

Correction du devoir de chimie 1
(à rendre le 15 Septembre)

Exercice 1 (CCINP , PC , 2019)

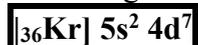
Q1. A partir des informations « Rh sur la 5^{ème} période et possédant 9 électrons de valence », on en déduit que toutes les sous couches associées au remplissage des 4 premières périodes sont remplies, soit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ ou 36 électrons.

Alors

-le nombre total d'électrons de valence peut se calculer selon $36 + 9 = 45$.

Un atome étant neutre on en déduit le numéro atomique (par def. nombre de protons) : **Z = 45**

-la configuration électronique dans l'état fondamental selon la règle de Kleschkowski :



Q2. La configuration d'un ion métallique se déduit de celle de l'atome en enlevant en priorité les électrons sur la sous couche ns. Pour le Rhodium(III), on devrait alors obtenir $[_{36}\text{Kr}] 4d^6$.

Dans la configuration indiquée, **la sous couche 4d est à moitié remplie, ce qui constitue un facteur de stabilité.**

Q3. Les propriétés chimiques sont liées aux électrons de valence et deux éléments situés sur la même colonne se caractérisent par une même structure pour la couche de valence.

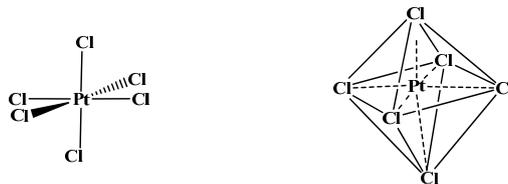
On retient donc l'élément situé dans la même colonne que le rhodium, ce qui correspond à des numéros atomiques $Z = 45 - 18 = 27$ ou $Z = 45 + 18 + 14 = 77$

Conclusion : on retient **l'iridium**

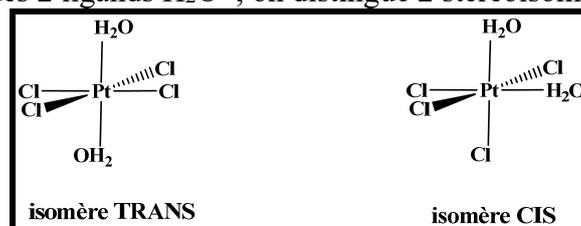
Q4. Les ions chlorure sont des ligands monodentates, le complexe PtCl_6^{2-} est alors caractérisé par une coordination égale à 6, ce qui lui confère une géométrie octaédrique (Pt est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par Cl)

Entre deux liaisons Pt-Cl quelconques, on a un angle de 90°

Représentation :



Q5. Selon la position relative des 2 ligands H_2O , on distingue 2 stéréoisomères :



Ces deux stéréoisomères ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir, ils ne peuvent être énantiomères et donc ils sont **diastéréoisomères**

Q6. Les espèces A à G s'identifient aux complexes successifs obtenus lors de la complexation des ions Rh^{3+} en solution, présents sous la forme $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, par les ions chlorure.

Par exemple $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

Pour cette réaction : $Kf1 = \frac{[Rh(H_2O)_5]}{[Rh(H_2O)_6][Cl^-]}$ soit

$$\log([Cl^-]) = -\log Kf1 + \log\left(\frac{[Rh(H_2O)_5 Cl^{2+}]}{[Rh(H_2O)_6]}\right)$$

Et $Rh(H_2O)_5 Cl^{2+}$ prédominant devant $Rh(H_2O)_6^{3+}$ si $\log([Cl^-]) > -\log Kf1$.

Par extension, lorsque $\log([Cl^-])$ augmente, la quantité de Cl^- augmente dans l'espèce prédominante. On en déduit

A	B	C	D	E	F	G
$Rh(H_2O)_6^{3+}$	$Rh(H_2O)_5 Cl^{2+}$	$Rh(H_2O)_4 Cl_2^+$	$Rh(H_2O)_3 Cl_3$	$Rh(H_2O)_2 Cl_4^-$	$Rh(H_2O) Cl_5^{2-}$	$RhCl_6^{3-}$

Q7. La réaction demandée est celle dont l'équation bilan est donnée dans la réponse précédente.



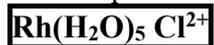
Alors $-\log K_{fl} = \log[Cl^-]$ à l'intersection des courbes relatives à A et B.

On lit approximativement sur le graphe $\log K_{fl} = +0,25$ ou $K_{fl} = 1,8$

Q8. Sur le graphe du document 4, à un pourcentage d'extraction de 90 % est associée une concentration en chlorure d'aluminium $C = 1,25 \text{ molL}^{-1}$.

On en déduit $[Cl^-] = 3 C = 3,75 \text{ molL}^{-1}$ ou $\log([Cl^-]) = 0,574$

En se reportant sur le diagramme de la figure 3, on en déduit que l'espèce prédominante est l'espèce B :



Q9. Les calculs précédents confondent concentration initiale en $AlCl_3$ (C) et concentration à l'équilibre, ceci ne peut être validé que si le chlorure d'aluminium est introduit en excès par rapport aux cations métalliques ;

Par ailleurs, il faut que la concentration C choisie permette de complexer **efficacement** et **sélectivement** les cations Rh^{3+} (% d'extraction grand pour le rhodium et négligeable pour le platine)

Les extractions supposent de séparer phase aqueuse et phase organique : la verrerie judicieusement choisie est une **ampoule à décanter**.

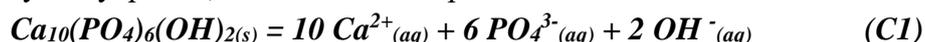
La quantité de complexes extraite est plus importante si on réalise plusieurs extractions plutôt qu'une.

La neutralisation de la phase organique consiste à éliminer les éventuelles traces d'acide (HNO_3).

Exercice 2 : (Mines -Ponts, PSI, 2011)

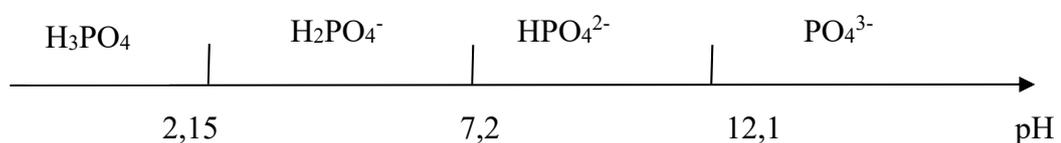
Q1. Rappels : pour calculer une solubilité, on se place dans une solution saturée à l'équilibre ; cette solution est caractérisée par la réaction de dissolution de l'espèce solide.

► Dans le cas de l'hydroxyapatite, cette réaction est précisément celle fournie dans l'énoncé.



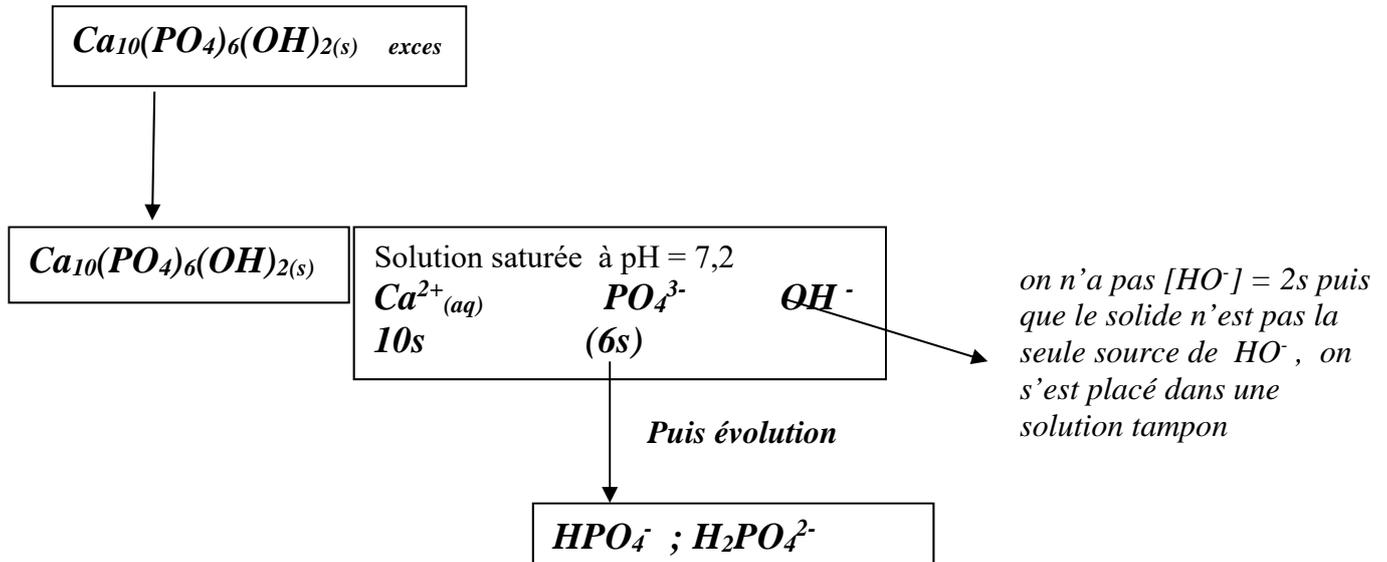
► Par ailleurs ici le pH de la solution est fixé à 7,2 et les ions phosphate ont des propriétés basiques : **il faut s'interroger sur leur évolution éventuelle dans la solution de pH = 7,2.**

Si on trace le diagramme de prédominance des espèces acide-base, on obtient



Ainsi , à pH = 7,2 , PO_4^{3-} évolue quantitativement vers $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} avec en plus $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$

► Ensuite , on cherche à relier la solubilité aux concentrations des espèces impliquées dans cette réaction : il suffit de faire un bilan de matière .



Finalemnt , on a $[Ca^{2+}] = 10s$ et $6s = [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^{2-}] = 2 [HPO_4^{2-}]$
 Enfin on applique la loi d'action des masses : $K_s = [Ca^{2+}]^{10} [PO_4^{3-}]^6 [HO^-]^2 / C^{o18}$

et $K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$ soit $[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3}[HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a3}(3s)}{[H_3O^+]}$

Soit $K_s = (10s)^{10} \left(\frac{K_{a3}(3s)}{[H_3O^+]} \right)^6 [HO^-]^2 = \frac{3^6 10^{10} K_{a3}^6 K_e^2}{[H_3O^+]^6} s^{16}$

avec $[H_3O^+] = 10^{-7,2}$ $[HO^-] = 10^{-14} / 10^{-7,2} = 10^{-6,8}$

$K_{a3} = 10^{-12,1}$ $K_s = 10^{-117}$

$s^{16} = 10^{-117-8*7,2+6*12,1+2*14} / 10^{10} = 3^6 * 10^{-74} / (3^6 * 10^{10}) = 10^{-84} / 3^6$ $s^{16} = 1,37.10^{-87}$

$s = 3,72 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$

Remarque : si on ne tient pas compte de l'évolution des ions phosphate dans le milieu , on a

	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s)$	$10 Ca^{2+}(aq)$	$6 PO_4^{3-}(aq)$	$2 OH^-(aq)$
initial	Exces*			
équilibre	exces	10s	6s	Fixé par tampon

Enfin on applique la loi d'action des masses : $K_s = [Ca^{2+}]^{10} [PO_4^{3-}]^6 [HO^-]^2 / C^{o18}$

Soit **$K_s = (10s)^{10} (6s)^6 [HO^-]^2 / C^{o18}$** avec $[HO^-] = 10^{-14} / 10^{-7,2} = 10^{-6,8}$

$s^{16} = 10^{-117+2*6,8-10} / 6^6$ $s = (10^{-113,4} / 6^6)^{1/16}$ **$s = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$**

3. La notion de « prévision de sens de réaction » doit renvoyer à la condition d'évolution thermodynamique , c'est-à-dire

Evolution dans le sens direct si $Q_r < K^\circ$

Or $Q_r = [Ca^{2+}]^{10} [PO_4^{3-}]^6 [HO^-]^2$

Or $[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3}[HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]}$ A.N. $[PO_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$

$Q_r = 2,5 \cdot 10^5 * 10^{-4*10-6*9-2*6,8} = 2,5 \cdot 10^{-102}$

$Q_r > K^\circ = 10^{-117}$: réaction de dissolution (C1) non favorisée

3- La dissolution peut être observée si $Q_r < K_s$ soit $[Ca^{2+}]^{10} [PO_4^{3-}]^6 [HO^-]^2 < K_s$

Avec $[Ca^{2+}] = 2.10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ et $[HPO_4^{2-}] = 2,0.10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, on pose C la concentration commune

Or $[PO_4^{3-}] = \frac{Ka_3[HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]}$ et $[HO^-] = Ke / [H_3O^+]$

La condition cherchée s'écrit donc $[Ca^{2+}]^{10} \left(\frac{Ka_3[HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]} \right)^6 \left(\frac{Ke}{[H_3O^+]} \right)^2 < K_s$

Soit $[H_3O^+]^8 > \frac{[Ca^{2+}]^{10} (Ka_3[HPO_4^{2-}])^6 Ke^2}{K_s}$ et $pH < \frac{1}{8} [-\log(C^{16}) + 6pKa_3 + 2pKe - pKs]$

$pH < 5,4$

4-Pour le phosphate de calcium, la condition de précipitation s'écrit $[Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 > K_{s2}$

Avec $[Ca^{2+}] = 2.10^{-4} \text{ molL}^{-1} = [HPO_4^{2-}] = C$ et $[PO_4^{3-}] = \frac{Ka_3[HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]}$; on obtient

$[Ca^{2+}]^3 \left(\frac{Ka_3[HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]} \right)^2 > K_{s2}$ soit $[H_3O^+]^2 < \frac{C^5 Ka_3^2}{K_{s2}}$ ou

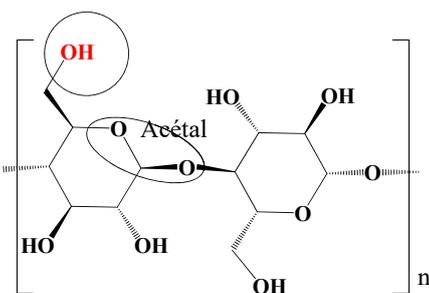
$pH > \frac{1}{2} [-\log(C^5) + 2pKa_3 - pK_{s2}]$

$pH > 8$

Exercice 3 : (Agro Veto TB 2020)

Q1. Nom des fonctions :

Alcool



Dans chaque motif cellobiose, on compte

6 fonctions alcool

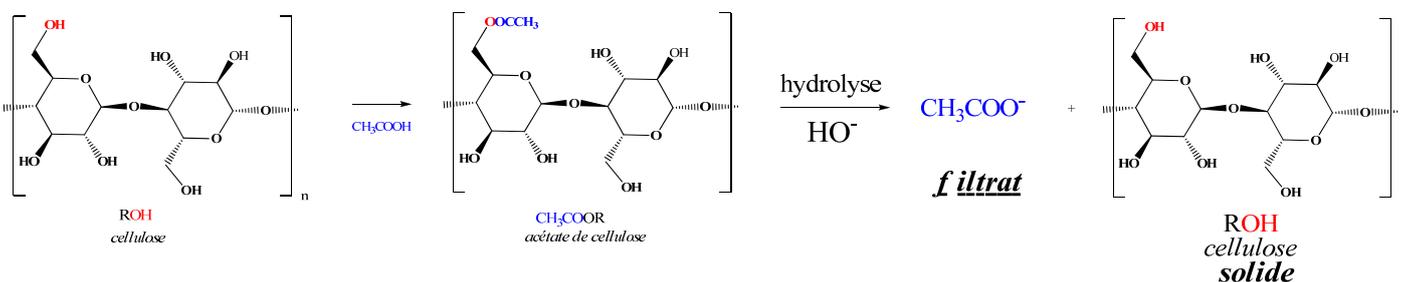
Si la réaction de formation de l'acétate de cellulose était totale, on obtiendrait

6 fonctions ester

Q2.

« S'appropriier – Analyser » :

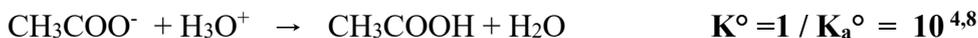
Les transformations chimiques réalisées à partir de la cellulose sont décrites sur le schéma suivant sur une seule fonction alcool :



Ainsi le filtrat contient les ions **acétate CH_3COO^-** et les ions **HO^- en excès** (*bien lire l'énoncé : il est question de dosage en retour de la soude, aussi il reste nécessairement des ions hydroxyde en solution*). Par ailleurs, en supposant qu'au bout de 6 heures la réaction d'hydrolyse est totale, on a $n(\text{CH}_3\text{COO}^- \text{, filtrat}) = n(\text{ester initialement présent dans l'acétate})$.

En conclusion, le filtrat est modélisé par une solution aqueuse mélange de CH_3COO^- et HO^- .

Lors du dosage par l'acide chlorhydrique, il se produit les réactions d'équation :



Compte tenu des valeurs de leur constante d'équilibre, ces deux réactions peuvent servir de support à un dosage et compte tenu de l'écart entre les 2 valeurs, ces réactions se font successivement.

Ainsi

Pour $V < V_{e1} = 7,9 \text{ mL}$: dosage des ions HO^- en excès selon $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Pour $V_{e1} < V < V_{e2} = 10,0 \text{ mL}$: dosage des ions CH_3COO^- selon $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

Q3. Les relations aux équivalences s'écrivent :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{HO}^-, V_{e1}) = n(\text{HO}^-, \text{filtrat})/5 = [n_0 - n_{\text{ester}}]/5 \quad \text{où } n_0 = n(\text{HO}^-)_{\text{initial}} = C_b V_b$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{CH}_3\text{COO}^-, V_{e2}) \quad \text{et} \quad n_{\text{ester}} = n(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{filtrat}) = 5 n(\text{CH}_3\text{COO}^-, V_{e2})$$

n_{ester} peut être déterminée indifféremment à partir des 2 relations :

$$\text{A partir de } V_{e1} = 7,9 \text{ mL} \quad n_{\text{ester}} = (25 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 0,5 \cdot 7,9 \cdot 10^{-3}) = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{A partir de } V_{e2} = 10,0 \text{ mL} \quad n_{\text{ester}} = 5 \cdot 0,5 \cdot (10,0 - 7,9) \cdot 10^{-3} = c$$

$$\boxed{n_{\text{ester}} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Q3. Conformément au schéma de la question Q2, l'estérification consiste à remplacer 1 H par 1 groupe acétyl CH_3CO de masse molaire $M_{\text{acétyl}} = 2 \cdot 12 + 16 + 3 \cdot 1 = 43 \text{ g mol}^{-1}$

La masse molaire d'un motif est donnée : $M_{\text{motif}} = 324 \text{ g mol}^{-1}$

Pour un degré d'estérification, la masse molaire d'un motif d'acétate de cellulose s'exprime alors selon

$$M' = 324 - x \cdot M_{\text{H}} + x \cdot M_{\text{acétyl}} : M = 324 + x(43 - 1)$$

$$\boxed{M' = 324 + 42x \text{ g mol}^{-1}}$$

Q4. Pour un échantillon d'acétate de cellulose, la masse m peut s'exprimer selon

$$m = n_{\text{motif}} \cdot M' = n_{\text{motif}} (324 + 42x)$$

Et par ailleurs : $n_{\text{ester}} = x n_{\text{motif}}$

$$\text{On en déduit : } \frac{m}{n_{\text{ester}}} = \frac{n_{\text{motif}}(324+42x)}{x n_{\text{motif}}} = \frac{324+42x}{x} \quad \text{et par conséquent : } x = \frac{324 n_{\text{ester}}}{m - 42 n_{\text{ester}}}$$

Q5. Application numérique : $x \approx 6,08$, soit $\boxed{x = 6}$

Dans les conditions où elle a été réalisée, l'estérification est totale.