CORRECTION DU DS N°1 de Chimie (2 points par question)

Exercice 1- La ruée vers l'or – Concours Centrale-Supelec-Physique-Chimie MP-2021

A-1. Soit n la quantité initiale de monoxyde de carbone. Par définition de l'énoncé, on a :

σ n : Quantité initiale de dioxygène

α n : Quantité de monoxyde de carbone ayant réagi (et par stoechiométrie quantité de dioxyde de carbone formé)

(1-α) n : Quantité de monoxyde de carbone restante

P° : pression standard de référence)P° = 1 bar

Pi : pression partielle du gaz obéissant à la loi de Dalton pi = xi P

P : pression totale de gaz dans le mélange

xi : fraction molaire gazeuse xi = $\frac{n_i}{n_{gaz}}$

	2 CO(g)	+ O_2(g)	=	2 CO_2(g)	n_{gaz}
Etat Initial (mol)	n	σ n		0	(1+ σ) n
Etat final (équilibre)	(1-α)n	(σ - $\frac{\alpha}{2}$)n		αn	(1+ σ - $\frac{\alpha}{2}$)n

A l'équilibre, d'après la loi d'action de masse, $K° = \frac{a^2_{CO_2(g)}}{a^2_{CO_{(g)}} a_{O_2(g)}} = \frac{p^2_{CO_2} P°}{p^2_{CO}\ p_{O_2}} = \frac{x^2_{CO_2}\ P°}{x^2_{CO}\ x_{O_2}\ P}$

$K° = \frac{\alpha^2 n^2 \left(1+\sigma-\frac{\alpha}{2}\right)n \quad P°}{\left((1-\alpha)n\right)^2 \left(\sigma-\frac{\alpha}{2}\right)n \quad P}$

$\boxed{K° = \frac{\alpha^2 \left(1+\sigma-\frac{\alpha}{2}\right) \quad P°}{(1-\alpha)^2 \ \left(\sigma-\frac{\alpha}{2}\right) \quad P}}$. Rq : $K° = F(\alpha) \times \frac{P}{P°}$

A-2. Puisque qu'une combustion est une transformation exothermique, la réaction est favorisée à basse température. Comme la température est également un facteur cinétique, une baisse de température ralentit la réaction ce qui n'est pas souhaitable. C'est pourquoi l'emploi d'un catalyseur utilisé à froid permettra d'accélérer la transformation.

D'autre part, la pression apparaît au dénominateur, une augmentation de pression isotherme fera diminuer le quotient de réaction à composition constante alors que la constante thermodynamique K° garde une valeur fixe. Q < K°. Une augmentation de pression favorise la réaction dans le sens direct.

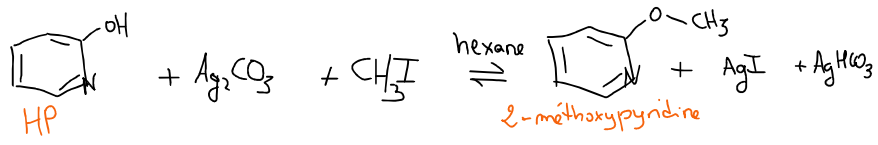
Au bilan, on peut augmenter la pression, la température et utiliser un catalyseur pour favoriser la transformation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

A-3. Pour permettre la transformation du monoxyde de carbone CO, Le dioxygène ne doit pas être limitant $n(O_2)_{initial} > \frac{n(CO)_{initial}}{2}$

- ⇨ $\sigma n > \frac{n}{2}$
- ⇨ $\sigma > \frac{1}{2}$
- ⇨ D'autre part, l'excès d'un réactif favorise le déplacement de la réaction dans le sens direct mais la courbe F(α)de la figure 1 n'évolue plus au-delà de $\sigma > 5$. Il n'est pas nécessaire d'introduire un très large excès de dioxygène par rapport au monoxyde de carbone. On pourra alors retenir $\boxed{\frac{1}{2} < \sigma < 5}$

Exercice 2 – Biomimétisme Concours Commun Centrale-Supelec Chimie PC 2020

A4. HP, Ag_2CO3 et CH_3I sont les **réactifs** qui conduisent à la formation de 2-méthoxypyridine.



D'après la stoechiométrie 1/1/1, le réactif en excès est celui introduit en plus grande quantité.

$n(HP) = n(Ag_2CO_3) = 2{,}1\ mmol$ (donnée de l'énoncé)

Pour un liquide organique pur, $n(CH_3I) = \frac{\rho(CH_3I) \times V(CH_3I)}{M(CH_3I)} = \frac{d(CH_3I) \times \rho(eau) \times V(CH_3I)}{M(C)+3M(H)+M(I)}$

$n(CH_3I) = \frac{2{,}28\ x\ 2}{12{,}0+3{,}0+126{,}9} \approx \frac{4{,}56}{142}\ mol \approx \frac{4560}{142}\ mmol$ soit environ 32 mmol

32 mmol > 2,1 mmol **CH_3I est en large excès**.

L'hexane est le **solvant organique** (Il est majoritaire avec 716,1 mmol)

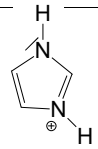
A5. La phase organique contient deux sels produits et peut-être aussi un reste de carbonate d'argent qu'on essaie d'éliminer du milieu réactionnel par filtration puis dissolution dans l'eau. Le dichlorométhane permet d'extraire la 2-méthoxypyridine un peu dissoute en phase aqueuse pour la refaire passer en phase organique avec un bon rendement. C'est une **EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**.

Le traitement au sulfate de magnésium anhydre permet de **sécher la phase organique** en absorbant les molécules d'eau présentes à l'état de traces.

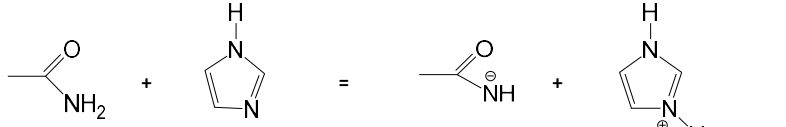
A6. On raisonne sur le produit d'intérêt la 2-méthoxypyridine. Le réactif limitant est l'hydroxypyridine HP et on espère former autant de moles de 2-méthoxypyridine que d'HP par stoechiométrie 1/1. n(produit espéré) = n(HP) =2,1 mmol

$\text{Rendement} = \frac{n(\text{produit})}{n(\text{produit espéré})} = \frac{0{,}4}{2{,}1} \approx 0{,}20$ ou 20 %. C'est un rendement brut assez faible symptomatique des pertes de matière lors des transferts ou d'une réaction limitée

A7. Ion imidazolium



A8.



Acide 1 **Base 2** **Base 1** **Acide 2**

Ethanamide

$$\boxed{K° = \frac{K_a(\text{éthanamide/éthanamidure})}{K_a(\text{imidazole/imidazolium})} = 10^{-19{,}1} \approx 10^{-19}}$$

La réaction est très défavorisée. L'acide 1 et la base 2 sont des espèces stables qui coexistent.

EXERCICE 3 - E3A PC Chimie 2019

Partie B : Précipitation sélective à l'aide du sulfure d'hydrogène

B1 On a les équilibres $H_2S(aq) + H_2O(l) = HS^-(aq) + H_3O^+$ $Ka(H_2S/HS^-) = Ka_1 = \frac{[HS^-]h}{[H_2S]}$. On pose h = $[H_3O^+]$

d'où $\boxed{[HS^-] = \frac{K_{a_1}[H_2S]}{h}}$

De la même manière pour S^{2-} : $[S^{2-}] = \frac{K_{a_2}[HS^-]}{h} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_2S]}{h^2} = \boxed{\frac{K_{a_1}K_{a_2}C}{h^2}}$.

B2. Le premier grain de précipité apparaît pour une concentration en Mn^{2+} et en Ni^{2+} qui est égale à la concentration initiale introduite.

On calcule les concentrations introduites en chaque ion : Mn^{2+} et Ni^{2+}.

$Mn(NO_3)_2$: $M = 54{,}9 + 2 \times (14 + 3 \times 16) = 178{,}9 g.mol^{-1}$.

$c_{Mn} = \frac{0{,}90}{178{,}9} \approx \frac{0{,}10}{20} = 5{,}0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

$Ni(NO_3)_2$: $M = 58{,}7 + 2 \times (14 + 3 \times 16) = 182{,}7 g.mol^{-1}$. $c_{Ni} = \frac{0{,}92}{182{,}7} \approx 5{,}0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

On a ainsi pour Mn^{2+} à la limite de précipitation :

$$K_{s_1} = [Mn^{2+}]_0[S^{2-}] = [Mn^{2+}]_0 \frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{h^2}$$

Et donc : $h_1 = \sqrt{c_{Mn}\frac{K_{a_1}K_{a_2}C}{K_{s_1}}} = \sqrt{5{,}0.10^{-3}\frac{10^{-7}\times10^{-13}\times0{,}1}{10^{-9,6}}} \approx 2.10^{-7}\text{mol.L}^{-1}$ ce qui donne un pH voisin de 6,7.

De même pour Ni^{2+} :

$h_2 = \sqrt{c_{Ni}\frac{K_{a_1}K_{a_2}C}{K_{s_2}}} = \sqrt{5{,}0.10^{-3}\frac{10^{-7}\times10^{-1}\times0{,}1}{10^{-20,5}}} = 4.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ soit un pH de début de précipitation de 1,4.

Le NiS(s) sera donc le premier précipité qui va être formé.

B3. On considère le pH de fin de précipitation lorsqu'il ne reste plus qu'un pour cent de Mn^{2+} ou de Ni^{2+}.

On peut reprendre les calculs précédents mais en prenant les concentrations de Mn^{2+} et de Ni^{2+} telles que : $[Mn^{2+}] = 0{,}01.c_{Mn}$ et $[Ni^{2+}] = 0{,}01c_{Ni}$. On trouve ainsi :

$h'_1 = \sqrt{\frac{c_{Mn}}{100}\frac{K_{a_1}K_{a_2}C}{K_{s_1}}} = \sqrt{\frac{5{,}0.10^{-3}}{100}\frac{10^{-7}\times10^{-1}\times0{,}1}{10^{-9,6}}} = 1.10^{-8}\text{mol.L}^{-1}$. Soit pH ≈ 8,0 pour $Mn(OH)_2$(s).

$h'_2 = \sqrt{\frac{c_{Ni}}{100}\frac{K_{a_1}K_{a_2}C}{K_{s_2}}} = \sqrt{\frac{5{,}04.10^{-3}}{100}\frac{10^{-7}\times10^{-13}\times0{,}1}{10^{-20,5}}} = 4.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. Soit pH = 2,4 pour $Ni(OH)_2$(s).

B4. Pour que plus de 99% de Ni(II) ait précipité sous forme de $Ni(OH)_2$(s), il faut se placer à un pH > 2,4. En restant à un pH < 6,7, le Mn(II) restera en solution.

Partie C – Un dérivé soufre dans une permanente capillaire

C1. H_2A : HS–CH_2–COOH. Le premier pK_a vaut 3,6, cela correspond à un acide carboxylique. La première acidité est donc celle du H sur le COOH.

Le deuxième pK_a vaut 10,5, cela correspond alors au thiol (visiblement H plus acide que celui d'un alcool). C'est la deuxième acidité.

HA^- : HS–CH_2–COO^- et A^{2-} : $^-$S–CH_2–COO^-

C2. C'est un dosage en retour. La quantité de I_2 dosée est la quantité qui n'a pas réagi avec RSH.

$$n_{I_2,\text{restante}} = \frac{C_2V_e}{2} ; n_{I_2,\text{consommee}} = \frac{n_{RSH}}{2} ; n_{I_2,totale} = C_1V_1$$

On peut écrire par conservation du diiode :

$n_{I_2,totale} = n_{I_2,\text{restante}} + n_{I_2,\text{consommee}}$

⇨ $C_1V_1 = \frac{C_2V_e}{2} + \frac{n_{RSH}}{2}$

⇨ $\boxed{n_{RSH} = 2C_1V_1 - C_2V_e = 0{,}90\ mmol}$

La masse molaire de l'acide vaut : $M = 2\times12 + 4 + 2\times16 + 32{,}1 = 92{,}1 g.mol^{-1}$.

D'où $m_{RSH} = n_{RSH}M_{RSH} = 0{,}90\times92{,}1 = 82{,}9\ mg$ soit $\frac{82{,}9.10^{-3}}{1{,}5}\times100 = 5{,}5\ \% < 8\ \%$. Le produit respecte donc bien la réglementation.

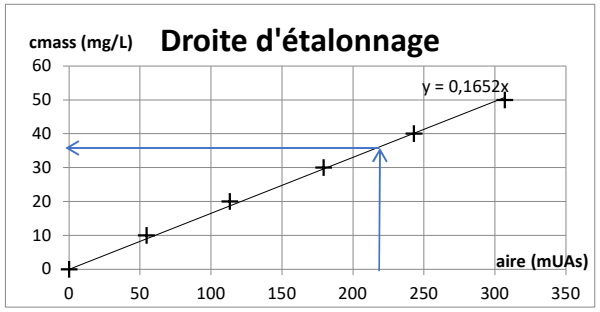
Partie D – Un dérivé soufré dans une boisson énergisante

D1. Matériel pour chromatographie sur couche mince : une plaque pour chromatographie, des capillaires et une cuve à chromatographie.

Révélation : soit UV si les produits/réactifs absorbent dans l'UV (il faut alors une plaque spéciale), soit par la lumière si les produits/réactifs sont colorés, soit par pulvérisation d'un produit coloré qui réagira avec les produits/réactifs comme le diiode (brun) ou l'ion permanganate (violet)

C'est une méthode non quantitative, contrairement à la HPLC…

D2. On peut tracer la droite d'étalonnage à partir des valeurs trouvées. Pour 218,6 mUAs, on lit 36,1 mg.L^{-1}. La solution était diluée 125 fois, la concentration de la solution est donc $36{,}1\times125 = 4514 mg.L^{-1}$ soit 451,4 mg pour 100 mL de boisson. L'industriel fournit 423 mg pour 100 mL. L'écart relatif est donc de 6,7%. L'indication de l'industriel est en bon accord avec les résultats du dosage effectué.



Exercice 4- Les acides gras insaturés (ENS Lyon 2021)

1. Un « acide gras » est un acide carboxylique R–COOH pour lequel la chaîne carbonée R est suffisamment longue pour conférer à l'acide des propriétés essentiellement hydrophobes (en gros, au minimum une dizaine à une quinzaine d'atomes de carbone).
   La nature de la chaîne R détermine le qualificatif supplémentaire de l'acide gras :
   — si la chaîne ne comporte aucune double liaison C=C, l'acide est qualifié de « saturé » ;
   — si la chaîne comporte une seule double liaison C=C, il est « mono-insaturé » ;
   — si la chaîne comporte plus d'une double liaison C=C, il est « poly-insaturé » ;
   — si l'insaturation est de configuration *trans*, c'est un acide gras « trans ».

L'équation de la réaction entre les ions triiodure et les ions thiosulfate s'écrit :

$$2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_3^-(aq) = 3\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

La réaction entre le chlorure d'iode et les ions iodure a pour équation :

$$ICl + 2\,I^- = I_3^- + Cl^-$$

La transformation correspondante étant supposée totale, la quantité résiduelle de chlorure d'iode est égale à la quantité d'ions triiodure titrés.

La quantité résiduelle d'ions triiodure, dans l'expérience A, vaut :

$$n_{A,1} = \frac{c_{thio}V_A}{2}$$

La quantité d'ions triiodure titrée dans l'expérience B :

$$n_{B,1} = \frac{c_{thio}V_B}{2}$$

représente la quantité qui se forme en l'absence d'huile, donc la quantité de chlorure d'iode apportée. Par conséquent, la quantité de chlorure d'iode qui a réagi avec l'échantillon d'huile a pour expression :

$$n_A = \frac{c_{thio}(V_B - V_A)}{2}$$

soit, avec les notations de l'énoncé :

$$n_{I_2} = \frac{c_{thio}(V_B - V_A)}{2}$$

13. De la relation précédente on déduit la masse de diiode qui se serait fixée sur l'huile de l'échantillon et, en utilisant la définition de l'indice d'iode, la valeur correspondante :

$$i_{I_2} = \frac{c_{thio}(V_B - v_A)}{2}\frac{\mathcal{M}_{I_2}}{m_{huile}} \times 100$$

ce qui donne, numériquement et sauf erreur de calcul (à la main) :

$$i_{I_2} = 60{,}5$$