

## Devoir de chimie 1 à rendre le lundi 26 Septembre

**Exercice 1 - Le carbone  $^{14}\text{C}$** 

Le carbone possède deux isotopes stables : le  $^{12}\text{C}$ , isotope le plus abondant et le  $^{13}\text{C}$ . Parmi d'autres isotopes, le  $^{14}\text{C}$  est radioactif et le moins instable. Cet isotope est produit en permanence dans la haute atmosphère constituant ainsi un réservoir en ce radionucléide. Comme tout isotope du carbone, le  $^{14}\text{C}$  se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone  $^{14}\text{CO}_2$ . Par le biais du  $^{14}\text{CO}_2$  atmosphérique ou de celui dissous dans les océans, le  $^{14}\text{C}$  est incorporé dans tous les végétaux via le processus de la photosynthèse. Les organismes vivants l'ingèrent à travers la chaîne alimentaire. Si les échanges avec le réservoir de  $^{14}\text{C}$  cessent au sein d'un échantillon de carbone (mort d'un organisme), la teneur en  $^{14}\text{C}$  décroît alors du fait de sa désintégration radioactive selon une cinétique d'ordre 1.

On note  $\lambda$ , la constante radioactive ou constante cinétique de la désintégration du  $^{14}\text{C}$  et  $T$ , la période radioactive ou temps de demi-vie. L'activité  $A(t)$  d'un radionucléide tel que le  $^{14}\text{C}$  est définie, à l'instant  $t$ , par :

$$A = -\frac{dN}{dt}$$

$N(t)$  représentant à l'instant  $t$  la population de radionucléides de  $^{14}\text{C}$ .

La datation au  $^{14}\text{C}$  repose sur la connaissance, à l'instant de la mort d'un organisme, de l'activité du  $^{14}\text{C}$  prise comme activité initiale  $A_0$ . La mesure de l'activité  $A(t)$ , due à la quantité de  $^{14}\text{C}$  résiduel, permet de déterminer la durée écoulée depuis la mort du fossile.

**Q1.** Préciser la composition du noyau du carbone  $^{14}\text{C}$ .

**Q2.** Établir l'expression de  $N(t)$  en fonction de  $t$ , de la constante radioactive  $\lambda$  et de  $N_0$ , population des noyaux de  $^{14}\text{C}$  à un instant choisi comme instant initial  $t = 0$ . En déduire l'expression de l'activité  $A(t)$  du  $^{14}\text{C}$  en fonction de l'activité initiale, notée  $A_0$ .

**Q3.** Définir le terme " période " dans ce contexte et établir son expression en fonction de la constante radioactive  $\lambda$ .

Découverte en 1994, la grotte Chauvet recèle de nombreux charbons de bois issus de torches, de feux d'éclairage et de foyers destinés à la fabrication des pigments picturaux des nombreuses fresques qui ornent ses nombreuses salles. Un échantillon de  $10 \mu\text{g}$  de pigment pictural, prélevé dans la grotte Chauvet et assimilé à du carbone, présente une activité de  $0,25 \cdot 10^{-5}$  désintégrations par minute.

Actuellement, 1 g de carbone en équilibre avec l'atmosphère a une activité de 13,6 désintégrations par minute. L'écart relatif  $\Delta^{14}\text{C}$  exprimé en ‰, du rapport isotopique entre la population du  $^{14}\text{C}$  et celle du  $^{12}\text{C}$  est défini par :

$$\Delta^{14}\text{C} = 1000 \left( \frac{r(t)}{r(\text{actuel})} - 1 \right)$$

$$r = \frac{N_{^{14}\text{C}}}{N_{^{12}\text{C}}} \quad \text{étant le rapport isotopique à l'instant } t \text{ ou actuel}$$

La période radioactive du  $^{14}\text{C}$  est de 5 730 ans .

L'évolution de  $\Delta^{14}\text{C}$ , de - 8 000 ans/avant JC jusqu'à nos jours, est représentée figure 1.

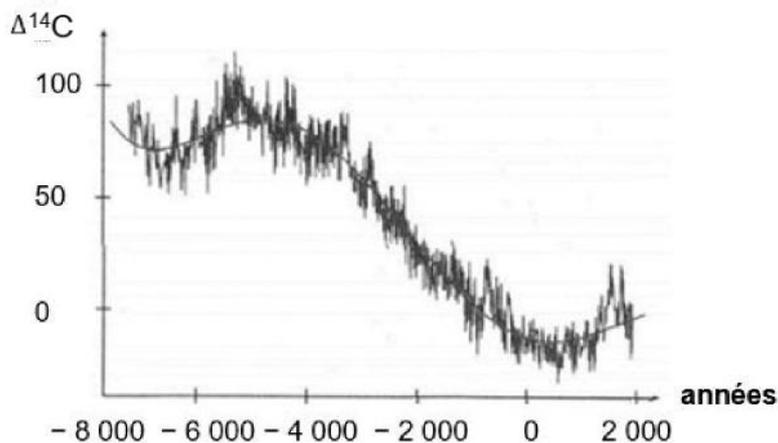


Figure 1 - Évolution de l'écart relatif  $\Delta^{14}\text{C}$  de - 8 000 ans/JC jusqu'à nos jours<sup>1</sup>

**Q4.** Déterminer l'âge approximatif des peintures de la grotte Chauvet. Quelles critiques peut-on apporter à cette méthode de datation au vu de la figure 1 ?

**Exercice 2 :** Le palladium métallique

A-Le palladium est un élément chimique faisant partie des platinoïdes. Il s'agit d'un métal noble dont l'utilisation majeure aujourd'hui concerne les convertisseurs catalytiques. Le principal secteur consommateur de palladium est l'industrie automobile (56% de la production mondiale) ; le palladium intervient en effet, avec d'autres composés, dans les pots catalytiques.

**Q5.** Positionner le palladium (symbole Pd) dans la classification périodique en indiquant son numéro atomique, le numéro de la ligne, le numéro de la colonne et en explicitant la méthode utilisée.

B- Une consultation de Wikipédia donne ces indications concernant le palladium métallique :

« Le palladium appartient au groupe 10 du tableau périodique des éléments mais il possède une configuration très atypique de ses couches électroniques périphériques par rapport au reste des éléments du groupe mais aussi par rapport à tous les autres éléments. Le palladium est un métal blanc argenté mou semblable au platine. Il est le moins dense des éléments du groupe du platine (ruthénium, rhodium, osmium, iridium et platine). Les états d'oxydation usuels du palladium sont 0, +1, +2 et +4. [...] Ce métal possède la capacité rare d'absorber jusqu'à 900 fois son propre volume de dihydrogène à température ambiante.  
Rayon atomique : 140 pm ; structure cristalline : cubique à faces centrées. »

**Q6.** Apporter une analyse critique détaillée des indications données sur le site wikipédia.

**Q7.** Évaluer la masse volumique du palladium ; commenter le résultat.

**Q8.** En déduire la masse de dihydrogène qui peut être absorbée par 1 kg de palladium à la température ambiante.

**Q9.** Citer une application du palladium en lien avec cette propriété d'absorption citée dans l'extrait de Wikipédia.

**Données :**

Constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Numéro atomique	1	6	7	8	12	30	53
Symbole	H	C	N	O	Mg	Zn	I
Masse molaire	1,01	12,0	14,0	16,0	24,3	65,4	127
Masse volumique					1,74	7,13	

26	27	28	29
Fe	Co	Ni	Cu
55,8	58,9	58,7	63,5
7,9	8,9	8,9	8,9

44	45	46	47
Ru	Rh	Pd	Ag
101	103	106	108
12,1	12,4	12,0	10,5

76	77	78	79
Os	Ir	Pt	Au
190	192	195	197
22,6	22,6	21,5	19,3

**Exercice 3 :**

La L-cystéine est un acide aminé naturel représenté sur la Figure 2 sous forme protonée et sous forme acétylée. Les valeurs des  $pK_a$  mesurés pour la L-cystéine en solution aqueuse sont respectivement 1,9, 9,1 et 10,3. Lorsque la L-cystéine est acétylée sur l'amine (Figure 2b), les  $pK_a$  mesurés en solution aqueuse sont respectivement 3,2 et 9,5.

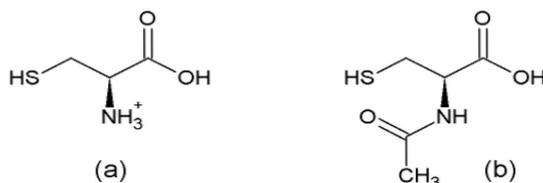


Figure 2 : L-cystéine protonée (ou L-cystéinium) (a) et forme acétylée de la L-cystéine (b)

**Q10.** Donner les couples acido-basiques auxquels correspondent la plus petite valeur de  $pK_a$  pour la L-cystéine libre et la L-cystéine acétylée.

**Q11.** Confronter les valeurs de  $pK_a$  à celles habituellement mesurées pour ces couples, et commenter.

**Q12.** Justifier la différence de  $pK_a$  entre les deux couples étudiés question Q11.

**Q13.** Donner la forme prédominante de la L-cystéine à  $pH = 4$ .

La Figure 3 représente le suivi par pH-métrie du titrage de 20,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure de L-cystéinium à une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration de  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

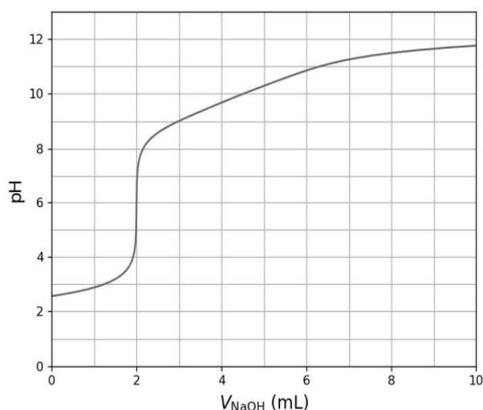


Figure 3 : suivi par pli-métrie du titrage d'une solution aqueuse de chlorure de L-cystéinium par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

**Q14.** Analyser le plus précisément possible la courbe de titrage en relation avec les réactifs mis en jeu dans la réaction support du titrage et leurs  $pK_a$ .

**Q15.** Retrouver la valeur du pH pour  $V = 2 \text{ mL}$ .

**Q16.** Donner l'allure schématique de la courbe qui serait obtenue lors du suivi de ce même titrage par conductimétrie en justifiant les évolutions relatives et les points particuliers.

**Q17.** Comparer avec le résultat du dosage pH-métrique.

**Exercice 4 : ETUDE DE PROCÉDES UTILISÉS DANS LE DOMAINE DE L'ENVIRONNEMENT****Données et recommandations pour l'ensemble de l'exercice**

- Toutes les équations bilans seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Masse molaire atomique des éléments exprimée en g.mol<sup>-1</sup> : H : 1,008 ; O : 16,000 ; C : 12,011 ; N : 14,007 ; Mg : 24,305 ; Cl : 35,453
- Composition molaire de l'air : 21% de dioxygène et 79% de diazote. L'air se comporte comme un mélange de gaz parfaits.
- 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa. Constante des gaz parfaits : R = 8,3145 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.
- T(K) = θ (°C) + 273,15.
- Les réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H<sub>2</sub>O et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (elles ne feront donc apparaître ni H<sup>+</sup> ni OH<sup>-</sup>).
- La température est égale à 25°C. Toutes les constantes d'équilibres sont données à 25°C.
- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en mol.L<sup>-1</sup>
- Produit ionique de l'eau : K<sub>e</sub> = 10<sup>-14</sup>
- Constantes d'acidité :
  - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> : K<sub>a1</sub> = 10<sup>-2,1</sup> ; H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> / HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : K<sub>a2</sub> = 10<sup>-7,2</sup> ; HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>
  - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub> : K<sub>a1</sub> = 10<sup>-9,2</sup>
- Produit de solubilité de la struvite : K<sub>s1</sub> = 10<sup>-11</sup> .
- Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium : K<sub>s2</sub> = 10<sup>-10,4</sup>.

**A. L'ÉPURATION BIOLOGIQUE DES EAUX**

Dans les écosystèmes (rivières, plans d'eaux, stations d'épuration biologique des eaux usées...) les bactéries dites hétérotrophes, pour assurer leur maintenance et se développer, utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie. L'énergie est produite par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une partie des composés organiques est oxydée en donnant du dioxyde de carbone et de l'eau.

En milieu aérobie, le dioxygène est utilisé comme oxydant (ou accepteur d'électrons) dans la chaîne respiratoire des bactéries. En milieu anoxie (en absence de dioxygène), la plupart des bactéries hétérotrophes a la faculté de remplacer le dioxygène par des ions nitrate qui sont alors réduits en ions nitrite puis en diazote. Ceci constitue la phase de dénitrification de l'effluent, étape d'importance croissante en raison de l'augmentation de la teneur en ions nitrate de nombreuses eaux prévues pour la consommation.

Dans l'étude proposée, l'éthanol (formule C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) représente la matière organique.

**A1-Oxydation de la matière organique en présence de dioxygène (bassin d'élimination de la charge carbonée)**

1a- Indiquer le nombre d'oxydation du carbone dans la molécule de dioxyde de carbone.

1b-Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par le dioxygène qui conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des potentiels redox standard adéquats . Dans la suite on supposera cette réaction quantitative .

1c-Calculer la masse de dioxygène nécessaire pour oxyder l'éthanol contenu dans V<sub>0</sub> = 10m<sup>3</sup> d'un effluent aqueux dont la concentration en éthanol est C<sub>0</sub> = 25 mg.L<sup>-1</sup>. Quel volume d'air (V<sub>a</sub> exprimé en m<sup>3</sup>), pris à 20°C et sous une pression égale à 1,01 bar, doit-on utiliser pour réaliser cette opération ?

**A2- Oxydation de la matière organique en absence de dioxygène et en présence d'ions nitrate (bassin de dénitrification)**

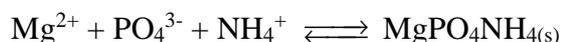
2a- Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans l'ion nitrate.

2b- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion nitrate. Cette réaction conduit à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de diazote. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des potentiels redox standard adéquats . Dans la suite on supposera cette réaction quantitative

2c- Un effluent aqueux de volume égal à  $V_0 = 10 \text{ m}^3$  contient  $C_1 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  d'ions nitrate. Quelle masse minimale ( $m_e$  exprimée en kg) d'éthanol doit-on utiliser pour transformer la totalité des ions nitrate de cet effluent en diazote ?

**B. ETUDE D'UN PROCÉDE DE DEPHOSPHATATION DES EAUX**

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient, différents procédés sont mis en œuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule  $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$ . L'équation bilan de la réaction de précipitation est :



**B1-** Ecrire l'expression du produit de solubilité de la struvite.

**B2-** Présenter le domaine de prédominance des diverses formes du phosphore ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ;  $\text{HPO}_4^{2-}$  ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ) en phase aqueuse en fonction du pH.

Présenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote ( $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$ ) en phase aqueuse en fonction du pH.

**B3-** Un effluent aqueux contient  $C_p = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de phosphore sous toutes ses formes solubles , et  $C_N = 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'azote sous toutes ses formes solubles . Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,5.

3a- Calculer sa concentration molaire en  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{NH}_4^+$ .

3b- Quelle masse minimale, exprimée en kg, de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ , sel totalement soluble dans les conditions utilisées) doit-on introduire dans  $5 \text{ m}^3$  d'effluent pour :

i) Faire apparaître le précipité de struvite ?

ii) Avoir une concentration finale en phosphore de l'effluent égale à 10% de sa concentration initiale Vérifier que dans ces conditions l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ ) ne se forme pas.

■ La variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable.

**B4-** Quelle est, à  $\text{pH}=9,5$ , la fraction maximale de phosphore que l'on peut précipiter sous forme de struvite sans observer la formation d'hydroxyde de magnésium ?