



DS Chimie 8 option SI

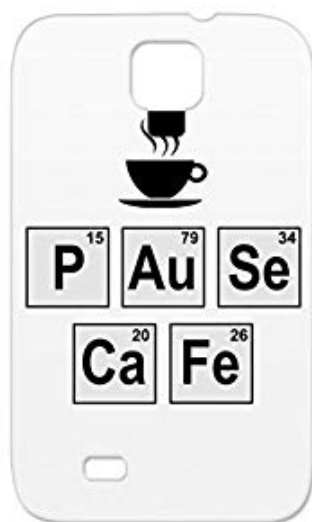


Durée : 2h

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 : Electrode au calomel saturé

Temps conseillé : 15 min

Problème 2 : Le baryum

Temps conseillé : 45 min

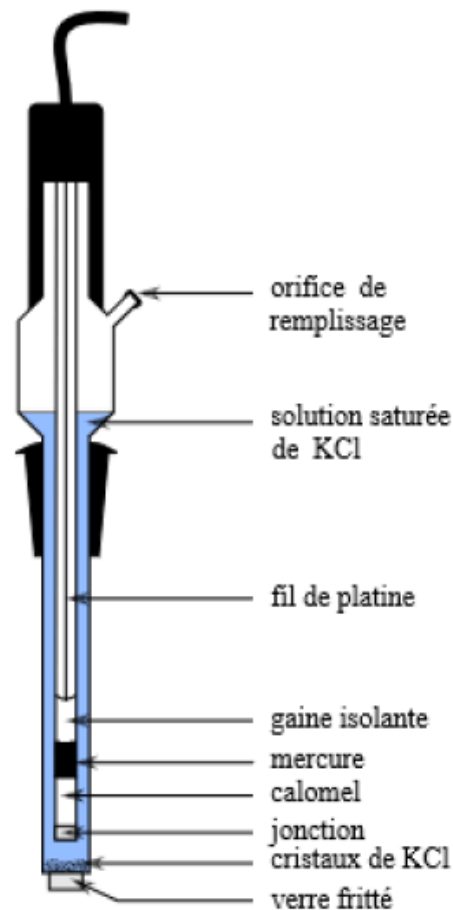
Problème 3 : Etude de la glycine

Temps conseillé : 1h

Problème 1 : Electrode au calomel saturé

Le mercure est un métal argenté brillant, le seul se présentant sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression. Son symbole Hg provient du latin, lui-même emprunté au grec, hydrargyrum qui signifie « argent liquide » (ὕδωρ, l'eau et ἄργυρος, l'argent). Ce métal, en dépit de sa haute toxicité, a eu de tout temps de nombreuses utilisations. Il intervient par exemple, sous différents états d'oxydation, dans la composition d'une électrode au calomel saturée.

L'électrode au calomel saturée (ECS) est composée de mercure métallique ($\text{Hg}_{(l)}$) en contact avec du calomel ($\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$) lui-même en équilibre avec une solution saturée en chlorure de potassium (KCl). C'est une électrode de 2^{ème} espèce, faisant intervenir le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine plongeant dans le mercure. Un schéma représentant cette électrode est proposé ci-contre.



Données :

* Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

* En solution aqueuse à 298 K, on prendra : $RT.\ln 10/F = 0,06 \text{ V}$

* Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 et à 298 K :

$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$
$E^\circ = 0,27 \text{ V}$	$E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$	$E^\circ_2 = 0,13 \text{ V}$

On donne $K_s(\text{KCl}) = 7,94$ à 298 K.

1. Calculer la concentration en ions chlorure dans une solution saturée en chlorure de potassium.
2. L'électrode au calomel saturée est en réalité une demi-pile. Donner la représentation conventionnelle de cette demi-pile.
3. Indiquer le nombre d'oxydation du mercure Hg dans le calomel Hg_2Cl_2 .
4. En utilisant la relation de Nernst associée au couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$, montrer que le potentiel de l'ECS est constant à température fixée. Quel est le rôle joué par l'ECS en potentiométrie ?
5. Application numérique : calculer le potentiel de l'ECS à 298 K.

Le baryum est l'élément chimique de numéro atomique 56, de symbole Ba. Le sulfate de baryum (ou barytine), très peu soluble, est opaque aux rayons X, c'est pourquoi il est utilisé comme contrastant en radiologie ainsi que comme matériau de protection. Sa forte densité fait aussi utiliser la barytine dans les boues lubrifiantes utilisées dans les forages pétroliers.

Solubilité du sulfate de baryum BaSO_4

1. Ecrire l'équation de la réaction chimique permettant de définir le produit de solubilité du sulfate de baryum.
2. Définir en une phrase la solubilité d'un solide ionique.
3. Calculer s_0 , la solubilité du sulfate de baryum dans l'eau pure.
4. Calculer s , la solubilité du sulfate de baryum dans une solution de sulfate de sodium (2Na^+ , SO_4^{2-}) de concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Commenter.
5. On dispose d'une masse $m = 0,230 \text{ g}$ de sulfate de baryum $\text{BaSO}_{4(s)}$. Quel volume d'eau distillée doit-on utiliser au minimum si on veut dissoudre le solide complètement ?
6. On a obtenu par synthèse une masse $m = 0,230 \text{ g}$ de sulfate de baryum $\text{BaSO}_{4(s)}$. On souhaite laver ce solide pour le débarrasser de ses impuretés. Quel volume d'eau distillée doit-on utiliser au maximum si on veut perdre moins de 1% du précipité ?

Dosage

On souhaite doser une solution de sulfate de sodium (2Na^+ , SO_4^{2-}) de concentration C_0 en ions sulfate. Pour cela, on verse une solution de chlorure de baryum (Ba^{2+} , 2Cl^-) de concentration $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ de la solution à doser contenue dans un bécher. A l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductivité de la solution. Le tracé de la conductivité de la solution, en fonction du volume V de solution titrante versé, permet de relever un volume équivalent $V_{\text{eq}} = 12,0 \text{ mL}$.

7. Déterminer la concentration C_0 de la solution d'ions sulfate dosée.
8. Montrer par le calcul que le sulfate de baryum a précipité dès la 1^{ère} goutte de solution de chlorure de baryum versée. On prendra pour le volume d'une goutte : $V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$.
9. Donner, en la justifiant, l'allure de la courbe de conductivité tracée.
10. Définir la conductivité corrigée. Quel est son intérêt ? Fallait-il l'utiliser ici ?

Données :

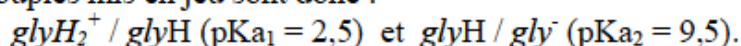
Masses molaires : $M(\text{Ba}) = 137 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
Produits de solubilité : $\text{pKs}(\text{BaSO}_4) = \text{pK}_s = 10,0$

Problème 3 : Etude de la glycine

On prendra bien soin d'appliquer la méthode de la RP !

La glycine (ou acide-2-aminoéthanoïque) est le plus simple des acides α -aminés, sa formule est $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. La glycine est notamment un précurseur de la créatine (dans le foie), du glutathion (composé qui participe à la réduction des radicaux libres dans l'organisme) et de l'acétylcholine (neurotransmetteur).

Lors de l'introduction de la glycine en solution aqueuse, la fonction basique de la molécule (l'amine $-\text{NH}_2$) réagit sur la fonction acide ($-\text{COOH}$) de manière totale : on obtient un ion amphotère globalement neutre mais dans lequel il y a séparation de charges. La glycine dissoute dans l'eau se trouve donc essentiellement sous forme de zwitterion (ou amphion) $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ que l'on notera glyH . On lui associe deux constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} . On notera glyH_2^+ le diacide et gly^- la dibase. Les couples mis en jeu sont donc :



A/ La glycine

1. Tracer le diagramme de prédominance correspondant.
2. Estimer la valeur du pH d'une solution de glycine glyH de concentration $C_g = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

B/ Dosage de la glycine

3. On dose $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de glycine glyH de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le pH de la solution à l'équivalence.

C/ Glycine en solution tampon

4. On prépare une solution tampon à $\text{pH} = 10$ selon le protocole suivant : on dissout une masse m de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ (solide ionique totalement soluble dans l'eau) dans $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) à $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et on complète le volume jusqu'à $V_{\text{tot}} = 250 \text{ mL}$ avec de l'eau distillée. Déterminer la valeur de la masse m que l'on doit peser pour obtenir cette solution tampon de $\text{pH} = 10$.
5. On introduit $n_0 = 0,10 \text{ mol}$ de glycine dans $V_t = 1,0 \text{ L}$ de la solution tampon précédente. Le pH reste constant et égal à 10. Sous quelles formes la glycine est-elle majoritaire en solution à ce pH ? Déterminer leurs concentrations.

Données :

- Masses molaires (en g.mol^{-1}) : N : 14,0 ; H : 1,00 ; Cl : 35,5
- $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

OUF...C'est fini !!!