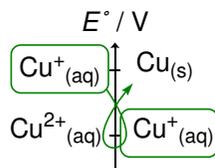


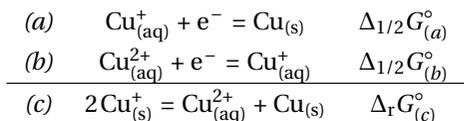
TD DE PRÉPARATION À L'ORAL

Exercice Rev1.1 - Cuivre en solution aqueuse

1. L'étude des potentiels rédox standard permet de montrer que l'ion $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ est instable :



Il s'agit d'une **dismutation** :



La combinaison linéaire sur les réactions est $(c) = (a) - (b)$. Elle est suivie également pour les enthalpies libres de réaction (loi de HESS) :

$$\Delta_r G^\circ_{(c)} = \Delta_{1/2}G^\circ_{(a)} - \Delta_{1/2}G^\circ_{(b)}$$

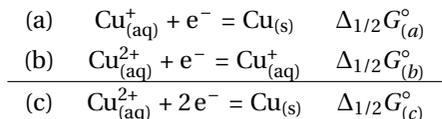
$$-RT \ln K^\circ = -\mathcal{F}E^\circ_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} - \left(-\mathcal{F}E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}} \right)$$

$$K^\circ = 10^{\frac{E^\circ_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}}{0,06}}$$

Application numérique : $K^\circ = 10^{\frac{0,51-0,17}{0,06}} = 4,6 \cdot 10^5$

La réaction de dismutation est donc bien **quantitative**.

2. Par méthode de combinaisons linéaires :



Combinaison linéaire pour les réactions :

$$(c) = (a) + (b)$$

$$\Delta_{1/2}G^\circ_{(c)} = \Delta_{1/2}G^\circ_{(a)} + \Delta_{1/2}G^\circ_{(b)}$$

$$-2\mathcal{F}E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} = -\mathcal{F}E^\circ_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} - \mathcal{F}E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} = \frac{E^\circ_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} + E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}^+_{(\text{aq})}}}{2}$$

Application numérique : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} = \frac{0,51+0,17}{2} = 0,34 \text{ V}$

3. Par définition de la tension à vide de la pile :

$$e = E_\oplus - E_\ominus = E_{\text{Cu}_{(\text{s})}/\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})} - E_{\text{HO}^-/\text{H}_2}$$

Détermination En utilisant la relation de NERNST :

$$e = E^\circ_{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cu}_{(\text{s})}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{c^\circ}{c'} \right)^2 - E^\circ_{\text{HO}^-/\text{H}_2} - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{p^\circ (c^\circ)^2 K_e^2}{p_{\text{H}_2} c^2} \right)$$

Cependant (à démontrer si besoin) on a :

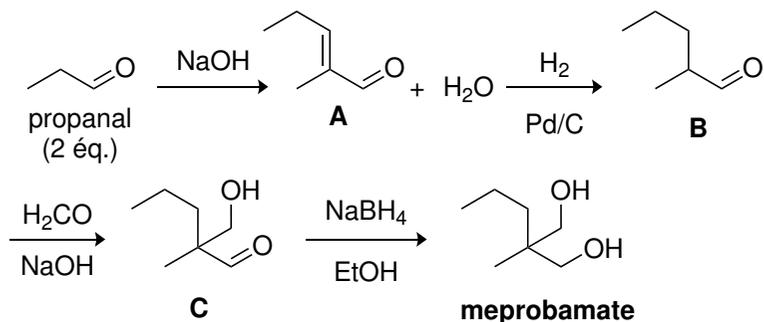
$$E^\circ_{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cu}_{(\text{s})}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} - 0,03 \text{p}K_s$$

Finalement :

$$\text{p}K_s = \frac{1}{0,03} \left(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} - e + 0,03 \log \left(\frac{c^2}{c'^2 K_e^3} \right) \right)$$

Application numérique : $\text{p}K_s = 20,3$

Exercice Rev1.2 - Meprobamate



Exercice Rev1.3 - Dihydrogène

1. Dans l'approximation d'ELLINGHAM, l'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Par identification :

$$\Delta_r H^\circ = 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = 227 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Puisque $\Delta_r H^\circ > 0$, la réaction est endothermique. Puisque $\Delta_r S^\circ > 0$, le désordre moléculaire augmente ce qui est prévisible puisque le nombre de moles de gaz augmente au cours de la réaction.

2. Par définition, ρ s'exprime comme : $\rho = \frac{\xi_f}{n_0}$

Le tableau d'avancement s'écrit de la façon suivante :

mol	CH ₄ (g)	+	H ₂ O(g)	=	CO(g)	+	3H ₂ (g)	$n_{\text{tot}}^{(g)}$
EI	n_0		n_0		0		0	$2n_0$
En cours	$n_0 - \xi$		$n_0 - \xi$		ξ		3ξ	$2n_0 + 2\xi$
EF	$n_0 - \xi_f$		$n_0 - \xi_f$		ξ_f		$3\xi_f$	$2n_0 + 2\xi_f$
	$(1 - \rho)n_0$		$(1 - \rho)n_0$		ρn_0		$3\rho n_0$	$2n_0(1 + \rho)$

Le quotient de réaction à l'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{a(\text{CO}_{(g)})_{\text{éq}} a(\text{H}_2_{(g)})_{\text{éq}}^3}{a(\text{CH}_4_{(g)})_{\text{éq}} a(\text{H}_2\text{O}_{(g)})_{\text{éq}}}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\left(\frac{p_{\text{CO},\text{éq}}}{p^\circ}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2,\text{éq}}}{p^\circ}\right)^3}{\left(\frac{p_{\text{CH}_4,\text{éq}}}{p^\circ}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{éq}}}{p^\circ}\right)} \\ &= \frac{n_{\text{CO},\text{éq}} n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{tot}}^2} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 \\ &= \frac{\rho n_0 (3\rho n_0)^3}{(1 - \rho)n_0 \times (1 - \rho)n_0 (2n_0(1 + \rho))^2} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 \\ &= \frac{27}{4} \cdot \frac{\rho^4}{(1 - \rho)^2 (1 + \rho)^2} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 \end{aligned}$$

Or, d'après la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$Q_{r,\text{éq}} = K^\circ(T) = \exp - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

Application numérique : $K^\circ = \exp\left(-\frac{206 \cdot 10^3 - 227 \cdot 1000}{8,314 \cdot 1000}\right) = 12,50$

La résolution à l'aide de la calculatrice donne :

$$\rho \approx 0,94$$

3. • Influence de la pression

$$Q_r = \frac{n_{\text{CO},\text{éq}} n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{tot}}^2} \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2$$

Ainsi, une augmentation de la pression provoque l'augmentation du quotient de réaction. En partant d'un système initialement à l'équilibre, cela implique $Q_r > K^\circ$ soit une **évolution dans le sens indirect**.

• Influence de la température

Sachant que $\Delta_r H^\circ = 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la relation de VAN'T HOFF fourni :

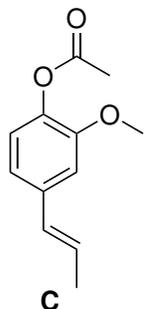
$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$$

Ainsi, la constante thermodynamique d'équilibre est une fonction croissante de la température. Une augmentation de la température favorise l'équilibre (en sens direct).

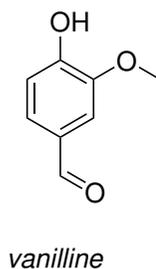
En résumé, pour favoriser la formation de dihydrogène, il faut travailler à **basse pression** et **haute température**.

Exercice Rev1.4 - Eugénol et vaniline

- Le proton de l'eugénol le plus acide est celui de la fonction phénol. Un autre proton acide est celui en alpha de l'alcène terminal car conjugué. La déprotonation est suivie d'une reprotonation qui peut se faire sur l'un ou l'autre site, donnant alors l'isoeugénol, plus stable car la double liaison est engagée dans la mésomérie du cycle.
- Le composé **C** est issu de la réaction d'addition suivie d'élimination sur l'isoeugénol.

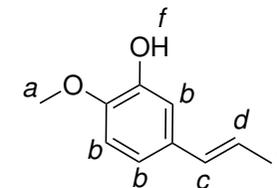


- (a) L'hydrolyse en milieu acide permet de retrouver une fonction phénol par **hydrolyse de la fonction ester**.



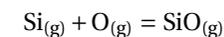
- (b) L'étape **B**→**C** permet de protéger la fonction phénol du milieu oxydant.
- (c) *Interprétation du spectre*

δ / ppm	int.	multiplicité	nb voisins	attribution/justif.
2,1	?	d	1	<i>e</i>
3,8	?	s	0	<i>a</i>
6,1	?	m	?	<i>d</i>
6,4	?	d	1	<i>c</i>
7,0-7,2	?	m	?	<i>b, \delta</i> caract. aromatique
9	?	s	0	<i>f, \delta</i> caract. phénol

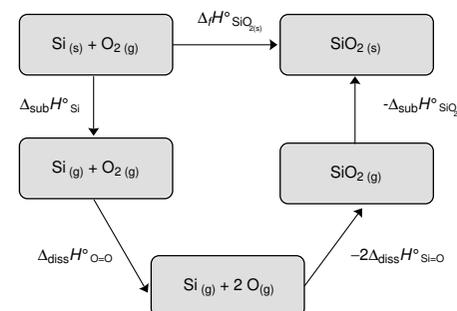


Exercice Rev1.5 - Thermochimie de la silice

- $\text{Si}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(g)}$ sont les états standard de référence des éléments silicium et oxygène à 298 K. Leurs enthalpies standard de formation sont donc nulles.
- $\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_{2(s)}$
- L'énergie de liaison correspond à l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter pour briser la liaison. Pour la liaison Si=O dans la silice, la réaction associée est :



- Cycle thermodynamique :



$$\begin{aligned}\Delta_f H_{\text{SiO}_2(\text{s})}^\circ &= \Delta_{\text{sub}} H_{\text{Si}}^\circ + \Delta_{\text{diss}} H_{\text{O}=\text{O}}^\circ - 2\Delta_{\text{diss}} H_{\text{Si}=\text{O}}^\circ - \Delta_{\text{sub}} H_{\text{SiO}_2}^\circ \\ \Delta_{\text{sub}} H_{\text{SiO}_2}^\circ &= \Delta_{\text{sub}} H_{\text{Si}}^\circ + \Delta_{\text{diss}} H_{\text{O}=\text{O}}^\circ - 2\Delta_{\text{diss}} H_{\text{Si}=\text{O}}^\circ - \Delta_f H_{\text{SiO}_2(\text{s})}^\circ \\ \Delta_{\text{sub}} H_{\text{SiO}_2}^\circ &= 216 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$