

Corrigé de la composition de chimie du CAPES de sciences physiques année 2010

Ce corrigé est proposé par Martin Vérot. Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un # à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible.

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

A. Chimie inorganique

Chimie inorganique

A.1. Préparation de la bouillie bordelaise

A.1.1. Obtention de la chaux vive

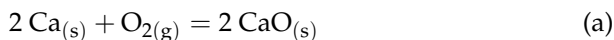
A.1.1.1. On est dans l'approximation d'Ellingham, on considère que : $\int \Delta_r C_p^\circ dT$

est négligeable devant $\Delta_r H^\circ$ et que $\int \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$ est négligeable devant $\Delta_r S^\circ$.

On a alors $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température.

A.1.1.2. Il s'agit de la pente 1 car il n'y a pas de rupture de pente qui correspondrait à un changement d'état.

A.1.1.3.

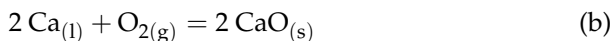


$$\Delta_r H_a^\circ = 2\Delta_f H^\circ (\text{CaO}_{(s)}) = -2 \times 633 = -1266 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_a^\circ &= 2S^\circ (\text{CaO}_{(s)}) - S^\circ (\text{O}_{2(g)}) - 2S^\circ (\text{Ca}_{(s)}) \\ &= 2 \times 40,3 - 204,8 - 2 \times 41,7 = -207,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_a^\circ = \Delta_r H_a^\circ - T\Delta_r S_a^\circ = -1266 + 207,6 \cdot 10^{-3} T \quad \text{en kJ.mol}^{-1}$$

A.1.1.4.



$$\Delta_r H_b^\circ = \Delta_r H_a^\circ - 2\Delta_f H^\circ (\text{Ca}_{(l)}) = -1266 - 2 \times 9,4 = -1284,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

À la température de fusion :

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ - T\Delta_r S_{\text{fus}}^\circ = 0$$

$$\Delta_r S_{\text{fus}}^\circ = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}} = \frac{9,4 \cdot 10^3}{1115} = 8,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_b^\circ &= \Delta_r S_a^\circ - 2\Delta_r S_{\text{fus}}^\circ \\ &= -207,6 - 2 \times 8,43 = -224,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

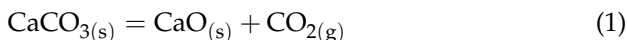
$$\Delta_r G_b^\circ = \Delta_r H_a^\circ - T\Delta_r S_a^\circ = -1284,8 + 224,5 \cdot 10^{-3}T \quad \text{en kJ.mol}^{-1}$$

A.1.1.5. Le changement de pente à 1115 K a lieu pour la courbe 2, c'est donc celle qui correspond à l'équilibre Ca/CaO. On en déduit que celle restante, 3, correspond à l'équilibre avec CaCO₃.

$$\text{A.1.1.6. } v = \underbrace{2}_{T, P} + \underbrace{3}_{\text{constituants}} - \underbrace{1}_{\text{relations}} - \underbrace{3}_{\text{phases}} = 1$$

La variance vaut 1, si la pression est fixée, il n'y a qu'une température où il y a équilibre.

A.1.1.7.



A.1.1.7.1. On a $K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} = 1$ soit $\Delta_r G_1^\circ = 0$.

A.1.1.7.2.

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= \Delta_f H^\circ (\text{CaO}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ (\text{CO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{CaCO}_{3(s)}) \\ &= -633 - 393 + 1207 = 181 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r S_1^\circ &= S^\circ (\text{CaO}_{(s)}) + S^\circ (\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ (\text{CaCO}_{3(s)}) \\ &= 40,3 + 213,8 - 92,9 = 161,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ \Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ = 181 - 161,2 \cdot 10^{-3}T \quad \text{en kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{On cherche } T_1 \text{ tel que } \Delta_r G_1^\circ = 0 \text{ soit } T_1 = \frac{181}{161,2 \cdot 10^{-3}} = 1123 \text{ K}$$

A.1.1.7.3. Pour trouver l'intersection, il faut regarder l'intersection entre la courbe 3 et la courbe 1+2. On retrouve alors la valeur de $T_1 \approx 1100 \text{ K}$.

$$\text{A.1.1.8. } \Delta G_1^\circ = \Delta_r G_1^\circ - RT \ln(Q)$$

A.1.1.9. La somme 1+2-3 a une pente négative (qui correspond à $\Delta_r S_1^\circ$ négatif), en augmentant la température, $\Delta_r G_1^\circ$ va diminuer, on va donc déplacer l'équilibre dans le sens direct.

A.1.1.10. On favorise la formation de CaO en augmentant la température.

A.1.2. Le cristal d'oxyde de calcium

A.1.2.1. Principe d'exclusion de Pauli :

Deux fermions ne peuvent pas avoir tous leurs nombres quantiques égaux.

Règle de Hund :

Pour une configuration électronique donnée, le terme de plus faible énergie est celui maximisant le spin total (S maximal).

Pour un spin total donné, le terme de plus faible énergie est celui de plus grande valeur de L (moment cinétique orbital total).

Pour un terme spectroscopique donné, dans un atome ayant sa couche externe à moitié pleine ou moins, le niveau de plus faible énergie est celui minimisant J (nombre quantique lié au couplage spin-orbite). Dans un atome ayant sa couche externe plus qu'à moitié pleine, le niveau de plus faible énergie est celui de J le plus élevé.

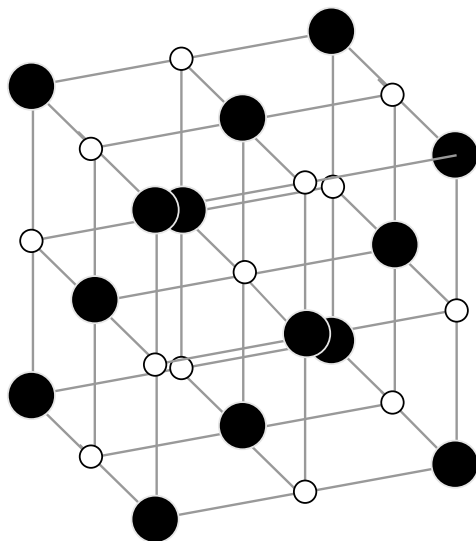
Règle de Klechkowsky :

Les sous-couches sont remplies de sorte que $n + l$ soit croissant où n est le nombre quantique principal et l le nombre quantique secondaire. De plus, en cas d'égalité, la sous-couche ayant le plus petit n est remplie en premier.

Ca : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$

A.1.2.2. Le calcium est au degré II dans l'oxyde de calcium. On voit que cela correspond au fait de perdre ses deux électrons de valence.

A.1.2.3. Les atomes d'oxygènes sont représentés en noir et les ions calcium en blanc. Il s'agit de deux réseaux CFC pour chacun des ions décalés d'une demi maille.



A.1.2.4. Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions oxyde et $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ions calcium soit 4 motifs par maille.

A.1.2.5. La coordinence est le nombre de plus proches voisins. La coordinence cation/cation est celle du réseau CFC soit 12 (6 dans le plan d'empilement et 2×3 dans les plans d'empilements voisins). La coordinence cation/anion est de 6.

A.1.2.6.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M(\text{CaO})}{N_a \times a^3} = \frac{4 \times 56,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (481 \cdot 10^{-12})^3} = 3344 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

A.1.2.7. Il faut regarder où il y a contact : si c'est sur une arête d'une des faces du cube : (tangence des anions avec les cations)

$$2(r_- + r_+) = a \quad r_- \geq \frac{a}{2} - r_+ = 141,5 \text{ pm}$$

ou si c'est selon une des diagonales du cube : (non tangence des anions avec les cations)

$$4r_- = a\sqrt{2} \quad r_- \leq a\frac{\sqrt{2}}{4} = 170,1 \text{ pm}$$

À priori, on est dans un modèle de sphères dures tangentes donc on garde la première valeur.

A.1.2.8. La compacité est le volume occupé par les atomes par rapport au volume total de la maille.

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (r_+^3 + r_-^3)}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (99^3 + 141,5^3)}{481^3} = 57,3\%$$

A.1.3. Obtention de la chaux éteinte

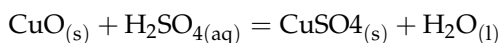
A.1.3.1. Une tonne de chaux vive contient $n_{\text{CaO}} = \frac{m}{M_{\text{CaO}}} = \frac{10^6}{56} = 1,79 \cdot 10^4 \text{ mol}$ de CaO.

$$\text{Il faut donc } m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{CaO}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,79 \cdot 10^4 \times 18 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 0,32 \text{ m}^3$$

A.1.3.2. La réaction étant très exothermique, l'excès d'eau va pouvoir absorber la chaleur émise et se vaporiser.

A.1.4. La bouillie bordelaise

A.1.4.1.



A.1.4.2. On a introduit 8,0 g de sulfate de cuivre pentahydraté soit :

$$n_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}} = \frac{8,0}{249,5} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On a introduit 2,0 g de chaux éteinte soit :

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} = \frac{2,0}{40,0 + 32,0 + 2,0} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

A.2. Dosage des ions sulfate libres dans une solution de bouillie bordelaise à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

A.2.1. Étalonnage d'une solution de chlorure de baryum par pH-métrie

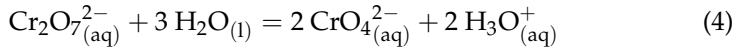
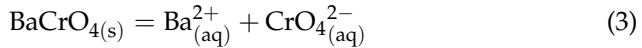
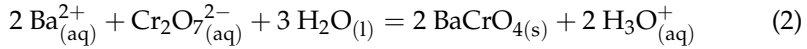
A.2.1.1. Il faut une électrode de verre qui est indicatrice de la concentration en ions hydronium et une électrode de référence (type électrode au calomel saturé ou électrode Ag/AgCl).

A.2.1.2.

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = C_1 V_1 = 3,0 \cdot 10^{-2} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{0,10}{294,0} = 3,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

A.2.1.3.

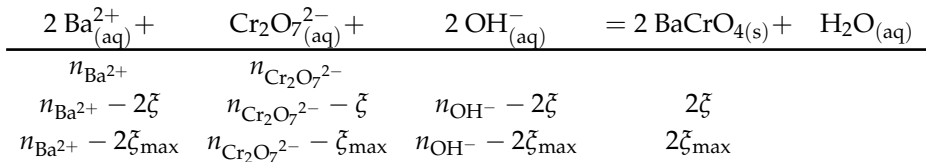


$$\Delta_r G_2^\circ = -2\Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_4^\circ$$

Donc :

$$K_2 = \frac{K_4}{K_3^2} = \frac{10^{-14,7}}{10^{-19,8}} = 10^{5,2}$$

A.2.1.4.



A.2.1.5. La réaction prépondérante est la réaction (2), elle est également quantitative et le réactif limitant est les ions baryum : $\zeta_{\text{max}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ donc $n_{\text{H}^{+}} = 2\zeta_{\text{max}} = 6,0 \cdot 10^{-4}$.

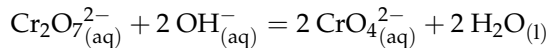
$$[\text{H}^{+}] = \frac{n_{\text{H}^{+}}}{V_1} = \frac{6,0 \cdot 10^{-4}}{20,0 \cdot 10^{-3}} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^{+}] = 1,5$$

A.2.1.6. La réaction du dosage est celle donnée à la question A.2.1.4.

$$C_2 V_{e1} = C_1 V_1 \Leftrightarrow C_1 = \frac{C_2 V_{e1}}{V_1}$$

A.2.1.7. Après avoir dosé les ions baryum, on effectue le dosage des ions dichromates en excès :



A.2.1.8.

$$C_{1,\text{calculée}} = \frac{C_2 V_{e1}}{V_1} = \frac{6,00 \cdot 10^{-2} \times 10,1}{20,0} = 3,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On suppose $\frac{\Delta C_1}{C_1} = 0,01\% \Rightarrow \Delta C_1 = 3,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$C_1 = 3,03 \cdot 10^{-2} \pm 0,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

A.2.2. Dosage conductimétrique des ions sulfate

A.2.2.1. En négligeant la dilution, on a une conductivité qui est assimilable à des segments de droite, ce qui simplifie l'étude du dosage.

A.2.2.2.

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^\circ C_i$$

où z_i est la charge de l'ion i , λ_i° est la conductivité molaire ionique de l'ion i en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, C_i la concentration de l'ion i est en mol.m^{-3} et σ est en S.m^{-1} .

A.2.2.3. On forme BaSO_4 de manière quantitative :

	$\text{Ba}_{(\text{aq})}^{2+} +$	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	$+ 2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} =$	$\text{BaSO}_{4(\text{s})}$	$+ 2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$
initial		$n_{\text{SO}_4^{2-}}$			
intermédiaire		$n_{\text{SO}_4^{2-}} - C_1 V$	$2C_1 V$	$C_1 V$	$2C_1 V$

Avant l'équivalence :

$$\sigma = \sigma_0 - \underbrace{2 \frac{C_1 V}{V_2 + V' + V} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ}_{\text{diminution avec la formation du précipité}} + \underbrace{2 \frac{C_1 V}{V_2 + V' + V} \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ}_{\text{augmentation avec l'ajout d'ions chlorures}}$$

$$\sigma \approx \sigma_0 + \frac{C_1 V}{V_2 + V'} \left(-2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ \right)$$

avec σ_0 la conductivité au début du dosage et $V' = 150 \text{ mL}$ le volume d'eau ajouté.

On en déduit $B = \frac{C_1}{V_2 + V'} \left(-2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ \right)$ Le terme entre parenthèse étant légèrement négatif, on aura une pente légèrement descendante.

A.2.2.4. Après l'équivalence, on ne fait qu'ajouter des ions en solution sans en consommer, la conductivité va donc augmenter significativement avec le volume versé.

A.2.2.5. $C_1 V_{e3} = n_{\text{SO}_4^{2-}}$. On en déduit :

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{s_0} = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_2} = \frac{13,3 \times 3,00.10^{-2}}{50,0} = 7,98.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

A.2.2.6. On a introduit $3,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions sulfates, il en reste $[\text{SO}_4^{2-}]_{s_0} = 7,98.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On a donc « consommé » $2,40.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions calcium sur les $2,70.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ initialement présent. On en déduit :

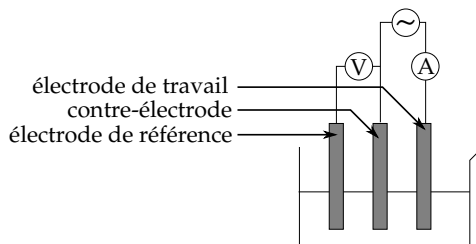
$$[\text{Ca}^{2+}]_{s_0} = 3,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{s_0}}{C^\circ} \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{s_0}}{C^\circ} = 7,98.10^{-3} \times 3,0.10^{-3} = 2,4.10^{-5}$$

A.3. Dosage des ions cuivre(II) par iodométrie dans une solution S_0 de bouillie bordelaise à 10 g.L^{-1}

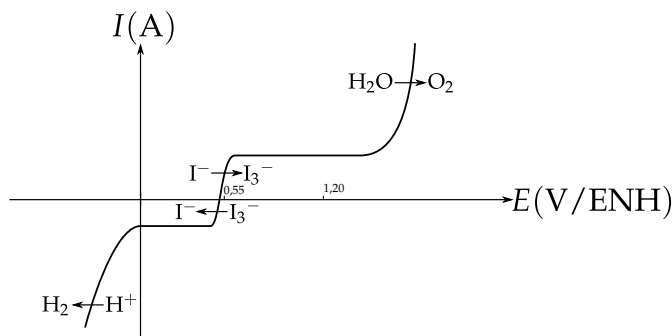
A.3.1. Quelques généralités sur les courbes intensité-potentiel

A.3.1.1.



A.3.1.2. En travaillant en densité de courant, on a alors une grandeur intensive qui est indépendante de la surface de l'électrode

A.3.1.3.



A.3.1.4. Les couples I_3^-/I^- et H^+/H_2 sont rapides alors que le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ est lent (il y a besoin d'appliquer une forte surtension pour que l'intensité due à ce couple soit non négligeable).

A.3.1.5. En changeant la nature de l'électrode, on peut modifier la vitesse de l'échange électronique.

Le couple H^+/H_2 est rapide sur platine alors qu'il est lent sur électrode de graphite.

A.3.1.6. La diffusion et la convection limitent l'apport et le départ des réactifs ou produits respectivement.

A.3.1.7. La hauteur des paliers est liée à la concentration en solution et le coefficient de diffusion des espèces dans le modèle de la couche limite de diffusion.

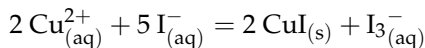
A.3.1.8. Pour les vagues ayant le solvant comme réactif, il n'y a pas de limitation de l'apport de matière à l'électrode.

A.3.1.9. À courant nul, le potentiel est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} \right) = 0,54 + 0,06 \log \left(\frac{0,10}{0,60^3} \right) = 0,53 \text{ V}$$

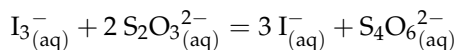
A.3.2. Dosage du cuivre(II) par iodométrie : suivi colorimétrique

A.3.2.1. Il y a réduction du cuivre(II) qui est complexé à son degré (I) par les ions iodures et également oxydation des ions iodures :



À priori, on voit la couleur de I_3^{-} en solution donc une couleur jaune/marron.

A.3.2.2. L'équation bilan du dosage est :



A.3.2.3. On peut visualiser l'équivalence grâce à la disparition de la couleur jaune des ions I_3^{-} . On peut ajouter de l'empois d'amidon juste avant l'équivalence pour mieux la visualiser.

A.3.2.4. À l'équivalence, on a :

$$\frac{C_3 V_{e4}}{2} = n_{\text{I}_3^{-}}$$

et :

$$C_{\text{Cu}^{2+}}^1 V_3 = 2n_{\text{I}_3^{-}} = C_3 V_{e4}$$

On en déduit :

$$C_{\text{Cu}^{2+}}^1 = \frac{C_3 V_{e4}}{V_3} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \times 12,4}{25,0} = 0,496 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

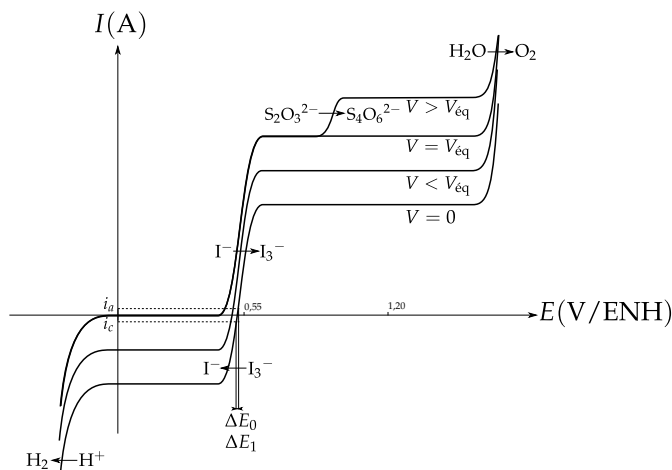
A.3.3. Dosage du cuivre(II) par iodométrie : suivi par potentiométrie

A.3.3.1. Pour $V = 0$ jusqu'à $V < V_e$, les espèces électro-actives en solution sont : H^+ , I^- , I_3^{-} , H_2O .

Pour $V = V_e$, les espèces électro-actives en solution sont : H^+ , I^- , H_2O .

Pour $V > V_e$, les espèces électro-actives en solution sont : H^+ , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2O .

Avant le volume équivalent, la vague de réduction des ions I_3^{-} diminue tandis que la vague d'oxydation des ions I^- augmente. À l'équivalence, il n'y a plus de vague de réduction de I_3^{-} . Après l'équivalence, on voit apparaître la vague d'oxydation de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



A.3.3.2. À courant nul, avant l'équivalence, le couple I_3^- / I^- fixe le potentiel car il est rapide : il n'y a qu'une valeur du potentiel pour laquelle le courant est nul. Après l'équivalence, aucun couple ne fixe le potentiel et il y a une vaste gamme de potentiel où le courant est nul, ce qui explique l'instabilité du potentiel.

A.3.3.3. Voir la figure ci-dessus.

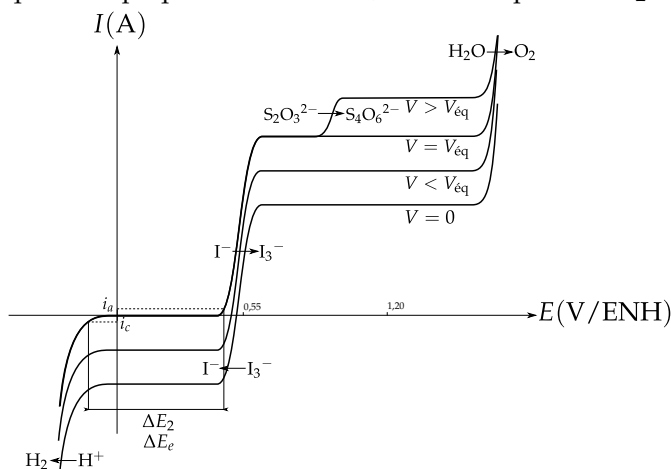
A.3.3.4. Le courant imposé doit être faible pour que les quantités électrolysées au cours du dosage soient faibles devant les quantités initiales de chacun des réactifs.

A.3.3.5.

A.3.3.5.1. Pour les deux électrodes, le couple impliqué est $\text{I}_3^- / \text{I}^-$. ΔE_0 est de l'ordre de quelques milli-volts.

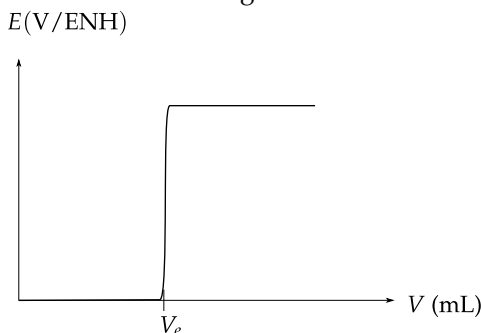
A.3.3.5.2. Pour les deux électrodes, le couple impliqué est $\text{I}_3^- / \text{I}^-$. ΔE_1 est de l'ordre de quelques milli-volts et va en augmentant légèrement au cours du dosage. ΔE_1 et ΔE_0 sont du même ordre de grandeur.

A.3.3.5.3. L'ordre de grandeur de ΔE_e est de 0,5 ou 0,7 V. À l'anode, c'est le couple I_3^-/I^- qui est impliqué et à la cathode, c'est le couple H^+/H_2 .



A.3.3.5.4. ΔE_2 sera du même ordre de grandeur que ΔE_e . Les mêmes couples que précédemment sont impliqués à l'anode et à la cathode.

A.3.3.5.5. On en déduit que la courbe de dosage a l'allure suivante :

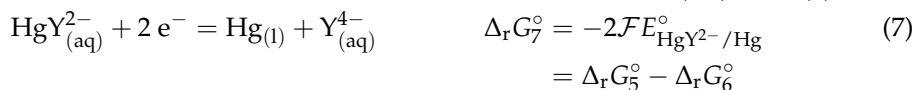
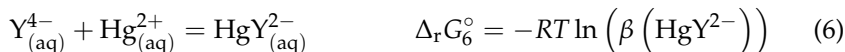
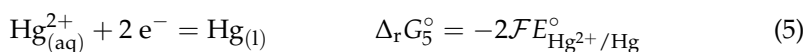


A.3.3.6. Pour détecter le volume équivalent, il faut repérer le volume pour lequel le potentiel mesuré devient significativement non nul.

A.3.3.7. Il faut resserrer les mesures autour du point équivalent car la variation est très brusque et non continue. Plus on resserre les points proche de l'équivalence et moins on surestime le volume équivalent.

A.3.4. Dosage des ions cuivre(II) par complexométrie

A.3.4.1.



On en déduit :

$$-2\mathcal{F}E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^\circ = -2\mathcal{F}E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\circ + RT \ln \left(\beta \left(\text{HgY}^{2-} \right) \right)$$

$$E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^\circ = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\beta \left(\text{HgY}^{2-} \right) \right) = 0,86 - 0,03 \times 21,8 = 0,206 \text{ V}$$

Il y a diminution du potentiel standard avec la complexation de l'oxydant.

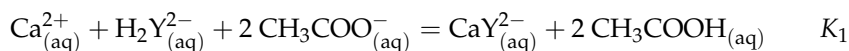
A.3.4.2. Pour une telle électrode :

$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HgY}^{2+}]}{[\text{Y}^{4-}]} \right)$$

A.3.4.3. Étant donné que la constante de formation globale de HgY^{2-} est élevée, la réaction est quantitative. On peut donc considérer que la totalité du mercure est complexé et que cette valeur est connue et constante. Le potentiel ne dépend alors plus que de la concentration en Y^{4-} (si la température est fixée), ce qui en fait une électrode indicatrice.

A.3.4.4. Ce sont les ions cuivre qui sont dosés en premier car on voit qu'avant le premier saut, la concentration en ions calcium n'évolue pas.

A.3.4.5.



$$K_1 = \beta \left(\text{CaY}^{2-} \right) \times \frac{K_{a3}(\text{H}_4\text{Y}) \times K_{a4}(\text{H}_4\text{Y})}{K_a^2(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{10,7} \times \frac{10^{-10,7} \times 10^{-6,2}}{(10^{-4,8})^2} = 10^{3,4}$$

De même, on a :

$$K_2 = \beta \left(\text{CuY}^{2-} \right) \times \frac{K_{a3}(\text{H}_4\text{Y}) \times K_{a4}(\text{H}_4\text{Y})}{K_a^2(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{18,8} \times \frac{10^{-10,7} \times 10^{-6,2}}{(10^{-4,8})^2} = 10^{11,5}$$

On retrouve le fait que le premier ion à être dosé est l'ion cuivre. On n'observe qu'un seul saut de potentiel car le deuxième saut de potentiel est nivelé par le solvant.

A.3.4.6. Une solution tampon doit avoir un pH qui varie le moins possible avec l'ajout d'une base ou d'un acide ou avec la dilution.

A.3.4.7. Voir ci-dessus. **ATTENTION**

A.3.4.8. $C_4V_{e5} = C_{\text{Cu}^{2+}}^2 V_4$

On en déduit :

$$C_{\text{Cu}^{2+}}^2 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

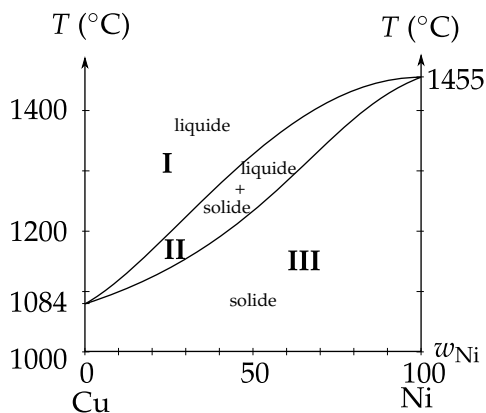
Les résultats obtenus diffèrent de moins de 1% ($C_{\text{Cu}^{2+}}^1 = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), ils sont donc concordants sur la valeur de la concentration en cuivre.

A.4. Détermination de la teneur en cuivre dans le vin

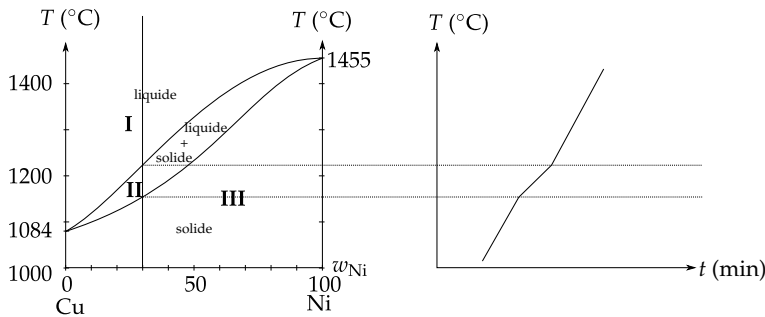
A.4.1. Les alliages de cuivre

A.4.1.1. Les deux métaux constituant principalement un laiton sont le cuivre et le zinc.

A.4.1.2.



A.4.1.3.



La pression est considérée ici comme fixée.

Lorsqu'il n'y a que du solide ou que du liquide, la variance vaut :

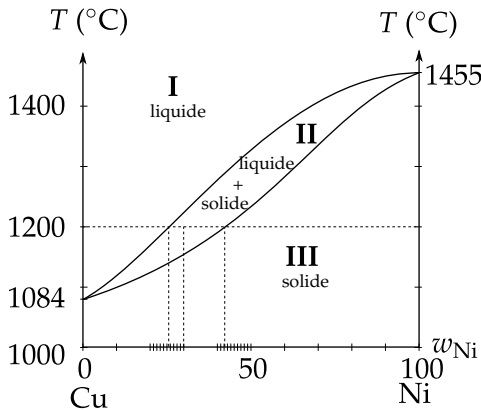
$$v_I = v_{III} = \underbrace{2}_{\text{constituants}} + \underbrace{1}_T - \underbrace{1}_{\text{nb de phases}} = 2$$

Lorsqu'il y a du solide et du liquide, la variance vaut :

$$v_{II} = \underbrace{2}_{\text{constituants}} + \underbrace{1}_T - \underbrace{2}_{\text{nb de phases}} = 1$$

La température peut donc librement évoluer.

A.4.1.4. On applique le théorème des moments chimiques :



La masse totale en nickel est égale à :

$$w_{Ni}(m_l + m_s) = m_{Ni}$$

mais aussi à :

$$m_{Ni} = w_{Ni,l}m_l + w_{Ni,s}m_s$$

La somme des masses des deux phases est égale à la masse totale :

$$m_l + m_s = m$$

Les deux premières égalités donnent :

$$\frac{m_1}{m_s} = \frac{w_{\text{Ni},s} - w_{\text{Ni}}}{w_{\text{Ni}} - w_{\text{Ni},l}} = \frac{0,42 - 0,30}{0,30 - 0,255} = 2,67$$

On en déduit :

$$m_s = \frac{m}{3,67} = \frac{2000}{3,67} = 545 \text{ g} \quad m_1 = 1455 \text{ g}$$

A.4.2. Dosage par absorption atomique du cuivre(II) dans le vin

A.4.2.1. Une radiation lumineuse peut être absorbée si l'énergie associée aux photons permet de faire une transition entre les niveaux de l'atome. (ces différences d'énergies étant quantifiées)

A.4.2.2. L'absorbance se définit comme l'inverse de la transmittance :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

où I_0 est l'intensité lumineuse avant de traverser l'échantillon et I l'intensité lumineuse après avoir traversé l'échantillon.

A.4.2.3. ppm signifie partie par million. C'est l'équivalent d'un pourcentage multiplié par 10^4 .

A.4.2.4.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298) &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) \\ &= -2 \times 393 - 242 - 226 = -1254 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

A.4.2.5. Dans le système initial, l'air et l'acétylène sont en proportion stœchiométrique, pour une mole d'acétylène après combustion, on a donc :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_2\text{H}_2 & + \frac{5}{2} \text{O}_2 & = & 2 \text{CO}_2 & + \text{H}_2\text{O} & \text{N}_2 & \\ 1 & 0,2 & & & & 0,8 & \\ 0,92 & & & 0,16 & 0,08 & 0,8 & \end{array}$$

On va considérer qu'il y a réaction totale à 298 K puis que les produits sont portés à la température finale de manière adiabatique :

$$\begin{aligned} 0 &= \xi \Delta_r H^\circ(298) + \Delta T (0,92c_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + 0,16c_p^\circ(\text{CO}_2) \\ &\quad + 0,08c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 0,8c_p^\circ(\text{N}_2)) \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta T &= - \frac{0,08\Delta_r H^\circ(298)}{(0,92c_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + 0,16c_p^\circ(\text{CO}_2) + 0,08c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 0,8c_p^\circ(\text{N}_2))} \\ &= \frac{0,08 \times 1254 \cdot 10^3}{0,92 \times 43,7 + 0,16 \times 36,9 + 0,08 \times 36,2 + 0,8 \times 29,3} \\ &= 1385 \text{ K} \end{aligned}$$

La température finale vaut donc 1683 K.

Remarque : ici, l'énoncé précise une mélange stœchiométrique air/acétylène et non dioxygène acétylène.

A.4.2.6. On peut supposer que la transformation est adiabatique car la vitesse de combustion est beaucoup plus rapide que la diffusion thermique.

A.4.2.7. Chaque millilitre de solution S apporte

$$C_E^i = \frac{C_m \times V_S^i}{V} = \frac{10,00 \times i \times 1,00}{50,00} = i \times 0,200 \text{ mg.L}^{-1}$$

A.4.2.8.

$$A = KC_{\text{Cu}} = K(C_{\text{vin}}^d + C_E^i)$$

On retrouve la forme proposée avec $a = K$ et $b = KC_{\text{vin}}^d$

A.4.2.9. Le tracé de A en fonction de C_E^i donne :

$$a = 0,167 \text{ L.mg}^{-1} \quad b = 4,8.10^{-3} \quad (R^2 = 0,9998)$$

On en déduit :

$$C_{\text{vin}}^d = \frac{b}{a} = \frac{4,8.10^{-3}}{0,167} = 28,7.10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$$

Ce vin respecte bien la norme puisque sa teneur en cuivre est inférieure à $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$.

B. Chimie organique

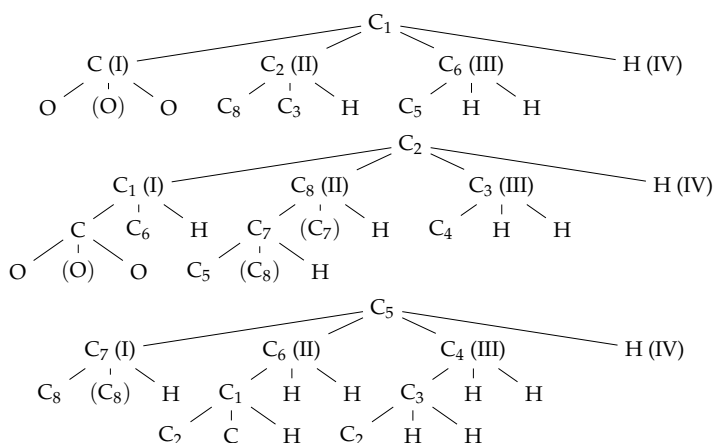
Chimie organique

B.1. Étude de l'étape 1

B.1.1. Réactifs de l'étape 1 : cyclohex-1,3-diène (à gauche) et 2-propénoate de méthyle (à droite).

B.1.2. On effectue une réaction de Diels-Alder.

B.1.3. On applique les règles de Cahn-Ingold et Prélog :

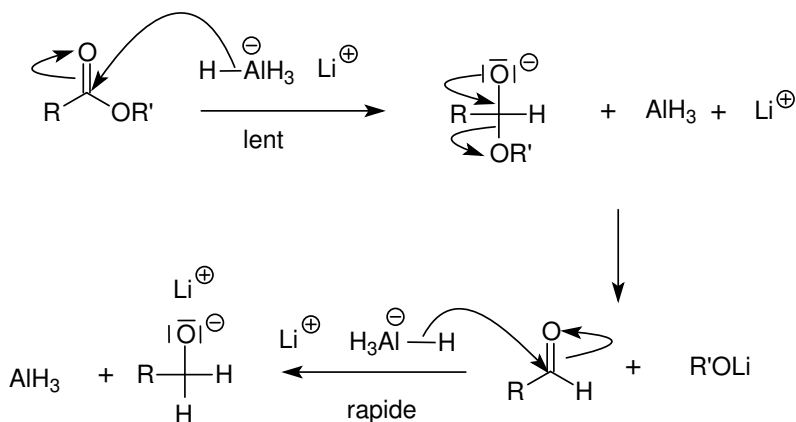


On en déduit : $C_1 : S, C_2 : S, C_5 : S$.

B.1.4. Il y a a priori 4 centres stéréogènes (3 carbones asymétriques et une double liaison), cependant, le pont fixe la configuration de la double liaison à Z. Et lie la configuration des carbones 2 et 5. Il y a donc 4 stéréoisomères possibles.

B.2. Étude de l'étape 2

B.2.1. On fait une réduction en milieu anhydre de l'esther avec un donneur d'hydrure.

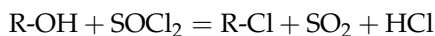


L'aldéhyde étant plus réactif que l'esther, on va jusqu'à l'alcool.

B.3. Étude de l'étape 3

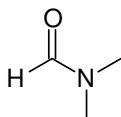
B.3.1. On peut utiliser du chlorure de thionyle SOCl_2 en milieu anhydre.

B.3.2.

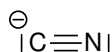


B.4. Étude de l'étape 4

B.4.1. Le DMF est un solvant polaire aprotique.



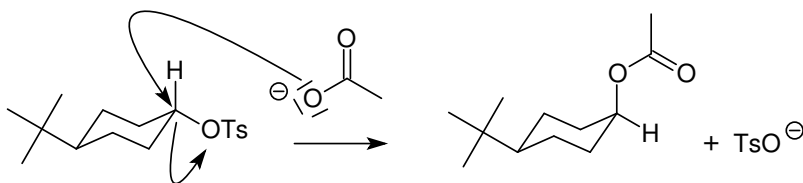
B.4.2. Pour l'ion cyanure, on a $V = 4 + 5 + 1 = 10$ électrons de valence.



B.4.3. On a une substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2) car la substitution a lieu sur un carbone primaire non encombré par des ions cyanures qui sont très nucléophiles.

B.4.4. Le mécanisme a lieu en une étape avec une attaque dorsale par rapport au groupement nucléofuge, suit une loi cinétique d'ordre global égal à deux, et est peu influencée par le solvant.

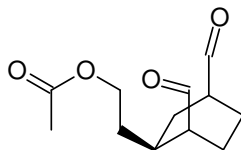
B.4.5. On forme uniquement le conformère *cis* :



B.5. Étude de l'étape 7

B.5.1. La molécule a des groupements ester et acide carboxylique.

B.5.2. On aurait effectué une dihydroxylation avec le tétraoxyde d'osmium suivi d'une coupure oxydante avec le périodate :

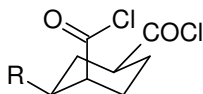


On se serait arrêté à l'aldéhyde au lieu d'aller jusqu'à l'acide carboxylique.

B.6. Étude de l'étape 8

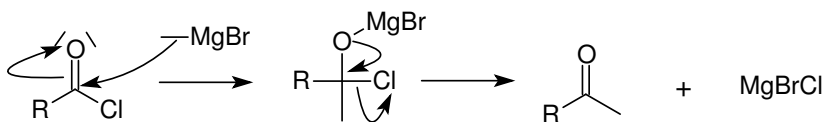
B.6.1. On peut utiliser le chlorure de thionyle SOCl_2 .

B.6.2.

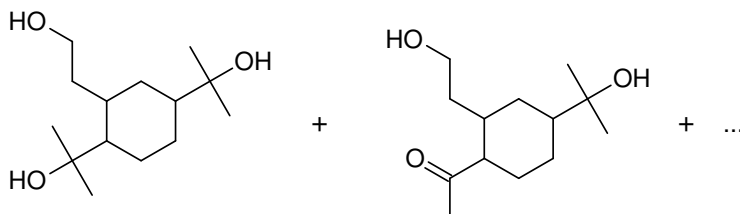


B.7. Étude de l'étape 9

B.7.1.



B.7.2. On serait allé jusqu'à l'alcool et on aurait probablement eu un mélange..

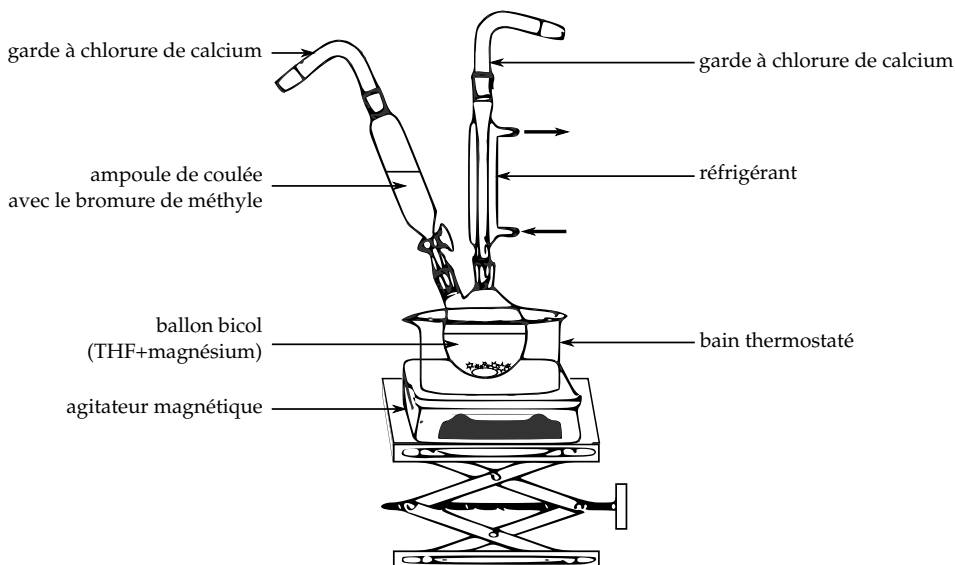


B.7.3. CH_3MgBr est le bromure de méthylmagnésium.

B.7.4. Il faut utiliser du bromure de méthyle, des copeaux de magnésium et du tétrahydrofurane (THF) anhydre comme solvant. Pour le solvant, on utilise un éther qui est une base de Lewis capable de stabiliser l'organomagnésien qui est un acide de Lewis. On préfère le THF au diéthyldéther car son point d'ébullition est plus élevé.

B.7.5. On utilise un milieu anhydre car les organomagnésiens sont des espèces très basiques. En plus d'un solvant anhydre, on utilise des gardes à CaCl_2 pour protéger le montage de l'humidité ambiante. Il faut également ajouter petit à petit le bromure de méthyle et avoir un bac de glace à proximité si la réaction s'emballe.

B.7.6.



B.7.7. La synthèse est exothermique, on peut le voir car avec du diéthyldéther, on peut porter le solvant à ébullition.

B.8. Étude de l'étape 10

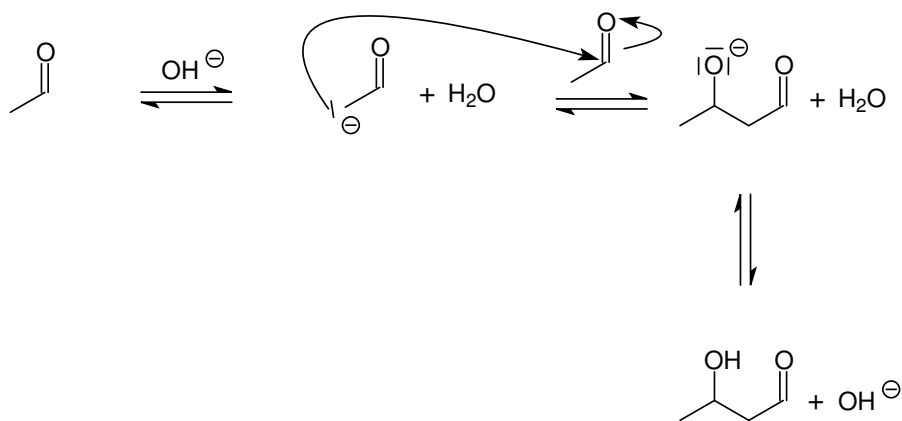
B.8.1. On effectue une saponification.

B.9. Étude de l'étape 11

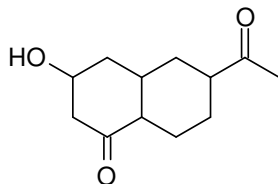
B.9.1. On fait une oxydation de l'alcool primaire avec une oxydation de Swern (chlorure d'oxalyle, dyméthylsulfoxyde en présence de triméthylamine) ou une oxydation de Corey (avec du chlorochromate de pyridinium ou PCC)

B.10. Étude de l'étape 12

B.10.1. Toutes les réactions sont équilibrées :

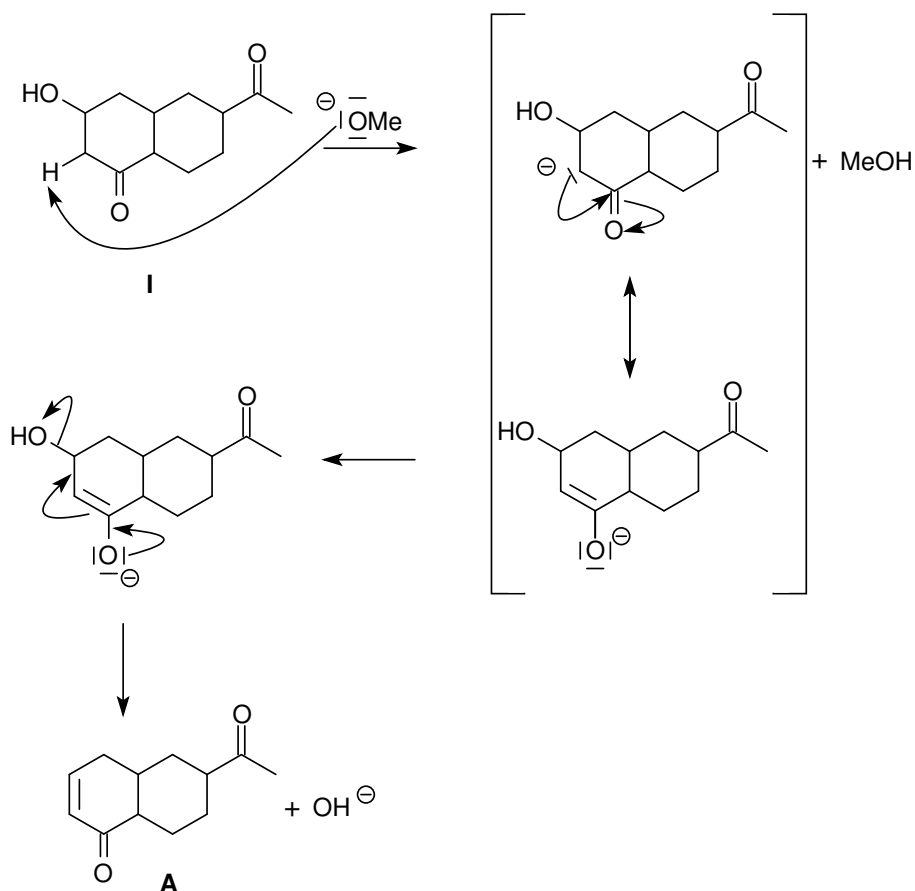


B.10.2. L'espèce I correspond à l'aldol :



B.10.3. Il s'agit d'une crotonisation (qui est une élimination).

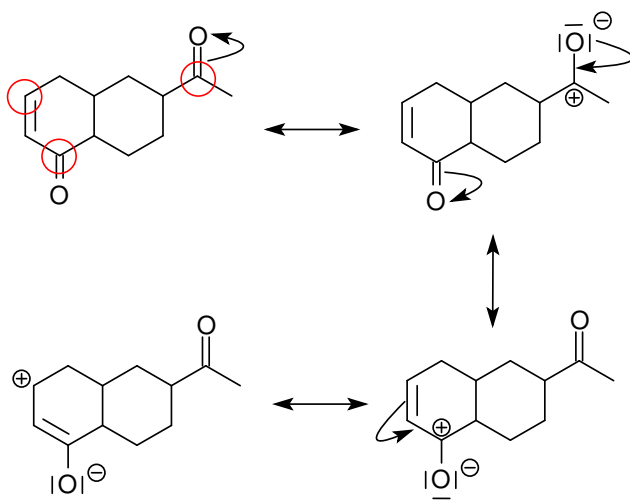
B.10.4. On effectue une E1_{cb} :



On aurait pu déprotoner sur l'autre carbone en α , mais il n'y a pas de bon groupe partant et l'équilibre est déplacé avec la formation d'une double liaison conjuguée avec la cétone.

B.10.5. On forme l'isomère *Z* car il y a une contrainte imposée par le cycle.

B.10.6. Les deux carbones sur les fonctions cétone sont électrophiles à cause du caractère mésomère attracteur de l'oxygène et le site de la double liaison est électrophile à cause du caractère mésomère attracteur de la cétone en α .



B.10.7. Carbone 1 : géométrie de type AX_3 donc trigonal plan. Carbone 2 : géométrie de type AX_4 donc tétraédrique.

FIN DE L'ÉPREUVE