

Centrale 2024

RPAC : 5 (avec BM et BT + python pour point de fonctionnement)

Lewis : 3

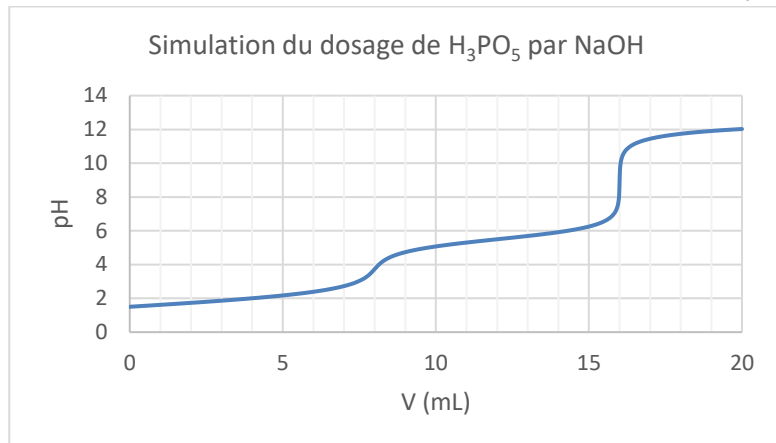
Dosage indirect : 4

Cinétique 3

Solubilité 3

Sujet 1 : Etude de H_3PO_5 (Merci à M. BRESSON, M. GAUBERT, M. BARDE et Bibliographie Melle VENEROSO)**Partie A/B**

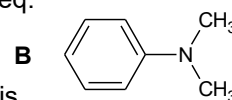
- Donner la configuration électronique de P ($Z(\text{P})=15$). En déduire le nombre d'oxydation min et max ?
- A** correspond au réactif H_3PO_5 qui est un peroxyde. Donner la structure de Lewis de **A**.
- La courbe de Titrage de $V_0=10\text{mL}$ de H_3PO_5 par de la soude à $C=0.10\text{ mol/L}$ est fournie ci-dessous. Justifier l'allure de la courbe. En déduire la concentration en H_3PO_5 .

Données : pK_a successifs de H_3PO_5 : $\text{pK}_{a1} = 1.1$, $\text{pK}_{a2} = 5.5$ and $\text{pK}_{a3} = 12.8$.

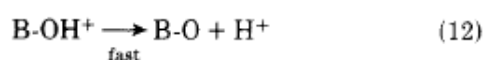
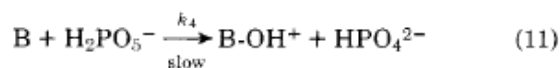
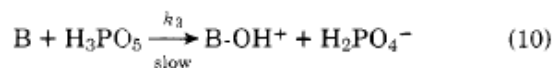
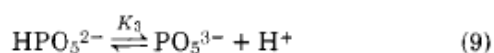
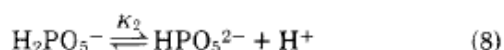
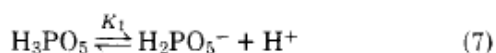
- On compare maintenant avec H_3PO_4 . En particulier, son pK_1 vaut 2.1. Justifier la différence entre les pK_1 de H_3PO_5 et H_3PO_4 .

Partie Redox

- Donner le nombre d'oxydation de P dans H_3PO_4 . Justifier que H_3PO_5 et H_3PO_4 forment un couple redox.
- On dispose d'une solution de H_3PO_5 ($V_0 = 10\text{mL}$, $C_0 = 0.1\text{ mol.L}^{-1}$). On ajoute KI en excès. On titre l'excès d' I_2 par les ions thiosulfates ($C = 0.1\text{ mol.L}^{-1}$). Déterminer la valeur de V_{eq} .
- On donne **B** : ($\text{pK}_a(\text{BH}^+/\text{B})=4.6$)
Justifier ses propriétés basiques de **B**.
La réaction de **B** avec H_3PO_5 peut former l'oxyde BO. Donner sa forme de Lewis.

**Partie Cinétique (avec programme Python : k en fonction du pH)**

- On lit l'intervalle de pH d'étude : de 2.77 à 5.99. Donner la forme de H_3PO_5 .
- A** + **B** → produits. Loi de la forme $v = k_{\text{app}}[\text{A}]_{\text{tot}}[\text{B}]_{\text{tot}}$ avec $([\text{A}]_{\text{tot}})$ signifie toutes les formes de **A** : H_3PO_5 , de même avec **B**). Donner une méthode de suivi cinétique.
- On nous donne le mécanisme réactionnel de la réaction **A** + **B** → produit. Tracer $\log(k_{\text{app}}) = f(\text{pH})$, en complétant le programme python et comparer aux valeurs expérimentales.

Données : $k_3 = 0.15\text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_4 = 0.19\text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ **Sujet 2 : Le complexe fer-oxalate**

On étudie un composé organométallique **A** présent à l'état solide sous une forme polymérisée de formule brute : $(\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_x)_n$

L'objectif est de déterminer le coefficient stœchiométrique x de l'eau et de comprendre le comportement assez inattendu du dosage mis en jeu.

Question préliminaire :

Déterminer le nombre d'oxydation du métal et établir sa configuration électronique (Fe : $Z = 26$).

A – Analyse du titrage

Une masse de 114 mg de **A** est dissoute dans un excès d'acide sulfurique aqueux et cette solution est dosée par du permanganate de potassium KMnO_4 à $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par potentiométrie à intensité nulle. Il est conduit avec une burette automatique qui délivre un volume de titrant à débit constant $d \text{ (mL.s}^{-1}\text{)}$. Les résultats obtenus sont très dépendants de ce paramètre.

1) Ecrire les réactions de titrage attendues et calculer leurs constantes. Commenter.

2) Quelle(s) électrode(s) doit-on utiliser pour tracer la courbe de titrage ?

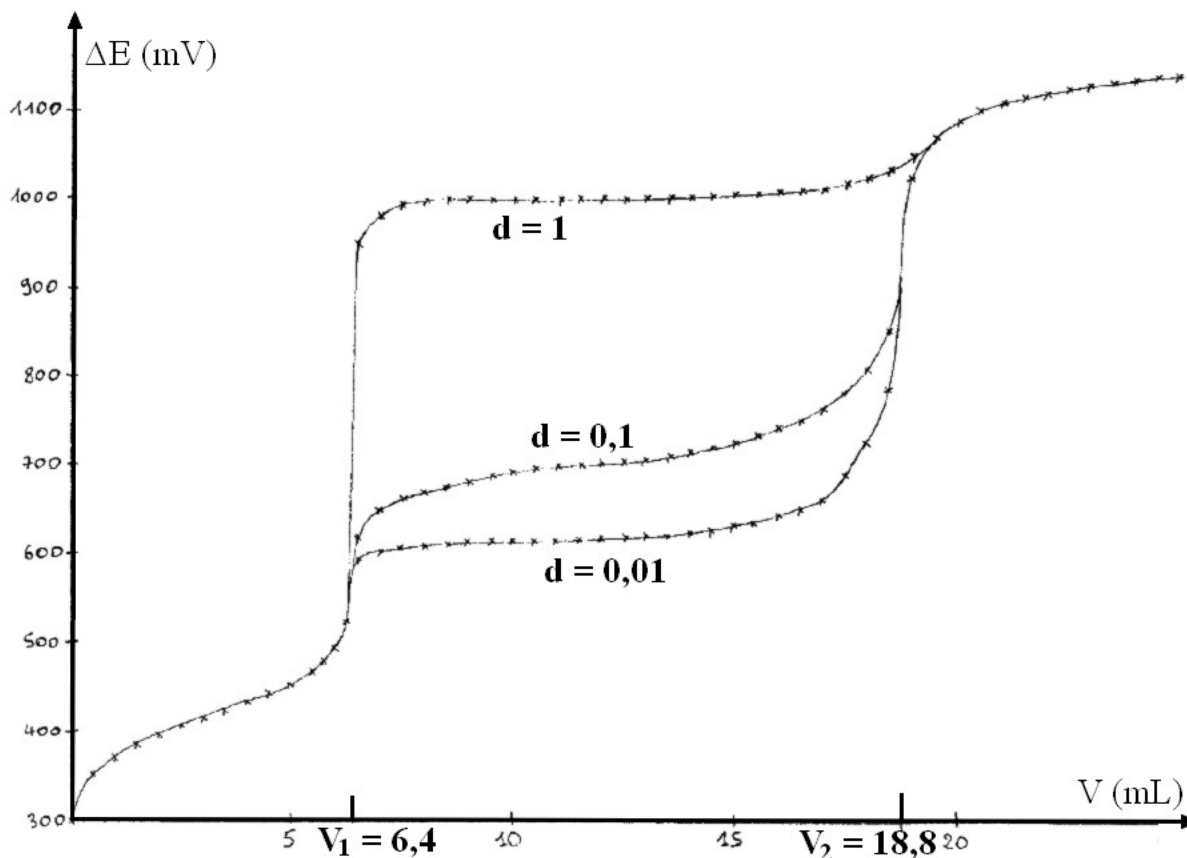
3) a) Si le titrage se déroulait « normalement », donner l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$ sachant qu'on obtiendrait deux volumes équivalents à $V_1 = 12,4 \text{ mL}$ et $V_2 = 18,8 \text{ mL}$.

En déduire le nombre x de molécules d'eau dans le motif.

b) Ecrire la formule de Lewis du ligand et proposer une structure pour le polymère.

4) La courbe de titrage réelle dépend fortement de la valeur du débit d de la burette et ne correspond pas totalement avec la courbe de titrage prévue précédemment.

Interpréter l'allure des courbes suivant les expériences réalisées :



5) Pour interpréter l'allure des différentes courbes, on indique que Mn^{2+} est un catalyseur de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Tracer alors l'allure de la courbe de l'évolution temporelle de la concentration de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mis en réaction avec un excès de permanganate. Faire le lien avec le 4)

.B – Interprétation et approche numérique : modelé SIR (Sain – Infecté – Retabli)

Pour comprendre ce comportement chimique, on utilise une analogie avec un modèle classique de propagation d'une épidémie, mis au-devant de la scène pendant la COVID.

On considère une population d'individus sains (S), modélisés dans le contexte de la chimie par une densité volumique notée $[S]$ (en mol.L^{-1}). A $t = 0$, la totalité de la population est saine soit : $[S]_0 = C$.

On imagine la propagation d'une maladie ou (S) peut être contaminée par contact avec une personne infectée (I) pour ensuite se rétablir (R), l'individu étant alors immunisé.

On peut ainsi modéliser le phénomène par un mécanisme en deux étapes :

(1) $S + I \rightarrow 2 I$ (constante de vitesse : k_1)

(2) $I \rightarrow R$ (constante de vitesse : k_2)

- 1) Etablir le jeu d'équations différentielles qui régissent l'évolution des concentrations des trois populations (S), (I) et (R).
- 2) Pourquoi a-t-on toujours : $[S] + [I] + [R] = C$?
- 3) On pose $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$ les fractions molaires des trois populations (S), (I) et (R). Etablir le nouveau jeu d'équations différentielles en x , y et z (on introduira une constante apparente : $k_1' = k_1 C$). Quelle est la solution évidente si : $y(0) = z(0) = 0$?
- 4) Une proportion de cas infectés arrivent dans la population saine à $t = 0$, telle que : $y(0) = 10^{-5}$. Pour simplifier, on conserve : $x(0) = 1$ et $z(0) = 0$.
 - a) Montrer qu'au départ, l'épidémie commence à se propager.
 - b) Montrer que $y(t)$ passe par un maximum.
 - c) On définit : $r = (\text{nombre de nouvelles personnes infectées})/(\text{nombre de nouvelles personnes rétablies})$, le taux de reproduction du virus. Exprimer $r(t)$ et $r_0 = r(0)$.
 - d) Exprimer, en fonction de r_0 , la valeur de $x(t)$ pour laquelle $y(t)$ est maximale.
- 5) **Partie numérique** : $k_1' = 0,05$; $k_2 = 0,01$; t compris entre 0 et 1000 s (5000 valeurs).
 - a) Quelles sont les unités de k_1' et k_2 ?
 - b) Compléter le code PYTHON afin d'afficher le graphe des fonctions $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$.
 - c) Comment évoluent les courbes selon le rapport k_2/k_1' ?
 - d) Faire le lien avec la partie chimique.
- 6) Comment pourrait-on modifier le modèle pour y introduire un taux de mortalité ?

Données : pK_A (1) $H_2C_2O_4 / HC_2O_4^-$: 1,2 ; (2) $HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$: 4,2

Couples	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$CO_2 / H_2C_2O_4$	MnO_4^- / Mn^{2+}
T = 298 K, pH = 0	$E^\circ_1 = 0,77$ V	$E^\circ_2 = -0,49$ V	$E^\circ_3 = 1,51$ V

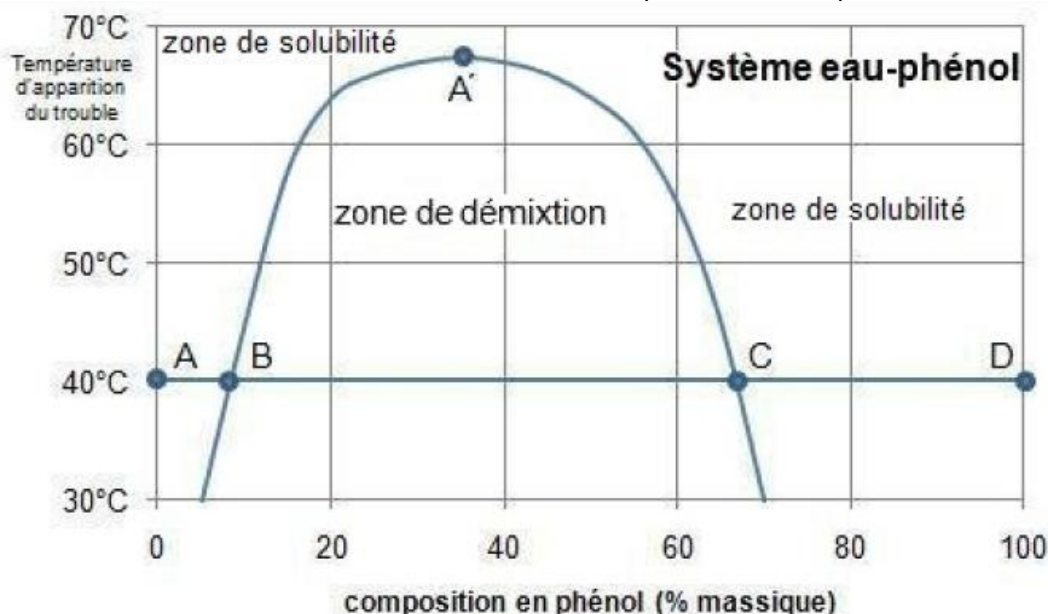
Spécification des fonctions python

<code>odeint(f, F0, t)</code>	Réalise une intégration numérique de la fonction $f(t)$. Les valeurs de la primitive sont calculées pour chaque valeur du tableau t en imposant une valeur initiale $F0$ à la primitive. Exemple : intégrer l'équation différentielle $\frac{dg}{dt} = -a \cdot g$ en imposant $g(t=0) = 0$ nécessite : • de définir la fonction $f(g, t) = -a \cdot g$ • puis de saisir <code>resultat = odeint(f, 0, t)</code>
-------------------------------	---

Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Fe : 55,85

Sujet 3 : Le phénol

On donne à droite la courbe de démixtion de l'eau et du phénol à l'état liquide.



- 1) Indiquer à quoi correspondent les deux domaines du diagramme. Pourquoi a-t-on miscibilité partielle entre l'eau et le phénol ? La dissolution du phénol dans l'eau est-elle endo ou exothermique ?
- 2) Déterminer la solubilité du phénol dans l'eau à 40 °C.

	H	C	O
M (g/mol)	1.0	12.0	16.0

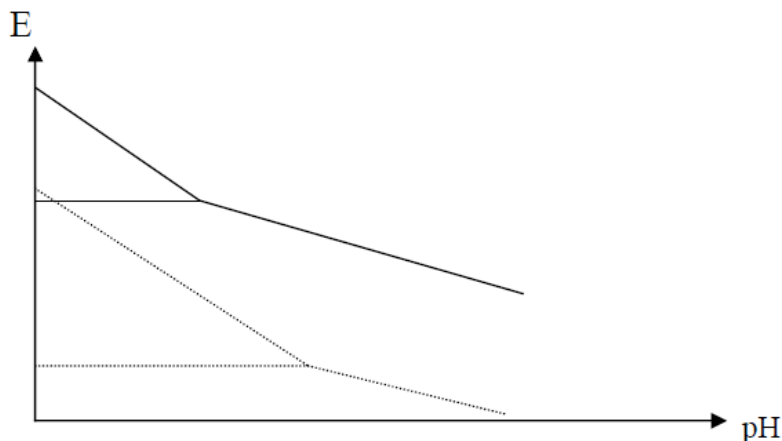
3) On donne $pK_a = 10,0$ pour le couple phénol/phénolate. Déterminer le pH d'une solution de phénol à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ puis à $C_0' = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4) Pour $m(\text{phénol}) = 40 \text{ g}$ et $m(\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ g}$ toujours à 40°C , déterminer la masse de phénol dans chaque phase.

5) A l'aide du protocole opératoire et des diagrammes E-pH ci-dessous, expliquer le principe du dosage et déterminer la valeur de C_0 en supposant $V_e = 9,0 \text{ mL}$.

Diagrammes E-pH

Les allures des diagrammes E-pH du brome (traits pleins) et de l'iode (tirets) sont représentées ci-dessous. Les espèces y figurant sont $X_2(\text{aq})$, XO_3^- et X^- avec $X = \text{Br}$ ou I . Les points de d'intersection ont des pH voisins de 4 et 8.



Couple	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tétrathionate) / $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (thiosulfate)		
E° (V)	0.1		
Couple	I_2/I^-	Br_2/Br^-	$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$
E° (V)	0.62	1.09 V	1.5

Dosage par oxydo-réduction

1- Objectif

On se propose de titrer une solution de phénol de concentration inconnue. La réaction choisie est la bromation du phénol selon l'équation bilan : $\text{Ph-OH} + 3 \text{Br}_2 = 2,4,6\text{-tribromophénol} + 3 \text{HBr}$

Le 2,4,6-tribromophénol est un composé solide

2- Manipulations

Dans un erlenmeyer de 200 mL mélanger dans l'ordre :

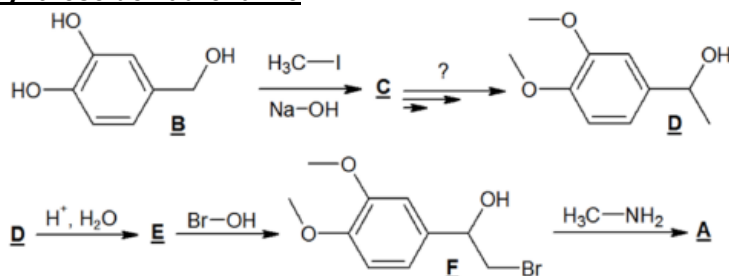
- 10 ml = V_0 de solution de phénol (pipette)
- 20 ml de solutions de bromure de potassium à 10% (éprouvette)
- 20 ml = V_L de solution de bromate de potassium de concentration $C_L = 0.020 \text{ mol/L}$ (pipette)

Additionner lentement sous agitation 10 mL d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} (éprouvette) ; **boucher** ; laissez sous agitation 5 min puis laissez reposer 5 min.

Ajouter 10 mL de solution d'iodure de potassium à 10% (éprouvette) ; **boucher** ; agiter pendant 2 min.

Titre par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ en repérant l'équivalence par une méthode appropriée.

Synthèse de l'adrénaline



Synthèse de l'adrénaline A

6) Donner les structures de **C**, **E** et **A**. indiquer la nature du mécanisme de chaque réaction. Combien de stéréo-isomères de **A** a-t-on formé ? S'il y en a plusieurs peut-on les séparer facilement ?

7) Proposer une synthèse de **D** à partir de **C**.