

I Recyclage de l'argent au laboratoire :

I.1 Méthode de Mohr :

I.1.1. On montre que les deux solides précipitent dès la première goutte quand ils sont pris séparément, mais que Ag_2CrO_4 précipite après AgCl lorsqu'il y a compétition (ou toute autre réponse cohérente).

I.1.2. Prélever à la pipette jaugée 10 mL de solution de chlorure à doser, les introduire dans un erlenmeyer. Ajouter quelques gouttes de solution de chromate de potassium. Remplir la burette avec la solution de nitrate d'argent. L'équivalence est atteinte si la couleur rouge persiste.

I.1.3. Deux constantes ne peuvent être comparées que si la stœchiométrie des deux réactions est identique. Ici, on pourrait ramener les deux réactions à la même stœchiométrie pour l'argent, on est alors amené à comparer $K_s(\text{AgCl})$ et $\sqrt{K'_s}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$: on voit alors que le chlorure d'argent précipite en premier, si les concentrations en ions chlorure et ions chromate sont du même ordre de grandeur.

I.1.4. On réalise le dosage de NaCl ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) dans les conditions ci-dessus. Déterminer le volume équivalent. Quelle doit être la concentration en ion chromate pour que la couleur rouge apparaisse pour un volume inférieur de 1 % au volume équivalent précédemment calculé ? Même question si la couleur rouge apparaît pour un volume supérieur de 1 % au volume équivalent. Conclure. (Ou toute autre rédaction cohérente)

I.1.5. $v_0 = 10 \text{ mL}$, $v_{\text{eq}} = \frac{c_0 v_0}{c} = 20 \text{ mL}$.

Si $v = 19,8 \text{ mL}$:

on suppose que Ag^+ est en quantité négligeable et $[\text{Cl}^-] = \frac{c_0 v_0 - cv}{v_0 + v} = 1,67 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On a alors $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 1,20 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ag}^+]^2} = \underline{0,874 \text{ mol.L}^{-1}}$

Si $v = 20,2 \text{ mL}$:

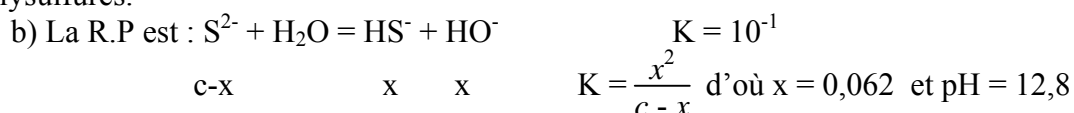
On suppose que Cl^- est en quantité négligeable et $[\text{Ag}^+] = \frac{cv - c_0 v_0}{v + v_0} = 1,66 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On a alors $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ag}^+]^2} = \underline{4,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$

On peut donc tolérer $\boxed{4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{CrO}_4^{2-}] < 0,874 \text{ mol.L}^{-1}}$ ce qui est un domaine très large.

I.2 Précipitation des sels d'argent :

I.2.1. a) Une solution d'ions sulfure s'oxyde facilement à l'air (voir potentiels redox) et forme aussi des polysulfures.



I.2.2.

a) $E^\circ(I_3^-/I^-) < E^\circ(I_2/I^-)$ car c'est l'espèce oxydante qui est complexée.

b) I_2 est peu soluble dans l'eau.

c) $H_2S + I_3^- = S + 2H^+ + 3 I^-$ et $\log K = \frac{2(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,06} = 13,3$: la réaction est quantitative.

d) Lors du dosage, $n(I_3^-) = n(H_2S)$. Par ailleurs $2 S_2O_3^{2-} + I_3^- = 3 I^- + S_4O_6^{2-}$
donc $\frac{c^2 v'}{2} = (c_0 v_0 - c v) =$ quantité de I_3^- n'ayant pas réagi.

D'où $c = \frac{(c_0 v_0 - \frac{c^2 v'}{2})}{v}$ $\boxed{c = 0,0115 \text{ mol.L}^{-1}}$ et donc la solution (S) a une concentration $\boxed{C = 0,115 \text{ mol.L}^{-1}}$

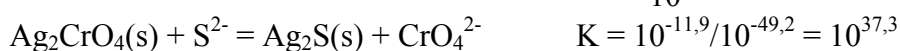
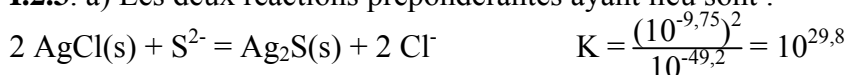
e) La réaction est lente : on attend donc que la réaction ait eu lieu pour effectuer le dosage indirect par excès (rapide).

f) Le diiode se dismute en milieu basique.

g) En milieu acide, on peut parfois observer la réapparition de la couleur bleue, ce qui correspond à l'oxydation des ions iodure en diiode par le dioxygène de l'air.

h) On formerait alors H_2S qui s'échappe désagréablement du mélange réactionnel, ce qui fausserait le résultat.

I.2.3. a) Les deux réactions prépondérantes ayant lieu sont :



Les deux réactions sont quantitatives.

b) Il y a transformation totale si

$$n(S^{2-}) = \frac{n(AgCl)}{2} + n(Ag_2CrO_4) = \frac{8}{2 \times 143,4} + \frac{2}{331,8} = 0,0339 \text{ mol} \quad \text{soit } \boxed{v = 0,295 \text{ L}}$$

I.3 Obtention de l'argent métallique :

I.3.1. Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.

I.3.2. Soit la réaction $4 \text{ Ag(s ou l)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ Ag}_2\text{O (s)}$; On considère les deux domaines de température :

$$298 < T < 1235 \text{ K} : \Delta_r H^\circ_1 = 2(-31) = -62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; \Delta_r S^\circ = 2 \times 121,3 - 4 \times 42,7 - 205 = -133 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_1 = -62 \cdot 10^3 + 133,2 T \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$T > 1235 \text{ K} : \Delta_r H^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_1 - 4 \Delta H_F^\circ = -107,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; \Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - \frac{4 \Delta H_F^\circ}{T_F} = -169,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_2 = -107,2 \cdot 10^3 + 169,8 T \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

I.3.3. Il y a équilibre avec $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ si $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -RT \ln 5$

soit $-RT \ln 5 = -62 \times 10^3 + 133 T$, donc $T = 425 \text{ K}$ (on est bien dans le premier domaine de température)

I.3.4. Pour transformer tout Ag_2O en Ag , il faut que la réaction :

$4 \text{ Ag(s ou l)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ Ag}_2\text{O(s)}$ ait une affinité négative donc $-\Delta_r G^\circ_1 - RT \ln (P^\circ/P(\text{O}_2)) < 0$ soit $\Delta_r G^\circ_1 > RT \ln (P(\text{O}_2)/P^\circ)$ donc $T > 425 \text{ K}$.

I.3.5. Les oxydes d'argent et de mercure sont réduits en métal à une température assez basse, ce qui explique qu'ils aient été découverts relativement tôt par rapport aux autres métaux.

$$\text{I.3.6. } \text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ Ag} + \text{SO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ = -264,2 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = -16 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -264,2 \cdot 10^3 + 16 T = -RT \ln K^\circ, \text{ d'où } K^\circ = 3 \times 10^{45}$$

I.3.7. On travaille à $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ pour des raisons cinétiques, bien que la réaction soit exothermique et donc en faveur de l'argent à basse température. De plus, Ag_2S est liquide ce qui est aussi favorable pour la cinétique.

I.3.8.

a) $n(\text{Ag}_2\text{S}) = \frac{9,607}{247,8} = 0,0388 \text{ mol}$ on peut donc espérer récupérer $m = 2 \times 0,03877 \times 107,9$
soit $m = 8,36 \text{ g}$ d'argent.

b) On aère le four pour que le dioxygène ne soit pas l'espèce en défaut.

c) On peut faire barboter SO_2 dans une solution oxydante (solution acidifiée de permanganate de potassium), ou dans une solution basique car SO_2 est acide.

I.4 Pureté de l'argent obtenu :

I.4.1. $Z = 47$ configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 4d^{10}$ (exception de remplissage)

I.4.2. Cf cours. Ce n'est pas une maille primitive car il y a 4 nœuds par maille, mais c'est une maille élémentaire car elle assure le pavage de l'espace.

I.4.3. $4r = a\sqrt{2}$ donc $a = 407 \text{ pm}$ d'où $\rho = \frac{4M(\text{Ag})}{N_A a^3}$ $\rho = 10,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $d = 10,61$

I.4.4. La valeur expérimentale est proche, mais l'argent obtenu n'est pas pur.

I.4.5. On mesure avec un pycnomètre m et V (ou on mesure m et V par déplacement d'un volume d'eau).

II Étude d'une distillation :

II.1 Distillation au lycée :

II.1.1. On peut par exemple montrer l'évolution en tête de colonne dans les deux cas, ou contrôler la qualité du distillat...

II.1.2. Support élévateur (« boy »), chauffe-ballon, ballon, colonne Vigreux, thermomètre en tête de colonne, réfrigérant droit en position descendante, récipient de récupération du distillat.

II.1.3. Il faut vérifier que chaque élément du montage est convenablement fixé, qu'il n'y a pas de fuite ; pour le démontage, il faut attendre avant d'ouvrir que le ballon soit froid (trempé éventuellement dans un cristalliseur plein d'eau froide). Au cours de la distillation, il faut que le distillat passe goutte à goutte (et donc il ne faut pas chauffer trop fort) et le ballon ne doit pas se retrouver à sec.

II.1.4. Dans un montage d'hydrodistillation il n'y a pas de colonne Vigreux. L'eau et le composé organique sont non-miscibles à l'état liquide (on réalise donc une extraction), une distillation fractionnée permet de séparer les constituants d'un mélange homogène.

II.2 Étude d'un diagramme binaire :

- 1) $T = f(x_A)$: courbe d'ébullition ; $T = f(y_A)$: courbe de rosée.
- 2) B est le plus volatil car bout à une température plus basse, donc $P_2^* > P_1^*$ à T donnée.
- 3) Loi de Raoult : $P_i = x_i P_i^*$ et loi de Dalton: $P_i = y_i P$
- 4) $P = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B \Rightarrow P = P_2^* + x_1(P_1^* - P_2^*)$

on en déduit $x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}$ par ailleurs $P_1 = y_1 P = x_1 P_A^* \Rightarrow P = \frac{P_1^*}{y_1} \cdot \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}$ d'où

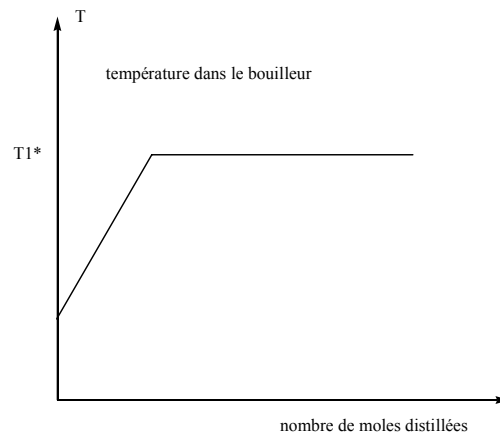
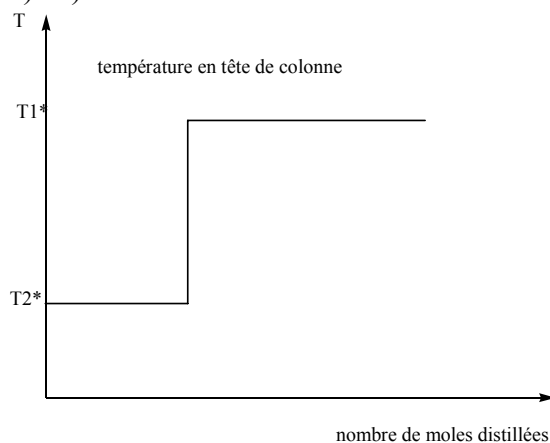
finalement :

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* - y_1 (P_1^* - P_2^*)}$$

Allure du diagramme : une droite et une branche d'hyperbole (les deux

courbes sont strictement décroissantes)

- 5) On récupère B dans le distillat.
- 6) 7)



- 8) On lit sur le diagramme environ 4 plateaux théoriques.

II.3 Application au mélange méthanol-butan-2-one :

II.3.1. Le mélange n'est pas idéal car il y a un azéotrope ; c'est souvent le cas lorsqu'il y a des liaisons hydrogène.

II.3.2. C'est l'azéotrope : en ce point il y a deux constituants et la composition de la phase vapeur est la même que celle de la phase liquide (une relation), il y a deux phases donc $v = (2 - 1) + 2 - 2 = 1$, or la pression est fixée donc la variance réduite est $v' = 0$. Ce mélange bout à une température qui est fixée par la nature (il n'y a plus aucun degré de liberté).

II.3.3. L'azéotrope se comporte « presque » comme un corps pur puisqu'il bout à T et composition constante à P donnée, mais sa composition dépend de la pression imposée.

II.3.4. Dans la colonne 1 le distillat D_1 est l'azéotrope, le résidu B_1 est la butanone.

II.3.5. Dans la colonne 2 le distillat D_2 est l'azéotrope, le résidu B_2 est le méthanol. L'intérêt de cette installation est donc que l'on a pu ainsi obtenir d'un côté le méthanol, de l'autre côté la butanone, ce qui n'est pas possible par une distillation fractionnée ordinaire : on joue ici sur le fait que à $P = 0,1$ bar, on est passé « de l'autre côté » de l'azéotrope.

II.3.6. Ecrivons la conservation de la matière globale : $D_1 = B_2 + D_2$

Conservation du méthanol : $D_1 x_{D1} = D_2 x_{D2} + B_2 x_{B2}$

$$B_2 = D_1 - D_2 = 58,3 \text{ kmol.h}^{-1} \text{ et } x_{B2} = \frac{D_1 x_{D1} - D_2 x_{D2}}{B_2} = 0,98$$

II.3.7. De même conservation globale : $A + D_2 = D_1 + B_1$

Conservation du méthanol : $A z_A + D_2 x_{D2} = D_1 x_{D1} + B_1 x_{B1}$

$$B_1 = A + D_2 - D_1 = 41,7 \text{ kmol.h}^{-1} \text{ et } x_{B1} = \frac{A z_A + D_2 x_{D2} - D_1 x_{D1}}{B_1} = 0,02$$

On a donc une très bonne séparation.

III Chimie organique

III.1 Analyse d'un protocole opératoire :

III.1.1. On rechercherait les risques et les consignes de sécurité (codes R, S) ainsi que les constantes physiques des constituants (température de changement d'état, densité, indice de réfraction...)

III.1.2. Acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque, 1-bromo-2-phényléthène ; Et_2O : éthoxyéthane ou 3-oxapentane.

III.1.3. Il faudrait diviser les proportions par 4, par exemple (économie, déchets...) et adapter la verrerie en conséquence (minichimie, microchimie...).

III.1.4. On adapte en haut du réfrigérant un tube qui barbote dans l'eau de chaux.

Le dioxyde de carbone trouble l'eau de chaux (solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) par formation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Si le dioxyde de carbone barbote longtemps, le pH diminue et il y a alors redissolution de CaCO_3 par formation de $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$. Dans les océans, qui absorbent la plus grande quantité de CO_2 , le danger est la baisse du pH (- 0,5 unité de pH prévisible d'ici la fin du siècle) et l'on prévoit que dans 50 ans, les eaux de surface seront corrosives pour une forme de calcaire nommée aragonite qui constitue la coquille des ptéropodes. Ceux-ci sont à la base de l'alimentation de nombreuses espèces comme le zooplancton, la baleine, le saumon... Cela pourrait alors entraîner une baisse importante de la biodiversité.

III.1.5. C'est le relargage : les composés organiques sont moins solubles dans l'eau salée. L'addition massive de sel entraîne la mobilisation des molécules d'eau présentes en phase aqueuse et organique pour la solvataion des ions, et la densité de la phase aqueuse augmente, ce qui favorise la séparation.

III.1.6. Considérons deux extractions successives : à la première extraction on fait passer en phase

organique n_1 moles de composé avec $K = \frac{n_1}{\frac{V}{(n_0 - n_1) V_0}}$ donc $n_1 = \frac{n_0}{(1 + V_0/KV)}$.

La fraction restant en solution aqueuse est donc $\frac{n_0 - n_1}{n_0} = \frac{1}{(1 + KV/V_0)}$

A la deuxième extraction on fait passer dans la phase organique n_2 moles avec $K = \frac{n_2}{\frac{V}{(n_0 - n_1 - n_2) V_0}}$,

soit $n_0 - n_1 - n_2 = n_2 \frac{V_0}{KV} \Rightarrow \frac{n_0 - n_1}{n_0} = \frac{n_2}{n_0} \left(1 + \frac{V_0}{KV}\right) \Rightarrow \frac{n_2}{n_0} = \frac{\frac{KV}{V_0}}{\left(1 + \frac{KV}{V_0}\right)^2}$ et finalement :

$$\frac{n_0 - n_1 - n_2}{n_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{KV}{V_0}\right)^2} \quad \text{Soit, avec } K=10, V=V_0 \text{ on a : } \frac{n_0 - n_1 - n_2}{n_0} = 8,3 \cdot 10^{-3}$$

Si l'on procède à une seule extraction avec $V = 2V_0$ alors $\frac{n_0 - n_1}{n_0} = \frac{1}{21} = 4,7 \cdot 10^{-3}$

L'extraction est beaucoup plus efficace en deux fois.

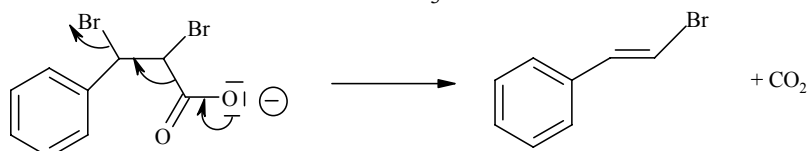
III.1.7. On retire le réfrigérant ascendant et on le remplace par un montage de distillation simple ; on peut rajouter de l'eau par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée. Cette méthode est adaptée car le produit n'est pas hydrolysable et n'est pas miscible à l'eau : formation d'un hétéroazéotrope.

III.1.8. Par l'indice de réfraction (ou autre...).

III.1.9. Les deux pics correspondent aux diastéréoisomères *Z* et *E*.

III.1.10. On a d'abord une réaction acido-basique :

$2 \text{ Ph-CHBr-CHBr-COOH} + \text{CO}_3^{2-} = 2 \text{ Ph-CHBr-CHBr-COO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}^-$, puis :



III.2 Synthèse organique d'une molécule à activité antibiotique :

III.2.1 Définitions préalables :

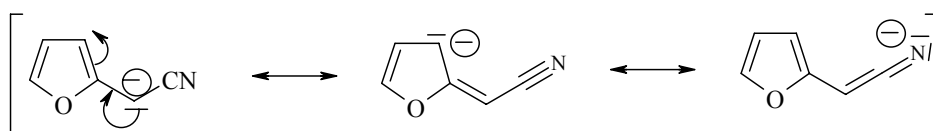
- Cf. cours.
- Toute expérience clairement expliquée.
- Il s'agit de la thalidomide : administré à des femmes enceintes, ce médicament a entraîné de graves malformations des fœtus.
« Tératogène » = qui engendre des monstres.
- Pasteur a séparé à la main (avec une pince brucelles) les cristaux d'acide tartrique énantiomères, vers 1860. L'acide tartrique vient du jus de raisin, d'où le nom.

III.2.2 Etude des spectres RMN :

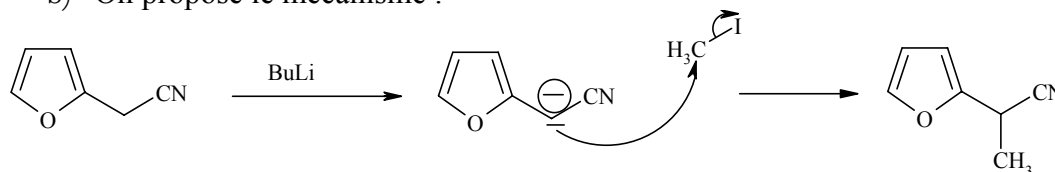
- Le furane est un composé à caractère aromatique, et le déblindage est très important (existence d'un courant de cycle). Dans chaque cas, les protons les plus déblindés sont ceux portés par C en α de O.
- Composé I₁ : CH₃-CH₂-CO-CH₃ : pas de difficulté d'attribution.
Composé I₂ : on reconnaît un proton aldéhydique et un groupement isopropyle : (CH₃)₂CH-CHO

III.2.3. Quelques aspects de la synthèse de A :

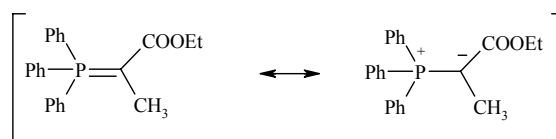
a)



b) On propose le mécanisme :



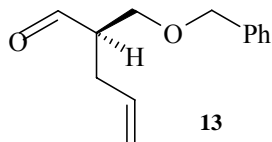
- Il s'agit de l'hydrolyse de la fonction nitrile.
- La réaction n'est pas stéréosélective (le carbanion n'a pas une configuration particulière) donc on obtient le mélange racémique.
- COOH > CO > CH₃ > H le carbone est R.
- Le réactif utilisé est un ylure de phosphore :



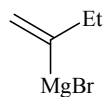
III.2.4. Quelques aspects de la synthèse de B :

- Formation d'un acétal en milieu acide.
- L'isocyanate est de configuration (S), et l'alcool est racémique. En faisant agir R-N=C=O sur les alcools R'OH on obtient un mélange de diastéréoisomères (S, R) et (S, S) que l'on peut séparer par leurs propriétés physiques (solubilité, température de fusion...). On peut ensuite régénérer l'alcool énantiomériquement pur.

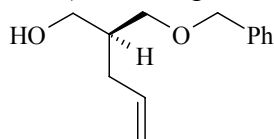
c) Le composé 13 est ci-dessous :



L'organomagnésien est :

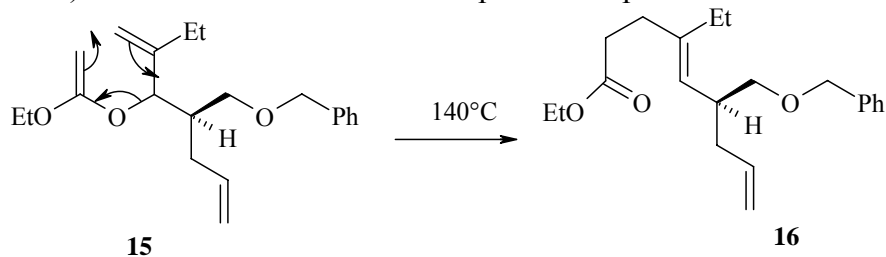


d) On est parti de l'énantiomère (S) de 12 :



La synthèse magnésienne étant non-stéréosélective, le carbone asymétrique portant la fonction alcool peut être R ou S : On obtient donc un mélange de diastéréoisomères RS et SS.

e) Le mouvement des électrons peut être représenté ainsi :



f) Il n'était pas nécessaire de séparer les diastéréoisomères car les deux conduisent au même produit.