

Électrochimie, Chimie Organique & Polymères

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-13

Question de cours :

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Courbes Intensité-potentiel. Vous vous appuyez sur des exemples concrets.

Exercice 1.A : Autour du méthacrylate de méthyle (d'après Centrale-Supélec PC 2017)

Le marché mondial de méthacrylate de méthyle (noté MMA par la suite) est estimé à plus de 3 millions de tonnes pour l'année 2017. L'industrie automobile et le domaine de la construction et de la rénovation immobilières sont les principaux utilisateurs de MMA (plus de 80 %), mais la demande croît très fortement dans le secteur de l'électronique en particulier pour le développement des écrans plats. En France, le principal producteur de MMA est Arkema. La plateforme de Carling/Saint-Avold, située dans l'est de la France, regroupe le centre de recherche et procédés acryliques et les unités de production d'acide acrylique et de monomères acryliques. Ce problème comporte quatre parties indépendantes :

- la partie I étudie quelques aspects d'un procédé de production en continu du méthacrylate de méthyle exploitant le procédé « Elf-Atochem » ;
- la partie II s'intéresse à une seconde voie de synthèse du méthacrylate de méthyle mettant en jeu un catalyseur organométallique ;
- la partie III examine quelques caractéristiques du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), principale utilisation du MMA ;
- enfin, la partie IV traite de la synthèse d'une hormone juvénile dont une des voies de synthèse utilise un dérivé du MMA.

Ce texte est accompagné d'un document réponse à rendre avec la copie. Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

1 Procédé de production en continu de méthacrylate de méthyle

Le schéma de l'unité de production en continu du méthacrylate de méthyle est reproduit figure C du document réponse ; y figurent l'implantation des différents appareils et quelques informations sur les débits entrants et sortants, les compositions des différentes phases (notées ω , ω représentant les fractions massiques) et les températures. Trois unités seront étudiées successivement :

- l'unité de synthèse du méthacrylate de méthyle où les trois étapes de la synthèse s'effectuent dans trois réacteurs successifs R_1 , R_2 et R_3 ;

- l'unité de purification du méthacrylate de méthyle où une extraction liquide-liquide a lieu dans une colonne C_1 et deux distillations fractionnées dans deux colonnes de rectification D_1 et D_2 ;
- l'unité de traitement des acides résiduaire qui comporte un réacteur R_4 , une colonne d'extraction C_2 , un évaporateur E et un dispositif de cristallisation-filtration F .

1.1 Unité de synthèse du méthacrylate de méthyle

Le schéma de synthèse du procédé est représenté figure 16.

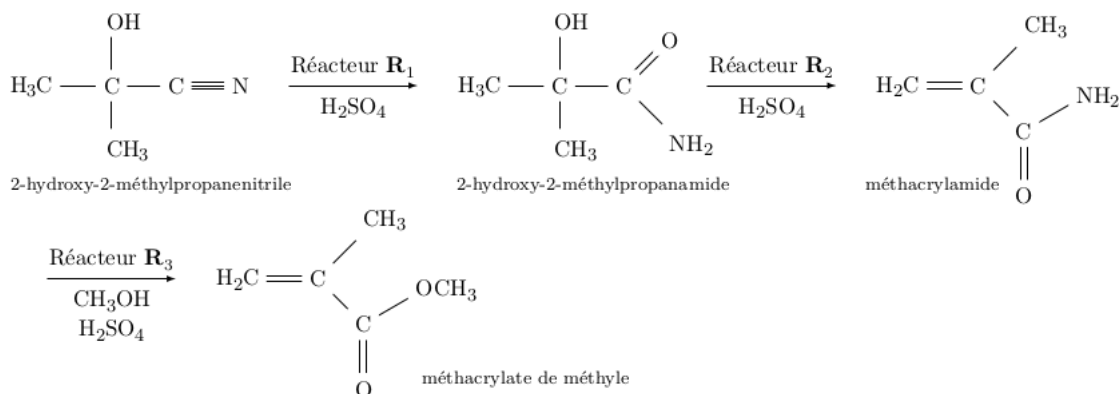


FIGURE 1 – Schéma de synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

L'obtention d'une tonne de MMA requiert, environ, 970 kg de 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile, 380 kg de méthanol et 1700 kg d'acide sulfurique concentré. On obtient comme sous-produits environ 2700 kg d'acides résiduaire composés essentiellement d'hydrogénosulfate d'ammonium $\text{NH}_4(\text{HSO}_4)$ et d'acide sulfurique.

- 1 Évaluer le rendement de la synthèse. Deux réacteurs en série R_1 et R_2 permettent l'obtention du méthacrylamide.
- 2 Écrire les équations des réactions modélisant les transformations chimiques intervenant dans chacun des deux réacteurs R_1 et R_2 .
- 3 Le contenu du réacteur R_1 doit-il être chauffé ou refroidi afin de maintenir sa température constante, voisine de 90 °C ?
- 4 Pourquoi utiliser deux réacteurs successifs R_1 et R_2 dans cette unité de synthèse ?
- 5 Justifier la nature des espèces chimiques sortant du réacteur R_3 .
- 6 Déterminer la valeur du débit massique du méthanol entrant dans le réacteur R_3 .

1.2 Unité de purification du méthacrylate de méthyle

Dans l'unité de purification, on cherche à obtenir du MMA pur à partir du mélange eau-MMA-méthanol sortant du réacteur R_3 . Ce mélange entre dans une colonne d'extraction liquide-liquide C_1 afin d'extraire l'eau et une grande partie du méthanol du MMA. Le raffinat sortant en tête de colonne C_1 comportant le MMA et quelques traces de méthanol est envoyé dans une colonne à distiller D_1 afin d'obtenir du MMA pur en pied de colonne.

- 1 Extraction de l'eau et du méthanol dans la colonne C_1 La colonne C_1 fonctionne à 27 °C sous 1 bar. De l'eau est injectée en haut de la colonne. L'extraire sortant contient uniquement de l'eau et du méthanol ; le raffinat sortant contient le MMA et quelques traces de méthanol.
 - a Décire le principe d'une extraction liquide-liquide.
 - b Sur un exemple de votre choix, proposer un protocole pour réaliser une extraction liquide-liquide en salle de travaux pratiques.

- c Dans les conditions de fonctionnement de la colonne C_1 , quelles hypothèses peut-on émettre sur les miscibilités respectives du méthanol avec l'eau d'une part et du MMA avec l'eau d'autre part ? Justifier à partir des relations structure-propriété des entités chimiques mises en jeu.
- d Le diagramme isobare liquide-vapeur du mélange binaire eau-MMA est représenté figure 2. Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines 1 à 6.

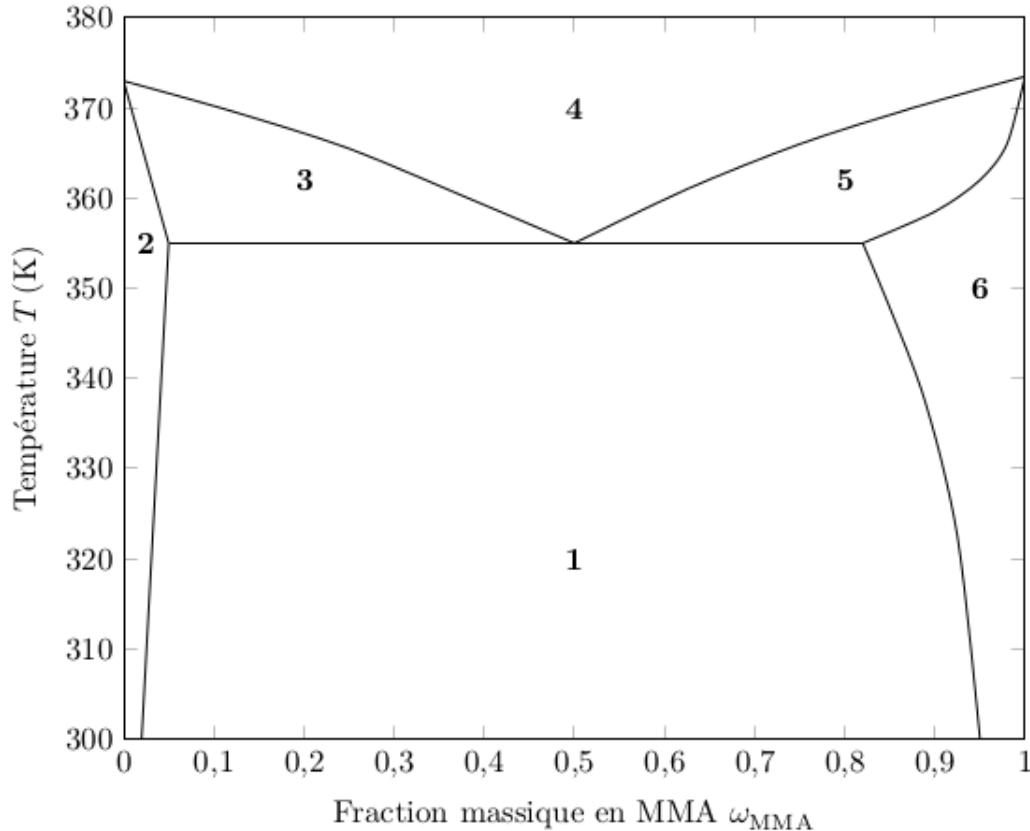


FIGURE 2 – Diagramme isobare (1 bar) d'équilibre liquide-vapeur du système eau-MMA

- e Compte tenu des conditions de fonctionnement de la colonne C_1 , on considère un mélange eau-MMA de fraction massique $\omega_{MMA} = 0.20$. A-t-on plus de 1 % de la masse initiale de MMA dans la phase aqueuse ?
- f Une distillation du mélange eau-MMA aurait-elle permis l'obtention de MMA avec une pureté satisfaisante ? Justifier le choix industriel du procédé.
- g Compte tenu des données indiquées sur le schéma du procédé, comment régler le débit de raffinat D R afin d'avoir une fraction massique en méthanol inférieure à 3 % dans ce dernier ?
- 2 Purification du MMA par distillation fractionnée dans la colonne D_1 .
- a Compte tenu des informations indiquées sur le schéma du procédé et des données fournies, tracer, le plus précisément possible, l'allure du diagramme binaire isobare d'équilibre liquide-vapeur du système MMA-méthanol.
- b Rendre compte, à l'aide du diagramme, de l'obtention du résidu et du distillat avec les compositions données.

1.3 Unité de traitement des acides résiduels

Les acides résiduels (solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium) sont envoyés dans un réacteur R_4 afin d'être neutralisés à l'aide d'ammoniac gazeux en excès. La solution neutralisée subit ensuite une évaporation (évaporateur E) puis une cristallisation et une fil-

tration (dispositif F). On récupère ainsi des cristaux de sulfate d'ammonium. Par ailleurs, l'ammoniac en excès est extrait de l'air par de l'eau dans la colonne C_2 .

- 1 Neutralisation de la solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium.
 - a Écrire la (ou les) équation(s) de réaction modélisant la (ou les) transformation(s) chimique(s) se déroulant dans le réacteur R_4 qui fonctionne à température ambiante.
 - b La (ou les) transformation(s) intervenant dans le réacteur R_4 est (ou sont)-elle(s) quantitative(s) ? Justifier.
- 2 Purification du MMA par distillation fractionnée dans la colonne D_1 .
 - a Compte tenu des informations indiquées sur le schéma du procédé et des données fournies, tracer, le plus précisément possible, l'allure du diagramme binaire isobare d'équilibre liquide-vapeur du système MMA-méthanol.
 - b Rendre compte, à l'aide du diagramme, de l'obtention du résidu et du distillat avec les compositions données.

1.4 Unité de traitement des acides résiduaire

Les acides résiduaire (solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium) sont envoyés dans un réacteur R_4 afin d'être neutralisés à l'aide d'ammoniac gazeux en excès. La solution neutralisée subit ensuite une évaporation (évaporateur E) puis une cristallisation et une filtration (dispositif F). On récupère ainsi des cristaux de sulfate d'ammonium. Par ailleurs, l'ammoniac en excès est extrait de l'air par de l'eau dans la colonne C_2 .

- 1 Neutralisation de la solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium
 - a Écrire la (ou les) équation(s) de réaction modélisant la (ou les) transformation(s) chimique(s) se déroulant dans le réacteur R_4 qui fonctionne à température ambiante.
 - b La (ou les) transformation(s) intervenant dans le réacteur R_4 est (ou sont)-elle(s) quantitative(s) ? Justifier.
- 2 Évaporation de l'eau et cristallisation du sulfate d'ammonium La solution de sulfate d'ammonium, de fraction massique ω_2 , issue du réacteur R_4 est mélangée avec le filtrat obtenu lors des opérations de cristallisation-filtration à la sortie du dispositif F . L'ensemble est concentré par évaporation de l'eau dans l'évaporateur E pour obtenir une solution de fraction massique ω_3 en sulfate d'ammonium. Cette solution est refroidie à 10 °C dans le dispositif F afin d'obtenir des cristaux de sulfate d'ammonium. Lors de la filtration, le filtrat est recyclé en continu et des cristaux de sulfate d'ammonium sont collectés.
 - a Évaporer à 104 °C puis abaisser la température de 104 °C à 10 °C à un coût. Justifier la nécessité de ces deux opérations dans le procédé industriel. Les cristaux de sulfate d'ammonium obtenus sont humides. Ils sont envoyés au laboratoire d'analyse afin de masse d'eau déterminer leur taux d'humidité τ défini par

$$\tau = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de produit sec}}. \quad (1)$$

Le technicien prélève 90.2 mg de cristaux humides qu'il dissout dans un grand volume d'eau. Il titre la solution ainsi obtenue par une solution de chlorure de baryum de concentration molaire égale à $5.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Le suivi de ce titrage dont la réaction support est une réaction de précipitation conduit à un volume à l'équivalence de 12.7 mL.

- b Indiquer une méthode de suivi de ce titrage et de repérage de l'équivalence.
- c Déterminer la valeur du taux d'humidité des cristaux de sulfate d'ammonium obtenus dans ce procédé.
- d Proposer une autre méthode pour déterminer le taux d'humidité de ces cristaux au laboratoire.
- e On considère qu'en régime permanent la totalité du sulfate d'ammonium présent dans la solution issue de R_4 se retrouve dans les cristaux. Donner l'expression littérale

- reliant D_6 à D_2 , ω_2 et τ . La valeur du débit D_6 indiquée sur le schéma du procédé est-elle en accord avec le taux d'humidité déterminé par le laboratoire d'analyse ?
- f Estimer la valeur de la puissance thermique totale nécessaire à l'ensemble du procédé de traitement depuis la sortie du réacteur R_4 jusqu'à l'obtention des cristaux de sulfate d'ammonium. *La résolution de cette question nécessite des prises d'initiative de la part des candidats. Toute démarche engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée.*

2 Voie de synthèse du méthacrylate de méthyle par catalyse homogène

La deuxième voie de synthèse du méthacrylate de méthyle propose le passage par un produit intermédiaire, le propanoate de méthyle. Ce dernier est obtenu par méthoxycarbonylation de l'éthène avec un bon rendement ($> 90\%$) et une excellente sélectivité grâce à un catalyseur organométallique. Le schéma de cette voie de synthèse du MMA est représenté figure 3. La

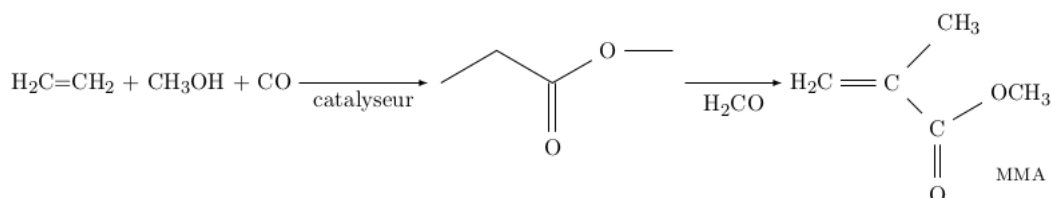


FIGURE 3 – Synthèse du MMA par catalyse homogène

première étape de cette synthèse met en œuvre un catalyseur organométallique s'inspirant de ceux utilisés dans l'hydroformylation des alcènes (procédé oxo).

2.1 De l'hydroformylation de l'éthène à sa méthoxycarbonylation

L'hydroformylation de l'éthène consiste à faire réagir l'éthène avec du dihydrogène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur organométallique pour obtenir du propanal. L'équation de réaction modélisant l'hydroformylation de l'éthène est écrite figure 4.

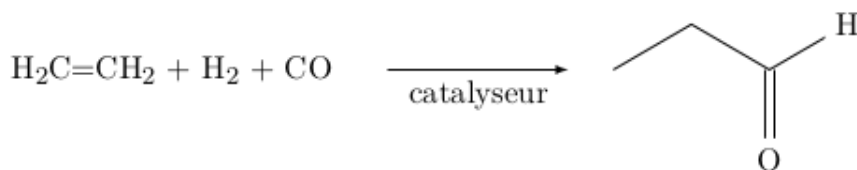


FIGURE 4 – Hydroformylation de l'éthène

- 1 En écrivant directement vos réponses sur le cycle catalytique représenté figure A, donner la structure des complexes 2, 3 et 6 (sans se soucier de la stéréochimie autour du métal) ainsi que la nature des espèces « entrantes » ou « sortantes » lors des étapes (c), (e) et (f). Par analogie, le remplacement du dihydrogène du procédé d'hydroformylation de l'éthène par un alcool peut permettre l'obtention d'un ester à la place de l'aldéhyde.
- 2 Modifier (sans le réécrire complètement) le cycle catalytique précédent pour rendre compte de la synthèse du propanoate de méthyle, le rhodium étant conservé comme catalyseur. Cette transformation a effectivement été mise au point par l'équipe de R. P. Tooze, puis les chercheurs ont mené une étude expérimentale sur des complexes du palladium pour choisir entre deux mécanismes limites pour la méthoxycarbonylation de l'éthène : celui qui vient d'être proposé, appelé « mécanisme par hydrure » et un

autre, représenté dans le document 1 du document réponse, appelé « mécanisme par alkoxy-carbonyl ».

- 3 Les résultats expérimentaux présentés dans le document 1 permettent-ils de valider le « mécanisme par hydrure » ou le « mécanisme par alkoxy-carbonyl » pour la méthoxycarbonylation de l'éthène ?
- 4 Proposer une interprétation pour rendre compte de la formation de la chaîne 3-oxopentyl présente dans le cation 3-oxopentyltriphenylphosphonium.

2.2 Synthèse du méthacrylate de méthyle

- 1 Lors de la synthèse du propanoate de méthyle par méthoxycarbonylation, tous les constituants sont gazeux. Une pression élevée est-elle favorable à la synthèse ?
- 2 La seconde étape du procédé industriel met en jeu le propanoate de méthyle et le méthanal afin d'obtenir le méthacrylate de méthyle. Proposer des conditions expérimentales et un mécanisme réactionnel pour cette transformation.

3 Propriétés du polyméthacrylate de méthyle

La principale utilisation du méthacrylate de méthyle (MMA) est la fabrication du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont la consommation mondiale a été estimée à 1,7 millions de tonnes en 2012. Le procédé de polymérisation du MMA a été découvert dès 1877 par les chimistes allemands Fittig et Paul. Un autre chimiste allemand Otto Röhm a breveté en 1933 la marque Plexiglas[®] et a lancé la première production commerciale de PMMA. La polymérisation du MMA se fait suivant trois procédés : par coulée, en suspension et en masse. Le procédé par coulée permet d'obtenir des plaques de forte épaisseur. C'est ce procédé qui est mis en œuvre en France par la société Arkema dans l'usine de sa filiale Altuglas située à Saint-Avold.

3.1 Structure et propriétés du PMMA

Le PMMA est obtenu par polymérisation radicalaire du MMA. Cette polymérisation conduit à un polymère ramifié dont l'enchaînement partiel est représenté figure 5.

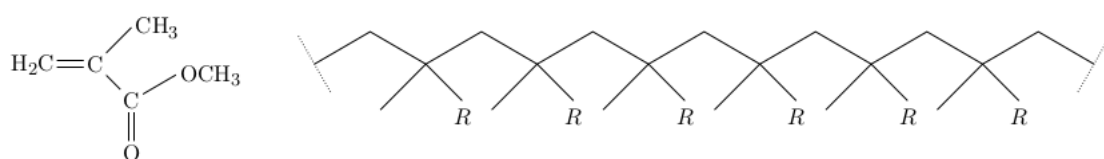


FIGURE 5 – Hydroformylation de l'éthène

- 1 Donner la structure de R et indiquer l'unité de répétition du PMMA.
- 2 La figure 6 représente la courbe de distribution 1 des masses molaires pour le PMMA, pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 77 h et pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 115 h. Quelle est, qualitativement, l'influence de l'accroissement de la chaîne du PMMA sur l'indice de polymolécularité ?
- 3 Le document 2 du document réponse regroupe différentes analyses relatives au PMMA. À l'aide de ce document et de vos connaissances, répondre aux questions suivantes en explicitant votre raisonnement ou votre démarche.
 - a Le PMMA est-il un polymère amorphe ou semi-cristallin ?
 - b Évaluer la température de transition vitreuse du PMMA.

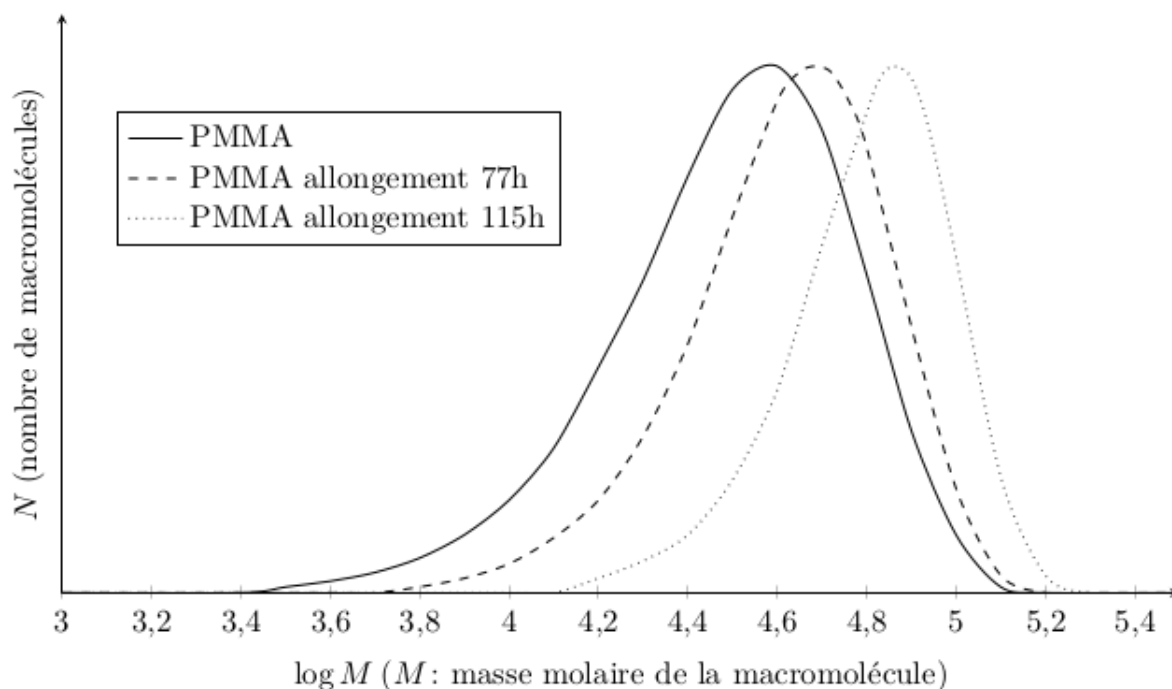


FIGURE 6 – Courbe de distribution des masses molaires pour le PMMA

- c Certains double-décimètres des fournitures scolaires sont en PMMA. Que se passe-t-il si on tente de plier le double décimètre à 20 °C ? Qu'en est-il avec un double-décimètre sorti d'un réfrigérateur ? d'une étuve à 60 °C ?
- d Quelle est la propriété remarquable du PMMA à l'origine de ses principales utilisations ? Citer quelques-unes de ces utilisations.
- e Quel est l'influence de l'ajout de nanoparticules Ag/C(graphite) sur les propriétés physiques du PMMA composite ? Quel peut être l'intérêt pratique à ajouter des nanoparticules Ag/C(graphite) au PMMA composite ?

3.2 Modulation de la température de transition vitreuse du PMMA

L'influence du méthacrylamide (MAM) en tant que comonomère sur la température de transition vitreuse du copolymère poly(MMA-co-MAM) a été étudiée. Les copolymères ont

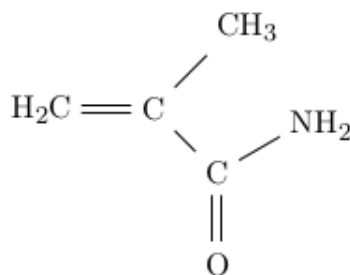


FIGURE 7 – Méthacrylamide (MAM)

été obtenus par copolymérisation radicalaire de MMA avec du MAM. On obtient des copolymères statistiques. L'enchaînement partiel est le même que celui du PMMA mais R représente aléatoirement le groupe fonctionnel ester ou le groupe fonctionnel amide. Les produits ont été caractérisés par analyse élémentaire, par infrarouge et par RMN du proton. L'analyse élémentaire du copolymère permet de déterminer le pourcentage massique en azote. Les températures de transition vitreuse des différents copolymères ont été déterminées. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau .

Fraction molaire en unités MAM	0	0.09	0.15	0.32	0.45	0.56	1
Fraction massique en unités MAM	0	0.08	0.13	0.29	0.41	0.52	1
T_g (°C)	100	126	149	203	227	244	251

TABLE 1 – Tableau 1

- 1 Montrer que le pourcentage massique en azote obtenu par analyse élémentaire permet de déterminer la valeur de la fraction molaire en unités MAM dans le copolymère poly(MMA-co-MAM).
- 2 Expliquer l'évolution de la température de transition vitreuse du tableau 1. Conclure.

Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	7	8	16	17	56
Symbole	H	C	N	O	S	Cl	Ba
Masse molaire atomique (g·mol ⁻¹)	1,01	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	137

Grandeurs thermodynamiques (à 298 K)

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J·mol}^{-1}·\text{K}^{-1}$

	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C sous 1 bar)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile (ℓ)	85		-120
2-hydroxy-2-méthylpropanamide (ℓ)	103		-470
MMA	100	100,5	
H ₂ O (ℓ)	18	100,0	-290
CH ₃ OH	32	65,0	
H ₂ SO ₄	98		
(NH ₄) ₂ SO ₄	132		

Eau et solutions aqueuses

Solubilité du sulfate d'ammonium à 10 °C	73 g dans 100 g d'eau
Produit de solubilité du sulfate de baryum à 298 K	$pK_s(\text{BaSO}_4) = 10$
Solubilité du chlorure de baryum à 298 K	360 g·L ⁻¹
Solubilité du dioxyde de carbone gazeux à 298 K	0,04 mol·L ⁻¹
Enthalpie standard de dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium à 298 K	11,1 kJ·mol ⁻¹
Capacité massique thermique des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium à 298 K	3,0 kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C	$2,26 \times 10^3 \text{ kJ·kg}^{-1}$

Constantes d'acidité (à 298 K)

	CO ₂ (aq)/HCO ₃ ⁻ (aq)	HCO ₃ ⁻ (aq)/CO ₃ ²⁻ (aq)	ion pyridinium (aq)/pyridine (aq)	RCO ₂ H(aq)/RCO ₂ ⁻ (aq)
pK_a	6,3	10,2	5,2	4 à 5

	R ₃ NH ⁺ (aq)/R ₃ N(aq)	NH ₄ ⁺ (aq)/NH ₃ (aq)	H ₂ SO ₄ (aq)/HSO ₄ ⁻ (aq)	HSO ₄ ⁻ (aq)/SO ₄ ²⁻ (aq)
pK_a	9 à 10	9,2	acidité forte	1,9

FIGURE 8 – Données

Électrochimie, Chimie Organique & Polymères

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-13

Question de cours :

Vous présenterez les propriétés suivantes des complexes :

- Définitions, nomenclature, géométrie
- Ligands : denticité, hapticité
- Décompte des électrons dans un complexe
- Théorie des orbitales moléculaire

Vous pourrez vous appuyer sur les données suivantes :

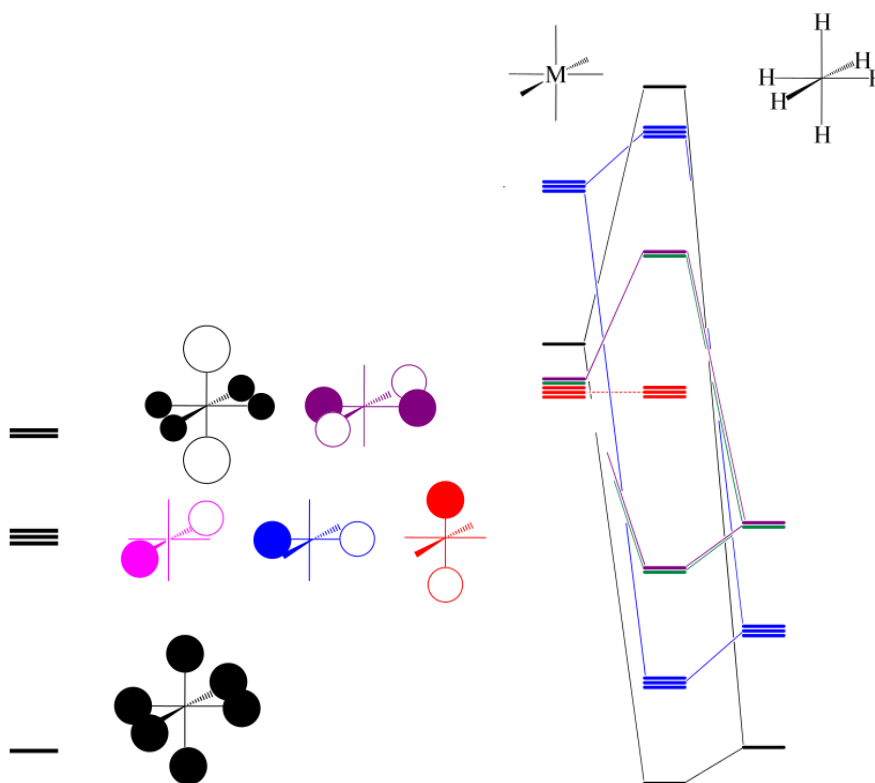


FIGURE 9 – Gauche : OM du fragment L6, droite : diagramme d'orbitale final

Exercice 1.B : L'urée (inspiré de Mines-Pont 2016)

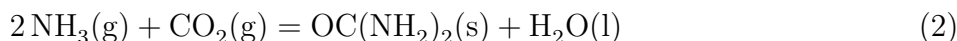
L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 g pour 100 g d'eau à 25 °C. L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de 10 mol L^{-1} en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

1 Structure

- 1 Donner la formule de Lewis de l'urée. Décrire les formes mésomères de l'urée.
- 2 Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.
- 3 Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard, en utilisant les données à la fin de l'énoncé et en expliquant la méthode.
- 4 Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur $\Delta_f H(\text{urée}(s)) = -333,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

2 Réaction de formation de l'urée

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement. La réaction de formation de l'urée s'écrit :



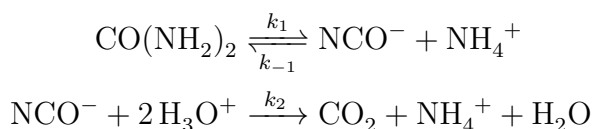
- 5 Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.
- 6 Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu. Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K; 350K].
- 7 Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 50 °. Déterminer la température d'inversion T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.
- 8 Comment varie la constante de réaction en fonction de la température? En déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.
- 9 Comment varie le quotient de réaction en fonction de la pression totale? En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

On part d'un mélange contenant initialement 5 mol d'ammoniac et 2 mol de dioxyde de carbone à 323 K.

- 10 Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction x_e et de la pression totale P_{tot} à l'équilibre. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90 % (le rendement est défini par le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible).

3 Décomposition de l'urée dans l'eau

L'urée se décompose dans l'eau chaude selon le mécanisme global :



Nous admettons que dans les conditions étudiées toutes les espèces restent dissoutes en solution aqueuse et qu'il n'y a pas d'échange avec l'atmosphère.

11 Si cette dernière hypothèse n'était pas vérifiée, quel(s) gaz pourrai(en)t être produit(s) lors de la décomposition de l'urée ?

12 Donner la formule de Lewis du cyanate NCO^- .

L'hypothèse que l'intermédiaire réactionnel ne soit pas le cyanate mais le carbamate d'ammonium, comme dans la réaction décrite en B), a été émise.

14 Proposer un mécanisme pour la décomposition de l'urée en passant par un intermédiaire carbamate.

15 Proposer un protocole permettant de trancher entre les deux hypothèses, sachant que le cyanate et le carbamate précipitent tous deux en présence d'un sel d'argent dissous.

On admet que l'approximation d'état quasi-stationnaire (AEQS) peut s'appliquer au cyanate.

16 Exprimer alors la vitesse de formation de CO_2 en fonction des concentrations en urée (qu'on notera u pour alléger l'écriture), en ammonium (notée n) et en H^+ (notée h).

Dans un réacteur fermé, on chauffe 950 mL d'une solution de chlorure d'ammonium (de 0.5 à 1 mol L⁻¹) à une température d'étude de la décomposition de l'urée (entre 85 °C et 100 °C). On met en route une burette automatique qui permet de maintenir le pH à une valeur de consigne (entre 3.6 et 5.2) par ajout d'une solution concentrée de HCl. On introduit alors 50 mL d'une solution d'urée (concentration voisine de 0.2 mol L⁻¹) préchauffée à une température où sa vitesse de décomposition est très faible, et on suit au cours du temps l'évolution du volume d'acide ajouté par la burette.

17 Montrer que ce protocole permet de considérer que u , n et h sont constantes dans l'expérience.

18 Exprimer alors la concentration en CO_2 dissous (notée c) en fonction de u , n et h et du temps t .

19 Sous quelle(s) forme(s) trouve-t-on CO_2 dissous dans les conditions de pH de l'expérience ? On admettra que les valeurs de pK_a à 25 °C données en annexe n'ont pas beaucoup changé à la température de l'expérience. Montrer qu'on peut négliger l'existence de la base associée à l'ammonium dans les conditions expérimentales.

20 Exprimer la concentration en acide ajouté h_{aj} (c'est-à-dire la concentration qu'aurait eue l'acide ajouté dans le réacteur s'il n'avait pas été consommé) en fonction de la concentration en CO_2 dissous.

21 Expliquer comment on peut alors déterminer k_1 et le rapport k_{-1}/k_2 .

4 Conversion électrolytique de l'urée en dihydrogène.

L'urée peut en principe servir de source d'hydrogène pour les piles à hydrogène¹. L'urée présente dans l'urine ou les eaux usées peut être utilisée directement (bien que l'urée soit rapidement dégradée par des bactéries). La production d'hydrogène est ici envisagée par électrolyse d'une solution d'urée en milieu basique (5 mol L⁻¹ KOH).

L'urée est oxydée à l'anode au potentiel standard de -0.46 V ENH , il se dégage du diazote et du dioxyde de carbone qui en milieu basique se retrouve sous forme de carbonate. La réduction de l'eau en milieu basique a lieu à la cathode à un potentiel de -0.83 V .

22 Écrire les deux demi-équations et l'équation bilan. Quel est le principal avantage de ce système par rapport à l'électrolyse de l'eau ?

Des études ont montré que l'anode au nickel était un électrocatalyseur nettement supérieur aux métaux nobles comme le platine. En fait il se forme de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 en surface de l'électrode, qui s'oxyde de façon réversible en NiOOH . L'urée s'adsorbe très facilement sur ce dernier.

23 Citer une application où intervient ce même couple du nickel.

24 Écrire la demi-réaction d'électro-oxydation de l'urée en faisant intervenir l'électrocatalyseur NiOOH , écrire la réaction qui permet de régénérer ce dernier.

- 25 L'électrolyse est effectuée avec une différence de potentiel de 1.5 V. En prenant un prix de l'électricité à 10 centimes le kWh, quel serait le prix du kilogramme de dihydrogène produit par électrolyse de l'urée si son rendement était de 100 % ?

5 Production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur

Outre l'électrolyse, on peut envisager de produire du dihydrogène à partir d'urée par reformage en phase vapeur avec de l'eau. Quelques années après avoir brillamment réussi vos concours, vous êtes devenu(e) ingénieur(e) et on vous demande de monter ce procédé. On vous fournit les documents suivants, provenant de l'article : V. Dupont et al, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 10260-10269. Nous reprenons la numérotation des figures originales, certaines figures ne sont pas reprises ici. Les auteurs étudient différents paramètres sur la réaction de reformage, dont la température, la pression, la formation de carbone solide sur le catalyseur, l'introduction de CaO(s), le rapport "steam to carbon S:C" qui correspond au rapport molaire eau/urée. Les auteurs calculent les grandeurs thermodynamiques d'intérêt et entre autres le " ΔH ratio" qui rapporte le coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par ce procédé au coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par la réaction de dissociation de l'eau en dihydrogène et dioxygène, le procédé étant économiquement viable si ce rapport est inférieur à 1. Le séparateur décimal est noté par un point dans les documents suivants. On rappelle que "yield" se traduit par "rendement", dans l'article il correspond au rapport du nombre de moles de certains produits sur le nombre de moles d'urée, il peut donc être supérieur à 1 selon les nombres stoechiométriques impliqués.

Table 1 – Main reactions identified in the urea–water equilibrium system from composition of the equilibrium mixture and their (forward) reaction enthalpy at 298 K for the provided molar stoichiometry.			
	Reaction	Stoichiometry (mol)	$\Delta H_{R,298K}$ (kJ) \rightarrow
R1	Gaseous urea decomposition to CO \rightarrow	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, g \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{N}_2$	125.0
R2	Methanation of CO \rightarrow / \leftarrow Steam methane reforming (SMR)	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_g$	-206.2
R3	Water gas shift \rightarrow / \leftarrow Reverse WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_g \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.2
R4	Ammonia synthesis \rightarrow / \leftarrow ammonia cracking	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	-91.9
R5	Gaseous urea decomposition to isocyanic acid \rightarrow	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2, g \rightarrow \text{HCNO} + \text{NH}_3$	87.9
R6	Boudouard reaction (disproportionation of CO) \rightarrow	$2\text{CO} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_2$	
		Graphitic $\text{C}_{(s)}$	-185.2
		Filamentous $\text{C}_{(s)}$	-166.7
		Amorphous $\text{C}_{(s)}$	-138.7
R7	Methanation of $\text{CO}_2 \rightarrow$ / complete SMR	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_g$	-165.0
R8	Carbonation of $\text{CaO}_{(s)} \rightarrow$ / \leftarrow Decarbonation	$\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)}$	-177.3
R9	Hydration of $\text{CaO}_{(s)} \rightarrow$ / \leftarrow Dehydration	$\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$	108.2
R10	Carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ / \leftarrow Decarbonation	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_g$	-69.1
Additional enthalpy data on phase change:			
Sublimation of urea: ΔH_{354K} of $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, (s) \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2, g = 97.6$ kJ/mol.			
Vaporisation of water: ΔH_{298K} of $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_g = 44.0$ kJ/mol.			

FIGURE 10 –

- 26 Quelle réaction globale souhaite-t-on faire dans ce procédé ?
- 27 Quelles sont les réactions que l'on souhaite éviter ? Justifier.
- 28 Expliquer l'effet du rapport S:C sur le rendement en dihydrogène et " ΔH ratio" à une température donnée.
- 29 Expliquer l'allure des courbes des figures 13.
- 30 Expliquer l'allure de la courbe de rendement en dihydrogène en fonction de la température de la figure 11.
- 31 Quel est l'effet d'ajout de CaO(s) dans le procédé ? Expliquer.
- 32 Finalement, quelles conditions choisiriez-vous pour le procédé ? Justifier vos choix en fonction de critères prioritaires, de compromis éventuels et d'hypothèses sur certains coûts.

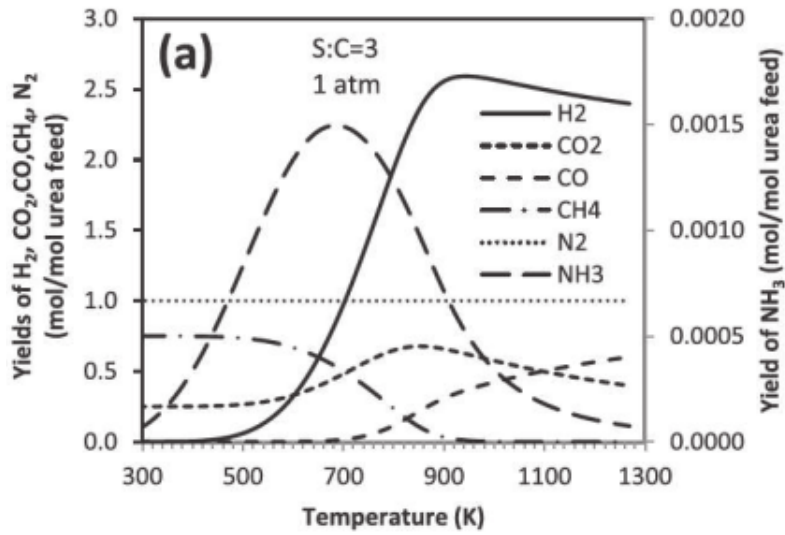


FIGURE 11 – Rendement en différents produits en fonction de la température, en l'absence de CaO et sans considérer la formation de C(s).

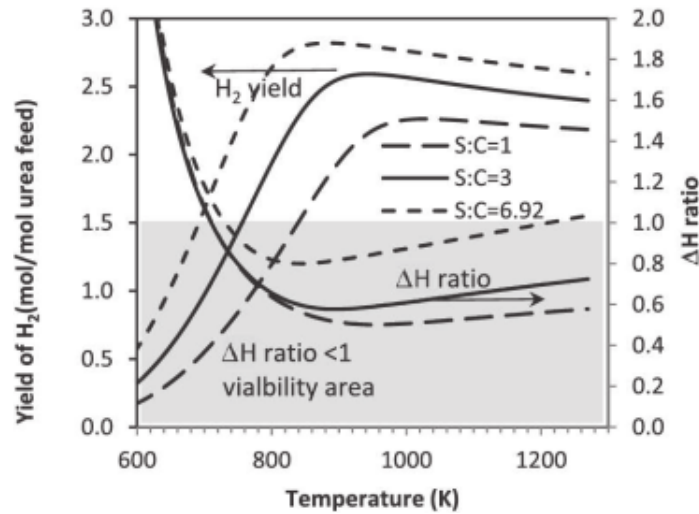


FIGURE 12 – Effets du ration S:C sur le H_2 yield et sur le ratio ΔH avec réaction de température.

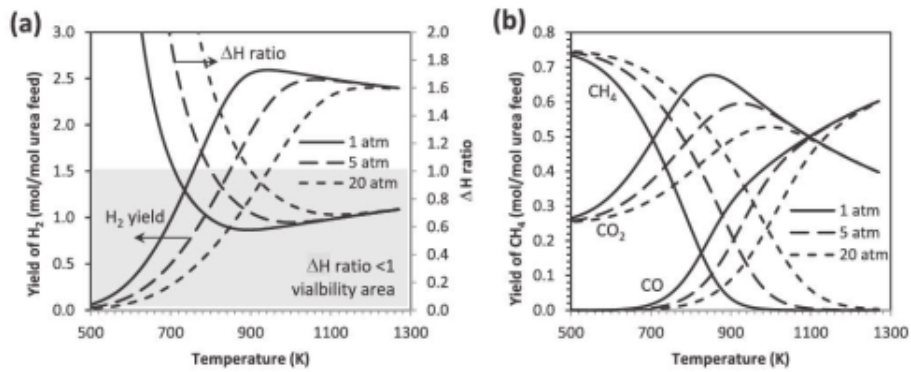


FIGURE 13 – Effet de la pression sur (a) " H_2 yield" et la ratio ΔH (b) Rendement de la production de carbone pour S:C = 3. Calculs ont été réalisé sans CaO(s) dans les réactifs, et sans C(s) dans les produits.

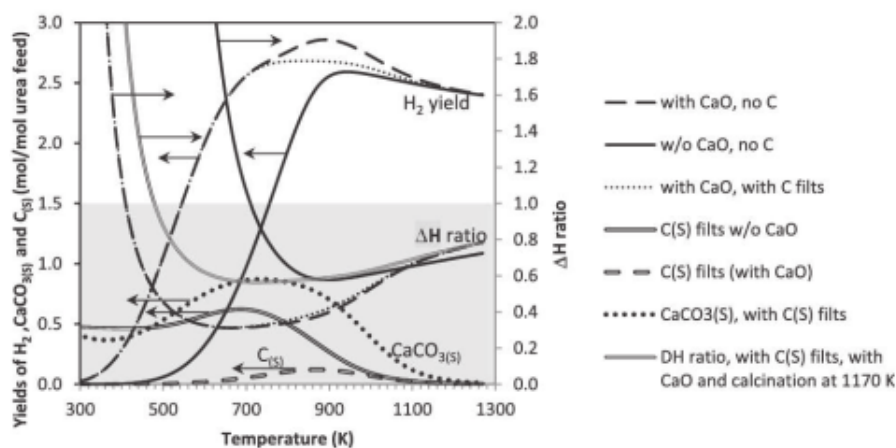


FIGURE 14 – Effet de CaO(s) comme réactif (Ca:C = 1) sur le rendement en H₂ (yield H₂) et le ratio ΔH pour S:C = 3, 1 atm. Calcul avec et sans filament de C(s) dans les produits.

Table 2 – Best equilibrium outputs (minimum ΔH_{total} and ΔH ratio, maximum H ₂ yield and maximum H ₂ purity in the dry gas) at their respective temperatures, for S:C of 1, 3 and 6.92 at 1 atm and without C(s) in the products. 'no calcin./with calcin.' mean calculations not including/including CaCO ₃ regeneration to CaO at 1170 K respectively.									
S:C ratio	Conditions	Min ΔH_{total} (kJ/mol H ₂)	ΘT (K)	Min ΔH ratio	ΘT (K)	Max H ₂ yield (mol H ₂ /mol urea feed)	ΘT (K)	Max H ₂ purity (%)	ΘT (K)
1	Without CaO	158.0	940	0.50	950	2.26	1030	53.1	1030
1	With CaO, no calcin.	111.8 ^a	940	0.35 ^a	940	2.45	970	63.6	860
1	With CaO, with calcin.	147.6	690	0.49	710	2.45	970	63.6	860
3	Without CaO	180.4	880	0.58	890	2.59	940	56.4	940
3	With CaO, no calcin.	94.0	660	0.31	660	2.86	890	71.6	810
3	With CaO, with calcin.	173.0	720	0.56	850	2.86	890	71.6	810
6.92	Without CaO	248.1	840	0.80	850	2.82	880	58.5	880
6.92	With CaO, no calcin.	168.1	650	0.56	670	2.97	840	73.5	760
6.92	With CaO, with calcin.	244.4	700	0.80	770	2.97	840	73.5	760

^a This condition had ΔH_{total} monotonically increasing with temperature (no minimum), the value entered in the table corresponds to the ΔH_{total} with CaO not including regeneration, at the temperature of the minimum ΔH_{total} without CaO.

Numéros atomiques : C (Z = 6), N (Z = 7), O (Z = 8), P (Z = 15)

Constante d'Avogadro : $N_A = 6.0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.06V$

Constante de Faraday : 96500 C

Volume molaire dans les conditions du problème: $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Enthalpie standard de sublimation du carbone : $\Delta_f H^\circ(C_{(gr)}) = 720 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_f H^\circ(\text{urée}_{(s)}) = 110 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Liaison	H – H	C – N	N – H	C = O	O = O	N ≡ N
Enthalpies de dissociation Δ° (en kJ.mol ⁻¹)	431	293	389	735	494	946

	NH _{3(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)	OC(NH ₂) _{2(s)}
$\Delta_f H^\circ_{298K} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	- 46,1	- 393,5	- 285,8	- 333,2
$S^\circ_{298K} \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	192,3	213,6	69,9	104,6

Couples acide / base	CO ₂ , H ₂ O / HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	NH ₄ ⁺ / NH ₃
pK _a	6,4	10,3	9,2

FIGURE 15 – Données

Électrochimie, Chimie Organique & Polymères

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-13

Question de cours :

Polymères : définitions, nomenclature des conformation des chaînes des macromolécules. Structure des polymères à l'état solide et transition de phase solide-liquide. Propriétés mécaniques des polymères en traction.

Exercice 1.C : Quelques applications de la chimie des complexes des métaux de transition (inspiré de CCP PC 2014)

Nous nous intéressons ici à la chimie des complexes de transitions, en mettant l'accent sur deux métaux, le cobalt et le fer. Quelques caractéristiques géométriques de complexes du cobalt sont étudiées dans une première partie (**A.1**, questions **A1.1** à **A1.9**). Ces complexes sont importants dans l'industrie, puisqu'ils peuvent catalyser un certain nombre de réaction.

L'étude d'une réaction d'hydroformylation catalysée par une complexe de cobalt fait l'objet des questions **A1.10** à **A1.14**. Les complexes du fer sont connus pour la variabilité de leurs nombres d'oxydation (deuxième partie **1.2**, question **A2.1** à **A2.4**). Ils sont également d'une importance considérable en biologie. Un exemple bien connu est celui de l'hémoglobine présente dans le sang et qui assure le transport du dioxygène. Quelques aspects de la chimie de l'hémoglobine font l'objet des questions **A2.5** à **A2.9**.

Les différentes sous-parties sont largement indépendantes.

Élément	C	O	Co
Numéro atomique Z	6	8	27

TABLE 2 – Numéro atomiques Z

Élément	H	N	O	S	Cl	Co
Masse molaire atomique (g mol^{-1})	1.0	14.0	16.0	32.0	35.5	59.0

TABLE 3 – Masses molaires atomiques (en g mol^{-1})

Données :

Constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Pression Standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Densité de l'acide sulfurique $d = 1.83$.

$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6.1$

$pK_{a2}(\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}/\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-) = 3.9$

1 Étude de quelques complexes du cobalt

1.1 Géométrie, stéréochimie et chimie en solution aqueuse de quelques complexes du cobalt

Le cobalt (II) peut former des complexes avec différents ligands, par exemple $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et CoCl_4^{2-} avec les ligands eau et chlorure. Ces deux complexes sont colorés. Le maximum d'absorbance du premier complexe se situe à 540 nm ; le maximum du second à 670 nm.

- 1 Qu'est-ce qu'un élément de transition ?
- 2 Écrire la configuration électronique du cobalt Co, ainsi que des ions Co^{2+} et Co^{3+} , dans leur état fondamental. Combien d'électrons de valence chacune de ces trois espèces possède-t-elle ?
- 3 Quelle est la couleur de chaque complexe ? Justifier.

On rappelle que le spectre du visible correspond à des longueurs d'onde allant de 390 nm (violet) à 780 nm (rouge).

- 4 Représenter, sur la copie, le complexe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ en montrant sa structure tridimensionnelle et le nommer.
- 5 Des réactions de substitutions successives du ligand H_2O par le ligand NH_3 peuvent avoir lieu et mener à la formation de six complexes de type :



Pour $n = 1, 2$ et 3 , dénombrer et dessiner tous les stéréoisomères possibles. Préciser, en justifiant, si ces complexes sont chiraux.

- 6 On s'intéresse maintenant au ligand éthylenediamine, noté *en*, de formule semi-développée $\text{N}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3$.
 - a Quelle différence y-a-t-il entre le ligand éthylenediamine et le ligand ammoniac ?
 - b On considère maintenant les deux complexes suivants : $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$. Dessiner les stéréoisomères, possibles de chacun de ces complexes. Y a-t-il un(des) complexe(s) chiral(chiraux) ? Justifier. fixent sur la résine.

Dans ce qui suit, on étudie le complexe $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Ce complexe est synthétisé au préalable sous forme d'un sel solide et on cherche à la caractériser en déterminant, par exemple, sa masse molaire. Pour cela, une masse $m = 0.10$ g du solide est dissoute dans l'eau et la solution obtenue est mise en contact avec une résine échangeuse de cations. Cette résine a été au préalable plngée dans une solution d'acide chlorhydrique, ce qui permet à des ions H^+ de se fixer sur la résine. Quand la solution de complexe est introduite, un échange de cations se produit et les ions $\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5^{2+}$ se

- 7 Écrire l'équation de la réaction d'échange des ions sur la résine.

Par entraînement à l'eau distillée, on recueille ensuite tous les ions H^+ dans un volume total de 100 cm^3 . On prélève alors un quart de cette solution que l'on dose avec une solution de source de concentration 0.020 mol L^{-1} . L'équivalence du dosage est repérée à l'aide de la phénophtaléine et correspond à un volume de soude versé de 10 cm^3 .

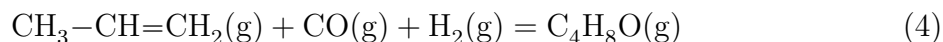
- 8 Déduire de ce protocole la quantité d'ion $\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5^{2+}$ présents initialement dans la solution.
- 9 En déduire la masse molaire du complexe $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Est-ce le résultat attendu ?

1.2 Un complexe de cobalt catalyser de la réaction d'hydroformylation

Dans tout ce qui suit, les gaz sont considérés comme parfaits

- 10 Les complexes des métaux de transition sont souvent utilisés comme catalyseurs, que ce soit en catalyse homogène et hétérogène. Un exemple est celui de la réaction d'hydroformylation qui consiste à faire réagir un alcène avec un mélange de monoxyde de

carbone et de dihydrogène sous pression pour former un aldéhyde. Cette réaction doit en partie son nom au formaldéhyde, car tout se passe comme s'il y avait addition de méthanal, appelé aussi formaldéhyde, sur la double liaison. Un exemple de ce type de transformation est donné dans le cas du propène selon l'équation de réaction ci-dessous :



Le produit $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ est en réalité le mélange d'un aldéhyde linéaire (le butanal) et d'un aldéhyde ramifié (le 2-méthylpropanal). L'enthalpie standard de la réaction à 298 K vaut $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette réaction est importante industriellement et le but de cette partie est d'analyser les différents paramètres utilisés pour optimiser la formation des aldéhydes par hydroformylation.

- a Industriellement, la réaction a lieu à température élevée. Pourquoi ?
- b À température et composition fixées, quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale sur l'état d'équilibre ? Quel est l'effet d'une augmentation, à température et volume constants, de la quantité initiale d'alcène ? On justifiera les réponses en raisonnant sur l'affinité chimique.

On part d'un mélange initial contenant 300 mol de propène, 100 mol de monoxyde de carbone et 100 mol de dihydrogène dans une enceinte indéformable. À l'état d'équilibre, 60 mol de propène ont été transformées en aldéhyde. La température est fixée à 550 K. La pression totale est de 30 bar.

- 11 Donner le schéma de Lewis du monoxyde de carbone CO. Commenter.
- 12 Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 550 K et la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 550 K.
- 13 On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
 - a Rappeler les hypothèses de cette approximation.
 - b Déterminer la valeur de l'entropie standard de la réaction à 550 K. Commenter son signe.
- 14 Le procédé industriel classique utilise un catalyseur à case de cobalt, l'hydruure de cobalt tétracarbonyle $\text{HCo}(\text{CO})_4$.
 - a Qu'est-ce qu'un catalyseur ?
 - b Tracer le diagramme d'énergie potentielle correspondant à une réaction que l'on supposera endothermique. Montrer comment ce diagramme est modifié en présence d'un catalyseur. Faire apparaître un (des) intermédiaires(s) réactionnel(s) et un (ou des) état(s) de transition.
 - c L'utilisation du catalyseur au cobalt dans la réaction d'hydroformylation correspond à une catalyse homogène. Quelle est, industriellement, la difficulté principale liée à une catalyse homogène ?

2 Étude de complexes du fer

2.1 Tracé d'une partie du diagramme potentiel-pH du fer

Dans cette partie, on utilisera les constantes de formation des deux complexes solubles $[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]$ et $[\text{FeSO}_4]$ qui valent respectivement $K_{f3} = 10^4.1$ et $K_{f2} = 10^{2.6}$. On rappelle que le complexe $[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]$ est formé à partir de l'ion fer(III) tandis que le complexe $[\text{FeSO}_4]$ dérive de l'ion fer (II).

Il est possible de mesurer expérimentalement les variations du potentiel d'oxydo-réduction de certains couples en fonction du pH. On enregistre pour cela la valeur du pH de la solution et la différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence. On travaille ici à 298 K avec une solution de 1 L contenant $1 \cdot 10^{-2}$ mol de sulfate ferreux FeSO_4 , $1 \cdot 10^{-2}$ mol de sulfate ferrique $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ et 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Un volume

$V_0 = 100 \text{ cm}^3$ de cette solution est ensuite versé dans un bécher. Trois électrodes (électrode de verre ; électrode de platine ; électrode au calomel saturée) sont alors immergées dans ce bécher.

L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort.

- 1 Préciser le rôle de chaque électrode.
- 2 Quelle est la concentration molaire des ions sulfate SO_4^{2-} dans la solution initiale ?
- 3 Montrer qu'à l'état initial, la quasi-totalité des ions fer(III) sont présents sous la forme du complexe $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ et que plus de 95 % du fer (II) est complexé par les ions sulfate. On donnera la concentration à l'équilibre de toutes les espèces solubles du fer.
- 4 Le potentiel mesuré dans la solution initiale est de 0.67 V/ENH. En déduire la valeur du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.
Une solution de soude très concentrée (environ 10 mol L^{-1}) est ajoutée dans le bécher. Après chaque addition de soude, le pH de la solution et son potentiel sont mesurés. La soude étant concentrée, on néglige la dilution dans la question suivante.
L'apparition d'un précipité est observé pour un pH égal à 3.5. L'expérience est poursuivie jusqu'à une valeur de pH environ égale à 7.
- 5 Le potentiel mesuré est constant jusqu'à une valeur de pH égale à 3.5 puis il décroît linéairement. La partie décroissante de la courbe est due à l'accumulation d'un précipité d'hydroxyde de fer (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.
Quelle est la valeur de la pente ? Justifier. Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer (III). On raisonnera avec les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

Dans la suite du problème, on s'intéresse à l'hémoglobine, symbolisé par « hB ». L'hémoglobine est une protéine, dont la principale fonction est le transport du dioxygène dans l'organisme humain et chez les autres vertébrés. L'hémoglobine se trouve essentiellement à l'intérieur des globules rouges du sang.

Dans l'hémoglobine, on trouve, entre autres, l'hème qui est constitué d'un ion fer au degré d'oxydation II, complexé par une porphyrine (cd ??). L'ion fer est fixé au centre de la porphyrine grâce à l'interaction avec les atomes d'azote. C'est à cet ion que se fixe le dioxygène lors de l'oxygénation du sang.

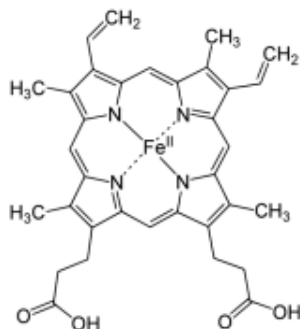


FIGURE 16 – Structure de l'hème de l'hémoglobine

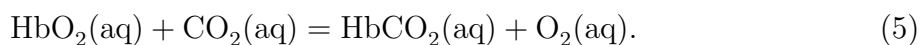
2.2 Régulation du pH sanguin

Dans ce qui suit, on assimile le sang à une solution aqueuse ionique dont le pH, d'une valeur voisine de 7.4, est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles variations. La régulation de ce pH provient essentiellement du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ dont les deux espèces sont présentes dans le sang.

- 6 Quelle est la valeur du rapport $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ dans le sang ?
- 7 Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Proposer trois méthodes de fabrication d'une solution tampon.

Dans certains cas, après des efforts physiques intenses, des crampes apparaissent. Il se forme alors dans les muscles de l'acide lactique ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) qui est transféré dans le sang et qui réagit avec des ions hydrogénocarbonate.

- 8 Écrire l'équation de la réaction correspondante et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
- 9 Dans le sang, avant l'effort musculaire, les concentrations des différentes espèces sont les suivantes : $[\text{HCO}_3^-] = 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_3^-] = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Dans un volume de 100 mL de sang apparaît alors après l'effort $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide lactique. Faire le bilan de matière des différentes espèces présentes dans le sang après l'effort et en déduire alors la valeur du pH local du sang. Conclure.
- 10 Afin d'éviter cette variation du pH sanguin, l'hémoglobine (notée Hb), ainsi que le phénomène de respiration, interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone dissous (on rappelle que le dihydrogénocarbonate correspond à du dioxyde de carbone dissous dans l'eau). Les échanges entre les gaz dissous dans le sang peuvent être modélisés par la réaction suivante :



Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.