

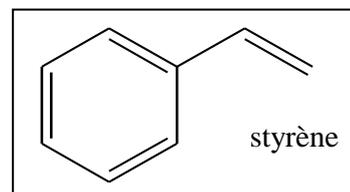
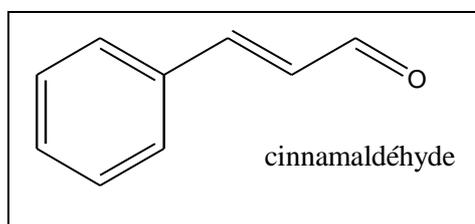
Question simple :

Donner puis démontrer l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique K° en fonction des potentiels standard pour une réaction redox.

Question ouverte

L'ozone O_3 ($M = 48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est un gaz oxydant contenu dans l'air : environ $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'air. On peut également le produire par décharge électrique dans du dioxygène à l'aide d'un appareil appelé ozoniseur. L'air ainsi enrichi en ozone (environ $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'air) est utilisé dans des réactions organiques.

- 1- Proposer un mode de dosage de l'ozone dans l'air ozoné en sortie d'un ozoniseur dont le débit volumique est environ $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.
- 2- Proposer une synthèse du cinnamaldéhyde à partir de styrène, d'ozone et de tout autre composé organique ou minéral.



Matériel et produits à disposition :

Verrerie classique de laboratoire (fioles jaugées, pipettes jaugées, burettes graduées ...)

Solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ ; \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Iodure de potassium KI(s) ($M = 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Iodate de potassium $\text{KIO}_3(\text{s})$ ($M = 204 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Empois d'amidon

Diverses solutions acides et basiques

Document 1 : composés iodés

L'iodure de potassium KI(s) est totalement soluble et dissocié dans l'eau et donne une solution incolore.

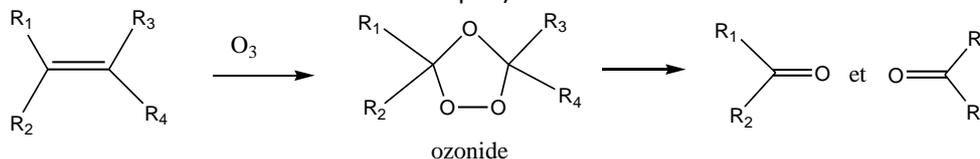
L'iodate de potassium $\text{KIO}_3(\text{s})$ est totalement soluble et dissocié dans l'eau et donne une solution incolore.

L'iode est très soluble dans l'eau en présence d'ions iodure I^- on notera $\text{I}_2(\text{aq})$ l'iode ainsi solubilisé.

Le diiode forme un complexe coloré avec l'empois d'amidon.

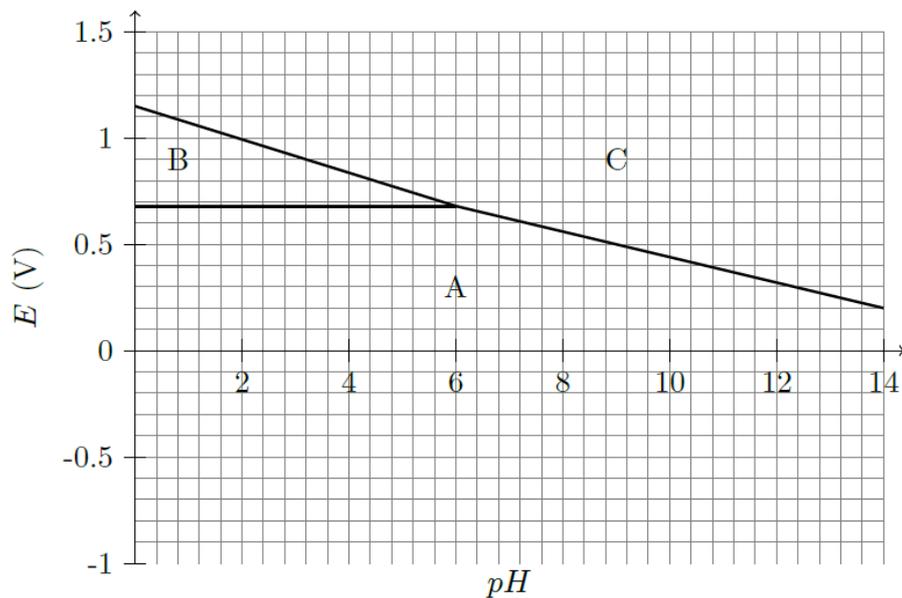
Document 2 : l'ozonolyse des alcènes

On fait circuler un courant d'air ozoné issu d'un ozoniseur dans une solution d'alcène dans le méthanol ou dans le dichlorométhane à basse température (usuellement le mélange carboglace/acétone à -78°C) : on obtient des ozonides. Une réaction intéressante des ozonides est leur transformation en composés carbonylés. Celle-ci peut être effectuée par hydrolyse en milieu acide en présence de réactif réducteur (par exemple le zinc dans une solution d'acide éthanoïque.)



Document 3 : diagramme E-pH de l'iode

Le diagramme ci-dessous représente le diagramme $E - pH$ simplifié de l'iode. Les espèces iodées prises en compte sont les ions $I^-(aq)$, $IO_3^-(aq)$ et $I_3^-(aq)$. Ce diagramme correspond à une concentration molaire de tracé $c = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; à la frontière entre deux espèces dissoutes, chaque espèce a une concentration molaire égale à c .



Document 4 : potentiels standard à 25°C et pH = 0, mesurés par rapport à l'ESH

$$E^\circ(\text{O}_3(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})) = 2,07 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{IO}_3^-(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})) = 1,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,09 \text{ V}$$

ELEMENTS DE CORRECTION

Questions possibles

- Attribuer une espèce chimique à chaque domaine du diagramme E-pH
- Combien de temps doit débiter l'ozoniseur ?
- Comment préparer la solution de KI nécessaire (KI en excès)
- **Question expérimentale** : comment réaliser une dissolution ?
- **Question expérimentale** : comment estimer les incertitudes lors d'un titrage ?

Grille d'évaluation

| | | |
|--|---|---|
| | + | - |
|--|---|---|

| Analyser et s'appropriier le problème (5 points) | | | |
|--|---|--|--|
| Savoir exploiter les informations | Concentration d'ozone dans l'air ozoné Bilan de l'ozonolyse =>préparation du benzaldéhyde en vue de la synthèse du cinnamaldéhyde Propriétés du diiode et des iodures=> dosage iodométrique | | |
| Savoir choisir les domaines de concepts physiques et les notions utiles | Diagramme E-pH de l'iode=> protocole de dosage Dosages redox et diagramme E-pH Synthèse organique | | |
| Savoir poser un problème | Dissoudre O ₃ dans KI et doser I ₂ formé Reconnaître le produit de crotonisation pour la retrosynthèse | | |
| Mise en place d'une stratégie de résolution (7 points) | | | |
| Introduire les paramètres physiques pertinents | Volume d'air analysé Volume de solution dosée Volume équivalent Concentration de réactif titrant Durée du barbotage | | |
| Introduire des simplifications pertinentes | Dissolution de O ₃ totale | | |
| Maîtriser les lois et leurs domaines d'application | Bilan de matière à l'équivalence avec réactif limitant | | |
| Choix et maîtrise des concepts en chimie organique : réactivité des composés et mécanismes | Condensation mixte+crotonisation et rétrosynthèse Coupure oxydante des alcènes | | |
| Savoir réaliser efficacement les calculs analytiques et l'application numérique | Calcul des nombres de moles et concentration du titrant à adopter Calcul de la concentration limite de KI | | |
| Faire une analyse critique de la démarche (4 points) | | | |
| Critique du modèle | Influence du pH sur le dosage => diagramme E-pH Conditions pour avoir KI en excès Méthode de synthèse organique | | |
| Interagir et communiquer (4 points) | | | |
| | Clarté de l'exposé. | | |
| | Capacité de réponse aux questions de l'examineur. | | |
| | Capacité d'écoute | | |
| | Capacité d'exploitation des informations et documents fournis par l'examineur. | | |

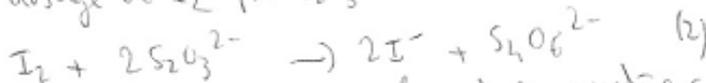
Correction de la question ouverte

Corrigé : L'ozone.

1) Dosage : on fait bulleter une quantité d'air ozoné dans KI en excès.
 * Si $pH < pK_{a1}$ d'acétate de $I_2 \approx 7$ d'après le diagramme E-pH on a



Puis dosage de I_2 par $S_2O_3^{2-}$:



inclure et pas oxydé par O_2 formé car cinétique lente.

A l'équivalence du dosage repéré par le virage de l'empais d'amidon :

$$n_{S_2O_3^{2-}} = 2n_{I_2} = 2n_{O_3} \Rightarrow n_{O_3 \text{ dosé}} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{eq}}{2}$$

A.N. Choisissons $V_{eq} \approx 10 \text{ mL}$ avec $C_{S_2O_3^{2-}} = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$

$$\Rightarrow n_{O_3 \text{ dosé}} = \frac{0,1 \times 10 \cdot 10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol présentes dans } V_{\text{air}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ L}$$

Pour obtenir la dissolution de ce volume il faut laisser bulleter l'air dans KI pendant $\Delta t = \frac{V_{\text{air}}}{D_v} = \frac{0,02}{95} = 0,021 \text{ min}$.

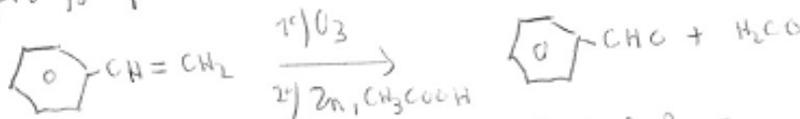
KI doit être en excès ; il faut donc introduire d'après (1)

$$\frac{n_{KI}}{2} > n_{O_3} \Rightarrow n_{KI} > 2n_{O_3} \Rightarrow n_{KI \text{ initial}} > 10^{-3} \text{ mol}$$

Si on choisit de faire bulleter l'air ozoné dans 1L de solution de KI celle-ci devra avoir une concentration initiale en KI supérieure à $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

2) Synthèse du cinnamaldehyde :

c1ccccc1C=CC=O : produit de condensation du benzaldehyde et de l'acétaldéhyde. \Rightarrow on utilise la coupure oxydante du styrène par ozonolyse pour obtenir le benzaldehyde selon :



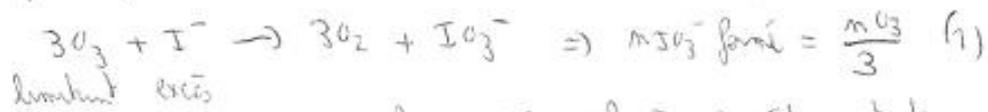
(on peut aussi employer HIO_4 sur le diol formé par traitement

du styrène par KMnO_4 mais on n'utilise pas l'ozone !)

Puis c1ccccc1C=O + CC=O $\xrightarrow{\Delta \text{ ou } \text{P}_2\text{O}_5}$ cinnamaldehyde (condensation mixte + condensation)

Remarque pour le dosage du I^-

* Si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{disjonction}} \text{ de } \text{I}_2$ d'après le diag. E-pH :



IL faut alors acidifier pour former I_2 coloré \Rightarrow métration

