

## DS5 : Chimie

Durée 4h, **calculatrices autorisées**. Le DS est probablement trop long pour que vous puissiez tout faire, c'est normal, faites-en le maximum.

### Exercice 1 : STRUCTURE DE LA MATIÈRE

Numéros atomiques :

$Z = 1$ : Hydrogène (H)	$Z = 5$ : Bore (B)
$Z = 6$ : Carbone (C)	$Z = 7$ : Azote (N)
$Z = 8$ : Oxygène (O)	$Z = 16$ : Soufre (S)
$Z = 17$ : Chlore (Cl)	$Z = 80$ : Mercure (Hg)

- Déterminer la configuration électronique du mercure à l'état fondamental. On précisera les couches de cœur et de valence et on représentera les cases quantiques de la couche de valence.
- En déduire le bloc auquel il appartient ainsi que le numéro de sa période (justifier).
- Donner la représentations de Lewis des molécules et ions suivants. On donnera à chaque fois : le nombre d'électrons de valence dans la molécule, le nombre de doublets d'électrons de valence puis la représentation de Lewis sans autre justification.
  - Trichlorure de bore  $\text{BCl}_3$  ;
  - Peroxyde d'hydrogène ("eau oxygénée")  $\text{H}_2\text{O}_2$  ;
  - Ion hydrazinium  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  ;
  - Ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  ;
  - Protoxyde d'azote ("gaz hilarant")  $\text{N}_2\text{O}$ .

### Exercice 2 : PLÂTRAGE DU VIN

Pour activer la fermentation du vin, on peut ajouter du sulfate de potassium ou de sodium. Cette opération, appelée *plâtrage du vin*, est autorisée à condition que la concentration massique en ions sulfate ne dépasse pas  $1,1 \text{ g/l}$ .

Cette concentration peut être déterminée à l'aide de la réaction de précipitation des ions sulfate et des ions baryum : les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  réagissent avec les ions baryum  $\text{Ba}^{2+}$  pour former du sulfate de baryum solide  $\text{BaSO}_4$  (au préalable il convient, par une méthode adaptée, d'éliminer les autres anions dans le vin susceptibles de précipiter avec les  $\text{Ba}^{2+}$ ).

- Écrire l'équation-bilan de la réaction de précipitation.

On prélève un volume  $V_1 = 100 \text{ ml}$  de vin, préparé pour l'analyse, que l'on introduit dans un bécher. On ajoute ensuite un volume  $V = 25 \text{ ml}$  de solution de chlorure de baryum ( $2 \text{Cl}^- + \text{Ba}^{2+}$ ) de concentration molaire  $C = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ .

On recueille le précipité (le sulfate de baryum), on le sèche et on le pèse : on obtient une masse  $m = 0,466 \text{ g}$ .

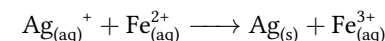
- Établir un tableau d'avancement de la réaction.
- Déterminer l'avancement final de la réaction de précipitation sachant que la réaction est totale et que les ions baryum sont en excès.
- En déduire la quantité d'ions sulfate contenus dans l'échantillon testé.
- Le vin est-il commercialisable ?

Données :

Masse molaires atomiques :  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{S}) = 32 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Ba}) = 137 \text{ g/mol}$ .

### Exercice 3 : ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Une solution aqueuse de volume  $V = 500 \text{ ml}$  contient, entre autre, des ions argent (I)  $\text{Ag}^+$ , fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  et fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  et un dépôt d'argent en poudre ; elle peut être le siège de la réaction d'équation :



La constante d'équilibre de la réaction est  $K = 3,2$ .

Le système est tel que, initialement,  $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  et  $n(\text{Ag}) = 10 \text{ mmol}$ .

- Calculer le quotient de réaction avant toute réaction et en déduire le sens d'évolution du système.
- La réaction est-elle totale ?
- Déterminer l'avancement à l'équilibre  $\xi_{\text{eq}}$ .
- Déterminer l'avancement maximal  $\xi_{\text{max}}$ .
- Déterminer la composition du système à l'état final.

### Exercice 4 : DOSAGE PAR CONDUCTIMÉTRIE

On dose  $10 \text{ ml}$  d'une solution d'ammoniaque  $\text{NH}_3$  de concentration  $C_b$  inconnue par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol l}^{-1}$ .

Les molécules de  $\text{NH}_3$  réagissent avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour former des ions  $\text{NH}_4^+$  et de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ .

On place un volume  $V_b = 10 \text{ ml}$  de la solution d'ammoniaque est dans un bécher, l'acide chlorhydrique est versé dans ce bécher à l'aide d'une burette. La réaction est suivie

par conductimétrie en mesurant la conductivité  $\sigma$  de la solution contenue dans le bécher en fonction du volume  $V_a$  d'acide chlorhydrique versé.

On rappelle que la conductivité a pour expression

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

où  $C_i$  est la concentration de l'ion  $i$  et  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'espèce chimique  $i$ .

Le tableau ci-dessous donne les conductivités molaires ioniques de différents ions à 298 K :

Ions	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>
$\lambda_i$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	34,98	7,34	7,63	19,92

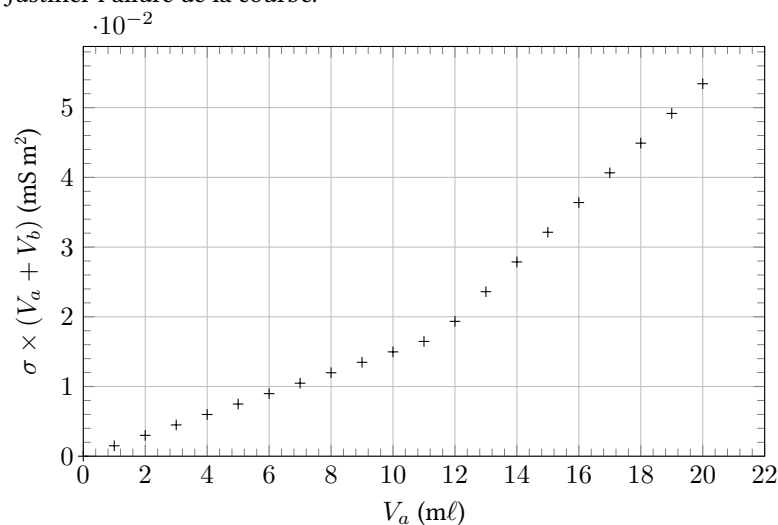
1. Écrire la réaction de dosage.
2. Définir l'équivalence. Quelle relation entre  $C_a$ ,  $C_b$ ,  $V_a$  et  $V_b$  a-t-on à l'équivalence ?
3. Pourquoi NH<sub>3</sub> ne figure-t-il pas dans le tableau ?
4. Montrer qu'avant l'équivalence, la conductivité de la solution est donnée par

$$\sigma(V_a) = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+}) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

5. Montrer qu'après l'équivalence, la conductivité de la solution est donnée par

$$\sigma(V_a) = (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + (\lambda_{\text{NH}_4^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{C_a V_{eq}}{V_a + V_b}$$

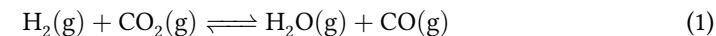
6. La courbe  $\sigma \times (V_a + V_b)$  en fonction de  $V_a$  est représentée sur la figure ci-dessous. On s'affranchit ainsi du phénomène de dilution et on obtient des portions de droites. Justifier l'allure de la courbe.



7. Dédurre de la courbe le volume équivalent puis la concentration inconnue  $C_b$ .

### Exercice 5 : ÉQUILIBRES SIMULTANÉS\*

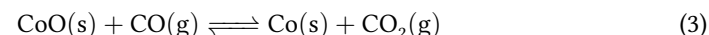
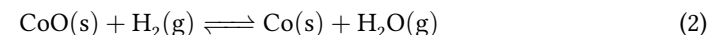
Dans un récipient de volume constant, initialement vide, à la température de 450°C, sont introduites 0,100 mol de dihydrogène et 0,200 mol de dioxyde de carbone. L'équilibre suivant s'établit :



La pression d'équilibre vaut 0,5 bar. L'analyse du mélange montre qu'à l'équilibre la fraction molaire de l'eau est 0.100.

1. Établir le tableau d'avancement en faisant apparaître l'avancement final  $\xi_1$ . Combien vaut  $\xi_1$  ?
2. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_1$  de cette réaction en fonction de  $\xi_1$ . Donner la valeur de  $K_1$ .

Dans le mélange précédent, à la température de 450°C, un mélange de cobalt (Co) et d'oxyde de cobalt(II) (CoO) est introduit. Les deux équilibres supplémentaires sont alors observés :



À l'équilibre, dans le nouveau mélange gazeux, la fraction molaire de l'eau vaut 0.300, les deux solides CoO et Co étant toujours présents.

3. Expliquer pourquoi dans le récipient siège de ces trois réactions chimiques, la quantité de matière totale des espèces gazeuses ne varie pas.
4. En déduire la quantité de matière de l'eau à l'équilibre.
5. Établir le tableau d'avancement de l'équation 2 en considérant que l'état initial est l'état d'équilibre de l'équation 1. Faire apparaître l'avancement final  $\xi_2$  de la réaction 2.
6. Établir le tableau d'avancement de l'équation 3 en considérant que l'état initial est l'état d'équilibre de l'équation 2. Faire apparaître l'avancement final  $\xi_3$  de la réaction 3.

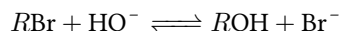
Lorsque les trois réactions se produisent simultanément, la quantité de matière finale d'une espèce est celle qui se trouve dans le tableau d'avancement de la dernière réaction dans laquelle elle intervient.

7. Donner les quantités de matière finales de toutes les espèces gazeuses en fonction de  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  et  $\xi_3$ .
8. Dédurre de la question 4 que  $\xi_1 + \xi_2 = 9,00 \cdot 10^{-2}$  mol
9. En déduire la valeur de  $K_2$ .

10. Montrer que  $K_3 = \frac{K_2}{K_1}$ . En déduire la valeur de  $K_3$ .
11. Déterminer les valeurs de  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  et  $\xi_3$ . En déduire les quantités de matière des composés gazeux à l'équilibre.

### Exercice 6 : TEMPS DE DEMI-RÉACTION D'APRÈS MINES PSI

On étudie la cinétique à 20 °C de la réaction entre l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  et le 1-bromo-2-méthylpropane (qui sera noté  $R\text{Br}$  dans la suite de l'énoncé) qui conduit à l'obtention du 2-méthylpropane-1-ol (qui sera noté  $R\text{OH}$ ) :



Deux lois de vitesse sont *a priori* possibles pour cette réaction chimique :

- Loi 1 : ordre 1 par rapport à  $R\text{Br}$  et ordre 0 par rapport à  $\text{HO}^-$
- Loi 2 : ordre 1 par rapport à  $R\text{Br}$  et ordre 1 par rapport à  $\text{HO}^-$

On se propose de déterminer la loi de vitesse réelle grâce à l'analyse de la cinétique de la réaction.

#### I. Temps de demi-réaction

Dans le cas d'une réaction  $A \rightarrow B$  admettant un ordre  $a$  par rapport à  $A$ , exprimer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  en fonction de la constante de réaction  $k$  et de la concentration initiale en  $A$  notée  $[A]_0$ , pour les ordres  $a = 0, 1$  et  $2$ .

#### II. Première expérience

Une première expérience a pour conditions initiales  $[R\text{Br}]_0 = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$  et  $[\text{HO}^-]_0 = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . On mesure la concentration en bromoalcane  $R\text{Br}$  à l'instant  $t$  :

$t$ (min)	0	10	20	30	40
$[R\text{Br}]$ (mmol.dm <sup>-3</sup> )	10	5,0	2,5	1,2	0,6

- Comment s'appelle une expérience réalisée avec des concentrations initiales si différentes ?
- Définir alors la constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}}$  de la réaction dans le cadre de cette expérience.
- À l'aide des valeurs expérimentales, déterminer trois valeurs de  $t_{1/2}$  en utilisant différentes origines.
- Cette réaction admet-elle un ordre ? Dans l'affirmative, quel est-il, et que vaut la constante de vitesse apparente ?

#### III. Seconde expérience

On recommence une expérience analogue à la précédente avec les concentrations initiales suivantes  $[R\text{Br}]_0 = 0,010 \text{ mol.dm}^{-3}$  et  $[\text{HO}^-]_0 = 0,50 \text{ mol.dm}^{-3}$ . On mesure alors l'évolution suivante des concentrations :

$t$ (min)	0	10	20	30	40
$[R\text{Br}]$ (mmol.dm <sup>-3</sup> )	10	7,1	5,0	3,5	2,5

- Déterminer trois nouvelles valeurs de temps de demi-réaction
- En déduire éventuellement un ordre partiel de la réaction et une constante de vitesse apparente.
- En déduire l'ordre global de la réaction, ainsi que sa constante de vitesse  $k$ .
- Quelle loi de vitesse doit-on retenir pour cette réaction ?

### Exercice 7 : RÉACTION EN PHASE GAZEUSE

À 250 °C, la constante d'équilibre de la réaction  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  vaut  $K = 1,78$ . Dans un récipient de volume constant  $V = 12 \text{ l}$ , on introduit les quantités de matières suivantes :  $n_{\text{PCl}_5} = 0,10 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{PCl}_3} = 0,20 \text{ mol}$  et  $n_{\text{Cl}_2} = 0,30 \text{ mol}$ .

- Déterminer les pressions partielles des différents gaz dans l'enceinte. On considérera qu'ils se comportent comme des gaz parfaits. (La loi des gaz parfaits et rappelée à la fin de l'énoncé)
- Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.
- Montrer que cet état n'est pas un état d'équilibre et prévoir le sens d'évolution.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction en faisant apparaître l'état initial et l'état d'équilibre. L'avancement est noté  $x$ .
- Pourquoi peut-on affirmer que  $-0,20 \text{ mol} < x < 0,10 \text{ mol}$ .
- Déterminer le nombre de moles de pentachlorure de phosphore à l'équilibre.

**Rappel :** On rappelle que pour  $n$  mol de gaz parfait à la pression  $p$  (Pa) et à la température  $T$  (K) contenus dans un volume  $V$  (m<sup>3</sup>) on a :

$$pV = nRT$$

avec  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits.