

Problème n°1 :

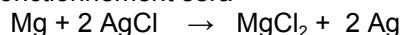
I- propriétés atomiques :

- Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 3^e ligne , 2^e colonne
- a) le rayon atomique augmente en descendant la colonne , les électrons les plus externes sont statistiquement de plus en plus loin du noyau donc il est plus facile de les arracher et donc E_1 diminue .
b) E_1 correspond à l'arrachage d'un électron à l'atome M et E_2 à l'ion M^+ . Un électron externe est moins écranté dans M^+ que dans M donc plus retenu par le noyau et donc plus difficile à arracher donc $E_2 > E_1$.
c) le meilleur réducteur est Ba ($E^\circ_{Ba^{2+}/Ba}$ le plus faible) . Il donne donc plus facilement ses électrons. C'est donc Ba qui est le moins électronégatif .

II- Propriétés réductrices du magnésium :

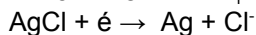


E°_1 est nettement plus grand que E°_2 : Mg est un meilleur réducteur que Ag. Lorsque la pile va fonctionner , Mg va être oxydé en Mg^{2+} : c'est donc Mg qui va être l'anode de la pile et Ag la cathode . La réaction de fonctionnement sera

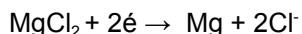


2. Ag borne + ; Mg borne - ; le courant circule à l'extérieur de la pile de l'Ag vers Mg , ce qui correspond à un déplacement des électrons de Mg vers Ag .

3. $Fem \ E = E_1 - E_2$.



$$E_1 = E^\circ_1 + 0,06 \log c^\circ / [Cl^-] \text{ car } a_{Ag} = a_{AgCl} = 1 \text{ (solides)}$$



$$E_2 = E^\circ_2 + 0,03 \log c^\circ / [Cl^-]^2 \text{ car } a_{Mg} = a_{MgCl_2} = 1 \text{ (solides)}$$

$$E = E^\circ_1 + 0,06 \log c^\circ / [Cl^-] - (E^\circ_2 + 0,03 \log c^\circ / [Cl^-]^2) = E^\circ_1 - E^\circ_2 \text{ donc indépendante de } [Cl^-] .$$

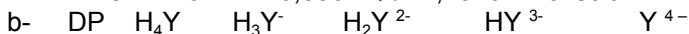
$$E = 1,93 \text{ V} .$$

2. l'eau de mer apporte des ions chlorure qui sont les anions communs à $AgCl$ et $MgCl_2$. Elle assure le couplage entre les deux demi-piles .

III- Dureté de l'eau :

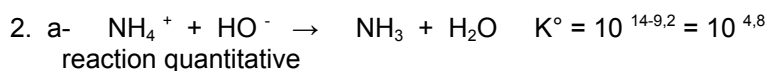
A- Préparation des solutions

1. $a \cdot n = c \times V = 0,050 \times \frac{1}{4} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ soit $m = 4,65 \text{ g}$ ($M = 372 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)



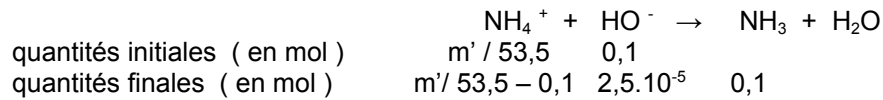
2 2,7 6,4 10,2

à pH = 10 HY^{3-} prédomine .



b- pH = 10 donc $[H_3O^+] = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[HO^-] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
dans la solution préparée .

A-



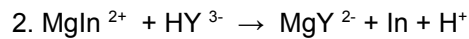
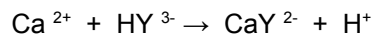
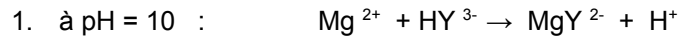
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \text{ d'où } \log [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = \text{pH} - \text{pKa} = 0,8$$

$$[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 10^{0,8} = 6,3$$

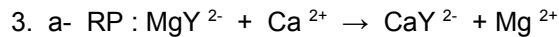
$$n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_3} / 6,3 = 0,1 / 6,3 = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = m' / 53,5 - 0,1$$

$$m' / 53,5 = 1,16 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \text{ soit } m' = 6,21 \text{ g}$$

B- Principe du dosage



lie de vin bleu



b- $K^\circ = \beta' / \beta'' = 10^2$ cette réaction permet d'ajouter des ions Mg^{2+} dans le milieu

c- La dureté totale de l'eau est inchangée puisque pour un ion

Mg^{2+} ajouté , un ion Ca^{2+} disparaît . Le volume à l'équivalence est donc le même

C- Résultats

1. A l'équivalence les réactifs ont été ajoutés dans les proportions stœchiométriques de l'équation de dosage soit ici

$$n_{\text{HY}^{3-}} = n_{\text{Ca}^{2+}} + n_{\text{Mg}^{2+}} = c \times v_e = 0,050 \cdot 3,0 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{donc } [\text{Ca}^{2+}]_0 + [\text{Mg}^{2+}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2. \quad \text{Ca}^{2+} : 467 \text{ mg.L}^{-1} \text{ soit } 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Mg}^{2+} : 84 \text{ mg.L}^{-1} \text{ soit } 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{donc } [\text{Ca}^{2+}]_0 + [\text{Mg}^{2+}]_0 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

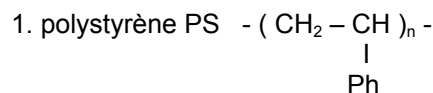
l'indication de l'étiquette correspond parfaitement avec le résultat expérimental

3. $\text{pKs}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,7 \quad K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 / c^{\circ 3} = 2 \cdot 10^{-11}$. Il faut comparer le quotient de la réaction $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{HO}^-$ à K_s .

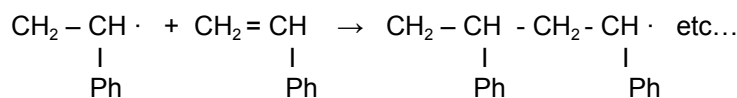
$$\text{or } [\text{Mg}^{2+}]_i = [\text{Mg}^{2+}]_0 / 2 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 10 \text{ soit } [\text{HO}^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q_i = [\text{Mg}^{2+}]_i [\text{HO}^-]^2 / c^{\circ 3} = 1,7 \cdot 10^{-11} < K_s \text{ le précipité ne se forme donc pas .}$$

D- Traitement de l'eau dure



Etape d'allongement de la chaîne du polymère :



3. emballages , isolants .

Problème n°2 :

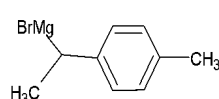
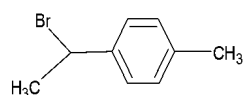
I-synthèse d'un organomagnésien

- Victor Grignard. Magnésium et dérive halogéné : $RX + Mg \rightarrow RMgX$
- l'éthoxyéthane anhydre convient. L'atome O possède des doublets non liants qui peuvent combler les lacunes de l'atome Mg dans $R - MgX$
- le réfrigérant sert à condenser les vapeurs de solvant (très volatil dans le cas de l'éther) car la réaction très exothermique provoque l'ébullition de celui-ci.

II- Un exemple d'utilisation en synthèse organique

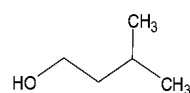
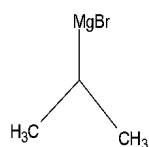
- formules topologiques

C



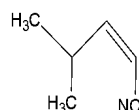
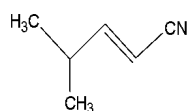
D

E



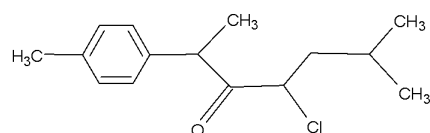
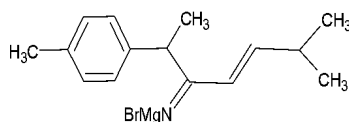
F

H1

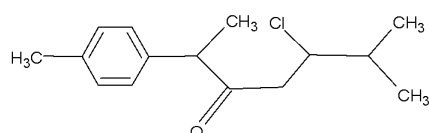


H2

I

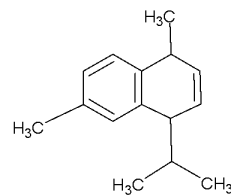
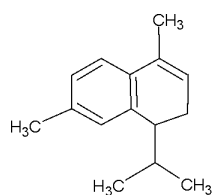


K1



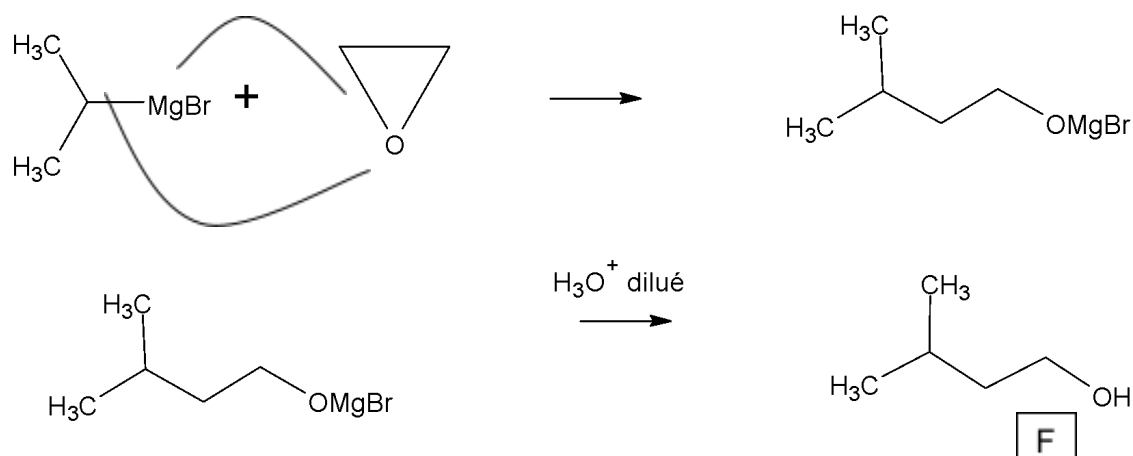
K2

M1



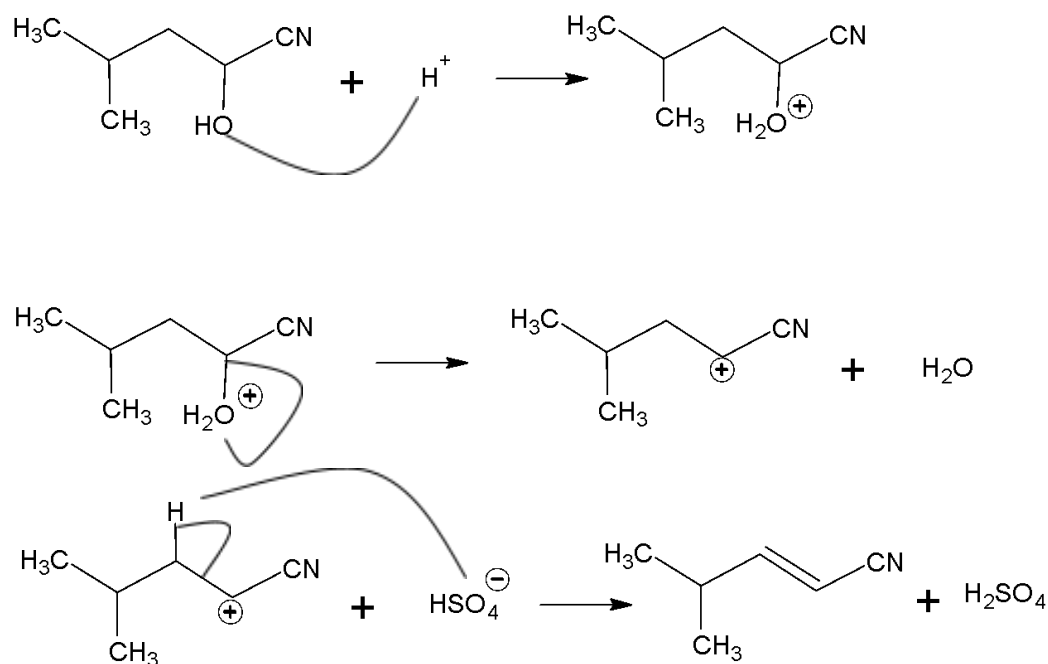
M2

2.



en milieu acide trop concentré, on pourrait avoir la déshydratation de l'alcool F formé. Comme une élévation de température favorise la déshydratation, il suffit de refroidir le mélange réactionnel.

3. on veut déshydrater l'alcool G : donc chauffage et présence d'acide sulfurique.

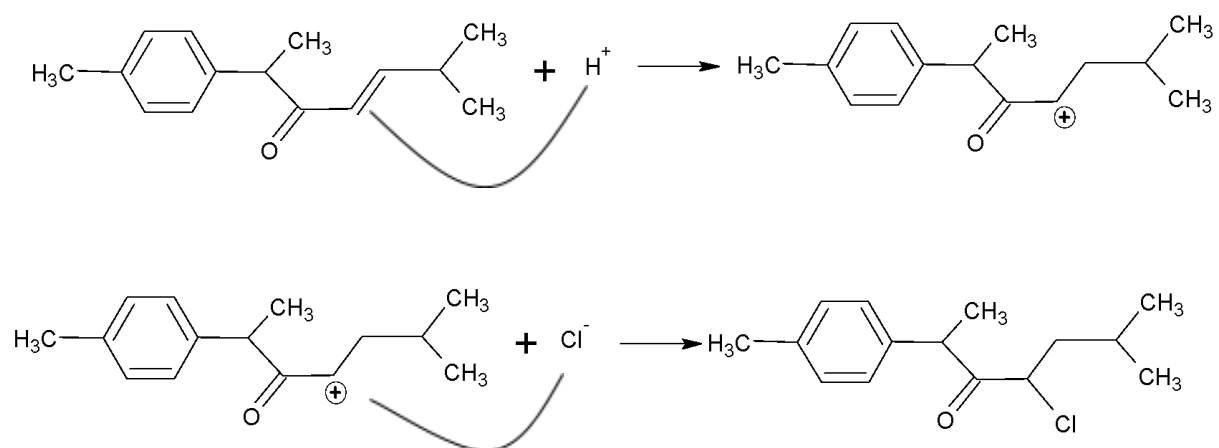


On obtient majoritairement H_1 : diastéréoisomère de configuration E la plus stable.

4. J possède une double liaison C=C et 1 C*. Il peut donc avoir 4 stéréoisomères : (R,Z) ; (R,E) ; (S,Z) ; (S,E).

Les stéréoisomères (R,Z) et (S,Z) sont énantiomères, de même (R,E) et (S,E) ;
Les stéréoisomères (R,Z) et (R,E) sont diastéréoisomères ...

5. addition électrophile ionique. Comme le solvant est polaire : H^+ et Cl^-



K_1 est majoritaire car le carbocation dont il provient est le plus stable (Markovnikoff) : il est en effet stabilisé par résonance .

6. il s'agit à nouveau d'une déshydratation d' un alcool . Règle de Zaïtsev :on obtient l'alcène le plus stable , en général le plus substitué . Ici M_1 est le plus substitué .