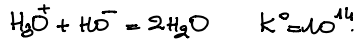


Correction DS7 Chimie option PC

Problème 1 : Cinétique

① Titrage des ions HO^- restant à la date t par l'acide chlorhydrique



À l'équivalence, HO^- a disparu et H_3O^+ n'est pas en excès.

⇒ il n'y a que de l'eau dans le milieu

⇒ pH (équivalence) = 7

L'indicateur coloré doit changer de couleur dans le saut de pH qui est situé autour de 7. ⇒ BBT (bleu de bromothymol)

② Eau glacée → trempe → arrête la format de l'époxyde.

③ À l'équivalence du titrage A/B, dans le volume V_p titré :

$$n(\text{HO}^-)_{\text{présent dans le volume } V_p} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé à l'équivalence}} = C_a \cdot V_a \quad (t=0)$$

Cette qte était présente dans le volume V_p donc $[\text{HO}^-]_0 = C_0 = \frac{C_a \cdot V_a}{V_p}$

AN: $C_0 = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

⊙ on remarque que $C_0 = C'_0$ $([\text{HO}^-]_{(t=0)} = [\text{HO}^-]_{(t=0)})$

→ mélange initial stoechiométrique

→ $\forall t$, le mélange reste stoechiométrique

⇒ $\forall t$: $[\text{HO}^-] = [\text{HO}^-]_0 \Rightarrow v = k[\text{HO}^-]^{p+q}$

④ D'après l'équation écrite entre les qtes de matière à l'équivalence du titrage:

$$[\text{HO}^-]_t \cdot V_p = C_a \cdot V_a \Rightarrow [\text{HO}^-]_t = \underbrace{\frac{C_a}{V_p}}_{\text{cte}} \cdot V_a$$

⑤ Méthode intégrale:

• si ordre $p+q=0$: $[\text{HO}^-] = f(t)$ doit être une fonction affine:

$$\rightarrow [\text{HO}^-] = at + b \rightarrow V_a = a't + b'$$

• si ordre $p+q=1$: $\ln[\text{HO}^-] = f(t)$ doit être une droite

$$\rightarrow \ln[\text{HO}^-] = ct + d \rightarrow \ln V_a = c't + d'$$

• si ordre $p+q=2$: $\frac{1}{[\text{HO}^-]} = f(t)$ doit être une droite:

$$\rightarrow \frac{1}{[\text{HO}^-]} = et + f \rightarrow \frac{1}{V_a} = e't + f'$$

La seule courbe assimilable à une droite est $\frac{1}{V_a} = f(t) \Rightarrow p+q=2$

⑥ Intégration de la loi de vitesse:

$$v = -\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k[\text{HO}^-]^2 \Leftrightarrow \frac{1}{[\text{HO}^-]} - \frac{1}{[\text{HO}^-]_0} = kt$$

$$[\text{HO}^-]_0 = \frac{C_a V_a}{V_p} \Rightarrow \frac{1}{V_a} = \frac{1}{V_{a_0}} + \left(\frac{C_a \cdot k}{V_p}\right) \cdot t$$

↪ coeff directeur de la droite

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0,50 - 0,08}{3000 - 0}$$

$$= 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

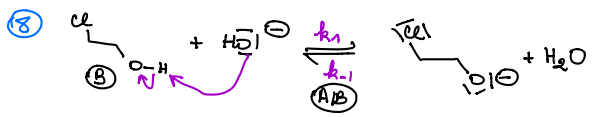
$$\Rightarrow k = \frac{V_p}{C_a} \times (\text{pente}) = \frac{1}{1 \cdot 10^{-2}} \times 4,7 \cdot 10^{-5} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

④ Dégénérescence de l'ordre: $\nu = k_{app} [H_2O]^q$
avec $k_{app} = k [B]_0^p$.

Si $q=1$ alors $\nu = -\frac{d[H_2O]}{dt} = k_{app} [H_2O]$

$\Rightarrow \ln [H_2O] = \ln [H_2O]_0 - k_{app} t$
alors $\ln [H_2O]$ est une fonction affine du temps,
ce qui est validé expérimentalement.

$\Rightarrow p=1$ et $q=1$ et $\nu = k [H_2O] [B]$.



⑨ Vitesse de la réaction: $\nu = \frac{d[C_2]}{dt} = \nu_2$ d'après le mécanisme

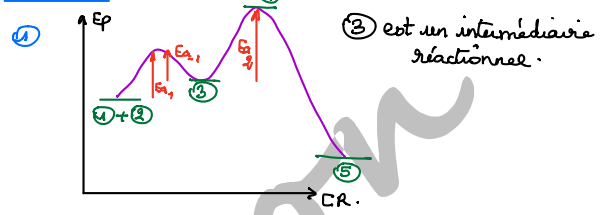
Or $\nu_2 = k_2 [C_1]$ d'après Van't Hoff.

La 1^{re} étape est un équilibre rapide donc $\nu_1 = \nu_{-1}$
 $\Rightarrow k_1 [B] [H_2O] = k_{-1} [C_1]$

(eau = solvant donc sa concentration a été incluse dans k_{-1})

donc $\nu = \frac{k_2 \cdot k_1 [B] [H_2O]}{k_{-1}} \Rightarrow$ accord avec l'étude expérimentale

Problème 2



② $\nu = \frac{d[C_2]}{dt}$ d'après l'énoncé

Or $\nu = \frac{d[C_2]}{dt} = \nu_2$ d'après le mécanisme.
 $= k_2 [C_3]$ d'après la loi de Van't Hoff

Or la 1^{re} étape est un équilibre rapidement établi donc

$\nu_1 = \nu_{-1} \Rightarrow k_1 [C_1] [C_2] = k_{-1} [C_3]$

$\Rightarrow \nu = \frac{k_2 k_1 [C_1] [C_2]}{k_{-1}}$

(Rue) on peut aussi écrire $K_2 = \frac{[C_3]}{[C_2][C_1]}$.
La situation d'équilibre peut être décrite par:
• la thermo $K^0 = Q_{req}$
• la cinétique: $\nu_1 = \nu_{-1}$

③ Vitesse de disparition de O_3

$\nu = -\frac{d[O_3]}{dt} = \nu_3 + \nu_4$
 $= k_3 [O_3] + k_4 [O_3] [DMS]$

$\Rightarrow -\frac{1}{[O_3]} \frac{d[O_3]}{dt} = k_3 + k_4 [DMS]_0$

$\Rightarrow -\frac{d \ln [O_3]}{dt} = k_3 + k_4 [DMS]_0$

④ Ordonnée à l'origine: $k_3 = 8 \cdot 10^{-6} s^{-1}$.
Coeff directeur: $k_4 = 1 \cdot 10^{-13} cm^3 (molecule)^{-1} \cdot s^{-1}$

Problème 2 : Résolution de problème - Analyse du Destop

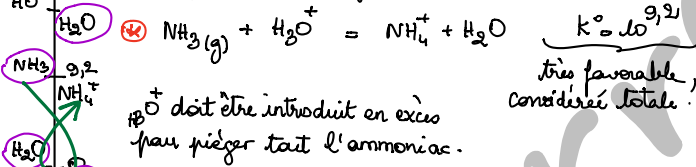
① Le Destop est un mélange de soude et d'ammoniac en qti beaucoup plus faible → la distillation permet d'obtenir un plus concentré en ammoniac.

② Si la phénolphtaléine ne vire pas, c'est que le milieu ne devient pas trop basique. Une coloration signifierait que l'ammoniac continue d'être extrait par distillation.

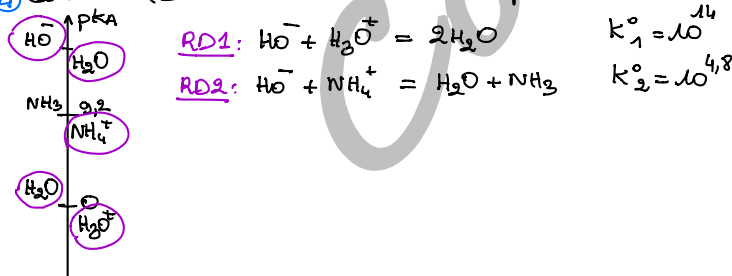
Pas de coloration : distillation de l'ammoniac terminée.

③ (S) contient NH_4^+ et H_3O^+ pour les cations et Cl^- pour les anions.

En effet, NH_3 a réagi de façon totale avec H_3O^+ :



④ La solution (S) contient donc 2 acides dosés par la soude :



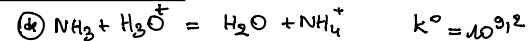
⑤ La courbe pH métrique montre que le second saut est inexploitable. → la méthode conductimétrique permet de repérer précisément la 2^{me} équivalence.

⑥ De 0 à V_{eq_1} : H_3O^+ est dosé
 De V_{eq_1} à V_{eq_2} : NH_4^+ est dosé } de 0 à V_{eq_2} : H_3O^+ et NH_4^+ sont dosés.

donc à l'équivalence 2 :

$$m(\text{HO}^-) \underset{(0 \rightarrow V_{\text{eq}_2})}{=} m(\text{H}_3\text{O}^+) \underset{\text{restant après } \textcircled{4}}{=} m(\text{NH}_4^+) \underset{\text{fourni par } \textcircled{4}}{+}$$

Gr la R¹ $\textcircled{4}$ étant totale :



$$t_0 \quad m_0 \quad m_2 \quad / \quad 0$$

$$t_{\text{eq}} \quad m_0 - \xi \quad m_2 - \xi \quad / \quad \xi$$

Gr $\xi = m_0$ car NH_3 limitant

$$\text{donc } m(\text{H}_3\text{O}^+) \underset{\text{restant après } \textcircled{4}}{=} + m(\text{NH}_4^+) \underset{\text{fourni par } \textcircled{4}}{=} = (m_2 - \xi) + \xi = m_2 = C_2 V_2$$

donc la relation à l'équivalence devient :

$$C_3 V_{\text{eq}_2} = C_2 V_2 \Rightarrow C_3 = \frac{C_2 V_2}{V_{\text{eq}}} = 0,25 \text{ mol/L}$$

7) A la 1^{re} équivalence :

$$\begin{aligned}
 m(\text{HO}^-)_{\text{versé jusqu'à } V_{\text{eq}_1}} &= m(\text{H}_2\text{O}^+)_{\text{restant après}} \oplus = m(\text{H}_2\text{O}^+)_{\text{introduit}} - m(\text{H}_2\text{O}^+)_{\text{ayant réagi par}} \ominus \\
 &= m(\text{H}_2\text{O}^+)_{\text{introduit}} - m(\text{NH}_3)_{\text{dans } V_1=10,0\text{ mL de Destop}}
 \end{aligned}$$

(\Rightarrow)

$$C_3 \cdot V_{\text{eq}_1} = C_2 V_2 - C_1 V_1$$

(\Rightarrow)

$$V_{\text{eq}_1} = \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{C_3} \quad \text{AN: } \underline{V_{\text{eq}_1} = 6 \text{ mL}}$$

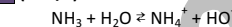
8) Pour titrer tout NH_3 , il faut le transformer totalement.

Ceci est obtenu en l'extrayant du Destop par distillation puis piégeage total par HCl en excès.

Le mélange H^+ excès $\oplus \text{NH}_4^+$ est titré par une base forte.

Autre question :

RP1 (mol/L)



$$K = K_b / K_a = 10^{-4,8} < 1 \quad \text{Réaction de}$$

contrôle



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{C_2 - x}$$

Comme $K \ll 1$, on peut faire l'hypothèse que $C_2 - x \approx C_2$.

$$\text{Il vient : } K = \frac{x^2}{C_2} \Rightarrow x = \sqrt{K \times C_2} = 0,0098 \text{ mol.L}^{-1} (\ll C_2)$$

Calcul du pH et de la composition

$$pOH = -\log(x) = 2,0 \text{ d'où } \underline{pH = 14 - pOH = 12}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = x \Leftrightarrow \underline{[\text{NH}_4^+] = 0,0098 \text{ mol.L}^{-1}}$$

Vérification :

Sur un diagramme de prédominance, à $\text{pH} = 12$, on a bien $\text{pH} > 9,2 + 1$ et NH_4^+ est bien négligeable devant NH_3 .

Problème 3 : Titrage pH - métrique

Partie 1

Partie 2

1. K_s est la **constante de solubilité** de $Al(OH)_3(s)$
 β est la **constante de formation globale** du complexe $Al(OH)_4^-(aq)$

2.

$$Al(OH)_3(s) = Al^{3+}(aq) + 3HO^-(aq) \quad K_s = \frac{[Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^3}{c^{s4}}$$

$$Al^{3+}(aq) + 4HO^-(aq) = Al(OH)_4^-(aq) \quad \beta = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq} c^{-04}}{[Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^4}$$

$$Al(OH)_3(s) + HO^-(aq) = Al(OH)_4^-(aq) \quad K = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq} [Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^3}{[HO^-]_{eq} [Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^3} = K_s \cdot \beta$$

3.

Etape 1 : $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) = 2H_2O$ (H_3O^+ provient de l'acide nitrique, acide fort)

Etape 2 : $Al^{3+}(aq) + 3HO^-(aq) = Al(OH)_3(s)$ (formation d'un précipité d'où le trouble observé)

Etape 3 : $Al(OH)_3(s) + HO^-(aq) = Al(OH)_4^-(aq)$ (redissolution du précipité sous forme de complexe).

4. A la deuxième équivalence ($V_{E2}=13,8\text{mL}$),

$$n_{Al^{3+}, initial} = \frac{n}{3} \text{ HO versé entre la première et la deuxième équivalence}$$

$$c \cdot V_0 = \frac{c_{soudé} \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{3}$$

$$c = \frac{c_{soudé} \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{3 \cdot V_0}$$

$$AN: c = \frac{1 \times (13,8 - 3,7)}{3 \times 40} = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

5.

- Au point anguleux $V=V_{E1}=3,7\text{mL}$, $pH=3,7$. Ce point correspond à l'apparition du premier grain de $Al(OH)_3(s)$.

Le solide existe, donc l'équilibre de la réaction $Al(OH)_3(s) = Al^{3+}(aq) + 3HO^-(aq)$ est établi. D'après la relation de Guldberg et Waage, on a donc :

$$K_s = \frac{[Al^{3+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^3}{c^{o4}}$$

avec $[Al^{3+}]_{eq} = \frac{c \cdot V_0}{V_0 + V_{E1}} = 7,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et $[HO^-]_{eq} = \frac{K_e \cdot c^{o2}}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_e \cdot c^{o2}}{10^{pH}} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$

$\Rightarrow K_s = 9,7 \cdot 10^{-33}$ et $pK_s = -\log(K_s) = 32$

- Au point anguleux $V = V_{E2} = 13,8 \text{ mL}$, $pH = 11,2$. Ce point correspond à la disparition du dernier grain de $Al(OH)_3(s)$. Il existe un dernier grain de solide, donc l'équilibre de la réaction $Al(OH)_3(s) + HO^-(aq) = Al(OH)_4^-(aq)$ est établi.

D'après la relation de Guldberg et Waage, on a donc :

$$K = \frac{[Al(OH)_4^-]_{eq}}{[HO^-]_{eq}}$$

avec $[Al(OH)_4^-]_{eq} = \frac{c \cdot V_0}{V_0 + V_{E2}} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et $[HO^-]_{eq} = \frac{K_e \cdot c^{o2}}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_e \cdot c^{o2}}{10^{pH}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

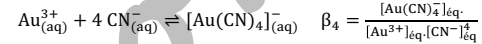
$\Rightarrow K = 39,5$

Or $K = K_s \cdot \beta$ donc $\beta = \frac{K}{K_s} = 4,1 \cdot 10^{33}$ soit $\log \beta = 34$

Problème 4 : Précipitation et complexation

Partie A : complexe avec l'ion cyanure

1. Diagramme de prédominance de l'or III en présence d'ions cyanure :

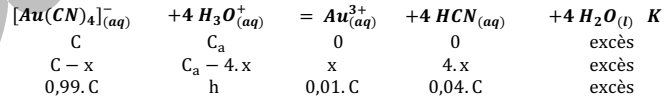


A la frontière : $[Au(CN)_4^-]_{eq} = [Au^{3+}]_{eq} \Rightarrow \beta_4 = \frac{1}{[CN^-]_{eq}^4}$

$$\Rightarrow pCN = \frac{1}{4} \log(\beta_4) = 14$$



2. Réaction de dissociation du complexe en milieu acide :



$$K = \frac{1}{\beta_4 \cdot (K_s)^4} = 10^{-18,8} \ll 1$$

$$3. \quad K = \frac{[Au^{3+}]_{eq} \cdot [HCN]_{eq}^4}{[Au(CN)_4^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}^4} \text{ soit } K = \frac{0,01 \cdot C \times (0,04 \cdot C)^4}{0,99 \cdot C \times h^4} = \frac{(0,04 \cdot C)^4}{99 \times h^4}$$

$$h = 0,04 \cdot C \cdot \left(\frac{1}{99 \cdot K}\right)^{1/4} \quad \underline{AN} : h = 6,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \underline{pH = 0,2}$$

Conclusion : Pour un pH supérieur ou égal à 0,2 moins de 1 % du complexe $[Au(CN)_4^-]$ serait détruit ! On en déduit que le complexe $[Au(CN)_4^-]$ est relativement stable en milieu acide.

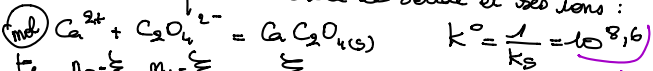
Partie B : oxalate de calcium

① $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$. $K^o = \frac{1}{K_S}$. Pour qu'il y ait précipitation il faut que la réaction avance dans le sens direct et donc il faut que $Q_o = \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]_o [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_o} \leq \frac{1}{K_S} \Leftrightarrow [\text{Ca}^{2+}]_o [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_o \geq K_S$

Or : $[\text{Ca}^{2+}]_o [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_o = 0,01 \times 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-4} \geq 10^{-8,6}$

à la dilution pour le calcul! \Rightarrow il y a précipitation!

On a alors équilibre entre le solide et ses ions :



avec $m_o = 0,02 \times 50 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol
 $m_1 = 0,05 \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

Ca^{2+} limitant donc on a $\xi \approx m_o = 1 \cdot 10^{-3}$ mol.

la masse de solide obtenue est donc $m = \xi \cdot M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$
 $m = 1 \cdot 10^{-3} \times 128,1 = 0,13 \text{ g}$

② On lave le précipité formé avec de l'eau. Calculons sa solubilité dans l'eau :

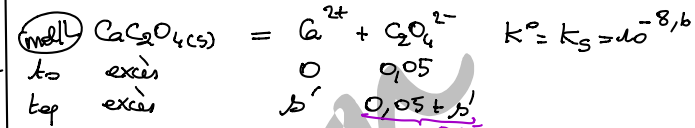
$s = \sqrt{K_S} = 10^{-4,3}$ mol.L⁻¹

Donc, dans $V_o = 50 \text{ ml}$, la qte de précipité qui se dissout est :

$m = s \cdot V_o$ et la masse correspondante est : $m_1 = s \cdot V_o \cdot M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$

AN : $m_1 = 10^{-4,3} \times 0,050 \times 128,1 = 0,3 \text{ mg}$ \Rightarrow on en perd très peu

③ Calculons la solubilité dans une solution contenant déjà des ions oxalate :

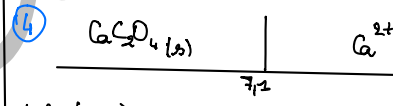


à saturation : $K_S = s' (0,05 + s') \approx 0,05 \cdot s'$ car $s' \ll 0,05$ par effet d'ions commun et on a déjà $s \ll 0,05$.
 $\Rightarrow s' = \frac{K_S}{0,05} = 0,2 \cdot 10^{-6,6}$ mol/L

Donc, dans $V_o = 50 \text{ ml}$, la qte de précipité qui se dissout est :

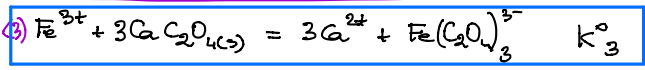
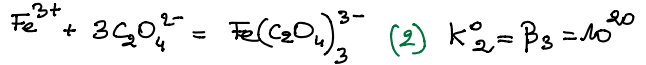
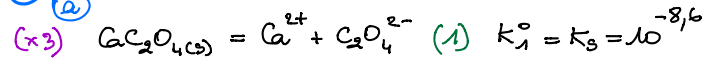
$m' = s' \cdot V_o$ et la masse correspondante est : $m_2 = s' \cdot V_o \cdot M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$

AN : $m_2 = 10^{-6,6} \times 0,050 \times 128,1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$ \Rightarrow on en perd encore moins par effet d'ions commun



à la frontière : $K_S = [\text{Ca}^{2+}]_f [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f \Leftrightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_f = \frac{K_S}{[\text{Ca}^{2+}]_f} = \frac{K_S}{c_T}$
 $\Rightarrow p_{\text{C}_2\text{O}_4} = 7,1$

5 a

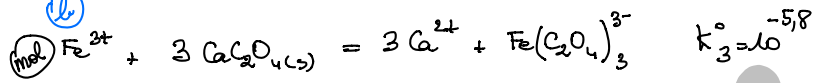


On a (3) = 3x(1) + (2) donc $K_3^o = (K_1^o)^3 \cdot K_2^o$

$K_3^o = K_3^3 \cdot \beta_3$

$K_2^o = 10^{-5,8}$

b



$t_o \quad m_o \quad 10^{-20} \quad 0 \quad 0$
 $t_{eq} \quad m_o - \xi_{eq} \quad \underbrace{10^{-2} - 3\xi_{eq} = 0}_{\Rightarrow \xi_{eq} = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} \quad \underbrace{10^{-2}}_{3\xi_{eq}} \quad \underbrace{0,3 \cdot 10^{-20}}_{\xi_{eq}}$

À l'équilibre, à la limite de disparition du dernier grain:

$K_3^o = 10^{-5,8} = \frac{\xi_{eq} \cdot (3\xi_{eq})^3}{\frac{m_o - \xi_{eq}}{V^3}} = \frac{9\xi_{eq}^4}{(m_o - \xi_{eq}) \cdot V^3}$
 $10^{-5,8} = \frac{9 \times (0,3 \cdot 10^{-2})^4}{(m_o - 0,3 \cdot 10^{-2}) (0,500)^3} \Rightarrow \underline{n_o = 6,7 \text{ mmol}}$
 $1,98 \cdot 10^{-7}$