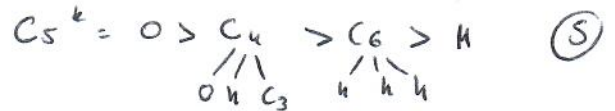
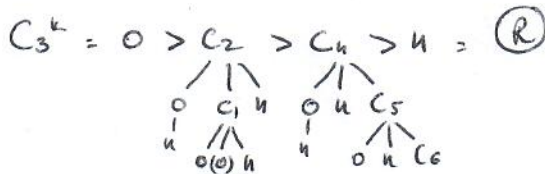
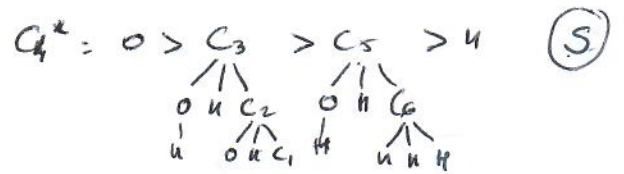
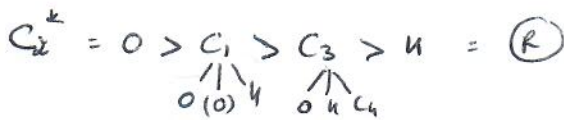
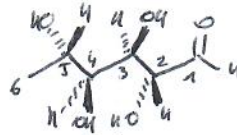


Etude des sucres en solution aqueuse.

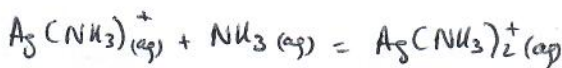
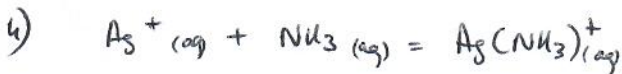
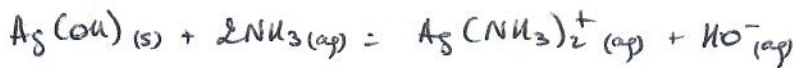
1) 2, 3, 4, 5-tetrahydroxyhexanal. (aldéhyde prioritaire sur alcool)

2) 4 C^k qui portent les fonctions OH
 ↳ 2⁴ = 16 stéréoisomères de configuration
 (pas de symétrie).



3) Formation de l'hydroxyde d'argent Ag(OH) : $Ag^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = Ag(OH)_{(s)}$

↳ dissolution du précipité d'argent par formation d'un complexe avec NH₃



quand pNH₃ ↓, [NH₃] ↑ ⇒ formation successives des complexes

⇒ courbe 2 = % Ag⁺ (consommé par NH₃ quand pNH₃ ↓)

⇒ courbe 3 = % Ag(NH₃)⁺ (formé puis consommé pour produire Ag(NH₃)₂⁺ quand pNH₃ ↓)

⇒ courbe 1 = % Ag(NH₃)₂⁺ (formé quand pNH₃ ↓ et max pour pNH₃ min)

5) $K_{f1} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}}{[Ag^+]_{eq} [NH_3]_{eq}^2} = \frac{1}{[NH_3]_{eq}}$ pour $[Ag(NH_3)_2^+]_{eq} = [Ag^+]_{eq}$: croisement courbes 2 et 3.

$$\Rightarrow K_{f1} = 10^{pNH_3} = 10^{3,3}$$

↳ pNH₃ = 3,3.

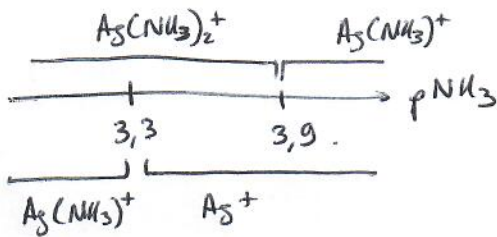
de même $K_{f2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}}{[Ag(NH_3)^+]_{eq} [NH_3]_{eq}} = 10^{3,9}$ au croisement des courbes 1 et 3.

$\Rightarrow K_{f2} = 10^{3,9}$

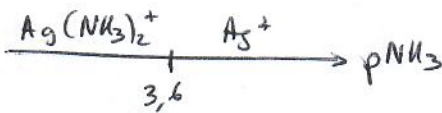
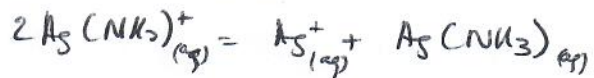
constantes de formation globales = $\beta_1 = K_{f1} = 10^{3,3}$

$\beta_2 = K_{f1} \times K_{f2} = 10^{3,3+3,9} = 10^{7,2}$

6)



$\Rightarrow Ag(NH_3)^+$ dans domaines disjoints
 \Rightarrow instable



$\beta_2 = 10^{7,2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}}{[Ag^+]_{eq} [NH_3]_{eq}^2}$

$\Rightarrow pNH_3 \text{ frontière} = \frac{\log \beta_2}{2} = \frac{7,2}{2} = 3,6$

pour $[Ag(NH_3)_2^+] = [Ag^+]$.

7)

	$Ag^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$		
ER	0,10	0,10	0
EF	$0,10 - x$	$0,10 - 2x$	x

$\beta_2 = 10^{7,2} \Rightarrow$ quantitatif

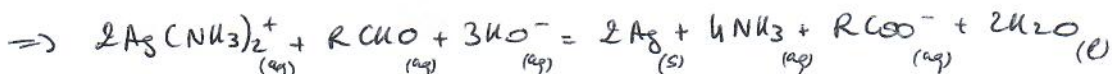
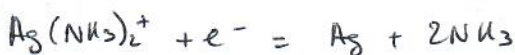
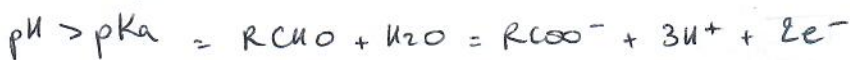
$\Rightarrow 0,1 - 2x = 0$

$\Rightarrow x = 0,050 \text{ mol/L}$

$\Rightarrow [Ag^+]_{eq} = [Ag(NH_3)_2^+]_{eq} = 0,050 \text{ mol/L}$

$\beta_2 = 10^{7,2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}}{[Ag^+]_{eq} [NH_3]_{eq}^2}$

$\Rightarrow [NH_3]_{eq} = \sqrt{10^{-7,2}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$





avec $\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}}{[Ag^+]_{eq} [NH_3]_{eq}^2}$

$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+]_{eq} = E^\circ_{Ag(NH_3)_2^+/Ag} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}^2}$
 $= E^\circ_{Ag(NH_3)_2^+/Ag} + 0,059 \log [Ag^+]_{eq} \beta_2$

$\Rightarrow E^\circ_{Ag(NH_3)_2^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} - 0,059 \log \beta_2 = 0,80 - 0,059 \log 10^{7,2} = 0,37 V.$

$\Rightarrow E^\circ \searrow$ en milieu ammoniacal = pouvoir oxydant diminue.

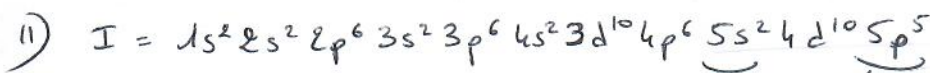
10) $E_{RCOOH/RCOO} = E^\circ_{RCOOH/RCOO} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[RCOO^-][H^+]^3}{[RCOOH]}$ pour $RCOOH + H_2O = RCOO^- + 3H^+ + 2e^-$
 $pH > pKa$.

$= E^\circ_{RCOOH/RCOO} + \underbrace{\frac{3 \times 0,059}{2} \log [H^+]}_{-0,09 \text{ pH}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]}$

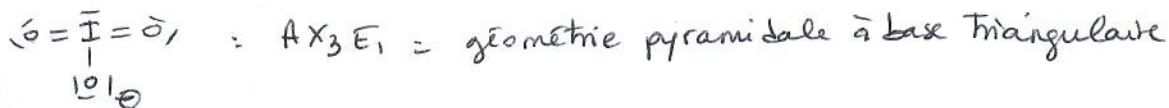
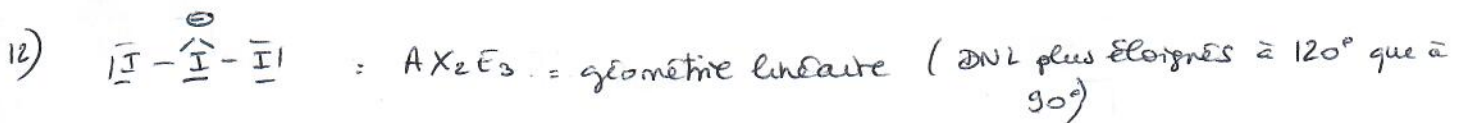
de même pour $pH < pKa = E = E^\circ + \frac{2 \times 0,059}{2} \log [H^+] + \frac{0,059}{2} \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]}$ \Rightarrow pente de $-0,059$.

$\Rightarrow E \searrow$ quand $pH \nearrow$ = pouvoir réducteur du rhamnose \nearrow .

(\Rightarrow compromis entre les pouvoirs oxydant et réducteur en milieu basique des 2 réactifs)



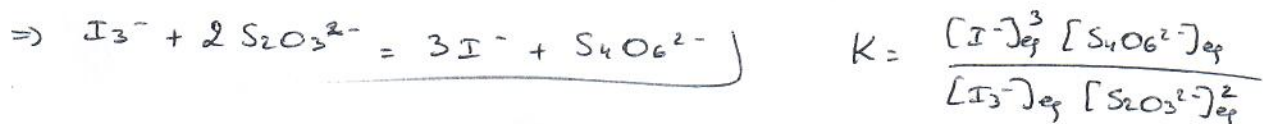
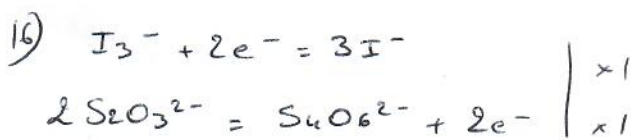
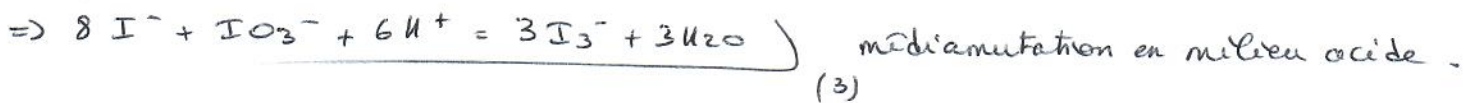
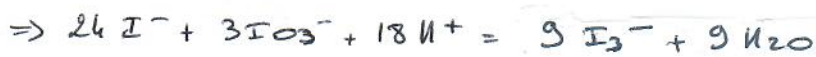
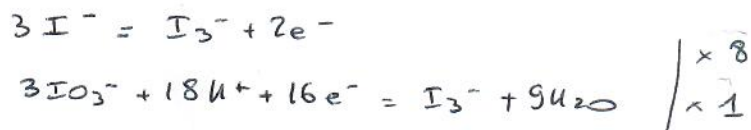
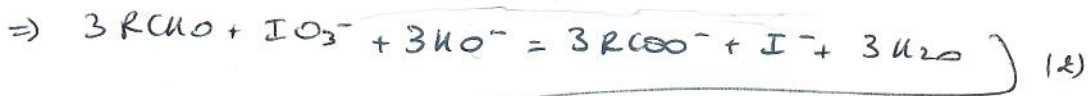
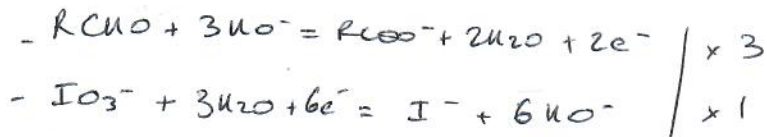
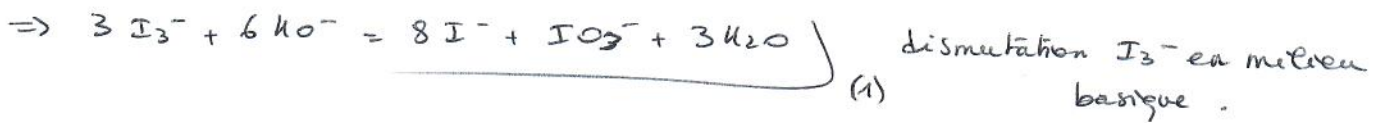
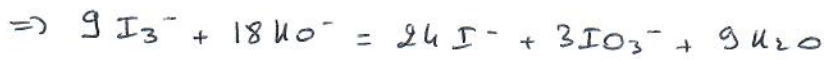
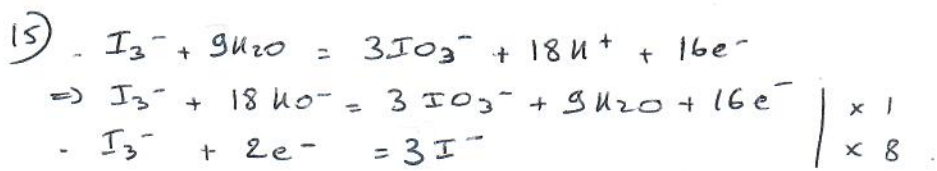
$\left. \begin{array}{l} 7e^- \text{ de valence + bloc d rempli et } n_{max}=5 \\ \Rightarrow 7^e \text{ colonne, } 5^e \text{ ligne (halogène)} \end{array} \right\}$



13) I_3^- chargée \oplus soluble dans l'eau polaire que $I_2 =$ apolaire. (interaction ion-dipole)

14) Solution tampon = solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base et par dilution $\rightarrow pH = pKa + \log \frac{[CO_3^{2-}]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq}} = pKa$ car équimolaire ici

$\Rightarrow pH = 10,2$



$$E = E^{\circ}_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{I}^-]^3} = E^{\circ}_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{eq}}^2}$$

$$\Rightarrow \log K = \frac{2}{0,059} (E^{\circ}_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} - E^{\circ}_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) = \frac{2}{0,059} \times (0,54 - 0,09) = 15$$

$\Rightarrow K = 10^{15} > 10^4$ quantitatif : OK pour titrage.

pour $S_1 = n_{\text{I}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$ à l'équivalence

$$[\text{I}_3^-]_{S_1} = \frac{c \times V_{\text{eq}_1}}{2 V_{\text{I}_3^-}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \times 7,90}{2 \times 20} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$17) \quad \frac{n_{RCNO}^{\text{prélevé}}}{3} = n_{IO_3^-}^{\text{consommé}} \quad (\text{Equation 2}) = n_{IO_3^-}^{\text{formé}} - n_{IO_3^-}^{\text{restant}}$$

$$= \frac{n_{I_3^-}^{\text{ini}}}{3} - \frac{n_{I_3^-}^{\text{reformé}}}{3}$$

Equation 1) Equation 3)

$$\Rightarrow n_{RCNO}^{\text{prélevé}} = n_{I_3^-}^{\text{ini}} - n_{I_3^-}^{\text{reformé}} = n_{I_3^-}^{\text{ini}} - \frac{n_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{eq_2}}{2}$$

$$\Rightarrow n_{RCNO}^{\text{prélevé}} = [I_3^-]_{S_1} \times V_{S_1 \text{ introduit}} - \frac{c \cdot V_{eq_2}}{2}$$

$$= 2,0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} - \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 5,15 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$= 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - \text{ dans } 25 \text{ ml de } S_2 \text{ prélevé}$$

$$\Rightarrow [RCNO]_{S_2} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{25 \cdot 10^{-3}} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

18) pipette jaugée pour prélèvement précis car volumes contenus dans les calculs concentrations
 \hookrightarrow pour I_2, S_1, S_2

Epruvette graduée pour réactifs en excès = I^- , F_{amp} , HCl \rightarrow la précision du prélèvement n'impacte pas le calcul.

19) - colorimétrie = empais d'amidon qui s'associe avec I_2 (ou I_3^-) pour donner une couleur bleue sombre à la solution \Rightarrow à l'équivalence = disparition de $I_3^- \Rightarrow$ passage net bleu sombre \rightarrow incolore.

- suivi potentiométrique = électrode de référence (ECS) + de mesure (Pt) avec saut de potentiel à l'équivalence (dérivée max à V_{eq})

20) $pK_a(RCOOH/RCOO^-) \approx 5 \rightarrow$ ajout de HCl pour s'assurer que tous les groupes fonctionnels sont bien protonnés sous la forme $RCOOH$.

21) Conductivité mesurée à l'aide d'une cellule de conductimétrie et d'un conductimètre
 \hookrightarrow mesure de la conductance G entre les plaques proportionnelle à la conductivité via la constante de cellule.

La conductivité est liée à la concentration des espèces conductrices chargées

$$\hookrightarrow \chi = \sum \underset{\substack{\uparrow \\ \text{S.m}^{-1}}}{d_i} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{S.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}}{c_i} \text{ mol.m}^{-3}$$

22) Zone 1 = $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HCO}_3^-_{(aq)} = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $V < V_{\text{eq}1}$

H_3O^+ présent car HCl introduit en excès.
 → acide fort = pas de courbure au départ de la courbe potentiométrique.

	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HCO_3^-	RCOO^-
$V < V_{\text{eq}1}$	↘	→	↗	×	×
$V > V_{\text{eq}1}$ $V < V_{\text{eq}2}$	×	→	↗	×	↗
$V > V_{\text{eq}2}$	×	→	↗	↗	→

Zone 1 = H_3O^+ ↘ et Na^+ ↗
 or $\lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} \gg \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \Rightarrow \chi \searrow \swarrow$

23) Zone 2 = $\text{RCOOH}_{(aq)} + \text{HCO}_3^-_{(aq)} = \text{RCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$V_{\text{eq}2} > V > V_{\text{eq}1}$

↳ acide faible → dosé après H_3O^+ qui est un acide fort car constante thermo \ominus grande.

24) Zone 3 = pas de réaction = accumulation de HCO_3^- et Na^+ avec $\lambda^\circ_{\text{HCO}_3^-}$ très grand \Rightarrow pH et χ ↗

25) $n_{\text{charge } \ominus} = n_{\text{RCOOH max}} = n_{\text{HCO}_3^-} \xrightarrow{V_{\text{eq}2} \rightarrow V_{\text{eq}1}} = [\text{HCO}_3^-](V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})$
 $= 0,10 \times (17,9 - 14,0) 10^{-3}$
 $= 3,9 10^{-4} \text{ mol. dans } 0,20 \text{ g.}$

$\Rightarrow \frac{3,9 10^{-4}}{0,20} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g.}$

26) pectine soluble dans l'eau car caractère polaire protique commun.

+ gel car formation d'un réseau de liaison hydrogène entre COOH des chaînes et H_2O avec formation de ponts.