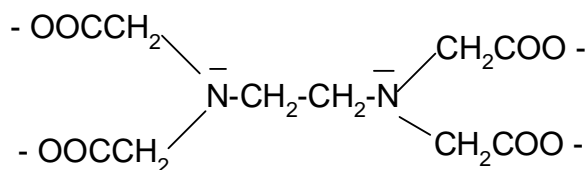


CHIMIE Centrale PC 2005

Partie I : Titrage d'ions métalliques par l'EDTA

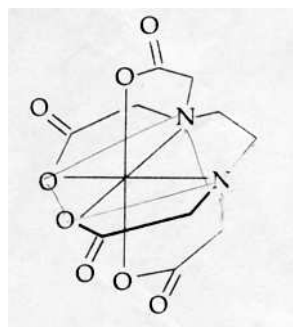
I.A- Titrage d'ions Ni²⁺ par spectrophotométrie

I.A.1)

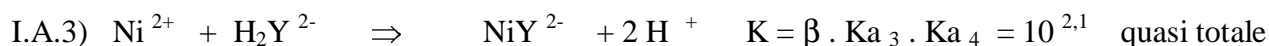


Y⁴⁻ possède 6 sites nucléophiles (2 azotes et 4 oxygènes) donc peut former 6 liaisons

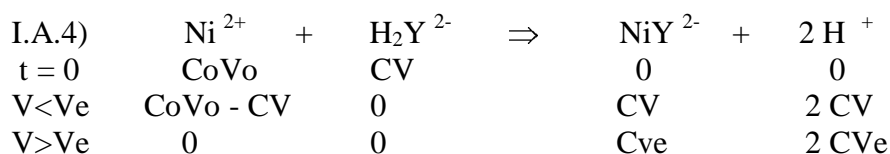
L'ion métallique a un environnement octaédrique (type AX₆) :



I.A.2) pour le mélange n°1, A = 0 or ce mélange ne comporte que des ions Ni²⁺; donc Ni²⁺ n'absorbe pas à cette longueur d'onde; seul le complexe absorbe à 570 nm.

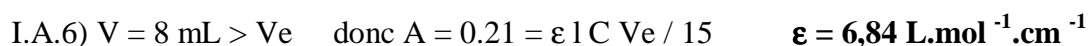
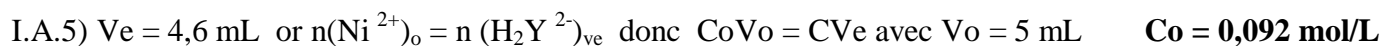


L'absorbance varie linéairement avec l'ajout de H₂Y²⁻ donc le complexe se forme quantitativement; l'équivalence est alors repérée par une brusque variation de l'absorbance.

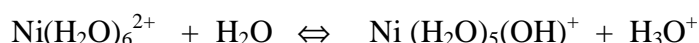


$$\mathbf{V < V_e \quad A = \epsilon l C V / (V + V_o) = \epsilon l C V / 15 \quad (\text{avec } V \text{ en mL})}$$

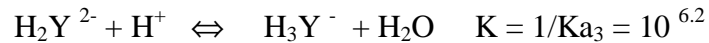
$$\mathbf{V > V_e \quad A = \epsilon l C V_e / 15}$$



I.A.7) La couleur verte du premier mélange est due au complexe hexaaquanickel (II) qui a des propriétés d'acide faible dans l'eau :



I.A.8) Les mélanges 5 et 6 encadrent l'équivalence (4,6 mL) et pour ces mélanges la concentration est maximale en complexe et en ions H^+ (2Cve moles) puis l'excès de H_2Y^{2-} réagit avec les H^+ selon la réaction :

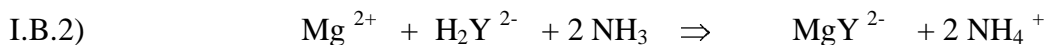


donc le pH augmente.

Un précipité blanc apparaît ? ($Ni(OH)_2$ est vert ?)

I.B- Titrage des ions Mg^{2+}

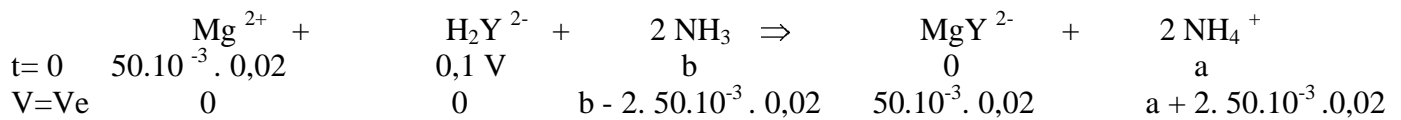
I.B.1) à l'équivalence il faudrait que MgY^{2-} représente presque 100% du magnésium (II) total or il reste 90 % d'ions Mg^{2+} en solution à l'équivalence donc cette réaction n'est pas quantitative.



$$K = \beta \cdot Ka_3 \cdot Ka_4 / Ka^2_{(NH_4^+/NH_3)} = 10^{10.7} \quad \text{réaction totale}$$

$$I.B.3) \quad pH_i = 9,6 = 9,3 + \log [NH_3] / [NH_4^+] = 9,3 + \log (b / a) \quad \text{donc } b = 2a$$

$pH_f = 9,4$ (à l'équivalence) :



$$pH_f = 9,4 = 9,3 + \log (b - 2 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 / a + 2 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02)$$

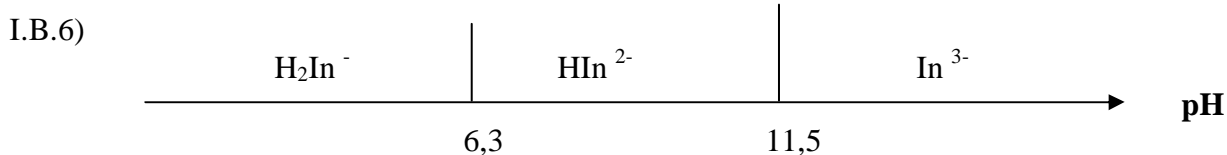
$$\text{donc } b = 1,23 \cdot a + 4,52 \cdot 10^{-3}$$

attention à la dilution par 2 lors de la préparation du mélange donc :

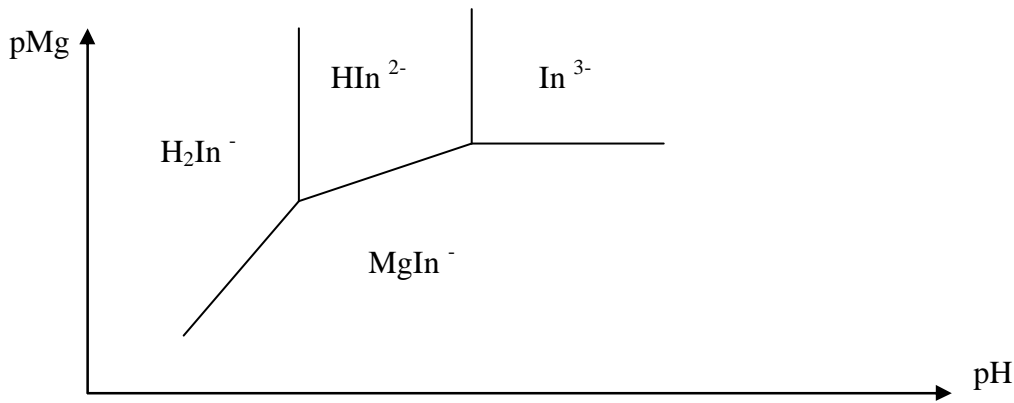
$$a = 0,0122 \text{ mol/L et } b = 0,0244 \text{ mol/L}$$

$$I.B.4) \quad b/a = 2 \text{ et } a > 0,0122 \text{ mol/L et } b > 0,0244 \text{ mol/L}$$

I.B.5) le mélange ammoniac- chlorure d'ammonium neutralise les protons issus de la réaction de dosage et le pH est quasi constant; ce mélange est un mélange tampon.



l'indicateur complexe le magnésium si pMg est faible; quand pMg croît, il y a de moins en moins de magnésium : l'indicateur existe sous sa forme non complexée.



I.B.7) *1^{ère} frontière verticale : **pH = 6,3** 2^{ème} frontière verticale : **pH = 11,5**

* frontière horizontale : $\text{In}^{3-} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgIn}^-$ $\beta = 10^7 = [\text{MgIn}^-] / [\text{Mg}^{2+}][\text{In}^{3-}]$

$$\text{pMg} = 7 + \log [\text{In}^{3-}] / [\text{MgIn}^-]$$

à la frontière $[\text{In}^{3-}] = [\text{MgIn}^-]$ donc **pMg = 7**

I.B.8) $\text{HIn}^{2-} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgIn}^- + \text{H}^+$ $K = \beta \cdot K_{a3} (\text{HIn}^{2-} / \text{In}^{3-}) = 10^{-4,5}$

$$\text{pMg} = -4,5 + \text{pH} + \log [\text{HIn}^{2-}] / [\text{MgIn}^-]$$

à la frontière : $[\text{HIn}^{2-}] = [\text{MgIn}^-]$ donc **pMg = -4,5 + pH**

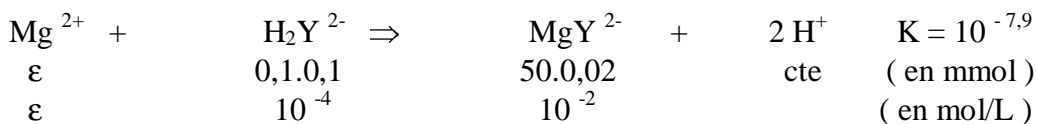
I.B.10) 1% avant l'équivalence : V = 9,9 mL

Bilan de matière :



pMg = 4 : DP (domaine de prédominance) de MgIn^- donc **couleur rose**

I.B.11) 1% après l'équivalence : V = 10,1 mL



pour accéder à pMg, il faut calculer ϵ or à pH = 9,5, H_2Y^{2-} n'existe pas c'est HY^{3-} qui prédomine donc $[HY^{3-}] = 10^{-4}$ mol/L, $[H_2Y^{2-}] = [HY^{3-}] \cdot [H^+] / K_{a3} = 10^{-7,3}$ mol/L

$$K = 10^{-7,9} = 10^{-2} \cdot 10^{-9,5 \cdot 2} / 10^{-7,3} \cdot \epsilon \quad \text{donc } \epsilon = 10^{-5,8} \text{ mol/L}$$

pMg = 5,8 : DP de HIn^{2-} donc **couleur bleu**

près de l'équivalence, teinte sensible violette.

I.B.12) l'indicateur complexe les ions Mg^{2+} pour donner le complexe $MgIn^-$ ($\log \beta = 7$)
 or pour MgY^{2-} : $\log \beta = 8,6$; les 2 complexes sont presque aussi stables, il sera donc difficile de décomplexer le magnésium de l'indicateur et cette quantité de magnésium ne sera pas dosée.

Partie II- Préparation du dioxyde de titane

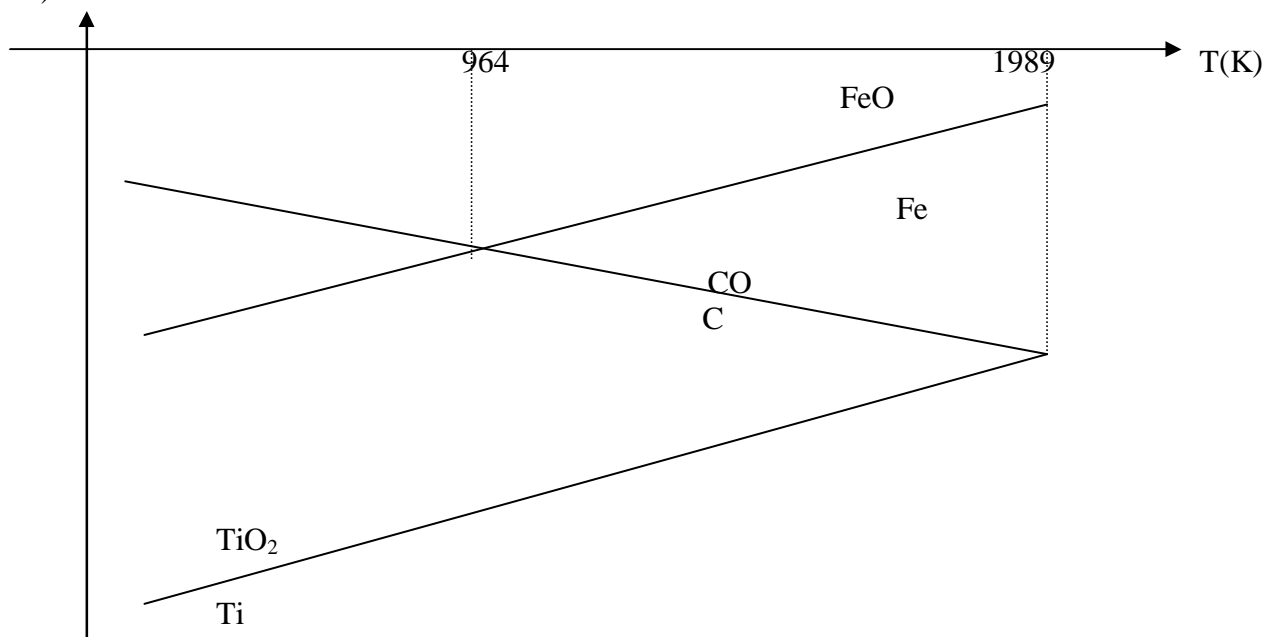
II.A) $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de la température en dehors de tout changement d'état de réactifs ou de produits.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = \sum v_i S_i^\circ$$

$$\Delta_r S_1^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r S_2^\circ \quad \text{sont négatives car } \Delta_r S^\circ \approx - S^\circ_{O_2} < 0$$

$$\Delta_r S_3^\circ \quad \text{est positive car } \Delta_r S_3^\circ = 2 S^\circ_{CO} - S^\circ_{O_2} \approx S^\circ_{\text{gaz}} > 0$$

II.B) $\Delta_r G^\circ$

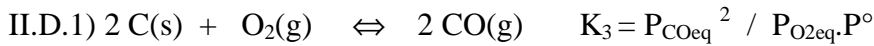


$$\text{II.C.1) } Y = \Delta_r G_1^\circ = -RT \ln K_1^\circ = -RT \ln P^\circ / PO_{2eq} = RT \ln PO_{2eq} / P^\circ \quad \text{donc } PO_2 = PO_{2eq1}$$

$$\text{II.C.2) } A = RT \ln K/Q = RT \ln P_{O_2} / P_{O_{2eq}} = Y - \Delta rG_1^\circ$$

Si $Y > \Delta rG_1^\circ$ donc $A > 0$ or $A.d\xi > 0$ donc $d\xi > 0$ réaction dans le sens direct : il y a formation de l'oxyde donc au-dessus de la droite d'Ellingham : domaine de l'oxyde (ici FeO)

Si $Y < \Delta rG_1^\circ$ donc $A < 0$ or $A.d\xi > 0$ donc $d\xi < 0$ réaction dans le sens indirect : il y a formation du métal donc au-dessous de la droite d'Ellingham : domaine du métal (ici Fe)



$$\text{Si } P_{COeq} = 1 \text{ bar} \quad P_{O_2eq} = P^\circ / K_3 = \exp(\Delta rG_3^\circ / RT) = \text{constante}$$

II.D.2) $A = RT \ln K/Q = Y - \Delta rG_3^\circ > 0$ si $Y > \Delta rG_3^\circ$ donc $A > 0$: réaction dans le sens direct : le carbone est consommé donc le carbone n'est pas stable dans ce domaine

II.D.3) on veut $A < 0$ or $A = -\Delta rG_3^\circ - RT \ln [P_{CO}^2 / P_{O_2} \cdot P^\circ] < 0$

$$Y - \Delta rG_3^\circ < RT \ln [P_{CO}^2 / P_{O_2} \cdot P^\circ] \text{ donc } 0 < RT \ln [P_{CO}^2 / P_{O_2} \cdot P^\circ] \text{ donc } P_{CO}^2 / P_{O_2} > 1$$

II.D.4) réaction voulue : $FeO + C \rightleftharpoons Fe + CO$ $\Delta rG_5^\circ = (\Delta rG_3^\circ - \Delta rG_1^\circ) / 2 = 156 - 0,162.T$ (en kJ/mol)

$$K_5 = \exp(-\Delta rG_5^\circ / RT) > 1 \text{ donc } \Delta rG_5^\circ > 0 \text{ soit } T > \mathbf{963 \text{ K}}$$

Réaction non voulue : $TiO_2 + 2C \rightleftharpoons Ti + 2CO$ $\Delta rG_4^\circ = (\Delta rG_3^\circ - \Delta rG_2^\circ) = 724 - 0,364.T$ (en kJ/mol)

$$\text{On veut } K_4 < 1 \text{ donc } \Delta rG_4^\circ < 0 \text{ soit } T < \mathbf{1989 \text{ K}}$$

II.E) $TiO_2 + 2C \rightleftharpoons Ti + 2CO$ $\Delta rG_4^\circ = (\Delta rG_3^\circ - \Delta rG_2^\circ) = \mathbf{724 - 0,364.T}$ (en kJ/mol)

$$\text{A } 1600 \text{ K } \Delta rG_4^\circ = 141,6 \text{ kJ/mol} = -RT \ln K_4 \text{ soit } K_4 = 2,4 \cdot 10^{-5} = (P_{CO} / P^\circ)^2$$

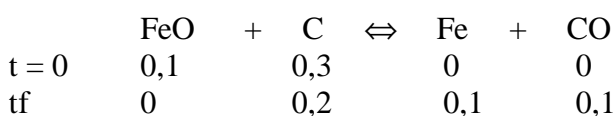
$$\text{donc } P_{CO} = \mathbf{4,9 \cdot 10^{-3} \text{ bar}}$$

II.F) $2 FeO + 2 C \rightleftharpoons 2 Fe + 2 CO$ $\Delta rG_5^\circ = (\Delta rG_3^\circ - \Delta rG_1^\circ) = 312 - 0,324.T$ (en kJ/mol)

$$\text{A } 1600 \text{ K } K_5 = 5,52 \cdot 10^6 = (P_{CO} / P^\circ)^2 \text{ donc } P_{CO} = \mathbf{2350 \text{ bar}}$$

II.G) Pour que les 4 solides soient en équilibre, il faudrait que les 2 droites d'Ellingham correspondant aux 2 couples se coupent (puisque l'équilibre entre le métal et son oxyde n'existe que sur la droite d'Ellingham). Ce n'est pas le cas donc les 4 solides ne coexistent pas.

II.H) à 1600 K, les domaines de FeO et du C sont disjoints donc la réaction suivante a lieu :



$$A_5 = 103,2 \cdot 10^3 - RT \ln [0,1 RT / V 10^5] = 99,4 \cdot 10^3 \text{ J/mol} > 0$$

Comme $A \neq 0$, les constituants ne sont pas en équilibre et la réaction peut reprendre si on rajoute du FeO.

Par contre TiO_2 n'est pas réduit à cette température : DP joint à celui du carbone

$$n_{\text{CO}_{\text{eq}}} = n_{\text{CO}_{\text{eq}1}} = 0,1 \text{ mol}$$

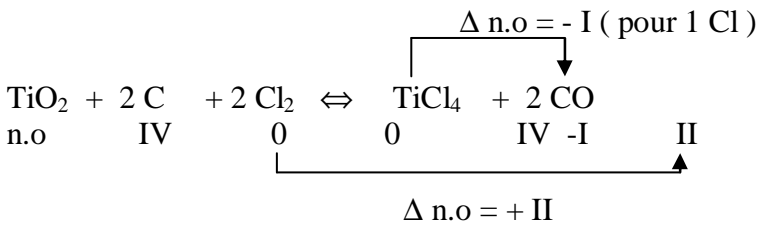
$A_4 = -141,6 \cdot 10^3 - RT \ln [0,1 RT / V 10^5]^2 = -149,18 \cdot 10^3 \text{ J/mol} < 0$ donc la réaction de réduction de TiO_2 par le carbone n'a pas lieu dans ces conditions

Il y a équilibre entre C et CO : $2 \text{ C(s)} + \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ CO(g)}$

$$K_3 = P_{\text{CO}_{\text{eq}}}^2 / P_{\text{O}_2\text{eq}} \cdot P^\circ = 3,74 \cdot 10^{16} \text{ à } 1600 \text{ K} \text{ donc } P_{\text{O}_2\text{eq}} = 4,13 \cdot 10^{-17} \text{ bar}$$

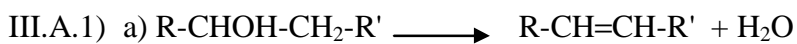
$$A_3 = 507,4 \cdot 10^3 - RT \ln [P_{\text{CO}_{\text{eq}}}^2 / P_{\text{O}_2\text{eq}} \cdot P^\circ] = 0 \text{ équilibre entre ces 3 constituants}$$

III.1)



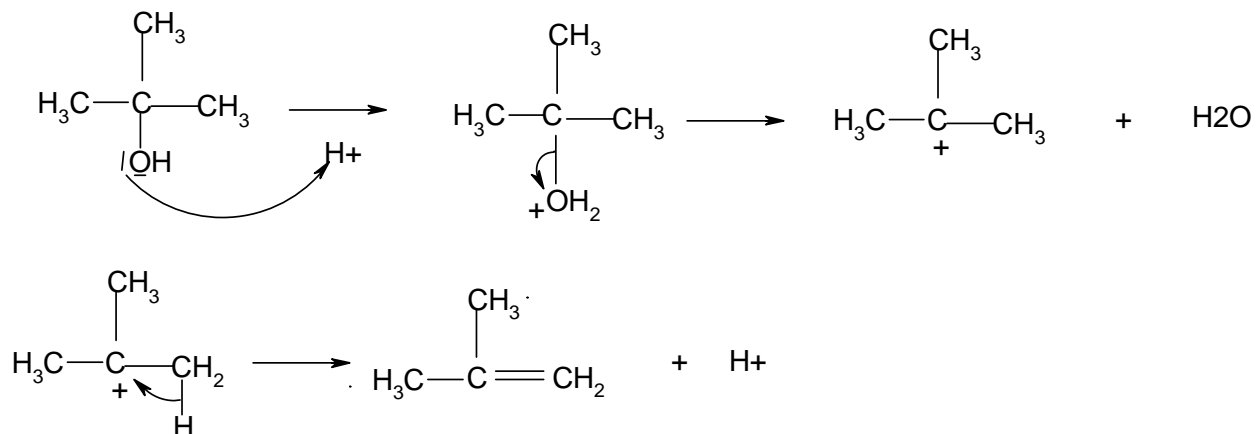
III.2) le carbone est oxydé, le chlore est réduit donc réaction rédox

III) Synthèse de quinoléines et applications



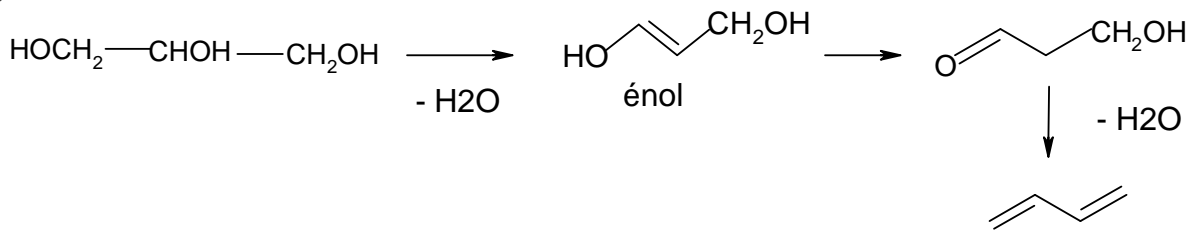
Conditions opératoires : milieu acide, chauffage (160 °C)

2-méthylpropan-2-ol : alcool tertiaire donc mécanisme E_1 :



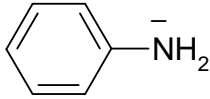
b) on choisit un acide à anion non nucléophile pour éviter la réaction SN_1 ici; donc l'acide orthophosphorique.

c)

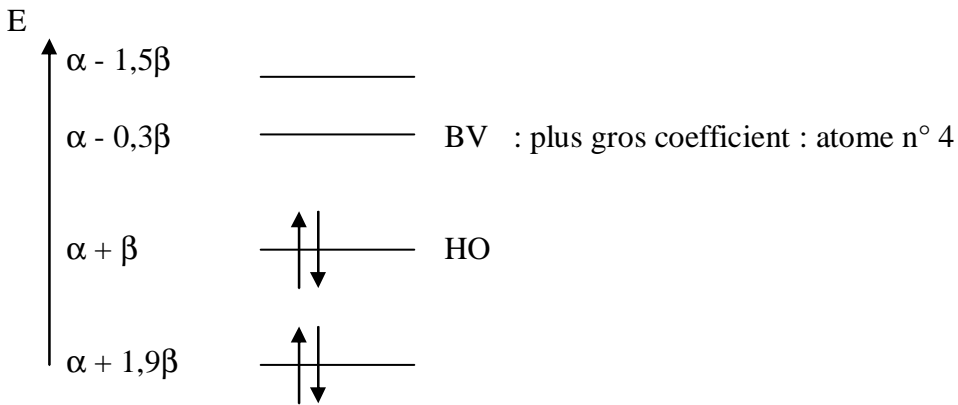


III.A.2) a)

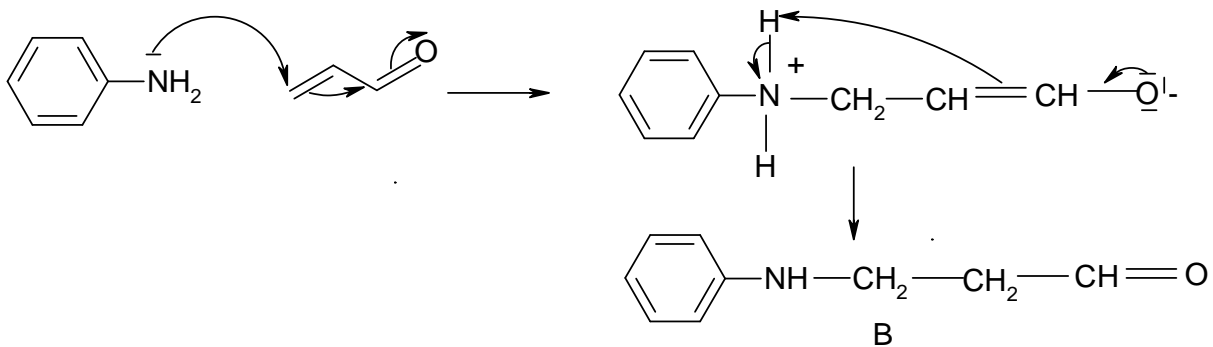
le doublet non liant de l'azote donne à l'aniline ses propriétés nucléophiles.



b) il faut chercher le meilleur site électrophile de l'acroléine : c'est l'atome qui a le plus gros coefficient dans la BV; recherche de la BV :

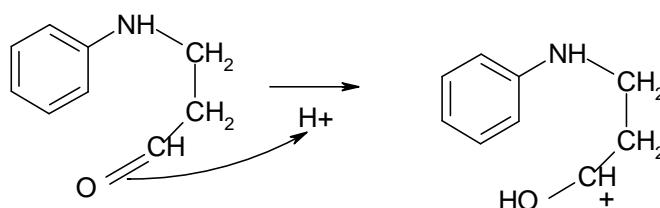


l'acroléine a 4 e- π

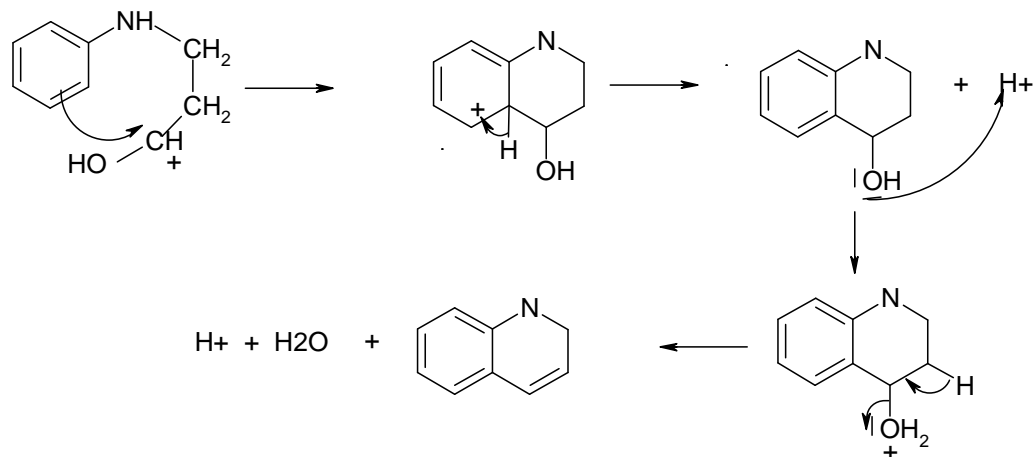


c) l'acroléine présente un système conjugué donc le nombre d'onde de la liaison CO est plus petit que le nombre d'onde de CO non conjugué (comme pour B).

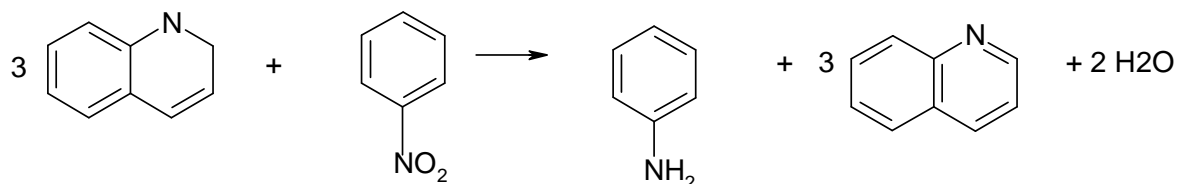
III.A.3) a)



b)



III.A.4)



III.B.1) $n(\text{glycérol}) = 50/92 = 0,543 \text{ mol}$ $n(\text{aniline}) = 12,3/93 = 0,132 \text{ mol}$

$n(\text{nitrobenzène}) = 9,6/123 = 0,078 \text{ mol}$ $n(\text{quinoléine obtenue}) = 10,2/129 = 0,079 \text{ mol}$

III.B.2) glycérol \longrightarrow acroléine donc $n(\text{acroléine max}) = 0,54 \text{ mol}$

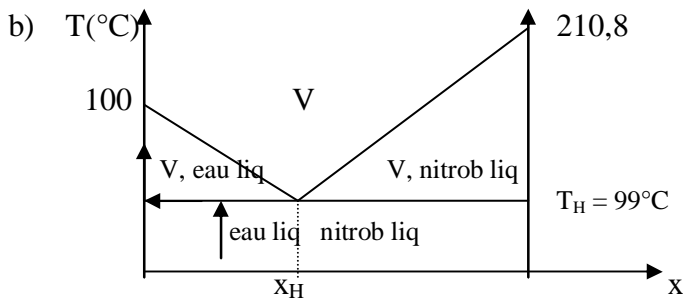
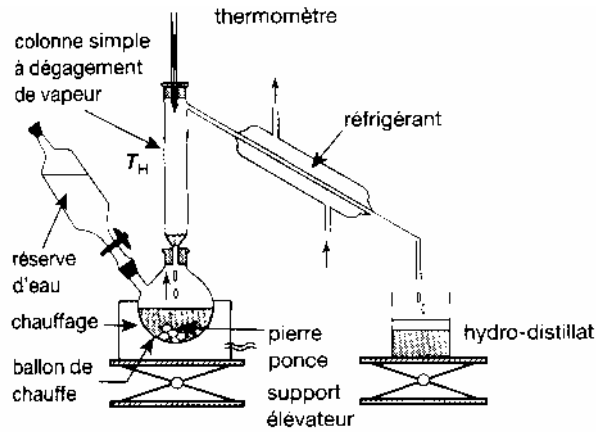
glycérol + aniline \longrightarrow B donc $n(\text{Bmax}) = 0,132 \text{ mol}$

B est limitant dans la réaction avec le nitrobenzène donc $n(\text{quinoléine max}) = 0,132 \text{ mol}$

$$\text{Rendement} = 100 * 0,079 / 0,132 = 59,9 \%$$

III.B.3) la soude neutralise l'acide sulfurique; l'éther permet d'extraire le produit organique, le sulfate de magnésium permet de sécher la phase organique

III.B.4) a)



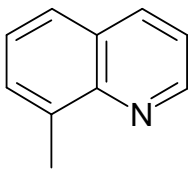
Le mélange liquide s'échauffe puis les 1ères bulles de vapeur apparaissent à la température T_H et ont la composition x_H en nitrobenzène ; cette distillation a lieu à température constante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de nitrobenzène liquide puis la température va brusquement s'élever; à 100 °C, on distille l'eau.

c) $P = P_{\text{eau}}^* + P_{\text{nitrob}}^* = 1 \text{ bar}$ or $P_{\text{eau}}^* = 0,964 \text{ bar}$ donc $P_{\text{nitrob}}^* = 0,03 \text{ bar}$

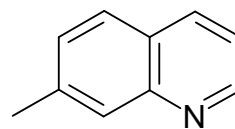
$P_{\text{eau}}^* = x_{\text{eau}} \cdot P$ et $P_{\text{nitrob}}^* = x_{\text{nitrob}} \cdot P$ donc $x_{\text{eau}} / x_{\text{nitrob}} = P_{\text{eau}}^* / P_{\text{nitrob}}^* = 26,77$

$n_{\text{eau}} = 26,77 * n_{\text{nitrob}}$ or $n_{\text{nitrob}} = 3/123$ donc $n_{\text{eau}} = 0,653 \text{ mol}$ donc $m_{\text{eau}} = 11,75 \text{ g}$

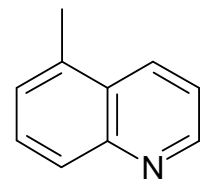
III.C.1)



III.C.2)



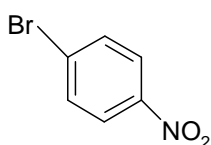
et

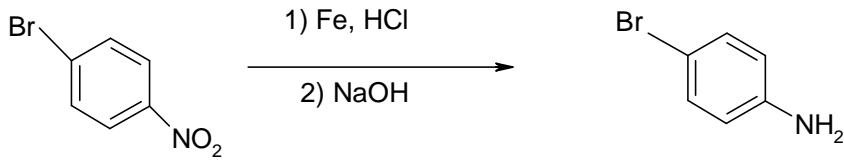


III.C.3) le nitrobenzène pourrait oxyder la chaîne latérale.

III.C.4) benzène + Br₂ avec FeBr₃ → bromobenzène

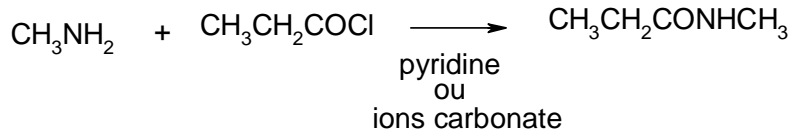
bromobenzène + mélange sulfonitrique →



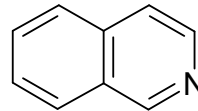
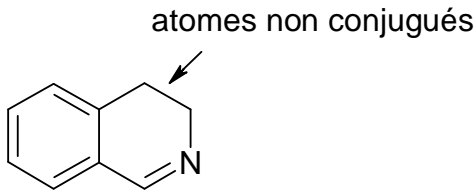


puis synthèse de Skraup

III.D.1) a) amine + chlorure d'acyle (ou anhydride) \longrightarrow amide + HCl (capté par une base)



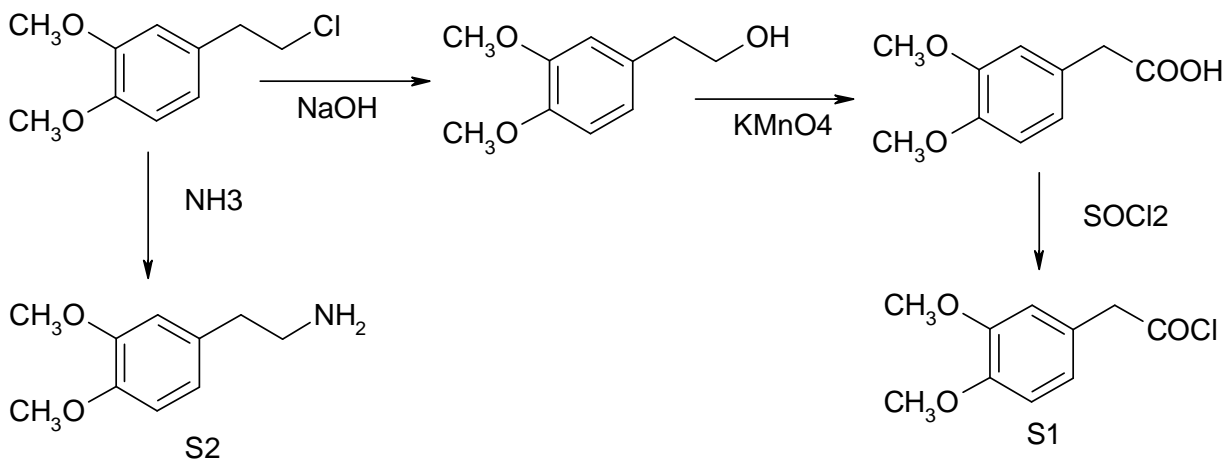
b)



l'isoquinoléine est aromatique : 2 cycles plans, atomes tous conjugués avec 10 e- délocalisés (règle de Hückel vérifiée $4n+2$ avec $n = 2$)

la 3,4-dihydroisoquinoléine n'est pas aromatique : tous les atomes ne sont pas conjugués

III.D.2) a)



b)

