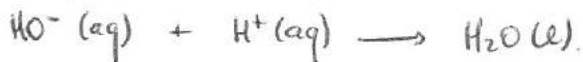
(II 9) Stabilisation de l'anion par délocalisation électronique.



## 2 - CINÉTIQUE.

### Problème 1: Etude d'une cyclisation.

- ① Titrage des ions  $\text{HO}^-$  restants à la date  $t$  par l'acide chlorhydrique :



A l'équivalence,  $\text{HO}^-$  a disparu et  $\text{H}^+$  n'est pas en excès  
 $\Rightarrow$  il n'y a que de l'eau dans le milieu.

$$\Rightarrow \text{pH}(\text{équivalence}) = 7$$

L'indicateur doit changer de couleur dans le saut de pH qui est donc situé autour de 7.

$\Rightarrow$  BBT. (bleu de bromothymol)

- ② Eau glacée  $\Rightarrow$  brème  $\Rightarrow$  arrête la formation de l'époxyde.

- ③ A l'équivalence du titrage acido-basique

$$n_{\text{HO}^- \text{ titré}} = n_{\text{H}^+ \text{ versé equiv.}} \Rightarrow n_{\text{HO}^- \text{ titré}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Cette quantité d'ions  $\text{HO}^-$  était présente dans 1 mL de

$$\text{milieu} \Rightarrow [\text{HO}^-]_{t=0} = \frac{1,25 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

A l'état initial,  $[\text{HO}^-]_{t=0} = [\text{a} \searrow \text{OH}]_{t=0}$

$\Rightarrow$  mélange initial stoechiométrique

$\Rightarrow \forall t$ , le mélange reste stoechiométrique

$$\Rightarrow \forall t, [\text{HO}^-] = [\text{a} \searrow \text{OH}].$$

$$\text{ici, } \boxed{v = k [\text{HO}^-]^{p+q}}$$

- ④ D'après l'équation écrite entre quantités de matière à l'équivalence du titrage.

$$[\text{HO}^-]_t \cdot V_p = C_a \cdot V_a \Rightarrow \boxed{[\text{HO}^-]_t = \frac{C_a \cdot V_a}{V_p}} \quad \text{cte}$$

- ⑤ Si ordre global  $p+q=0$ ,  $[\text{HO}^-] = f(t)$  doit être une fonction affine du temps  $\Rightarrow [\text{HO}^-] = at + b$ .  
et donc  $V_a = a't + b'$ .

si ordre global  $p+q=1$ ,  $\ln[NO^-] = f(t)$  est une fonction affine.

$$\Rightarrow \ln(V_a) = c \cdot t + d.$$

si ordre global  $p+q=2$ ,  $\frac{1}{[NO^-]} = f(t)$  est une fonction affine.

$$\Rightarrow \frac{1}{V_a} = e \cdot t + f.$$

la seule courbe assimilable à une droite est  $\frac{1}{V_a} = f(t)$ .

$$\Rightarrow \boxed{p+q=2}$$

⑥ Intégration loi de vitesse.

$$v = - \frac{d[NO^-]}{dt} = k[NO^-]^2 \Rightarrow \frac{1}{[NO^-]} - \frac{1}{[NO^-]_{t_0}} = kt$$

$$\frac{1}{V_a} = \frac{1}{V_{a_0}} + \left[ \frac{C_a}{V_p} k t \right]$$

coefficient directeur de la droite  $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0,50 - 0,08}{3000 - 0} = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\Rightarrow k = \frac{V_p}{C_a} \times (\text{cof dir}) = \frac{1 \text{ mL}}{1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}} \times 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{k = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

⑦ Dégénérescence de l'ordre :  $v = k_{app} [NO^-]^p$

$$\text{avec } k_{app} = k [B]_0^p.$$

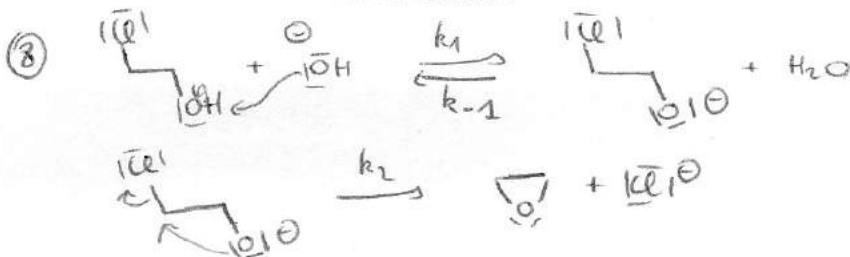
$$\text{Si } q=1, v = - \frac{d[NO^-]}{dt} = k_{app} [NO^-]$$

$$\Rightarrow \ln [NO^-] = \ln [NO^-]_0 - k_{app} t.$$

$\Rightarrow \ln [NO^-] = f(t)$  est affine ce qui est valide expérimentalement.

$$\Rightarrow p=1$$

$$\Rightarrow \boxed{v = k [NO^-] [B]}$$



(1) et (1) = processus acido-basique à l'équilibre.

$$K^o \sim 10^{14-18} = 10^{-4}$$

$$pK_A(\text{ROH}/\text{RO}^-) \sim 18$$

$$pK_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) \sim 14$$

⑧



⑨ Vitesse définie par  $v = \frac{d[\Delta^{\ominus}]}{dt} = v_2$  d'après le mécanisme.

or  $v_2 = k_2 [\text{intermédiaire}]$  (loi de vitesse  $k_2$ )

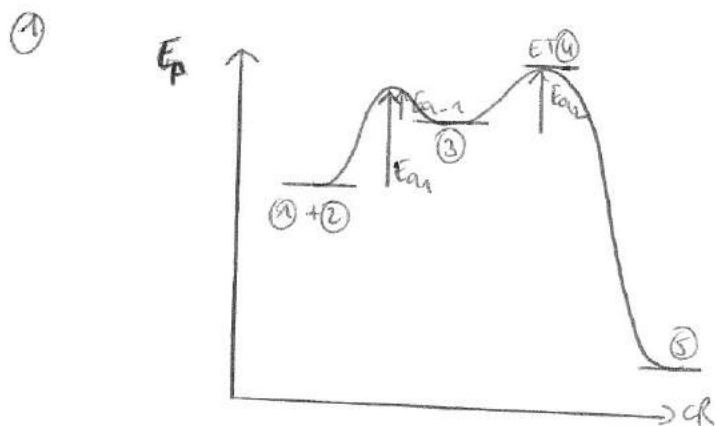
Le système (1)/(1) étant à l'équilibre,  $v_1 = v_{-1}$

$k_1 [B][\text{HO}^-] = k_{-1} [\text{intermédiaire}]$

$\Rightarrow v = \frac{k_2 k_1 [B][\text{HO}^-]}{k_{-1}} = k [B][\text{HO}^-]$  ⇒ Accord avec étude expérimentale

eau = solvant ici  
 ⇒ sa concentration est à être incluse dans  $k_{-1}$

Problème 2 : Achar de l'opère.



③ et intermédiaire réactionnel.

②  $v = \frac{d[S]}{dt}$  d'après l'énoncé  $\frac{d[S]}{dt} = v_2$  d'après le mécanisme

$v = v_2 = k_2 [3]$

or (1) et (1) forment un équilibre chimique établi

$\Rightarrow K_2 = \frac{[3]}{[1][2]} \Rightarrow v = k_2 K_2 [1][2]$

or  $v = \frac{k_1 k_2 [O_3][Cl_2]}{k_{-1}}$

③ Vitesse de disparition de  $[O_3]$ .

$v = - \frac{d[O_3]}{dt} = v_3 + v_4 = k_3 [O_3] + k_4 [O_3][\text{OHS}]$   
 ↑ de/o                      ↑ méca                      ↑ vrai t  $k_4$

$\Rightarrow - \frac{1}{[O_3]} \frac{d[O_3]}{dt} = - \frac{d \ln([O_3])}{dt} = k_3 + k_4 [\text{OHS}]_0$

$[\text{OHS}] = \text{cte} = [\text{OHS}]_0$

$\frac{1}{x} dx = d(\ln x)$

La situation d'équilibre chimique peut être décrite de 2 manières:  
 \* par la thermo:  $K^o = Q_r$   
 \* par la cinétique:  $v_{\text{direct}} = v_{\text{inverse}}$

④ Ordonnée à l'origine =  $k_3 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Coefficient directeur =  $k_4 = \frac{\Delta y}{\Delta x} \approx \frac{(6-1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{(5-0) \cdot 10^4 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}}$

$k_4 = 1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molécules})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Unité coef directeur

$\left[ \frac{\Delta y}{\Delta x} \right] = \frac{\text{unité de } y}{\text{unité de } x}$

Δ origine abscisse décalée sur le graphe

⑤ Dans le cas d'un excès de DMS, la loi cinétique précédente peut être intégrée par justification l'allure de la courbe fournie :

$-\frac{d \ln [\text{O}_3]}{dt} = k_3 + k_4 [\text{DMS}]_0 = \text{cte} \Rightarrow \ln [\text{O}_3] = (\text{cte})t + (\text{cte}')$

$\Rightarrow \ln \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0} = (\text{cte}) \cdot t$

Le coefficient directeur vaut  $k_3 + k_4 [\text{DMS}]_0$ .

⊗ En l'absence de DMS, le cyclohexane n'apporte aucune modification (courbes ■ et ● quasi-confondus).

⊗ En présence de DMS, la constante de vitesse est abaissée (coef. directeur + faible) ⇒ efficacité par piéger le radical  $\text{HO}^\bullet$ .

Sans DMS, la loi se limite à

$\frac{d \ln [\text{O}_3]}{dt} = k_3$

⑥ Perte sans cyclohexane :  $k_3 + k_4 [\text{DMS}]_0 = 0,286 \text{ h}^{-1}$

Perte avec cyclohexane :  $k_3' + k_4' [\text{DMS}]_0 = 0,257 \text{ h}^{-1}$

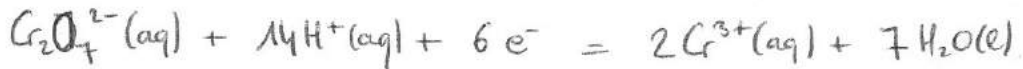
$k_3 = k_3'$  car  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  n'a pas eu d'influence sur la réaction en l'absence de DMS.

$\Rightarrow \frac{k_4}{k_4'} = \frac{0,286}{0,257} \Rightarrow k_4' = 0,9 \cdot k_4$

La présence de cyclohexane abaisse  $k_4$  de 10% environ.

### 3 - Diagnostic Oxydo-réduction PCSI

Ecrire la demi-équation associée, en milieu aqueux acide, au couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$



Ecrire la relation de Nernst associée à ce couple à une température T quelconque.

$$E = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times 10^{-7} (\text{e}^-)^{13}} \right)$$

Que devient cette relation à 25 °C ? ( $RT \cdot \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$ )

$$E = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + 0,01 \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 (\text{e}^-)^{13}} \right)$$

Calculer le potentiel pris par une électrode de manganèse totalement recouverte d'oxyde de manganèse(IV), plongeant dans une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) à la concentration  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , à  $\text{pH} = 3$  et à  $25^\circ\text{C}$ .

X HS.

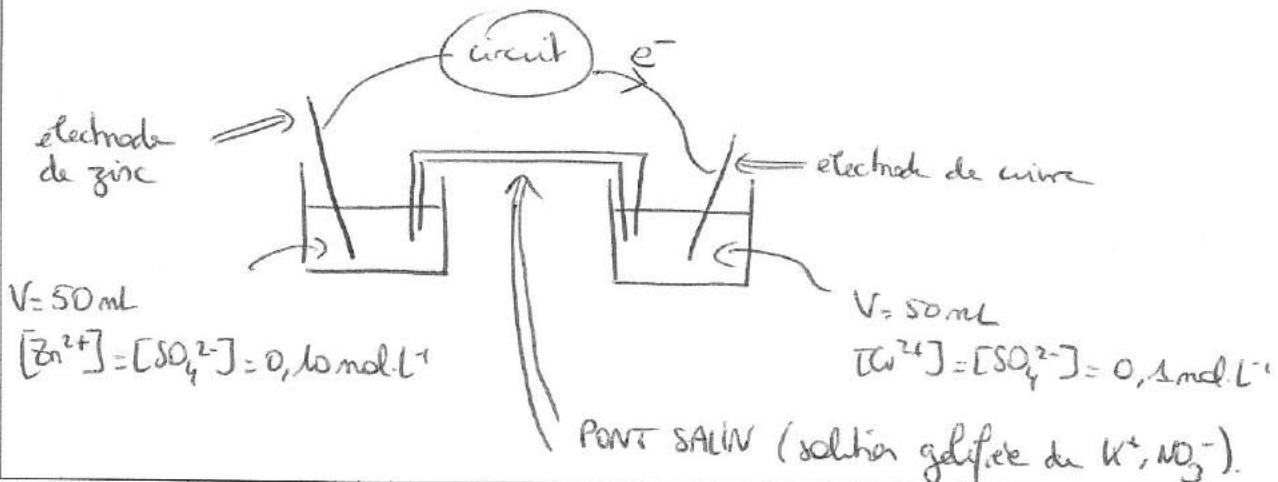
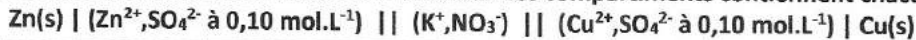
Comment fabriquer une pile ?

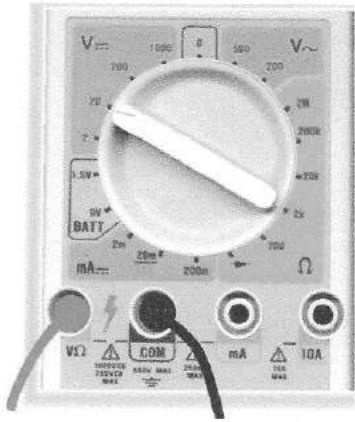
Fabrication d'une pile par double association / de demi-piles

- ⊗ 1 jonction ionique interne (expt: pont salin)
- ⊗ 1 jonction électronique externe (circuit à éléments)

- ⊗ Oxydant et Réducteur du couple
- ⊗ 1 électrode métallique
- ⊗ 1 électrolyte (solution conductrice)

Représenter la pile associée au schéma conventionnel ci-dessous. Les compartiments contiennent chacun 50 mL de solution :





La différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile en reliant l'électrode de cuivre à l'entrée « V » et celle de zinc à l'entrée « COM » vaut  $e = 0,73$  V. Expliquer comment en déduire le sens de déplacement des électrons dans le circuit électrique.

$$e = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} > 0.$$

$$\Rightarrow E_{\text{Cu}} > E_{\text{Zn}} \Rightarrow \text{Cuivre} = \text{pôle } (+)$$

$$\text{Zinc} = \text{pôle } (-)$$

Electrons se déplacent dans le circuit du zinc au cuivre.

On remplace le voltmètre par une lampe de manière à laisser la pile débiter. Ecrire les équations traduisant les échanges d'électrons à la surface de chaque électrode.

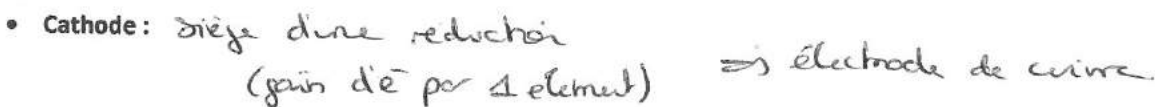
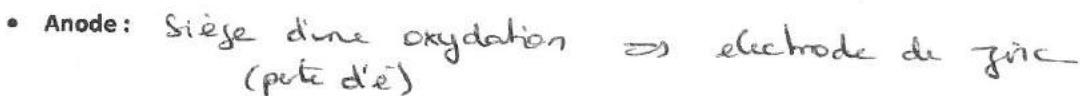


Proposer une équation de réaction pour traduire la transformation globale ayant lieu durant le fonctionnement de la pile.

Combinaison des 2 demi-équations :



Quelle électrode métallique joue le rôle d'anode ? Et celui de cathode ?



Etablir un bilan de matière (= dresser un tableau d'avancement) pour la réaction de fonctionnement (en mol).

	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$+$	$\text{Zn}(\text{s})$	$\rightarrow$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	$+$	$\text{Cu}(\text{s})$	
$t=0$	$5 \cdot 10^{-3}$		-		$5 \cdot 10^{-3}$		-	} en mol.
$t > 0$	$5 \cdot 10^{-3} - x$		-		$5 \cdot 10^{-3} + x$		-	

En supposant la transformation totale, quelle quantité d'électricité (en coulomb) cette pile peut-elle au maximum débiter (on supposera les métaux en excès). On donne la valeur de la constante de Faraday :  $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

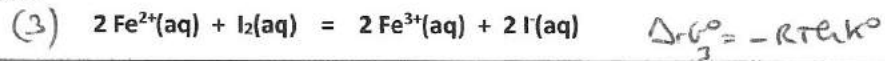
Si la transformation est totale,  $\text{Cr}^{2+}$  est totalement consommé (impossible en réalité)

$$\sum_{\text{final}} = \sum_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

quantité de matière d' $e^-$  ayant circulé dans le circuit :  $n_{e^-} = 25 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$\Rightarrow \text{charge électrique débitée : } \boxed{Q = n_{e^-} \cdot F = 965 \text{ C}} \quad \left( \begin{array}{l} 1 \text{ Faraday} = \text{charge} \\ \text{d'une mole d}'e^- \end{array} \right)$$

Etablir, à 25 °C, en fonction des potentiels standard des deux couples mis en jeu, l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction :



Méthode PC



$$\Delta_{1/2} G_1^{\circ} = F E_{\text{Fe}}^{\circ}$$



$$\Delta_{1/2} G_2^{\circ} = -2F E_{\text{I}}^{\circ}$$

$$(3) = 2(1) + (2) \Rightarrow \Delta_r G_3^{\circ} = 2\Delta_{1/2} G_1^{\circ} + \Delta_{1/2} G_2^{\circ} \Rightarrow -RT \ln K^{\circ} = 2F(E_{\text{Fe}}^{\circ} - E_{\text{I}}^{\circ})$$

$$\Rightarrow \log K^{\circ} = \frac{2F}{2,3RT} (E_{\text{I}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ})$$

$$\boxed{\log K^{\circ} = \frac{E_{\text{I}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}}{0,03}}$$

Méthode PCSE :  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}$  à l'équilibre chimique

$$E_{\text{Fe}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{I}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]_{\text{C}^{\circ}}}{[\text{I}^{-}]^2}$$

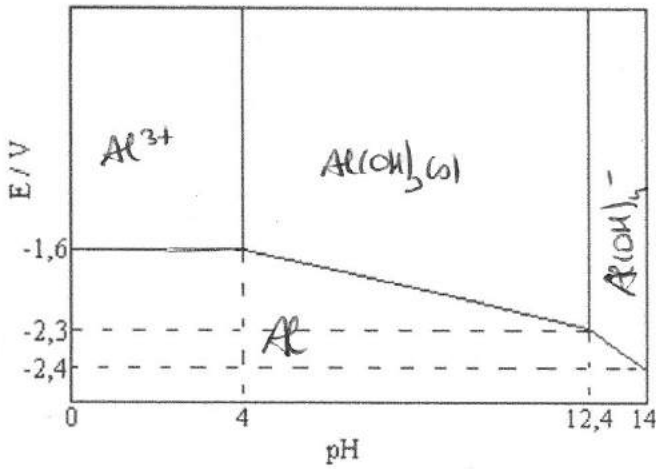
$$E_{\text{Fe}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = E_{\text{I}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]_{\text{C}^{\circ}}}{[\text{I}^{-}]^2} \quad \text{à l'équilibre.}$$

$$\Rightarrow E_{\text{I}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ} = 0,03 \log \left( \frac{[\text{I}^{-}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{I}_2] [\text{Fe}^{2+}]^2} \right) = 0,03 \log Q \stackrel{\downarrow}{=} 0,03 \log K^{\circ} \dots$$

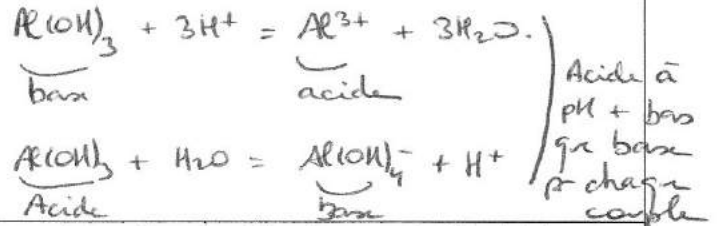
Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'équation. On donne à 25 °C :  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$  et  $E^{\circ}(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^{-}(\text{aq})) = 0,62 \text{ V}$ .

$$K^{\circ} = 10^{\frac{E_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ}}{0,03}} = 10^{-5}$$

Attribuer un des domaines du diagramme potentiel-pH aux espèces suivantes :  $Al^{3+}(aq)$  -  $Al(OH)_4^-(aq)$  -  $Al(s)$  -  $Al(OH)_3(s)$ .

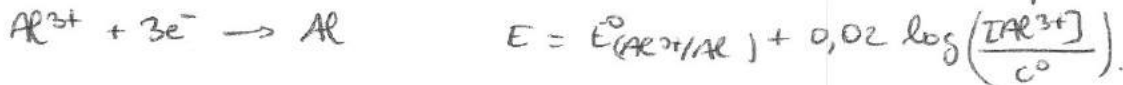


NO (Al)	Espèces
+ III	$Al^{3+}, Al(OH)_3, Al(OH)_4^-$ ← à droite
0	$Al(s)$



La convention de frontière utilisée pour ce tracé est la suivante : « au niveau d'une frontière, la concentration totale en formes dissoutes de l'aluminium est  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Que vaut le potentiel standard du couple  $Al^{3+}(aq)/Al(s)$  ?

Frontière  $Al^{3+}/Al$  non verticale  $\Rightarrow$  couple redox  $\Rightarrow$  équation de Nernst.



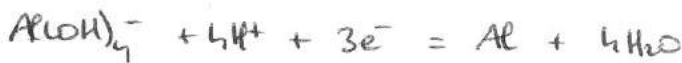
À la frontière considérée, la seule espèce dissoute est  $Al^{3+}$ .

$\Rightarrow$  Concentration totale des formes dissoutes =  $[Al^{3+}] = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$E_{\text{frontière}} = E^{\circ} + 0,02 \log(0,010) \Rightarrow E^{\circ} = -1,6 - 0,02 \log(10^{-2}) \Rightarrow E^{\circ} = -1,56V$$

Calculer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité de  $Al(OH)_4^-(aq)$  et  $Al(s)$  ? Ces deux espèces forment-elles un couple d'oxydo-réduction ?

Frontière non verticale  $\Rightarrow$  couple redox  $\Rightarrow$  Nernst.



$\Delta$  ajustement équation avec  $H^+$  par utilisation relat° Nernst.

$$E = E^{\circ}_{(Al(OH)_4^-/Al)} + 0,02 \log \left( \frac{[Al(OH)_4^-][H^+]^4}{1 \times 1^4} \right)$$

$$= ct_e + 0,02 \log([H^+]^4)$$

$$E = ct_e - 0,08 \text{ pH}$$

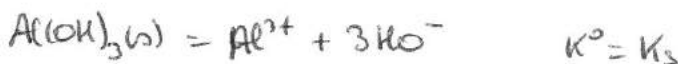
$$\Rightarrow \text{Coefficient directeur} = -0,08 \text{ V/multiplé pH}$$

Déterminer la valeur du produit de solubilité de  $Al(OH)_3(s)$  (rappel  $pK_a = 14$ )

À la frontière verticale entre  $Al^{3+}$  et  $Al(OH)_3$ ,  $\text{pH} = 4$ .

$\Rightarrow$  non redox

$\Rightarrow$  Wldburg-Waage

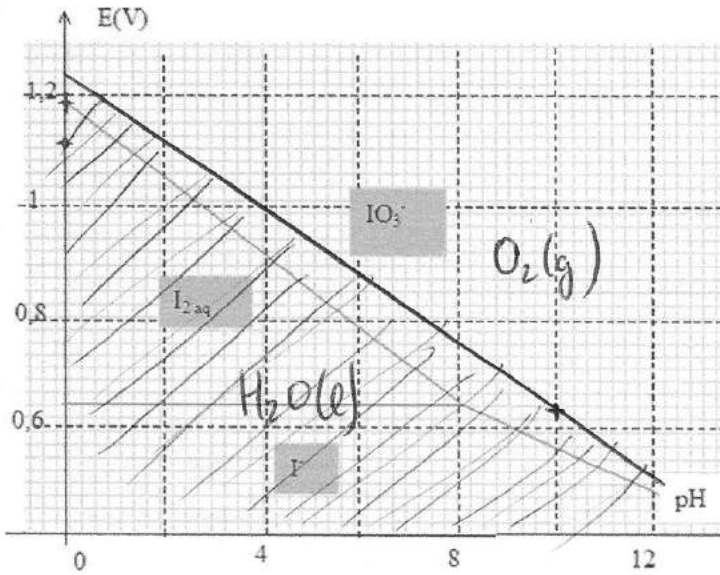


$$\text{À l'équilibre chimique, } Q_r = K^{\circ} \Rightarrow \frac{[Al^{3+}][HO^-]^3}{(c^{\circ})^3} = K_s = \frac{[Al^{3+}] K_e^3 (c^{\circ})^2}{[H^+]^3}$$

$$\text{AV: } K_s = \frac{(0,010) \times (10^{-14})^3}{(10^{-4})^3} \Rightarrow K_s = 10^{-32} \Rightarrow pK_s = 32$$

Connaissant les équations des droites associées aux couples de l'eau (pour une pression partielle en gaz égale à 1,0 bar), identifier les formes de l'iode stables en solution aqueuse :

- Couple  $O_2(g)/H_2O(l)$  :  $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$
- Couple  $H_2O(l)/H_2(g)$  :  $E = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$



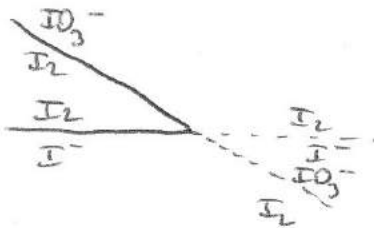
⚠ Ne pas tracer sans points calculés car risque de croquer de mauvais domaines

Les 3 formes ( $I^-$ ,  $I_2(aq)$  et  $IO_3^-$ ) sont stables dans l'eau.

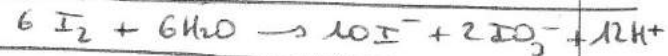
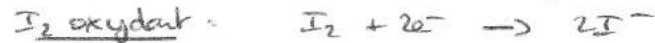
(1 partie de leur domaine est commune avec domaine de stabilité de l'eau)

On dispose d'une solution aqueuse de diiode. Que se passe-t-il si lui additionne de la soude dans le but d'augmenter son pH jusqu'à 10. Nommer le phénomène et écrire l'équation de la réaction qui se produit.

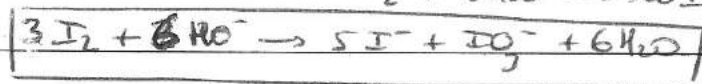
⚠ Domaine terminé par un coin  $\Rightarrow$  Disproportion au delà du pH du point:



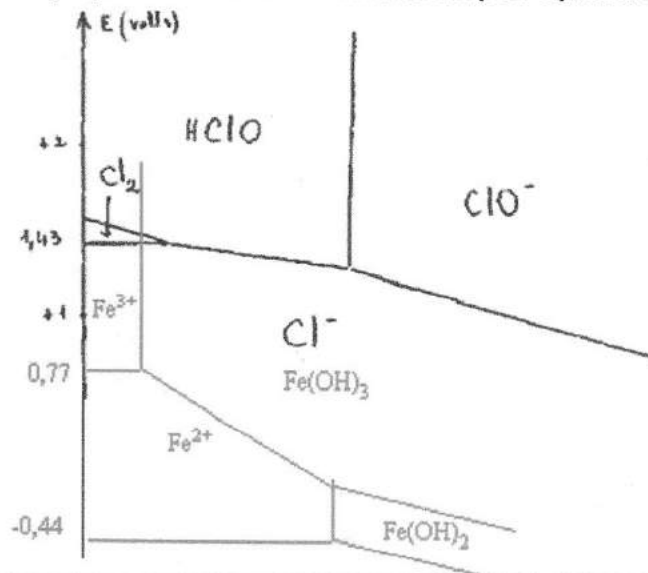
Au delà de  $\text{pH} = 8$ , tout se passe comme si  $I_2$  avait 2 domaines disjoints  $\Rightarrow$  il réagit avec lui-même:



$\Rightarrow$  En milieu basique:



Deux diagrammes E-pH ont été superposés. Les frontières verticales ont pour équation :  $\text{pH} = 2$  ;  $\text{pH} = 7$  et  $\text{pH} = 7,5$ .



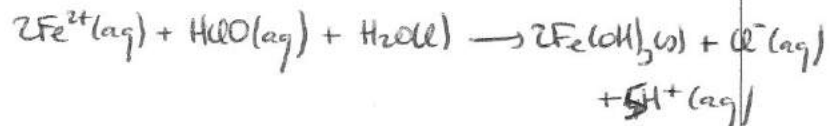
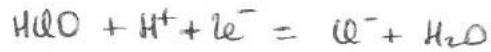


Observe-t-on une transformation lorsqu'on mélange les deux solutions tamponnées (pH = 4) suivantes, l'une contenant des ions fer(II)  $\text{Fe}^{2+}$  et l'autre contenant des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ ? Si oui, écrire l'équation de réaction à pH = 4.

$\text{HClO}$ .

$\text{HClO}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  ont des domaines disjoints : ils ne peuvent coexister : ils réajustent à ce pH par donner des formes du fer et du chlore compatibles entre elles à ce pH : à pH = 4,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  peuvent coexister.

$\text{HClO}$  réduit en  $\text{Cl}^-$   
 $\text{Fe}^{2+}$  oxydé en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Observe-t-on une transformation lorsqu'on mélange les deux solutions tamponnées (pH = 4) suivantes, l'une contenant des ions fer(II)  $\text{Fe}^{2+}$  et l'autre contenant des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ ? Si oui, écrire l'équation de réaction à pH = 4.

$\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  ont des domaines communs en partie :

$\Rightarrow$  ils peuvent coexister.

$\Rightarrow$  Aucune transformation n'est observée.