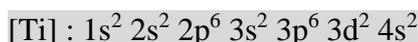


Un liquide, du gaz, des ultrasons, des bulles... la sonochimie

A. Création d'une onde ultrasonore.

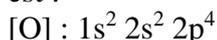
Question 1

L'élément chimique titane est sur la **quatrième ligne** du tableau périodique des éléments donc pour l'atome de titane dans son état fondamental, les sous-couches de **1s à 3p sont complètement remplies**. L'élément titane est dans la **quatrième colonne** (de la **quatrième ligne**) donc la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental se termine en $3d^2 4s^2$.



Dioxyde de titane : TiO_2

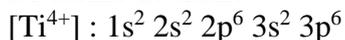
Le numéro atomique de l'élément oxygène (Z_{O}) est égal à 8 (8 protons dans le noyau). Un atome est électriquement neutre donc l'atome d'oxygène possède 8 électrons. Sa configuration électronique est :



En s'ionisant, l'atome d'oxygène acquiert la configuration électronique du gaz noble le plus proche de lui dans le tableau périodique c'est-à-dire la configuration électronique du néon ($[\text{Ne}] : 1s^2 2s^2 2p^6$). L'atome d'oxygène doit donc gagner deux électrons. Par conséquent, l'ion oxyde a pour formule O^{2-} .

On en déduit que, pour assurer l'électroneutralité du dioxyde de titane, **le titane est sous la forme du cation Ti^{4+} dans TiO_2** .

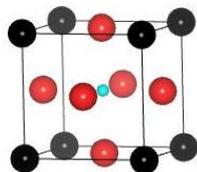
Pour trouver la configuration électronique de l'ion Ti^{4+} , on arrache les 4 électrons les plus externes à l'atome de titane.



L'ion Ti^{4+} est iso-électronique de l'argon (gaz noble de la troisième ligne) et ne possède **que des sous-couches complètes (stabilité)**.

Question 2

Structure pérovskite ABO_3 (A^{2+} , B^{4+} , O^{2-})



Pour une maille :

$$\text{Nombre de } \text{A}^{2+} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{Nombre de } \text{B}^{4+} = 1 \times \frac{1}{1} = 1$$

$$\text{Nombre de } \text{O}^{2-} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$\Rightarrow \text{A}_1\text{B}_1\text{O}_3 = \text{ABO}_3$$

Coordination de A^{2+} = nombre de O^{2-} plus proches voisins (distance $A^{2+}-O^{2-} = \frac{1}{2}$ diagonale de face du cube)

Coordination de $A^{2+} = 12$

Coordination de B^{4+} = nombre de O^{2-} plus proches voisins = (distance $B^{4+}-O^{2-} = \frac{1}{2}$ arête du cube)

Coordination de $B^{4+} = 6$

Question 3

On note a l'arête du cube.

Dans une structure pérovskite cubique parfaite, les sphères dures sont empilées de manière compacte : il y a tangence entre les anions et les cations.

Condition de tangence entre A^{2+} et O^{2-} : $r_A + r_O = a \frac{\sqrt{2}}{2}$

Condition de tangence entre B^{4+} et O^{2-} : $r_B + r_O = \frac{a}{2}$

$$\Rightarrow \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O} = \sqrt{2}$$

Le facteur de Goldschmidt (t) est défini par la relation

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}}$$

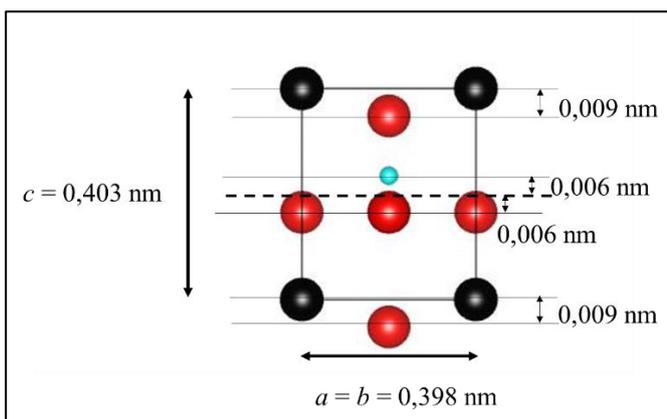
On en déduit : $t = 1$

Question 4

Dans la structure pérovskite cubique parfaite, le barycentre des charges positives (G_+) et le barycentre des charges négatives (G_-) sont confondus ($G_+ \equiv G_- \equiv$ centre du cube) : pas de moment dipolaire.

Pour la structure pérovskite quadratique, l'étirement selon la direction verticale associé à des déplacements verticaux du cation Ti^{4+} et des anions O^{2-} entraîne des déplacements verticaux des barycentres G_+ et G_- .

G_+ et G_- restent sur la verticale passant par le centre des faces inférieures et supérieures mais ne sont plus confondus avec le centre de la maille.



Position de G_+ :

- le barycentre des ions Ba^{2+} , G_{Ba} , se situe au **centre de la maille** et est associé à une charge $(8 \times \frac{1}{8}) \times 2 = 2+$

- le barycentre G_{Ti} est confondu avec l'ion Ti^{4+} : il se situe sur la verticale passant par le centre des faces inférieures et supérieures à une distance de **0,006 nm** au-dessus du centre de la maille et est associé à une charge **4+**.

⇒ G_+ est donc positionné à $(\frac{2}{(2+4)} \times 0,000 + \frac{4}{(2+4)} \times 0,006) = 0,004$ nm au-dessus du centre de la maille.

Position de G_- :

- le barycentre G_-' des ions O^{2-} des 4 faces latérales se positionne à 0,006 nm sous le centre de la maille et est associé à une charge $(4 \times \frac{1}{2}) \times 2 = 4+$
- le barycentre G_-'' des O^{2-} des faces supérieure et inférieure est à 0,009 nm sous le centre de la maille et est associé à une charge $(2 \times \frac{1}{2}) \times 2 = 2+$
- ⇒ G_- est donc positionné à $(\frac{4}{(4+2)} \times 0,006 + \frac{2}{(4+2)} \times 0,009) = 0,007$ nm au-dessous du centre de la maille.

Conclusion : G_+ et G_- ne sont plus confondus donc il existe un moment dipolaire. Le moment dipolaire est de direction verticale, de sens ascendant (orienté de G_- vers G_+).

La valeur du moment dipolaire est :

$$p_{\text{maille}} = (6 e) d_{G-G_+} = 6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times (0,007 + 0,004) \cdot 10^{-9} = 1,056 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} = 3,17 \text{ D}$$

B. Aperçu de l'histoire de la sonochimie.

Question 5



Détermination du nombre d'électrons de valence :

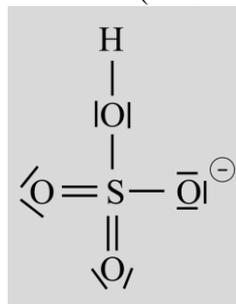
$$N_{\text{élec. val.}} = 1 + 6 + 4 \times 6 + 1 = 32$$

Le schéma de Lewis de l'ion hydrogénosulfate comporte donc 16 doublets d'électrons.

La règle du duet doit être vérifiée pour l'hydrogène.

La règle de l'octet doit être vérifiée pour l'oxygène.

Le soufre (troisième ligne du tableau périodique) peut être hypervalent.



Géométrie de l'ion hydrogénosulfate (HSO_4^-) autour de l'atome de soufre S :

L'atome de soufre est lié à 4 atomes et ne possède aucun doublet non-liant.

Dans le modèle VSEPR : $A X_4 E_0$

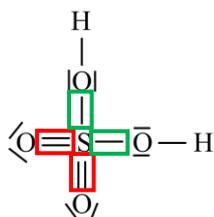
Polyèdre de coordination : $4 + 0 = 4$. L'ion hydrogénosulfate s'inscrit dans un tétraèdre.

La valeur du nombre d'atomes directement liés à l'atome de soufre (4) permet alors de définir la géométrie de l'ion hydrogénosulfate : géométrie tétraédrique.

$$\text{Angle (OSO)} \approx 109,5^\circ$$

Question 6

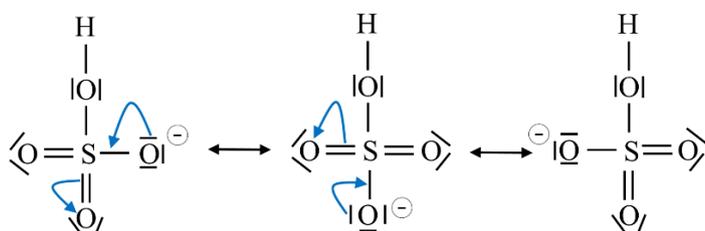
Le schéma de Lewis de la molécule d'acide sulfurique (H_2SO_4) se déduit immédiatement de celui de sa base conjuguée HSO_4^- (ion hydrogénosulfate) :



Ce schéma de Lewis montre qu'il n'est pas possible d'envisager l'écriture de formules mésomères. Par conséquent, la molécule d'acide sulfurique présente **deux liaisons doubles SO** et **deux liaisons simples SO**. Pour deux atomes donnés, une double liaison est plus courte qu'une simple liaison. On peut donc attribuer les longueurs de liaison :

$$\ell_1 = 142,2 \text{ pm} = \text{double liaison SO} < \ell_2 = 157,4 \text{ pm} = \text{simple liaison SO}$$

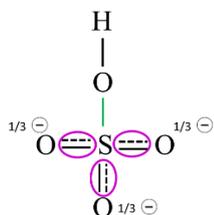
Dans le cas de l'ion hydrogénosulfate (HSO_4^-), on peut envisager l'écriture de formules mésomères :



On peut donc conclure qu'il est attendu deux longueurs de liaison SO dans l'ion hydrogénosulfate.

1 simple liaison SO de longueur $\ell_2 = 157,4 \text{ pm}$

3 liaisons SO de même longueur (longueur intermédiaire entre ℓ_1 et ℓ_2) du fait de la mésomérie.



Question 7

L'origine de la coloration bleue est la formation d'un complexe entre l'amidon et le diiode.

Pour que la coloration bleue puisse apparaître en fin de réaction, il est nécessaire que les ions hydrogénosulfite (HSO_3^-) soient en défaut afin que tout le diiode ne soit pas consommé par la réaction (3).

On réalise un bilan de matière en utilisant les avancements volumiques x_1 , x_2 et x_3 de chacune des équations de réactions (1), (2) et (3).

$$[\text{IO}_3^-] = [\text{IO}_3^-]_{\text{initial}} - x_1 - x_2$$

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{HSO}_3^-]_{\text{initial}} - 3x_1 - x_3$$

$$[\text{I}_2] = 3x_2 - x_3$$

$$[\text{I}^-] = x_1 - 5x_2 + 2x_3$$

La présence de diiode dans la solution se traduit par l'inégalité :

$$[I_2] = 3x_2 - x_3 \geq 0 \text{ soit } 3x_2 \geq x_3 \text{ soit } x_2 \geq \frac{x_3}{3}$$

La disparition de l'ion hydrogénosulfite se traduit par la condition :

$$[HSO_3^-] = [HSO_3^-]_{\text{initial}} - 3x_1 - x_3 = 0 \text{ soit } [HSO_3^-]_{\text{initial}} = 3x_1 + x_3$$

$$[IO_3^-] = [IO_3^-]_{\text{initial}} - x_1 - x_2 \leq [IO_3^-]_{\text{initial}} - x_1 - \frac{x_3}{3} = [IO_3^-]_{\text{initial}} - \frac{[HSO_3^-]_{\text{initial}}}{3}$$

$$[IO_3^-] \geq 0$$

$$\Rightarrow [IO_3^-]_{\text{initial}} - \frac{[HSO_3^-]_{\text{initial}}}{3} \geq 0$$

Question 8

Loi empirique d'Arrhénius

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

k : constante de vitesse (à la température T)

A : facteur préexponentiel, facteur de fréquence (même unité que k), $A > 0$

E_a : énergie molaire d'activation (en $J \cdot mol^{-1}$), $E_a > 0$

T : température absolue (en K)

R : constante des gaz parfaits.

Soit une transformation chimique, modélisée par une équation de réaction :

Constante de vitesse : k

Avancement volumique : x

$$dx/dt = kf(x)$$

$$\Rightarrow dx/f(x) = kdt$$

On intègre entre 0 et x_∞ le membre de gauche et entre 0 et t_∞ le membre de droite.

$$g(x_\infty) - g(0) = k t_\infty$$

Réaction totale donc la valeur de x_∞ est indépendante de la température.

Par conséquent, pour deux températures T et T', on peut écrire : $k t_\infty = k' t'_\infty$

$$k t_\infty = \text{cste}$$

Si k suit la loi d'Arrhénius ($\ln k = \ln A - E_a/RT$) alors $\ln t_\infty$ est une fonction affine croissante de $1/T$.

Température (en °C)	20,7	25,6	30,2	33,1
Durée (en s)	244	213	188	174
Température (en K)	293,7	298,6	303,2	306,1
$\ln t_\infty$ (avec t_∞ en s)	5,497	5,361	5,236	5,159

$$\ln t_\infty = a/T + b \quad (\text{avec } t_\infty \text{ en s et } T \text{ en K})$$

$$a = (2,45 \pm 0,02) \times 10^3 \text{ K}$$

$$b = -2,85 \pm 0,06$$

$$a = E_a/R$$

$$E_a = 20,4 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Question 9

L'irradiation ultrasonore entraîne une augmentation de température du milieu réactionnel de $8,3^\circ\text{C}$.

Le calcul suivant estime la diminution de la valeur de t_{∞} qui pourrait être associée à une augmentation de température égale à l'écart entre la température initiale (23,8°C) et la température moyenne pendant la durée de l'irradiation (28,1°C).

$$T_{\text{initiale}} = 23,8^{\circ}\text{C} = 296,8 \text{ K}$$

$$T_{\text{moyenne}} = 28,1^{\circ}\text{C} = 301,1 \text{ K}$$

En reprenant le résultat de la **question 8**. ($\ln t_{\infty} = 2450/T - 2,85$), on obtient :

$$t_{\infty}^{\text{à } T_{\text{moyenne}}} / t_{\infty}^{\text{à } T_{\text{initiale}}} = 0,889$$

$$(t_{\infty}^{\text{à } T_{\text{initiale}}} - t_{\infty}^{\text{à } T_{\text{moyenne}}}) / t_{\infty}^{\text{à } T_{\text{initiale}}} = 0,111$$

Par conséquent, la simple augmentation de température (due à l'irradiation ultrasonore) conduirait pour un t_{∞} de 200 s à une nouvelle valeur de t_{∞} d'environ 22 s plus petite.

Il est nécessaire de s'affranchir de cette évolution (non négligeable) pour comparer les résultats avec et sans irradiation ultrasonore.

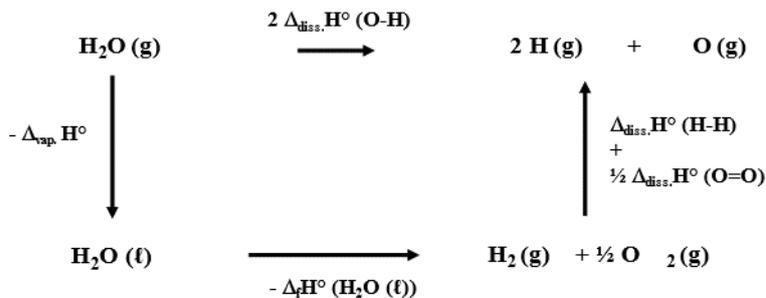
L'influence de la température sur la diminution de t_{∞} a donc été « éliminé » en chauffant le milieu évoluant en « conditions silencieuses » :

- mêmes températures initiale et finale sous irradiation ultrasonore et en « conditions silencieuses »,
- une température moyenne légèrement plus élevée en « conditions silencieuses » (0,4°C),
- au cours du temps une température en « conditions silencieuses » toujours légèrement supérieure à celle du milieu sous irradiation ultrasonore.

La diminution de t_{∞} observée entre les deux expériences (207 – 190 = 17 s) doit donc être attribuée à l'irradiation ultrasonore elle-même.

Question 10

L'enthalpie standard de dissociation de la liaison covalente O-H peut être déterminée grâce à un cycle thermodynamique.



$$2 \Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O-H}) = -\Delta_{\text{vap.}}\text{H}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}(\ell)) + \Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O=O})$$

$$\Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O-H}) = \frac{1}{2} [-\Delta_{\text{vap.}}\text{H}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}(\ell)) + \Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{H-H}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O=O})]$$

$$\Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O-H}) = \frac{1}{2} [-40,7 - (-285,8) + 436,0 + \frac{1}{2} 498,3]$$

$$\Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O-H}) = 465,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Calcul de la longueur d'onde maximale du rayonnement permettant de rompre une liaison covalente OH :

$$E_{\text{rayonnement}} = \frac{hc}{\lambda} \geq \frac{\Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O-H})}{N_{\text{Avogadro}}}$$

$$E_{\text{mini}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{max}}} = \frac{\Delta_{\text{diss.}}\text{H}^{\circ} (\text{O-H})}{N_{\text{Avogadro}}}$$

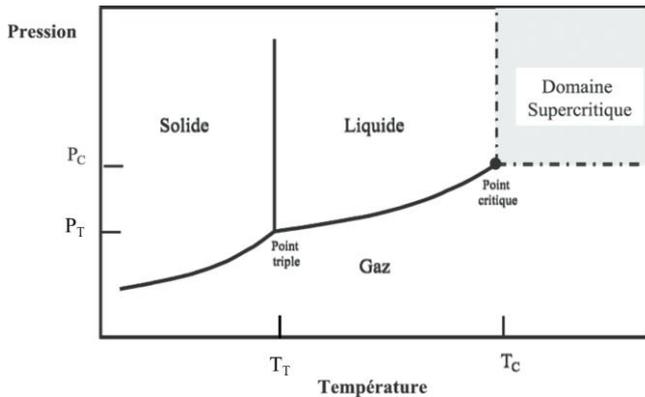
$$\lambda_{max} = \frac{h c N_{Avogadro}}{\Delta_{diss.H^{\circ}}(O-H)} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{+8} \times 6,02 \times 10^{+23}}{465,1 \times 10^{+3}} \times 10^{+9}$$

$$\lambda_{max} = 257 \text{ nm (domaine de l'UV)}$$

C. Phénomène de cavitation acoustique.

Question 11

Schéma annoté du diagramme d'état d'un corps pur :



Dans le cas de l'eau, la pente de la frontière solide-liquide est négative ($V_{molaire}(H_2O_{(s)}) > V_{molaire}(H_2O_{(l)})$), relation de Clapeyron)

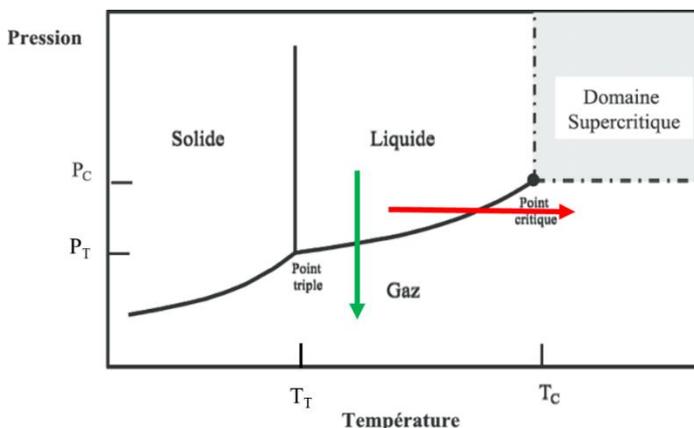
Lieu géométrique d'un système diphasé :

La condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phases est l'égalité des potentiels chimiques du corps pur dans chaque phase. Il existe donc, pour un corps pur en équilibre sous deux phases, une relation entre la pression P et la température T. Sur un diagramme (P,T), le lieu géométrique des systèmes diphasés est donc une courbe (frontière entre les deux surfaces, lieux géométriques de chacune des phases du corps pur).

Question 12

Ebullition : passage de l'état liquide à l'état gazeux par augmentation de température à pression constante.

Cavitation : passage de l'état liquide à l'état gazeux par diminution de pression à température constante



Question 13

Calcul dans l'hypothèse d'une transformation adiabatique pour un gaz noble (gaz monoatomique).

$$R_{\text{initial}} = 5 \mu\text{m}$$

$$R_{\text{final}} = 0,7 \mu\text{m}$$

Détermination de la pression :

$$P_{\text{initiale}} V_{\text{initial}}^\gamma = P_{\text{finale}} V_{\text{final}}^\gamma$$

$$P_{\text{initiale}} (4/3 \pi (R_{\text{initial}})^3)^\gamma = P_{\text{finale}} (4/3 \pi (R_{\text{final}})^3)^\gamma$$

$$P_{\text{initiale}} R_{\text{initial}}^{3\gamma} = P_{\text{finale}} R_{\text{final}}^{3\gamma}$$

$$P_{\text{finale}} = P_{\text{initiale}} (R_{\text{initial}} / R_{\text{final}})^{3\gamma}$$

$$P_{\text{finale}} = 1 (5 / 0,7)^{3(5/3)}$$

$$P_{\text{finale}} = 18593 \text{ bar !!! } (>> 400 \text{ bar})$$

Détermination de la température :

$$PV^\gamma = \text{cste}$$

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$

$$T_{\text{initiale}} V_{\text{initial}}^{\gamma-1} = T_{\text{finale}} V_{\text{final}}^{\gamma-1}$$

$$T_{\text{finale}} = T_{\text{initiale}} (R_{\text{initial}} / R_{\text{final}})^{3(\gamma-1)}$$

$$T_{\text{finale}} = 298 (5 / 0,7)^{3(5/3-1)}$$

$$T_{\text{finale}} = 15204 \text{ K !!! } (>> 5800 \text{ K})$$

Modèle très simplifié et très approximatif !!

D. Caractérisation des réacteurs sonochimiques.

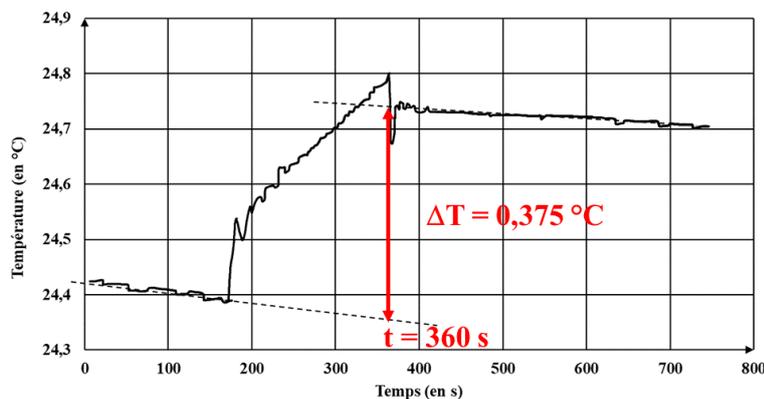
D.1. Technique physique.

Question 14

Système adiabatique et toute la puissance acoustique absorbée sous forme de chaleur :

$$P_{\text{ac}} \times \text{durée irradiation} = (m_{\text{eau}} / M_{\text{eau}}) \times C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \times \Delta T$$

$$P_{\text{ac}} = \frac{(m_{\text{eau}} / M_{\text{eau}}) \times C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\ell)) \times \Delta T}{\text{durée irradiation}} = \frac{(1200/18) \times 75,3 \times 0,375}{3 \times 60} = 10,5 \text{ W}$$



D.2. Technique chimique.

Question 15

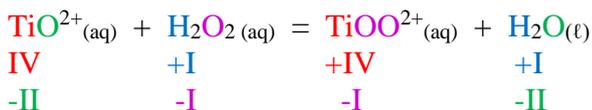
Le nombre d'oxydation du titane est égale à +IV.

On peut en déduire le nombre d'oxydation de l'oxygène dans TiO^{2+} : O (-II).

Dans la molécule d'eau H_2O : H (I), O (-II).

Dans la molécule d'eau oxygénée H_2O_2 (H-O-O-H) : H (I), O (-I)

Dans l'ion complexe TiOO^{2+} : Ti (IV), O (-I)



Question 16

Pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance A est définie par :

$$A = \log_{10} (I_0 / I)$$

I_0 : intensité du rayonnement incident

I : intensité du rayonnement transmis

Choix de la longueur d'onde de travail (405 nm) :

Deux critères pour limiter les incertitudes :

- Choix d'une longueur d'onde où l'absorbance est élevée « A_{max} »
- Choix d'une longueur d'onde pour laquelle l'absorbance varie peu avec la longueur d'onde : $dA/d\lambda$ faible.

Question 17

$$[\text{Ti(IV)OSO}_4]_{\text{initiale}} (6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \approx 10 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initiale}} (7,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

On admet que les conditions initiales permettent de se placer dans des conditions de dégénérescence de l'ordre.

On considère donc que $[\text{Ti(IV)OSO}_4] = \text{cste} = [\text{Ti(IV)OSO}_4]_{\text{initiale}}$

Dans l'hypothèse où l'ordre de la réaction par rapport au peroxyde d'hydrogène est égal à 1, on peut écrire :

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = k_{\text{app.}} [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$k_{\text{app.}} = k [\text{TiO}^{2+}]^\alpha$$

k : constante de vitesse de la réaction

α : ordre de la réaction par rapport à TiO^{2+}

En séparant les variables et en intégrant entre 0 et t et $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initiale}}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]$, on obtient :

$$\ln ([\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initiale}}) = -k_{\text{app.}} t$$

D'autre part :

$$A = \varepsilon \ell [\text{TiOO}^{2+}] = \varepsilon \ell ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initiale}} - ([\text{H}_2\text{O}_2]))$$

$$A_\infty = \varepsilon \ell [\text{TiOO}^{2+}]_\infty = \varepsilon \ell [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initiale}}$$

On en déduit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initiale}} = 1 - A/A_\infty = (A_\infty - A)/A_\infty$$

En reportant dans la loi cinétique, on obtient :

$$\ln (A_\infty - A) = \ln A_\infty - k_{\text{app}} \cdot t$$

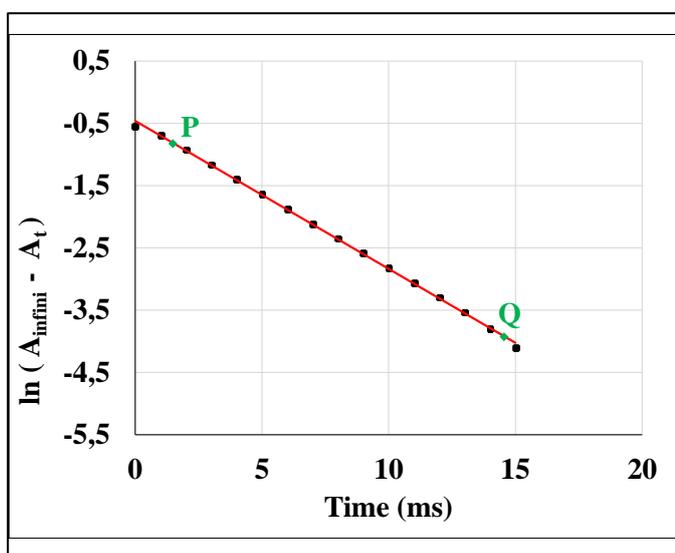
Les résultats expérimentaux montrent que $\ln (A_\infty - A)$ est une fonction affine du temps pour des dates $t \leq 15$ ms ce qui valide l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène.

La constante de vitesse apparente est obtenue à partir de la détermination graphique de la pente de la **droite modèle**.

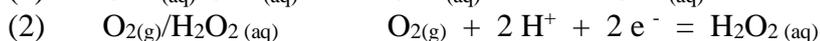
$$P (1,5 ; -0,82) \quad Q (14,5 ; -3,90)$$

$$k_{\text{app}} = - (-3,90 - (-0,82)) / (14,5 - 1,5) = 0,237 \text{ ms}^{-1}$$

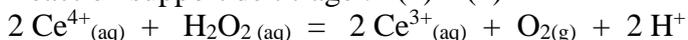
$$k_{\text{app}} = 237 \text{ s}^{-1}$$



Question 18



Réaction support de titrage : 2(1) – (2)



Relation de Nernst :

$$E_1 = E^\circ_1 + (0,0591/1) \log ([\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}])$$

$$E_2 = E^\circ_2 + (0,0591/2) \log (P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^2 / (P^\circ C^\circ [\text{H}_2\text{O}_2]))$$

A l'équilibre : $E_1 = E_2$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = (0,0591/2) \log K^\circ$$

$$K^\circ = 10^{(2/0,0591)(1,61-0,69)} = 1,36 \times 10^{31}$$

La réaction est thermodynamiquement très favorisée dans le sens direct.

La réaction peut être considérée comme totale dans le sens direct.

La réaction peut servir de réaction support pour un titrage (à condition d'être également rapide).

Question 19

Suivi potentiométrique.

Electrode de mesure : électrode de platine dont le potentiel augmente au cours du dosage.

Saut de potentiel à l'équivalence.

Question 20

Relation à l'équivalence (mise en présence des réactifs dans les proportions stœchiométriques).

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{initial}}}{1} = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{versé à équiva.}}}{2}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times V_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{Ce}^{4+}} \times V_{\text{Ce}^{4+}} / 2$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{Ce}^{4+}} \times V_{\text{Ce}^{4+}} / (2 \times V_{\text{H}_2\text{O}_2})$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = (2,00 \times 10^{-1} \times 9,35) / (2 \times 10,00) = 9,35 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$u = 0,0935 \sqrt{\left(\frac{0,002}{2,00 \times 10^{-1}}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{9,35}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2} = 9,996 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour un niveau de confiance de 95%, le facteur d'élargissement est égal à 2.

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = (9,4 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Question 21

Quantité introduite de TiO^{2+} : $1 \times 0,5 \times 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Quantité maximale de H_2O_2 introduite : $10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

H_2O_2 est donc le réactif limitant.

La réaction de complexation (4) est très rapide et totale. On peut considérer que la quantité du complexe coloré TiOO^{2+} est égale à la quantité de H_2O_2 introduite ($C \times 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$).

Loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon \ell C_{\text{TiOO}^{2+}} = \varepsilon \ell C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \varepsilon \ell C(50/50,5)$$

La **figure 8**, montre que l'absorbance varie linéairement avec la concentration C de l'eau oxygénée utilisée ce qui valide la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration envisagé.

La pente de la droite d'étalonnage (**figure 8**) a pour expression $\varepsilon \ell(50/50,5)$ ce qui permet de déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire ε pour le complexe TiOO^{2+} .

Graphiquement :

$$\text{pente} = 0,6708 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} = 670,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$\text{Or : pente} = \varepsilon \ell(50/50,5)$$

$$\text{D'où : } \varepsilon = 677,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Question 22

La réaction de complexation (4) est très rapide et totale.

Si le peroxyde d'hydrogène reste le réactif limitant, la valeur de l'absorbance est proportionnelle à la concentration en peroxyde d'hydrogène formé.

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé par la réaction de sonolyse de l'eau est donc proportionnelle au temps.

La réaction de formation de l'eau oxygénée est donc d'ordre 0.

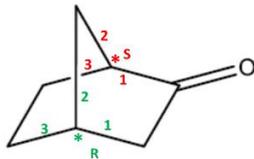
$d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = k_{\text{sonolyse}}$ (hypothèse d'un ordre nul).

On sépare les variables et on intègre entre 0 et t et 0 et $[\text{H}_2\text{O}_2]$

$\Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = k_{\text{sonolyse}} t$

E. Une synthèse du β -santalène utilisant les méthodes sonochimiques.

Question 23



Deux centres stéréogènes.

En raison du cycle ponté, la stéréochimie de l'un des stéréocentres impose celle de l'autre.

Deux énantiomères (RS et SR).

Question 24

5-iodo-2-méthylpent-2-ène

Question 25

$\text{Rendement}_{1 \rightarrow 3} = \text{Rendement}_{1 \rightarrow 2} \times \text{Rendement}_{2 \rightarrow 3}$

$\text{Rendement}_{2 \rightarrow 3} = 0,40 / 0,68 = 0,59$

$\text{Rendement}_{2 \rightarrow 3} = 59\%$

Question 26

$K_p = 10 = n_E^{\text{extrait}} / (n_0 - n_E^{\text{extrait}})$

$n_E^{\text{extrait}} = 0,909 n_0$

Question 27

$K_p = 10 = 2 n_E^{\text{extrait 1}} / (n_0 - n_E^{\text{extrait 1}})$

$n_E^{\text{extrait 1}} = 0,833 n_0$

$K_p = 10 = 2 n_E^{\text{extrait 2}} / (n_0 - n_E^{\text{extrait 1}} - n_E^{\text{extrait 2}})$

$n_E^{\text{extrait 2}} = 0,139 n_0$

$\Rightarrow n_E^{\text{extrait total}} = n_E^{\text{extrait 1}} + n_E^{\text{extrait 2}} = 0,972 n_0 > 0,909 n_0$

La quantité de E extraite en fractionnant en deux le volume total de solvant d'extraction est plus grande que si on effectue une seule extraction ce qui justifie le mode opératoire proposé dans le protocole (2 fois 10 mL plus efficace que 1 fois 20 mL).

Question 28

Le lavage de la phase organique par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium permet d'éliminer les traces d'acide éventuellement présentes en phase organique.

$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{AH}(\text{org}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Question 29

