

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

I.A – Titrage des ions Ni^{2+} par spectrophotométrie

I.A.1) Le ligand Y^{4-} possède six doublets non liants disponibles. Le complexe a une géométrie octaédrique.

I.A.2) A $v=0$, l'ion Ni^{2+} n'absorbe pas et on remarque que l'absorbance croît avec $[\text{NiY}^{2-}]$: c'est donc l'ion Ni : c'est donc l'ion Ni^{2+} qui est responsable de l'absorption à 570 nm.

I.A.3) $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{NiY}^{2-} + 2 \text{H}^+$

La courbe est constituée de deux segments de droite de pentes différentes. La rupture indique que la réaction est quantitative. $K = \beta \cdot K_{a3} \cdot K_{a4} = 10^{2.1} = 126$.

I.A.4) $v < v_{\text{eq}} : A = \epsilon l c v / 15 \quad v > v_{\text{eq}} : A = \epsilon l c v_{\text{eq}} / 15 \quad (v \text{ en mL})$

I.A.5) Graphiquement, $v_{\text{eq}} = 4.6 \text{ mL}$. A l'équivalence : $0.1 \cdot 4.6 = 5 \cdot c_0$ d'où $c_0 = 0.092 \text{ mol/L}$.

I.A.6) $\epsilon = 6.85 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

I.A.7) Le cation Ni^{2+} est acide (existence de complexes avec H_2O).

I.A.8) Dans les mélanges 5 et 6, la quantité de H^+ libérés est maximale d'où le faible pH. Ensuite les ions H^+ présents sont attaqués par l'EDTA versé (base faible) : le pH remonte.

Le précipité blanc peut provenir de la faible solubilité de H_4Y , qui peut résulter des attaques précédentes.

I.B – Titrage des ions Mg^{2+}

I.B.1) La réaction $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MgY}^{2-} + 2 \text{H}^+$ est très peu avancée (faible valeur de $\log \beta$).

I.B.2) $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2 \text{NH}_3 = \text{MgY}^{2-} + 2 \text{NH}_4^+$

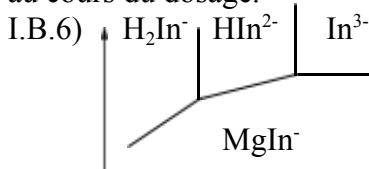
$K = \beta \cdot K_{a3} \cdot K_{a4} \cdot K_a = 10^{10.7}$: la réaction est totale en milieu ammoniacal.

I.B.3) condition a) : $9.6 = 9.3 + \log b/a$ condition b) : $9.4 = 9.3 + \log b - 2c_0 / a + 2c_0$.

D'où : $a = 0.1227 \text{ mol/L}$ et $b = 0.2448 \text{ mol/L}$.

I.B.4) Il faut $a \gg c_0$, $b \gg c_0$ et $b = 2a$.

I.B.5) Le mélange joue le rôle de tampon. Il permet de maintenir le pH à une valeur constante au cours du dosage.



I.B.7) $\text{pH} = 6.3$ $\text{pH} = 11.5$ et $\text{pMg} = 7$

I.B.8) $\text{Mg}^{2+} + \text{HIn}^{2-} = \text{MgIn}^- + \text{H}^+$

$K = \beta \cdot K_a = 10^{-4.5}$

Sur la LF, $[\text{MgIn}^-] = [\text{HIn}^{2-}]$ d'où $\text{pMg} = \text{pH} - 4.5$

I.B.10) 1% avant l'équivalence $[\text{MgY}^{2-}] = 9.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ d'où $\text{pMg} = 4$.

Point sur le graphe de coordonnées (9.5 ; 4) dans le DP de MgIn^- . La solution est rose.

I.B.11) 1% après l'équivalence, $[\text{MgY}^{2-}] = 0.01 \text{ mol/L}$. Il y a 1% d'EDTA en trop. A $\text{pH} = 9.5$, les formes majoritaires sont Y^{4-} et HY^{3-} .

$[\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] = 10^{-4}$ et $K_{a4} = 10^{-10.3} = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]/[\text{HY}^{3-}]$ d'où $[\text{Y}^{4-}] = 1.596 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Avec l'expression de β , $[\text{Mg}^{2+}] = 1.57 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ et $\text{pMg} = 5.74$

Le point sur le graphe a pour coordonnées (9.5 ; 5.8). Il est dans le DP de HIn^- . La solution est bleue.

Au proche voisinage de l'équivalence, on observera le virage de la solution du rose au bleu.

I.B.12) Le NET utilise une partie du magnésium pour réagir. Le dosage serait faussé.

Partie II – Préparation du dioxyde de titane

II.A - $\Delta_r G^\circ = 0$ ou $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de T.

Le signe de $\Delta_r S^\circ$ est associé à la variation du désordre microscopique donc principalement à la variation de la quantité de gaz au cours de la transformation.

II.C.1) $\Delta_r G_1 = \Delta_r G^\circ_1 - Y$. Si $Y = \Delta_r G^\circ_1$, il y a équilibre chimique.

II.C.2) si $Y > \Delta_r G^\circ_1$, $\mathcal{A} > 0$ il y a rupture d'équilibre et formation exclusive de l'oxyde.

II.D.1) $v = c + 2 - \phi = 3 - 1 + 2 - 2 = 2$; on peut fixer deux paramètres intensifs pour décrire l'état d'équilibre ; si T et P_{CO} sont fixées, il existe bien $P_{O_2 \text{ équ.}}$.

II.D.2) $\mathcal{A}_3 = \Delta_r G^\circ_3 + Y$ donc $\mathcal{A}_3 > 0$: réaction spontanée sens $\rightarrow$. C est instable.

II.D.3) C existe si $\mathcal{A}_3 < 0$. Il faut $P_{CO} \geq P^\circ \exp((Y - \Delta_r G^\circ_3)/2RT)$.

II.D.4) La réduction de FeO par C se fait si $\Delta_r G^\circ_3 < \Delta_r G^\circ_1$ soit $T \geq 963 \text{ K}$.

La réduction de TiO_2 par C ne se fait pas si $\Delta_r G^\circ_3 > \Delta_r G^\circ_2$ soit si $T \leq 1989 \text{ K}$.

II.E - (4) $TiO_{2(s)} + 2 C_{(s)} = Ti_{(s)} + 2 CO_{(g)}$

$\Delta_r G^\circ_4 = \Delta_r G^\circ_3 - \Delta_r G^\circ_2 = 724 - 0.364 T$ en kJ/mol LAM : $P_{CO} = 4.88 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$.

II.F - (5) $2 FeO_{(s)} + 2 C_{(s)} = 2 Fe_{(s)} + 2 CO_{(g)}$

$\Delta_r G^\circ_5 = \Delta_r G^\circ_3 - \Delta_r G^\circ_1 = 312 - 0.324 T$ en kJ/mol LAM : $P_{CO} = 2340 \text{ bar}$.

II.G - La coexistence des quatre solides impose que (4) et (5) soient réalisés simultanément, ce qui est impossible.

II.H - D'après II.D.4, seule (5) se fait de façon totale et (4) n'a pas lieu.

$2 FeO_{(s)} + 2 C_{(s)} = 2 Fe_{(s)} + 2 CO_{(g)}$

0.1 0.3 - -
 ε 0.2 0.1 0.1 $P_{CO \text{ équ.}} = 0.1$. $RT/V = 1.33 \text{ bar}$

Calcul des affinités: $\mathcal{A}_4 = -149.2 \text{ kJ/mol}$ $\mathcal{A}_5 = 198.8 \text{ kJ/mol}$.

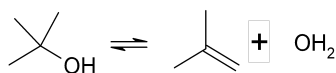
II.I.1) $TiO_{2(s)} + 2 C_{(s)} + 2 Cl_{2(g)} = TiCl_{4(g)} + 2 CO_{(g)}$

II.I.2) Réaction rédox, cf les NO de C et de Cl.

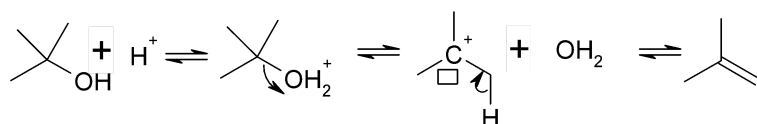
Partie III – Synthèses de quinoléines et applications

III.A – Principe théorique de la préparation de la quinoléine

III.A.1.a)

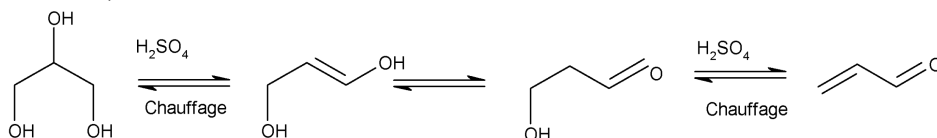


Cond opératoires usuelles : ac sulfurique concentré + Chauffage. Mécanisme E_1 :



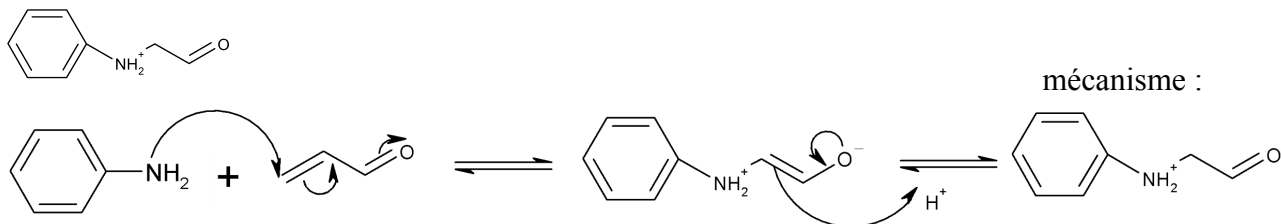
III.A.1.b) Il faut choisir un acide dont la base conjuguée est peu nucléophile : on écarte HCl et on choisit H_3PO_4 .

III.A.1.c)



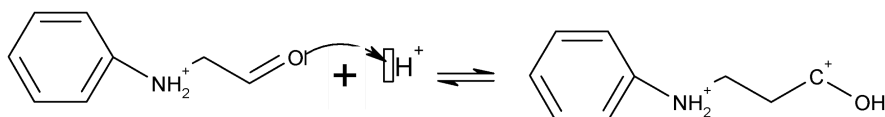
III.A.2.a) La nucléophilie est due à la présence du doublet non liant sur l'azote.

II.A.2.b) Aniline : HO Acroléine : BV. L'acroléine a 4 e Π donc $BV=\psi_3$. Meilleur recouvrement avec l'atome de plus gros coefficient dans la BV : atome 4 d'où B :

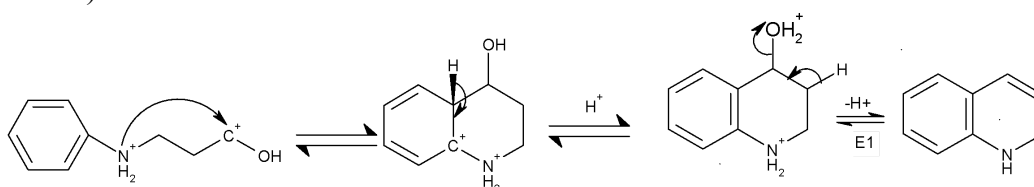


III.A.2.c) La liaison C=O de l'acroléine est conjuguée avec la C=C, alors que celle de B ne l'est pas : le nombre d'onde de la C=O de B est plus grand.

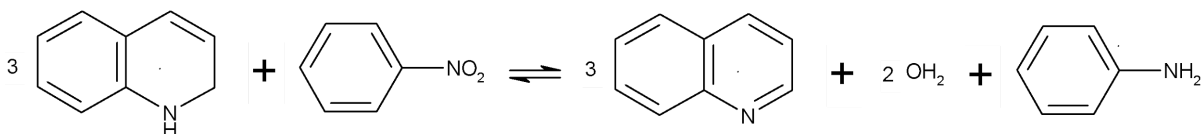
III.A.3.a) il y a assistance électrophile :



II.A.3.b)



III.A.4)



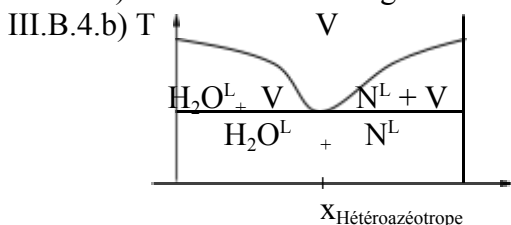
III.B – Procédé expérimental de préparation de la quinoléine

III.B.1) $n_{\text{glycérol}} = 0.543 \text{ mol}$ $n_{\text{aniline}} = 0.132 \text{ mol}$ $n_{\text{nitrobenzène}} = 0.078 \text{ mol}$ $n_{\text{quinoléine}} = 0.079 \text{ mol}$

III.B.2) Au cours de la réaction, de l'aniline est recréée : on ne peut pas accéder simplement au rendement.

III.B.3) soude : neutralise l'acide restant et sert aussi à déprotoner la quinoléine. Ether : permet l'extraction de la quinoléine en phase aqueuse. MgSO_4 anhydre : sert à sécher la phase éther avant évaporation du solvant.

III.B.4.a) voir tout bon ouvrage !



Pour extraire totalement le nitrobenzène, il faut un excès d'eau soit $x_0 < x_{\text{Hétéroazéotrope}}$.

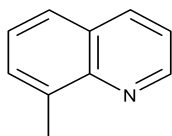
III.B.4.c) $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^* = x_{\text{H}_2\text{O}}^V \cdot P_{\text{TOT}}$ d'où $x_{\text{H}_2\text{O}}^V = 0.964$ donc $x_{\text{N}}^V = 0.036$

Il faut éliminer 3 g de N soit 0.024 mol: $0.024 = (n_{\text{N}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot x_{\text{N}}^V$.

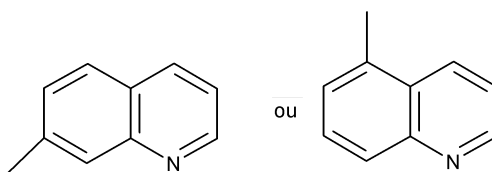
D'où $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.653 \text{ mol}$ soit 11.7g d'eau

III.C – Préparation de quinoléines substituées

III.C.1)

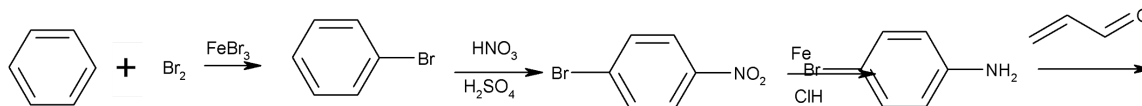


III.C.2)



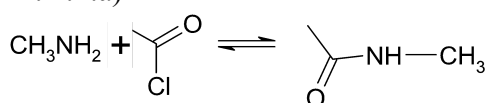
III.C.3) Le nitrobenzène est réduit en aniline : il y aura compétition avec l'aniline substituée.

III.C.4)



III.D – Préparation de l'isoquinoléine et application à la synthèse de la papavérine

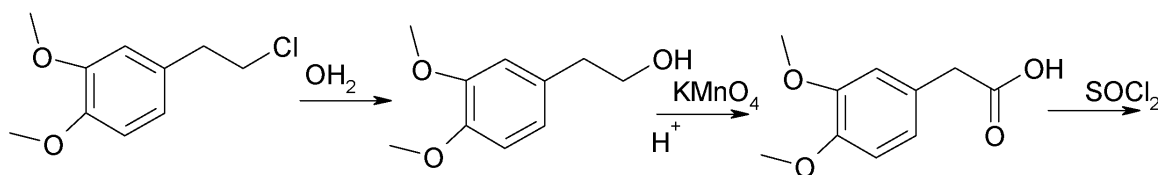
III.D.1.a)



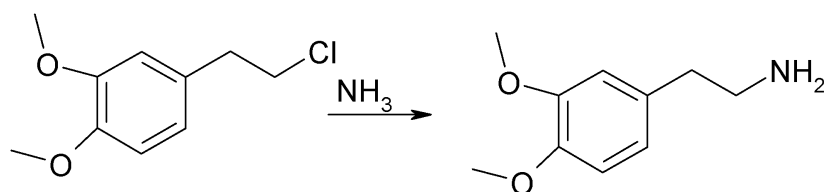
Réaction effectuée à chaud, en excès d'amine ou en présence de pyridine.

III.D.1.b) La 3,4-dihydroquinoléine n'est pas aromatique (pas $4n+2$ e Π). L'isoquinoléine l'est (10 e Π).

III.D.2.a) synthèse de S_1 :



Synthèse de S_2 :



III.D.2.b)

