

DS de chimie 1 – 24 Septembre

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

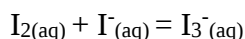
- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- Ne pas utiliser de correcteur.
- Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Première partie : solutions aqueuses

Cette partie est constituée de 4 sous parties indépendantes et des données nécessaires à leur résolution sont réunies en fin de partie .

I-1 solubilité du diiode

La solubilité du diiode est relativement faible dans l'eau : $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 298 K. Pour accroître cette solubilité, le diiode peut être dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$. Le diiode réagit avec les ions iodure pour former des anions triiodure, transformation modélisée par la réaction d'équation

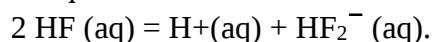


dont la constante d'équilibre K° vaut $4,6 \times 10^2$ à 298 K.

Q1. Déterminer la solubilité du diiode dans une solution aqueuse contenant initialement de l'iodure de potassium à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Commenter.

I2- Solutions aqueuses d'acide fluorhydrique

En solution aqueuse, l'acide fluorhydrique est un acide faible. Par ailleurs, il est susceptible d'interagir avec l'ion fluorure pour former l'ion HF_2^- . Il est donc à la fois donneur et accepteur d'ions fluorure, cette propriété est modélisée par la réaction d'équation :



Un diagramme de prédominance des espèces fluorées est représenté figure 1. La grandeur C représente la concentration totale en élément fluor (C est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Sur une frontière séparant deux domaines, la concentration en élément fluor est la même pour chacune des deux espèces.

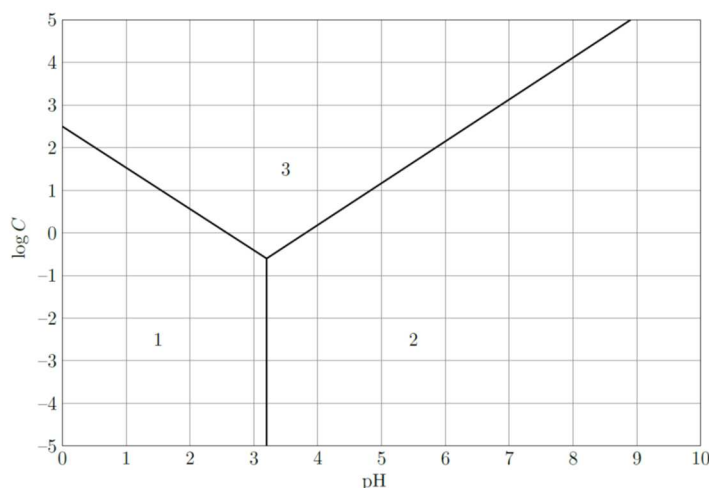


Figure 1 : Diagramme de prédominance des espèces fluorées en solution aqueuse à 298 K

- Q 2.** Déterminer graphiquement le pK_a du couple HF/F^- en explicitant la méthode suivie.
- Q 3.** Déterminer, à partir de ce diagramme, la constante d'équilibre de la réaction modélisant les propriétés de donneur et d'accepteur d'ions fluorure de l'acide fluorhydrique.
- Q 4.** Retrouver par un raisonnement théorique, l'équation de la frontière entre les domaines 2 et 3.

I3. Formule d'un polyborosiloxane

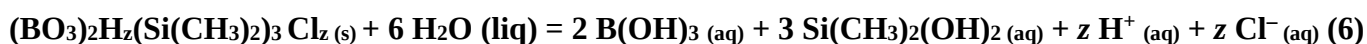
Des objets viscoélastiques peuvent être constitués de « polyborosiloxanes », préparés par polymérisation directe entre le dichlorodiméthylsilane $Si(CH_3)_2Cl_2$ et l'acide borique $B(OH)_3$, à $90^\circ C$. Le matériau ainsi visé peut être décrit par la formule brute $(BO_3)_2(Si(CH_3)_2)_3$.

Q5. Écrire l'équation de la réaction chimique et vérifier qu'il se forme HCl .

Si le matériau visé est décrit par la formule brute $(BO_3)_2(Si(CH_3)_2)_3$, il subsiste cependant toujours des groupes OH et Cl n'ayant pas réagi, la formule brute réelle du matériau est donc $(BO_3)_2H_z(Si(CH_3)_2)_3 Cl_z$ où z est un nombre réel positif traduisant la présence d'atomes d'hydrogène (liés à des atomes d'oxygène) et de chlore (liés à des atomes de silicium) dans le matériau final.

Q6. Donner la valeur de z si la réaction entre l'acide borique et le dichlorodiméthylsilane a été totale et a consommé tous les groupes OH et Cl . Donner la valeur de z si la réaction entre l'acide borique et le dichlorodiméthylsilane n'a pas du tout eu lieu.

On cherche à déterminer expérimentalement la valeur de z dans un échantillon du matériau obtenu par réaction entre l'acide borique et le dichlorodiméthylsilane. Pour cela, le matériau est dans un premier temps hydrolysé dans un mélange eau-méthanol. Ce processus peut être modélisé par la réaction totale d'équation (6) :



On obtient ainsi une solution, notée S , de volume $V_0 = 50,0$ mL.

Cette solution S est titrée par de la soude (Na^+ , HO^-), en présence d'indicateurs colorés.

On s'intéresse dans un premier temps au titrage d'une solution constituée exclusivement d'acide borique $B(OH)_3$ par la soude. On note $BO(OH)_2^-$ la base conjuguée de l'acide borique, formant avec lui un couple de pK_a ($B(OH)_3 / BO(OH)_2^-$) = 9,2.

On donne figure 2 la courbe de titrage pH-métrique d'un échantillon de volume $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ par de la soude de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

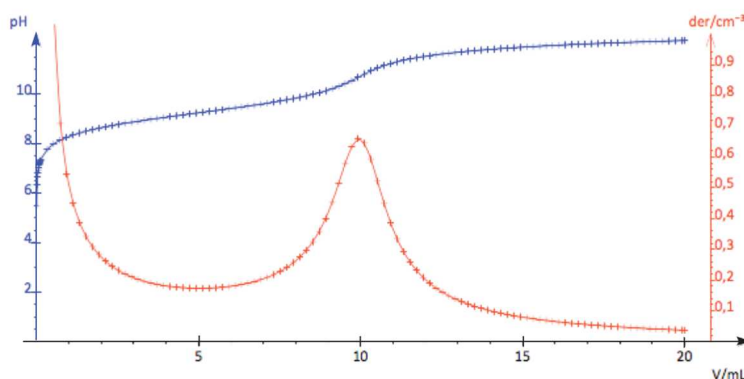


Figure 2 : évolution du pH en fonction du volume de titrant et sa dérivée (« der ») lors du titrage de $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ par de la soude de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Q7. Indiquer si le volume à l'équivalence déterminé à partir de la courbe de titrage pH-métrique est bien celui attendu. Justifier la réponse.

Q8. Pour un volume inférieur au volume à l'équivalence, déterminer l'expression du pH en fonction du volume de titrant V . En déduire que la courbe de la figure 2 est compatible avec la valeur de pK_a fournie pour le couple $H_3BO_3 / BO(OH)_2^-$.

Lors de ce titrage, on ajoute fréquemment un excès de mannitol (composé organique de formule brute $C_6H_{14}O_6$), composé qui modifie les propriétés acido-basiques de l'acide borique. On admet que, dans les conditions utilisées ici, en présence de mannitol, l'acide borique se comporte comme un acide de « pK_a apparent » $pK_a' = 5,2$.

On donne figure 3 la courbe de titrage pH métrique d'un échantillon de volume $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'un excès de mannitol par de la soude de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

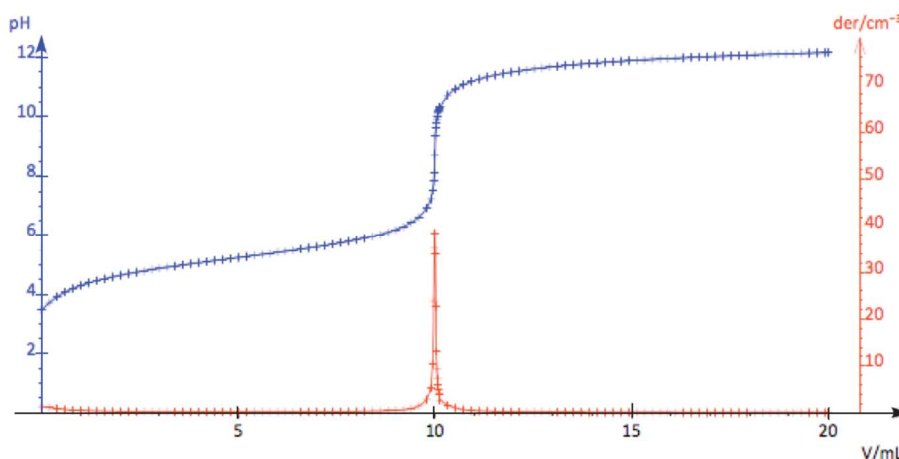


Figure 3: évolution du pH en fonction du volume de titrant et sa dérivée (« der ») lors du titrage de $V_0 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide borique de concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'un excès de mannitol par de la soude de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q9. Décrire brièvement les analogies et les différences entre les 2 courbes de pH (sans et avec mannitol) et conclure.

On envisage à présent le titrage de la totalité ($V_0 = 50,0$ mL) de la solution issue de l'hydrolyse d'un échantillon de masse $m_0 = 200,0$ mg du matériau (solution S), en l'absence de mannitol mais en présence d'un indicateur coloré, le rouge de méthyle, par de la soude de concentration C égale à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe pH-métrique obtenue est donnée figure 4

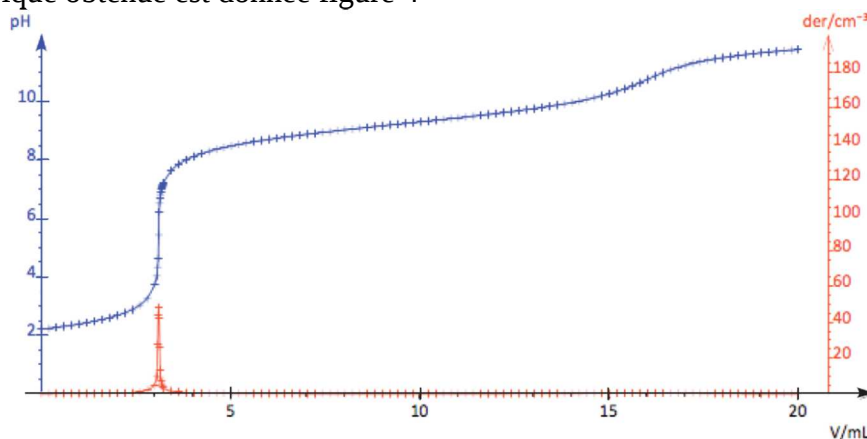


Figure 4 : évolution du pH en fonction du volume de titrant et sa dérivée (« der ») lors du titrage de $V_0 = 50,0$ mL de solution S, en l'absence de mannitol mais en présence de rouge de méthyle, par de la soude de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On observe un virage de l'indicateur coloré (du rouge au jaune) pour un volume $V_1 = 3,1$ mL.

Q10. Justifier le choix du rouge de méthyle (par rapport au bleu de bromothymol et à la phénolphtaléine) pour cette expérience.

On envisage à présent le titrage de la totalité ($V_0 = 50,0$ mL) de la solution issue de l'hydrolyse d'un autre échantillon de masse $m_0 = 200,0$ mg du même matériau (solution S), en présence de mannitol et d'un autre indicateur coloré, la phénolphtaléine, par de la soude de concentration C égale à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe pH--métrique obtenue est donnée figure 5.

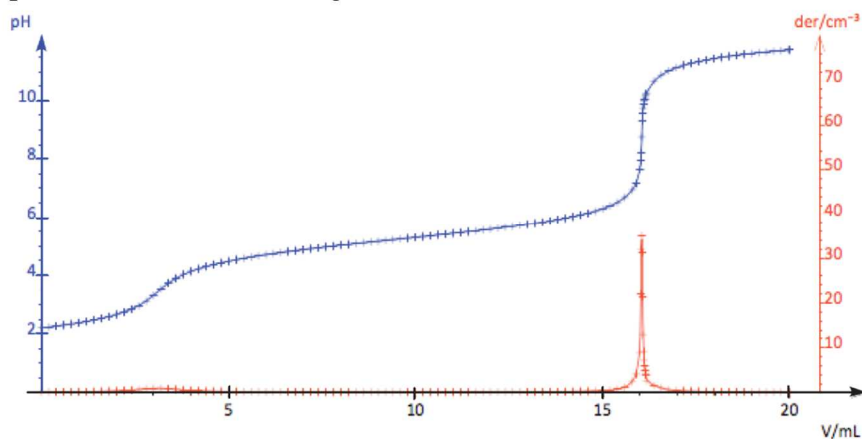


Figure 5 : évolution du pH en fonction du volume de titrant et sa dérivée (« der ») lors du titrage de $V_0 = 50,0$ mL de solution S, en présence de mannitol et de phénolphtaléine, par de la soude de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On observe un virage de l'indicateur coloré (de l'incolore au rose) pour un volume $V_2 = 16,0$ mL.

Q11. À partir des résultats de ces deux titrages de solutions issues de l'hydrolyse d'échantillons de masse $m_0 = 200,0$ mg de matériau, déterminer les quantités d'ions H^+ et d'acide borique contenues dans $V_0 = 50,0$ mL de solution S.

Q12. En déduire la valeur de z .

Un autre mode d'analyse du matériau consiste à décomposer totalement un échantillon de masse $m_0 = 200,0$ mg du matériau dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique, à chaud. Le mélange obtenu est évaporé puis porté à 700°C .

On récupère après ces opérations une masse $m = 161,5$ mg d'un solide constitué exclusivement d'oxyde de bore B_2O_3 et de silice SiO_2 , contenant tout le bore et le silicium initialement présents dans l'échantillon de masse $m_0 = 200,0$ mg du matériau.

Q13. Déterminer la valeur de z à l'aide de cette expérience.

Données : **pH de virage d'indicateurs colorés acido-basiques :**

Rouge de méthyle : rouge – 4,4 – 6,2 – jaune

Bleu de bromothymol : jaune – 6,0 – 7,6 – bleu

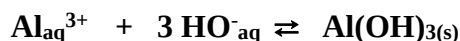
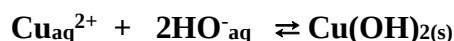
Phénolphtaléine : incolore – 8,2 – 10,0 – rose

Masses molaires atomiques

Atome	H	B	C	O	Si	Cl
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1,01	10,81	12,01	16,00	28,09	35,45

I4.Neutralisation d'effluents par une solution d'hydroxyde de potassium

Certaines industries, notamment celle du traitement des métaux, mais aussi les tanneries, produisent comme effluents des solutions aqueuses chargées de sels de métaux lourds. Le premier traitement d'épuration consiste à effectuer la précipitation de ces métaux sous forme d'hydroxydes. Nous allons nous intéresser à la neutralisation d'un effluent contenant du cuivre (chlorure de cuivre) et de l'aluminium (chlorure d'aluminium), dont les réactions de précipitation sont :



On supposera que les seules espèces aluminiques présentes en solution sont : $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ que l'on notera $\text{Al}_{\text{aq}}^{3+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$, qui sont reliées par un équilibre dépendant du pH :



Les constantes K_s^{C} , K_s^{A} , β_4 de ces équilibres sont données par :

$$\text{p}K_s^{\text{C}} = \text{p}K_s (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19$$

$$\text{p}K_s^{\text{A}} = \text{p}K_s (\text{Al}(\text{OH})_3) = 33$$

$$\log \beta_4 = 34$$

On simule ce processus au laboratoire de la façon suivante :

- dans un bécher, on verse 100 mL d'une solution A de potasse de concentration 0.01 mol.L^{-1}
- à l'aide d'une burette, on ajoute progressivement une solution B contenant des ions Cu^{2+} , Al^{3+} et NO_3^{-} dont la concentration est $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour chacun des 2 cations. Le pH de cette solution B est de 3.

On relève en continu le pH et on dose les espèces en solution sur des prélèvements de volume négligeable. Le graphe du pH en fonction du volume de solution B ajouté est donné sur la **figure 1** ci dessous.

La concentration totale en aluminium dissout est tracée, en fonction du volume de solution B ajouté, sur la **figure 2**.

La concentration totale en cuivre dissout est tracée, en fonction du volume de solution B ajouté, sur la **figure 3**.

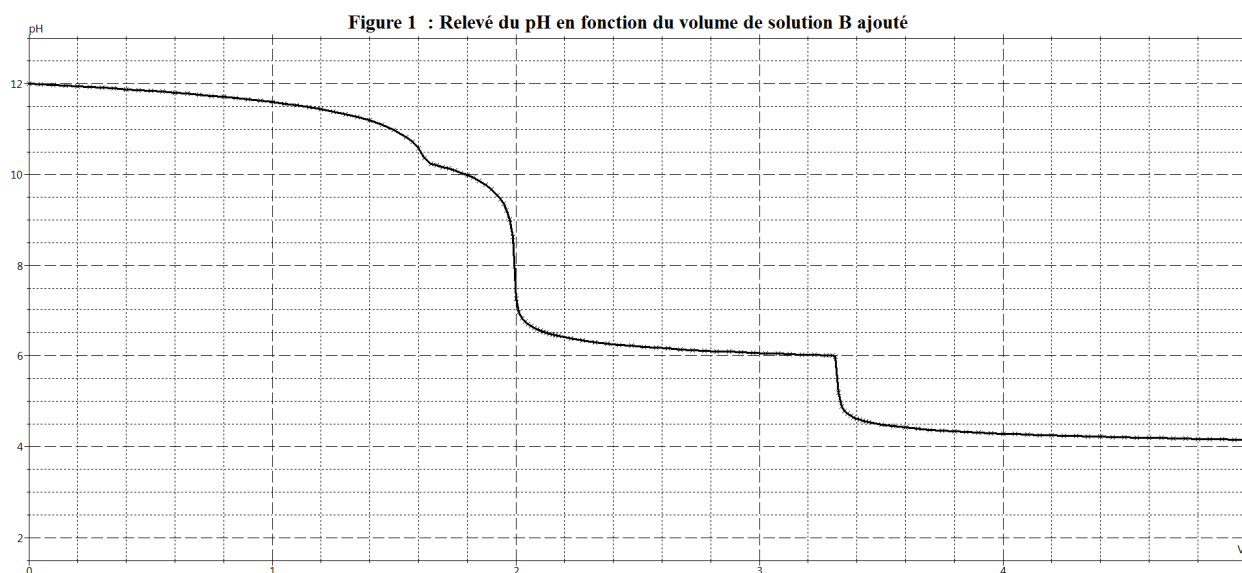
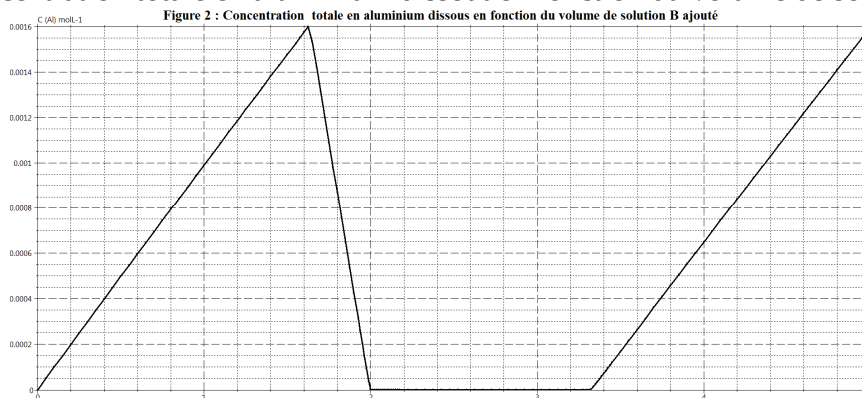
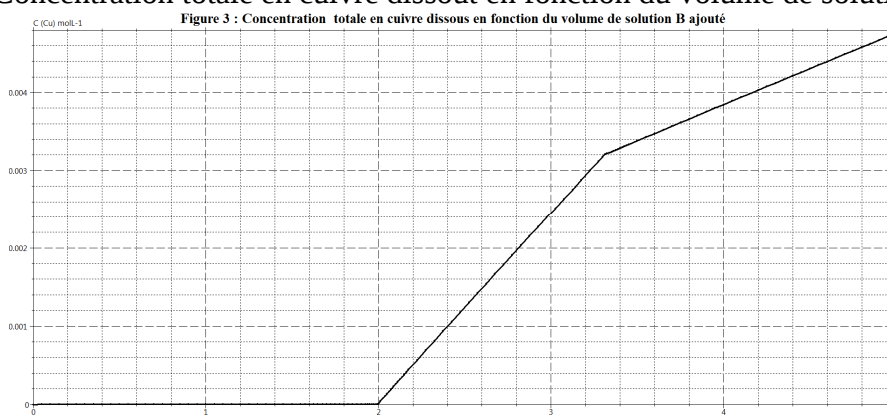


Figure 2 : Concentration totale en aluminium dissout en fonction du volume de solution B ajouté :**Figure 3 :** Concentration totale en cuivre dissout en fonction du volume de solution B ajouté :

Q14. On s'intéresse tout d'abord à la solution initiale simulant l'effluent à traiter :

Montrer qu'elle est stable, c'est-à-dire que la précipitation des hydroxydes ne s'y produit pas spontanément. Montrer que la concentration en ions hydronium (H^+) est négligeable devant la concentration en cations métalliques. On négligera l'effet des ions hydronium de l'effluent dans toute la suite du problème.

On distingue sur la courbe de variation du pH en fonction du volume d'effluent ajouté (figure 1) plusieurs zones, numérotées de I à IV, qui correspondent à des systèmes réactionnels différents que nous allons chercher à comprendre.

Q15. Zone I

15a-Donner la forme majoritaire sous laquelle se trouve l'aluminium dissout dans la zone I.

Décrire l'équilibre, impliquant des ions OH^- , de solubilisation de $Al(OH)_3$ en cette espèce majoritaire. En calculer la constante K_s^b . On donnera l'expression littérale en fonction des concentrations, puis en fonction des grandeurs définies dans l'énoncé et enfin le logarithme de la valeur numérique.

15b-Identifier le seul précipité qui se forme dans la zone I. Montrer que ce précipité se forme dès que la première goutte d'effluent, d'un volume égal à 0,05mL, est ajoutée.

Q16. Zone II

16a- Comment interpréter la diminution de la concentration en aluminium dissout dans cette zone ?

16b- Déterminer l'équation bilan des 2 réactions se produisant dans cette zone, montrer qu'elles font uniquement intervenir des espèces contenant un élément métallique. Pour chaque réaction, évaluer sa constante d'équilibre.

16c-Connaissant le volume ajouté (1,6 mL), justifier la valeur du pH du point séparant la zone I de la zone II.

16d-Identifier l'espèce aluminique soluble prépondérante dans la zone II : en déduire la composition qualitative de la solution obtenue si on interrompt l'ajout d'effluent dans la zone II.

Q17. Zone III

17a. Dans cette zone la concentration en cuivre soluble, présentée sur la courbe 3, augmente fortement avec le volume d'effluent versé : expliquer ce phénomène en écrivant l'équation bilan de la réaction prépondérante dans cette zone. Evaluer la constante d'équilibre de cette réaction .

17b. Expliquer aussi pourquoi le pH varie peu dans cette zone.

17c. Retrouver par le calcul la valeur du volume marquant la fin de la zone 3 .

Q18. Zone IV

Décrire les phénomènes intervenant dans la zone IV.

Q19. Par analogie aux courbes 2 et 3 , donner l'allure des courbes montrant respectivement la variation du nombre de mole de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en fonction du volume de solution B ajouté .

Q20. Proposer une méthode de séparation des hydroxydes d'une part et de la solution aqueuse d'autre part.

Q21. L'aluminium n'est pas toxique (c'est même un produit de traitement des eaux très utilisé), alors que les sels de cuivre sont fortement nuisibles pour l'environnement : à quel rapport (volume ajouté)/(volume initial de solution d'hydroxyde de potassium) faut-il arrêter le processus ?

Deuxième partie : Autour des lanthanides

Cette famille de 14 éléments, située entre le lanthane ($\text{Xe}5d^16s^2$) et l'hafnium ($\text{Xe}4f^{14}5d^26s^2$), fait partie des métaux du bloc f de la classification périodique et occupe une seule et même ligne du tableau. Elle est construite par remplissage progressif des orbitales 4f. À l'état fondamental, les atomes de lanthanides ont pour configuration électronique $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ à l'exception de trois d'entre eux, le cérium, le gadolinium et le lutécium dont les configurations électroniques sont de la forme $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$. De façon générale, les orbitales f sont assez contractées et les électrons de valence sont donc très peu sensibles à leur environnement.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Q22. Dans la classification périodique des éléments, à quelle période les lanthanides appartiennent-ils ? Sous quel autre nom désigne-t-on usuellement cette famille d'éléments ?

Q23. Configurations électroniques

Q23a. Rappeler brièvement les règles permettant de déterminer la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental.

Q23b. Donner la configuration électronique attendue du cérium (on pourra utiliser une notation simplifiée de type [X](...) où « [X] » est la configuration électronique du gaz rare précédant le cérium dans le tableau périodique et « (...) » désigne le remplissage des orbitales de valence).

L'atome de cérium dans son état fondamental est-il dans ce cas paramagnétique ? Justifier.

Quel est le nombre d'oxydation maximal de l'élément cérium ?

Q23c. Donner la configuration électronique simplifiée à l'état fondamental des atomes de samarium, d'euprimum et de gadolinium.

Justifier la configuration électronique particulière du gadolinium.

Q24. L'isotope le plus stable du cérium (abondance naturelle d'environ 89%) a un nombre de masse égal à 140.

Q24a. Rappeler la signification du terme "isotope".

Le cérium possède quelques isotopes radioactifs, dont l'un a un nombre de masse égal à 141 et un temps de demi-vie de l'ordre d'un mois ; il se décompose en outre par radioactivité β^- .

Q24b. Ecrire l'équation-bilan de désintégration β^- de cet isotope.

Q24c. Etablir une relation liant le temps de demi-vie de cet isotope à la constante de vitesse de désintégration β^- . En déduire un ordre de grandeur de la valeur de cette constante de vitesse en unités du système international.

Q25. les orbitales de valence 4f

Q25a. On donne ci-contre (figure 2) pour les orbitales 4f, 5s, 5p et 6s les graphes donnant la variation de la densité radiale de probabilité de présence P^2 en fonction de $x = r/a$ où r désigne la distance au noyau et a le rayon de l'atome de Bohr, $a = 52,9$ pm.

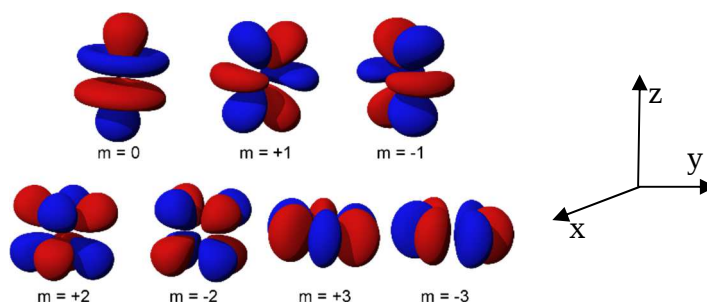
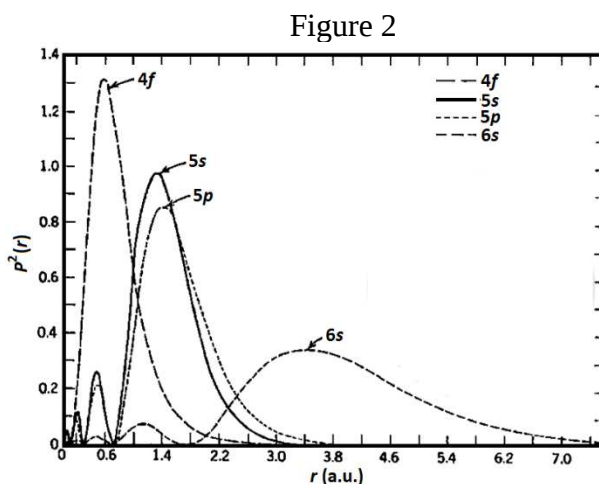
On rappelle que la probabilité de présence $PP_{r < d}$ de l'électron à une distance inférieure ou égale à

$$d \text{ s'exprime selon : } PP_{r < d} = \int_{r=0}^{r=d} P^2 dr$$

Quels sont pour les lanthanides les électrons de valence les moins sensibles à leur environnement ?

Q25b. On donne ci contre la représentation conventionnelle des 7 orbitales 4f en fonction du nombre quantique magnétique. On leur attribue aussi les noms suivants

$m=0$	f_{z^3}
$m=\pm 1$	f_{xz^2} et f_{yz^2}
$m=\pm 2$	f_{xyz} et $f_{z(x^2-y^2)}$
$m=\pm 3$	$f_{x(x^2-3y^2)}$ et $f_{y(3x^2-y^2)}$



Proposer une justification pour le nom donné à l'orbitale associée à $m=0$. Comparer la phase de cette orbitale à celle d'une orbitale d_{z^2} .

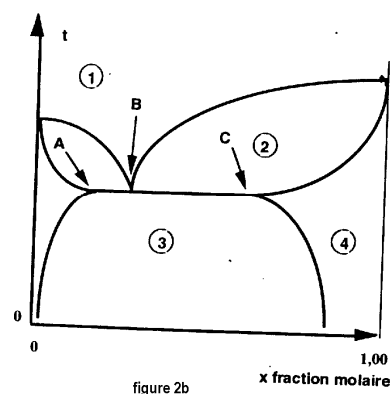
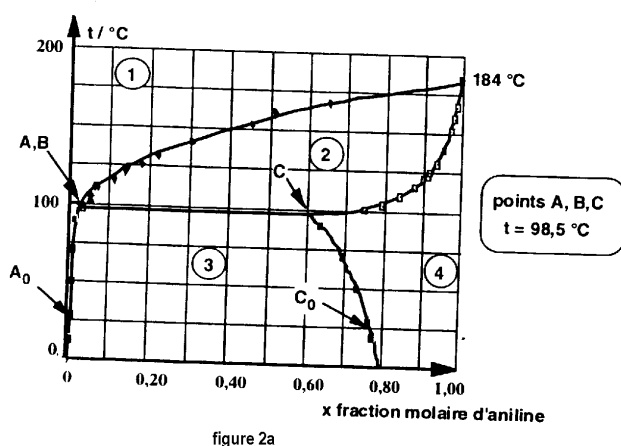
Quelle est l'orbitale f qui présente l'axe Oy comme axe de symétrie de révolution ?

Troisième partie

L'aniline est une amine dont les applications industrielles sont nombreuses : produits pharmaceutiques (acétanilide), matières colorantes (mauveine , **Fuchsine** , **noir d'aniline** ..) ou matériaux organiques polymères (isocyanates, intermédiaires de synthèse des polyuréthanes) .

Le diagramme présenté sur la figure 2a illustre les équilibres de phases caractéristiques des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique. Celui-ci est très imprécis, au voisinage de 100°C, pour les valeurs de la fraction molaire en aniline comprise entre $x_1 = 0$ et $x_1 = 0,04$; le diagramme théorique est présenté sur la figure 2b .

Par la suite , on notera A_1 l'aniline et A_2 l'eau .



Données :

- Formule chimique de l'aniline : $C_6H_5NH_2$
- Masses molaires aniline : 93 g mol^{-1} eau : 18 g mol^{-1}
- Masses volumiques à 25° C : eau : $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ aniline : $1,02 \text{ g cm}^{-3}$
- Coordonnées de quelques points A_0 et C_0 : 0,005 et 0,77

Point	A	B	C	A_0	C_0
Abscisse	0,01	0,04	0,60	0,007	0,77
Ordonnée (°C)	98,5	98,5	98,5	25	25

Q26- Rappeler l'allure générale d'un diagramme binaire isobare liquide– vapeur pour un mélange de deux constituants B_1 et B_2 dont la miscibilité est nulle à l'état liquide. On portera en abscisse la fraction molaire en composé B_1 , notée x_1 .

Mettre en évidence les courbes de rosée et d'ébullition .

Q27. En utilisant le diagramme de la figure 2a , discuter de la solubilité de l'aniline dans l'eau et de la solubilité de l'eau dans l'aniline .

Q28. A 25°C, on introduit 50 mL d'eau dans un ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire en aniline égale à 0,50.

28a. Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter ?

28b. Ce mélange est-il homogène ou hétérogène ?

28c. On chauffe ce mélange ; décrire en fonction de la température les phases liquides observées .

Q29. On réalise à 25°C une solution d'eau dans l'aniline jusqu'à saturation ; cette solution est désignée par S_1 .

29a. Indiquer sur le diagramme la position du point représentatif de la solution S_1 ainsi que sa température d'ébullition sous pression atmosphérique. Déterminer la valeur de la solubilité s_1 , on l'exprimera en grammes d'eau pour 100 g d'aniline.

29b. Proposer une méthode expérimentale permettant d'éliminer l'eau de la solution S_1 .

Q30. Dans le domaine 2, on considère le point M de coordonnées $x_M = 0,6$ et $T_M = 125^\circ\text{C}$. Déterminer le nombre de moles d'aniline en phase vapeur pour le système décrit par ce point, la masse totale du système est égale à 100g.

-FIN-