



DS Chimie 7 option Chimie



Durée : 4h

CALCULATRICES AUTORISEES

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.
- Ne restez pas trop longtemps bloqués sur une question.
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.



Problème 1 : Cinétique

Temps conseillé : 1h

Problème 2 : Résolution de problème – Analyse du Destop

Temps conseillé : 1h

Problème 3 : Titrages

Temps conseillé : 45 min

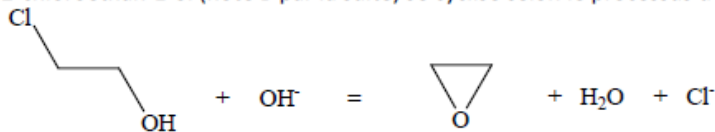
Problème 4 : Complexation et précipitation

Temps conseillé : 1h15

Problème 1 : Cinétique

Problème 1 / Etude d'une cyclisation :

En milieu basique le 2-chloroéthan-1-ol (noté B par la suite) se cyclise selon le processus d'équation de réaction :



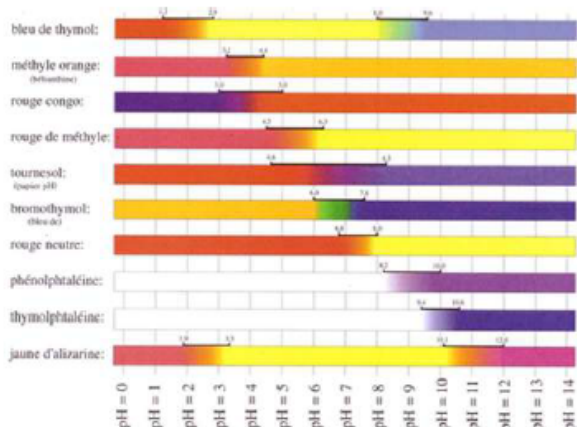
La cinétique de la réaction (3) de cyclisation du composé **B** à 20 °C est étudiée expérimentalement. Pour cela, on dispose d'un volume $V_0 = 200$ mL d'un mélange de soude (concentration molaire apportée c_0) et de 2-chloroéthan-1-ol **B** (concentration molaire apportée $c'_0 = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$).

A différents instants t , un volume $V_p = 1,0$ mL du mélange réactionnel est prélevé. Le prélèvement est versé dans un erlenmeyer contenant environ 20 mL d'eau glacée. Un titrage est effectué par ajout d'acide chlorhydrique ($c_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Le volume d'acide versé à l'équivalence est noté V_a .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (s)	0	300	600	900	1200	1500	1800	9000
V_a (mL)	12,5	10,6	9,30	8,20	7,50	6,70	6,10	2,00
$\ln(V_a)$	- 4,38	- 4,55	- 4,68	- 4,80	- 4,89	- 5,01	- 5,10	- 6,21
$1/V_a$ (mL^{-1})	0,08	0,09	0,11	0,12	0,13	0,15	0,16	0,50

1. Ecrire l'équation de réaction support du titrage. Proposer un indicateur coloré qui permette de détecter l'équivalence.



2. Expliquer pourquoi l'eau ajoutée au prélèvement doit être glacée.

La loi de vitesse de la réaction est supposée de la forme $v = k \cdot [B]^p \cdot [\text{OH}^-]^q$.

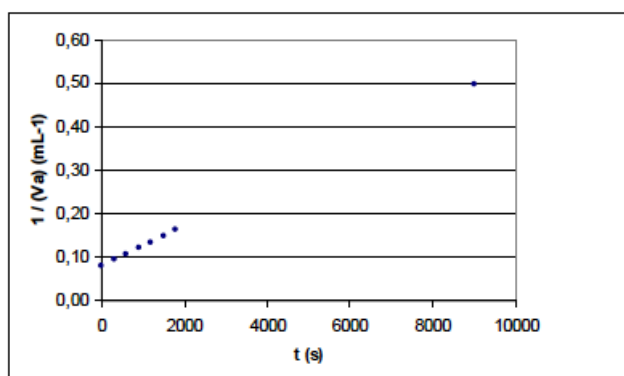
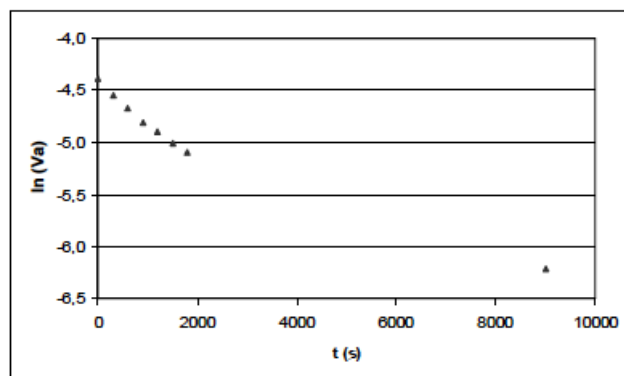
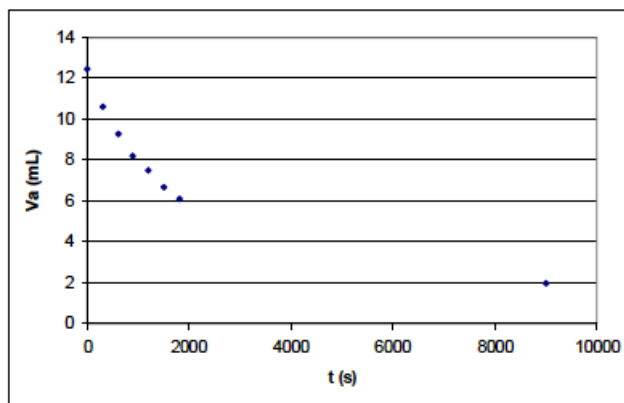
3. Calculer la concentration initiale de soude c_0 . En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse.

4. Montrer qu'à chaque instant, les concentrations de **B** et de OH^- sont proportionnelles à V_a .

Les trois graphes suivants donnent respectivement les variations de V_a , $\ln(V_a)$ et $1/V_a$ en fonction du temps.

5. En utilisant ces graphes et en justifiant soigneusement votre démarche, déterminer l'ordre global de la réaction.

6. Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse k .



Afin de déterminer l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs, on modifie les conditions initiales. Une expérience (non décrite ici) est réalisée avec un large excès de 2-chloroéthan-1-ol **B**.

7. En sachant que l'étude de la variation de la concentration en ions hydroxyde montre que dans cette expérience la fonction $\ln([\text{OH}^-])$ est une fonction affine du temps, indiquer quels sont les ordres partiels vis à vis de chaque réactif. On justifiera soigneusement sa réponse en détaillant son raisonnement.

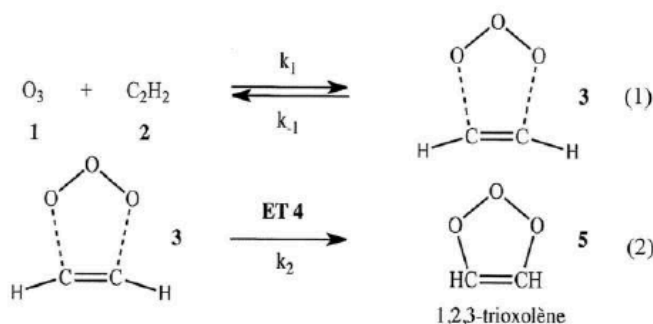
8. Proposer un mécanisme en deux étapes, dont un équilibre rapide, pour la réaction de cyclisation.

La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation de l'époxyde **C**.

9. A partir du mécanisme précédent, établir la loi de vitesse. Cette loi est-elle compatible avec la loi de vitesse expérimentale établie à la question 8 ?

Problème 2 / Action de l’ozone dans l’atmosphère :

L'éthylène C_2H_2 fait partie des composés organiques volatils. Il réagit avec l’ozone dans la troposphère. Le mécanisme suivant a été proposé pour l’action de l’ozone sur l’éthylène (Du et al. Chem. Phys. Letters 436, 36 (2007).) :



où k_1 et k_{-1} sont les constantes de vitesse de l'équilibre rapide (1) de constante d'équilibre K_1 et k_2 est la constante de vitesse de la réaction (2). ET est un état de transition.

Le tableau ci-dessous donne les enthalpies libres à 298 K des composés 1 à 5 :

1+2	3	ET4	5
-10,8	0	66,7	-206

Tableau 2 : Enthalpies libres des composés 1 à 5 en $kJ.mol^{-1}$.

- Donner le profil énergétique de la réaction entre l’ozone et l’éthylène. Préciser le rôle joué par 3 sur le chemin réactionnel.
- Déterminer l’expression de la vitesse de la réaction de formation de 1,2,3-trioxolène.

Le diméthylsulfure (DMS) est majoritairement émis par les océans dans l’atmosphère terrestre. Il réagit avec l’ozone dans la troposphère selon le mécanisme suivant:



où k_3 et k_4 sont les constantes de vitesse des réactions (3) et (4) respectivement, P et P' les produits des réactions (3) et (4) respectivement.

- Montrer que pour des concentrations initiales de DMS en large excès par rapport à la concentration initiale d’ozone $[O_3]_0$, la vitesse de disparition de $[O_3]$ peut se mettre sous la forme:

$$-d \ln[O_3]/dt = (k_3+k_4[DMS]_0)$$

- Que pouvez-vous déduire du graphe ci-contre ?

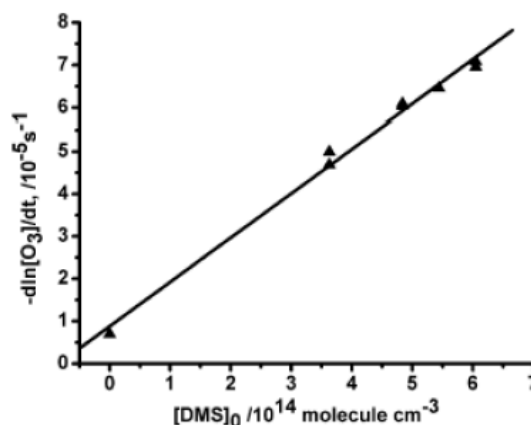


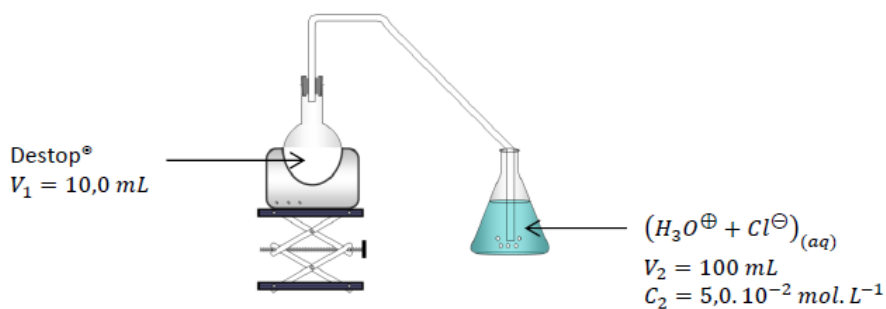
Figure 2 :
Variation de $-d \ln[O_3]/dt$ en fonction de $[DMS]_0$.

Problème 2 : Résolution de problème – Analyse du Destop

Le Destop[®] est utilisé pour déboucher les canalisations. Il est constitué d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^{\oplus} + \text{HO}^{\ominus}$)_(aq) (à 20 % en masse) à laquelle on ajoute un colorant et de l'ammoniac dont l'odeur désagréable permet de ne pas le confondre avec de l'eau. On souhaite vérifier la concentration C_1 en ammoniac indiquée par le fabricant : $C_1 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

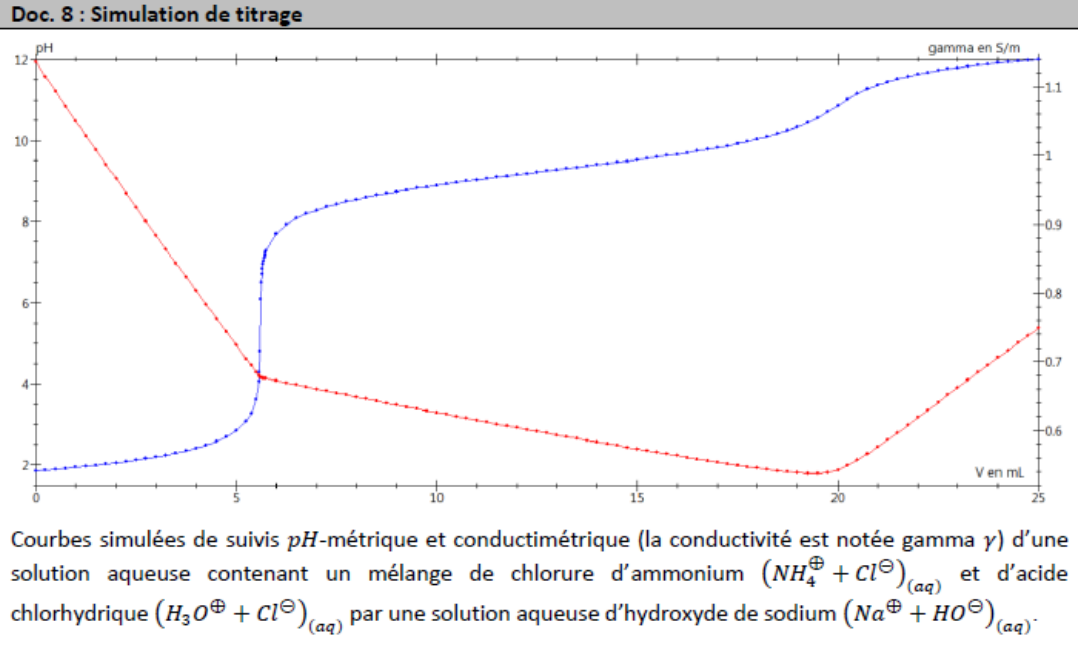
Doc. 7 : Mode opératoire

Distiller sous hotte un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de Destop[®] à l'aide du montage représenté ci-après ; le gaz formé – constitué d'eau et d'ammoniac – barbote et se dissout totalement dans un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus}$)_(aq) de concentration égale à $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note (S) la solution obtenue après barbotage.



Au bout d'une heure, remplacer l'erlenmeyer collecteur par un barboteur rempli d'eau distillée contenant de la phénolphaléine. La solution dans le barboteur reste incolore. Si elle se colore, remettre l'erlenmeyer au bout du barboteur. Répéter le test à la phénolphaléine 15 minutes plus tard, et ainsi de suite jusqu'à observer l'absence de coloration.

Titrer la totalité de la solution (S) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(Na^{\oplus} + HO^{\ominus})_{(aq)}$ de concentration C_3 . Repérer les deux équivalences $V_{\text{éq}1}$ et $V_{\text{éq}2}$.



Doc. 9 : Données

- $pK_A(H_3O^{\oplus}/H_2O) = 0$ $pK_A(NH_4^{\oplus}/NH_3) = 9,2$ $pK_A(H_2O/HO^{\ominus}) = 14,0$
- Phénolphaléine : teinte acide ($pH < 10$) : incolore
teinte basique ($pH > 10$) : rose

Pour répondre à la problématique suivante, le candidat est invité à répondre aux questions numérotées 1 à 7, puis de faire la synthèse des réponses obtenues.

Problématique : En quoi le protocole expérimental proposé permet-il de doser l'ammoniac dans le Destop[®].

- A. Expliquer qualitativement la nécessité de distiller l'ammoniac au lieu de le doser directement.
- B. Indiquer l'intérêt de placer un barboteur contenant de la phénolphaléine à la fin de la distillation.
- C. Indiquer les espèces acido-basiques présentes dans la solution (S).
- D. Proposer des équations de réaction pour les transformations support du titrage par la solution d'hydroxyde de sodium.
- E. Justifier le choix de ne pas se contenter d'un dosage pH -métrique.
- F. Choisir la concentration C_3 pour avoir une valeur du volume $V_{\text{éq}2}$ à la seconde équivalence proche de 20 mL.
- G. Etablir les relations exploitant les équivalences permettant de vérifier la concentration d'ammoniac dans le Destop[®]. En déduire l'ordre de grandeur attendu pour le volume $V_{\text{éq}1}$ à la première équivalence.
- H. Répondre succinctement à la problématique.

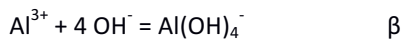
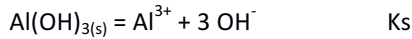
Autre question :

Calculer le pH d'une solution d'ammoniaque NH_3 à $C = 6 \text{ mol/L}$

Problème 3 : Titrages pH-métrique

(extrait CCP 2013)

On considère les équilibres chimiques suivants de constantes d'équilibre K_s et β :



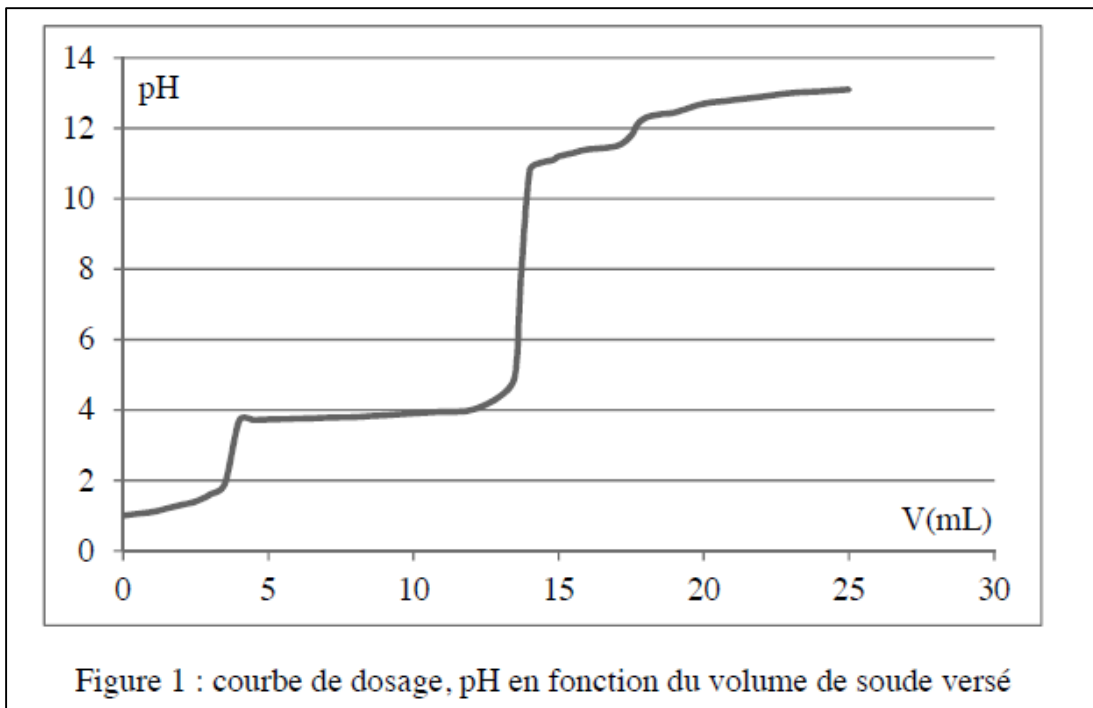
1) Comment nomme-t-on ces deux constantes d'équilibre K_s et β ?

2) On considère l'équilibre thermodynamique suivant : $\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{OH}^- = \text{Al(OH)}_4^-$, de constante d'équilibre K .

Exprimer K en fonction de K_s et de β .

On réalise le dosage, suivi par pH-métrie, de 40 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de sulfate d'aluminium (2 Al^{3+} , 3 SO_4^{2-}) de concentration C inconnue, par de la soude à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La figure 1 donne le pH de la solution titrée en fonction du volume de soude versé. On peut distinguer différentes étapes au cours de ce titrage.



Pour $V = 3,7 \text{ mL}$, on a $\text{pH} = 3,7$ et pour $V = 13,8 \text{ mL}$, on a $\text{pH} = 11,2$.

Observations :

- Etape 1 : $0 < V < 3,7 \text{ mL}$, la solution est claire et limpide.
- Etape 2 : $3,7 \text{ mL} < V < 13,8 \text{ mL}$, la solution devient de plus en plus trouble.
- Etape 3 : $13,8 \text{ mL} < V < 17,2 \text{ mL}$, à la fin de cette étape, la solution est à nouveau claire et limpide.

3) Associer à chacune de ces étapes une réaction de titrage.

4) Evaluer la concentration C en sulfate d'aluminium de la solution utilisée.

5) Etablir, en utilisant des points judicieusement choisis sur la courbe, les valeurs des deux constantes d'équilibre K_s et β . On donnera aussi les valeurs de $\text{p}K_s$ et de $\log \beta$.

Problème 4 : Précipitation et complexation

Les deux parties sont indépendantes

Partie A : complexe avec l'ion cyanure

L'acide cyanhydrique HCN possède une forte odeur d'amande. Il est soluble dans l'eau et extrêmement toxique puisque 50 mg suffisent à entraîner la mort d'un être humain. Sa base conjuguée, l'ion cyanure CN^- , peut donner de nombreux complexes colorés et particulièrement stables, notamment avec l'or.

L'or est un métal noble (inerte) très recherché pour ses propriétés optiques et électriques. Il se trouve à l'état natif dans les minerais aurifères et son extraction y est difficile. Pour y remédier, deux méthodes très polluantes sont couramment utilisées : la formation d'amalgames (alliages métalliques) d'or avec le mercure ou alors l'oxydation de l'or par le dioxygène rendue possible par la présence d'ions cyanure stabilisant l'or I (Au^+) et l'or III (Au^{3+}).

Cette partie envisage l'étude thermodynamique du complexe ion tétracyanoaurate(III) et l'influence du pH sur sa stabilité.

En solution aqueuse, un mélange d'ions or III (Au^{3+}) et d'ions cyanure (CN^-) peut conduire à la formation du complexe tétracyanoaurate(III) $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ caractérisé thermodynamiquement par : $\log(\beta_4) = 56$ à 25 °C.

1. Sachant qu'en présence d'ion cyanure, l'or III (Au^{3+}) ne peut exister que sous forme libre (Au^{3+}) ou sous l'unique forme complexée $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, construire le diagramme de prédominance des espèces de l'or III en fonction de pCN où par définition : $\text{pCN} = -\log([\text{CN}^-])$ en explicitant le calcul de la frontière.

A une solution aqueuse (S) de tétracyanoaurate(III) de potassium ($\text{K}^+, \text{Au}(\text{CN})_4^-$), de concentration (C) de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, est ajouté sans variation de volume, un monoacide fort non précisé. On signale à ce titre que l'ion cyanure (CN^-) est une base de Bronsted dont l'acide conjugué (HCN) est caractérisé par une constante d'acidité (K_a) telle que : $\text{p}K_a = 9,3$ sous 25 °C.

2. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout de l'acide fort sur la solution (S) et déterminer sa constante K.
3. Pour la solution (S), déterminer à partir de quel pH 1,0 % du complexe $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ serait détruit. Conclure sur l'éventuelle stabilité du complexe ion tétracyanoaurate(III) $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ en milieu acide.

Partie B : oxalate de calcium

L'oxalate de calcium est un cristal ionique très peu soluble dans l'eau, de formule CaC_2O_4 , composé d'un ion calcium Ca^{2+} et d'un ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dérivé de l'acide oxalique.

- 1) On mélange 50 mL d'une solution d'oxalate d'ammonium ($2 \text{NH}_4^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, et 50 mL d'une solution de nitrate de calcium ($\text{Ca}^{2+}, 2 \text{NO}_3^-$) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. L'oxalate de calcium précipite-t-il ? Si oui, quelle est la masse obtenue ?
- 2) Le précipité est récupéré par essorage sur Büchner, puis lavé à l'aide de 50 mL d'eau distillée. Quelle masse de précipité est redissoute lors de cette opération ?
- 3) Même question si le précipité est lavé par 50 mL d'une solution d'oxalate d'ammonium ($2\text{NH}_4^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Commenter le résultat obtenu.

70 à 80 % des calculs rénaux sont composés d'oxalate de calcium. L'hyperoxalurie (= excès d'ions oxalate dans l'urine) est un facteur majeur d'apparition de calculs rénaux. Dans l'urine, la concentration normale en ions Ca^{2+} est de $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 4) Tracer le diagramme d'existence de $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ en fonction de $\text{pC}_2\text{O}_4 = -\log[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ pour une concentration de tracé (= concentration totale de Ca^{2+}) $C_T = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la valeur de pC_2O_4 à ne pas dépasser pour ne pas risquer de calcul rénal.

L'oxalate de calcium peut être dissous par formation d'un complexe : la prise de magnésium en complément est recommandée pour éviter les calculs rénaux.

- 5) Soit 500 mL de solution (S) contenant 10^{-2} mol d'oxalate de calcium CaC_2O_4 . On ajoute du nitrate de fer (III) ($\text{Fe}^{3+}, 3\text{NO}_3^-$) sans variation de volume.
 - a. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dissolution du précipité par formation du complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et calculer sa constante d'équilibre. Attention : les ions oxalates ne doivent pas apparaître libres dans ce bilan.
 - b. Quelle quantité de matière de nitrate de fer (III) faut-il ajouter à la solution (S) pour dissoudre la totalité du précipité ?
- Données : $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{p}K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 8,6$; $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) = [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}(\text{aq})$ $\beta_3([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) = 10^{20}$

OUF...C'est fini !!!