

## PARTIE I : Dimérisation du perchlorure de fer III

### Données pour l'ensemble du problème :

- Numéros atomiques :  
 $Z(C) = 6$  ;  $Z(O) = 8$  ;  $Z(Cl) = 17$  ;  $Z(Fe) = 26$  ;  $Z(F) = 9$  ;  $Z(I) = 53$ .
- Constantes des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Le chlorure de fer (III) anhydre  $FeCl_3$ , également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est un acide de Lewis assez puissant, utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. Sous l'effet de la chaleur,  $FeCl_3$  fond, puis bout au voisinage de 588 K. Le chlorure de Fer (III) gazeux produit se dimérise alors partiellement pour former  $Fe_2Cl_6(g)$ .

### A - L'atome de fer et ses ions – L'atome de chlore

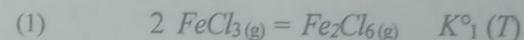
Le symbole de l'isotope du fer le plus abondant sur Terre est  $^{56}_{26}\text{Fe}$ .

- 1) Donner la configuration électronique du fer dans son état fondamental.
- 2) Indiquer quels sont les électrons de cœur et de valence du fer dans son état fondamental.
- 3) Préciser la position (colonne et période) occupée par l'élément fer dans la classification périodique.
- 4) Donner la configuration électronique des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans leur état fondamental.
- 5) Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental. Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence ?
- 6) À quelle famille d'éléments chimiques appartient le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.
- 7) Proposer une formule de Lewis pour les ions chlorite  $ClO_2^-$ , chlorate  $ClO_3^-$ , perchlorate  $ClO_4^-$  (où l'atome de chlore est au centre). Prédire leur géométrie et la valeur des angles de liaison.

A.8) Les fluorures d'halogène sont très réactifs, ils réagissent avec l'eau de manière explosive. Écrire les formules de Lewis et prédire la géométrie de  $ClF_5$ ,  $ClF_3$ ,  $IF_4$  (Cl ou I étant au centre de la molécule).

### B - Équilibre de dimérisation du perchlorure de fer $FeCl_3$

On étudie, en phase gazeuse, l'équilibre de dimérisation de  $FeCl_3$  de constante  $K^{\circ}_1(T)$  à température donnée  $T$ .



La réaction se déroule sous une pression totale constante  $p_{totale} = 2 p^{\circ} = 2 \text{ bar}$ .

À la température  $T_1 = 650 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K^{\circ}_1(T_1) = 175,5$  et à la température  $T_2 = 750 \text{ K}$ , elle vaut  $K^{\circ}_1(T_2) = 20,8$ .

Initialement, le système, maintenu à la température  $T_2 = 750 \text{ K}$  contient  $n_1$  moles de  $FeCl_3$  et  $n_1$  moles de  $Fe_2Cl_6$ . Soit  $n_{totale}$  la quantité de matière totale d'espèces gazeuses dans le système.

- 1) Initialement, le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner, en le justifiant, le sens d'évolution spontané du système.
- 2) La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier qualitativement.
- 3) Calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de dimérisation  $\Delta H^{\circ}$  en la supposant indépendante de la température.

On considère maintenant une enceinte indéformable, thermostatée à 750 K, initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de chlorure de fer (III) gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $p = 2 p^{\circ}$ .

- 4) Calculer à l'équilibre la valeur du taux d'avancement en supposant que la seule réaction qui se produit dans le milieu est la dimérisation.
- 5) A partir de l'état d'équilibre précédent on augmente brutalement la pression sans modifier la composition du système : le système est-il toujours à l'équilibre ? Si non, dans quel sens évolue-t-il ? Justifier.
- 6) A partir de l'état d'équilibre question B.4), on ajoute une petite quantité de gaz inerte ( $N_2$ ) sans modifier la composition du système et en maintenant la température et la pression constantes : le système est-il toujours à l'équilibre ? Si non, dans quel sens évolue-t-il ? Justifier.

## PARTIE II : TP dosage d'un mélange (HCl, CH<sub>3</sub>COOH et Mg<sup>2+</sup>)

Faire le compte-rendu du TP de chimie (sauf s'il a été rendu) :

Compte-rendu à rédiger en suivant les tâches ci-dessous :

- 1- Faire un schéma légendé des montages réalisés.
- 2- Pourquoi ajoute-on 100 mL d'eau avant de commencer le dosage ?
- 3- Commenter la courbe de titrage pH-métrique.
- 4- Justifier qualitativement l'allure de la courbe obtenue par conductimétrie.
- 5- Exploiter les courbes pour déterminer  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  et leurs incertitudes. On négligera l'incertitude sur la concentration de soude ainsi que sur le volume prélevé  $V_0$ .
- 6- Déterminer le  $pK_a$  de l'acide éthanoïque.

### Complément :

Le mélange 2 traité au dernier TP par les 5/2 est constitué :

- d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à la concentration  $C_4$
- d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à la concentration  $C_5$

Ecrire les réactions de titrage avec leurs constantes d'équilibre.

Préciser si les titrages sont successifs ou simultanés.

Déterminer les deux concentrations  $C_4$  et  $C_5$  à partir de la courbe pH-métrique donnée figure 2 ci-dessous :

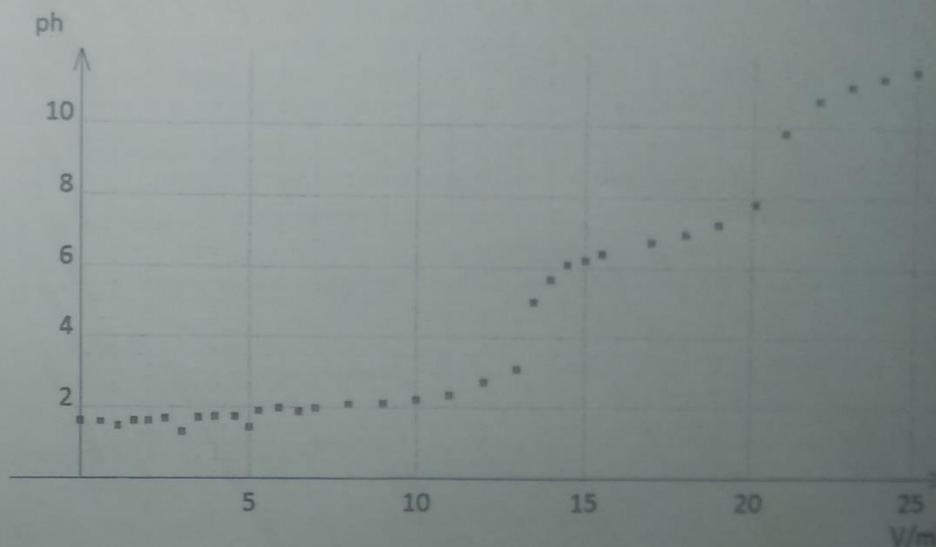


Figure 2 : titrage d'un volume  $V_0 = 10$  mL de mélange 2 par une solution titrante de soude à  $C = 0,200$  mol.L<sup>-1</sup>

Données : HNO<sub>3</sub> : acide fort

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :  $pK_a$  : 2,1 ; 7,2 ; 12,3

VOIR LE PROTOCOLE DU TP A LA PAGE SUIVANTE

# Dosage d'un mélange d'acides (HCl et CH<sub>3</sub>COOH) et d'ions magnésium Mg<sup>2+</sup>

## Objectifs (Extraits du programme officiel)

- Utiliser les appareils de mesure (pH-mètre, conductimètre...) en s'aidant d'une notice. Etalonner une chaîne de mesure si nécessaire.
- Reconnaître une cellule de conductimétrie.
- Choisir les électrodes adaptées à la mesure du pH.
- Suivre un titrage par pH-métrie ou conductimétrie : Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe).
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

Une solution aqueuse « S » contient de l'acide chlorhydrique HCl à la concentration  $C_1$  (environ 0,1 mol/L), de l'acide éthanóique CH<sub>3</sub>COOH à la concentration  $C_2$  (environ 0,1 mol/L) et des ions magnésium Mg<sup>2+</sup> à la concentration  $C_3$  (environ 0,05 mol/L). Le but du TP est de **déterminer précisément  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$** .

Vous réaliserez le titrage d'un volume  $V_0 = 10$  mL de la solution « S » (auquel vous ajouterez avant le dosage **100 mL d'eau distillée**) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 0,200$  mol.L<sup>-1</sup> et suivrez ce dosage simultanément par pH-métrie et conductimétrie.

## MATÉRIEL ET PRODUITS

Électrode de verre  
Électrode de référence au calomel saturé (ECS)  
Électrode de platine  
Sonde pH-métrique  
Conductimètre + cellule de conductimétrie  
pH-mètre + solutions tampons + papier Joseph  
Burette graduée de 25 mL  
Pipette jaugée 10 mL  
Bechers 200 mL, 50 mL  
Pot de yaourt  
Agitateur magnétique + barreau aimanté  
Ordinateur

### Solutions :

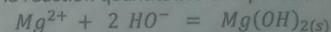
- Solution « S »
- Soude (hydroxyde de sodium) à 0,200 mol/L
- Eau distillée

## DONNÉES

HCl est un **acide fort**

CH<sub>3</sub>COOH est un **acide faible** :  $pK_a = 4,7$

En présence d'ions hydroxyde HO<sup>-</sup>, les ions magnésium Mg<sup>2+</sup> donnent un **précipité** (produit solide) d'hydroxyde de magnésium, selon la réaction quantitative et rapide de constante d'équilibre  $K^* = 10^{10,7}$  :



Ce précipité apparait en milieu basique donc après le titrage des acides.

Conductivités molaires ioniques à 298K :

	Mg <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>
$\lambda_i$ mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	10,6	4,1	35,0	7,6	5,1	19,9