

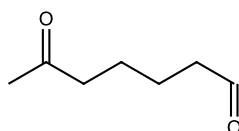
PCSI 2016/2017 option PC

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°8

NB : Ce corrigé ne donne que les réponses sommaires aux questions, sans explications ni rédaction. Si vous ne comprenez pas une réponse, demandez-moi des éclaircissements par mail... ou attendez une version complète de ce corrigé, qui sera publiée prochainement.

Partie I : Quelques questions de cours

- 1) NaBH_4 dans l'éthanol ; mécanisme : voir cours
- 2) Réactif de Lemieux-Johnson : OsO_4 en traces catalytiques + NaIO_4 2 équivalents
On obtient :



- 3) $1s^2 2s^2 2p^4$; OA de valence : $2s$ et $2p$; pour $2s$: $n = 2$; $\ell = 0$ et $m_\ell = 0$; pour $2p$: $n = 2$; $\ell = 1$ et $m_\ell = -1, 0$ ou $+1$

- 4) Ce : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$.

$n_{max} = 6$: période 6 ; fin en f^2 : 2^{ème} colonne du bloc f
4 électrons de valence ($6s^2 4f^2$) donc $n. o. (max) = +IV$

- 5) noyau actif en RMN si son spin I est non nul
liaison active en IR si son moment dipolaire oscille quand elle vibre

- 6) $t_{\frac{1}{2}}$ indépendant de la concentration initiale pour une décomposition d'ordre 1

On résout $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ et on trouve : $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

On en déduit : $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$

Partie II : Analyse chimique de l'alliage 2024

A) Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

a) afin d'augmenter la cinétique de la réaction avec la soude

b) A : Al^{3+} ; B : $\text{Al}(\text{OH})_3$; C : AlO_2^- ; D : Al

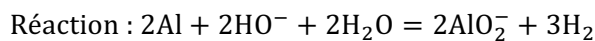
c) existence ; $\text{pH}_{fr} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \log C_0 - \frac{1}{3} \text{p}K_s = 4,0$

d) frontière B/C : $\text{pH}_{fr} = 11,0$; $K^\circ = \frac{C_0}{K_e} \times 10^{-\text{pH}_{fr}} = 10$

$\text{p}K_a = \text{p}K_e - \frac{1}{4} \text{p}K_s + \frac{1}{4} \text{p}K^\circ = 5,75$

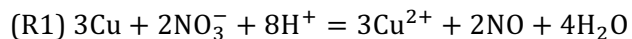
e) pente $+e^\circ = +0,06 \text{ V/upH}$

f) Le domaine de stabilité de l'eau (entre les deux droites en traits fins) est disjoint avec le domaine de Al (figure 1) mais commun avec le domaine de Cu (figure 2). L'eau peut donc oxyder Al et pas Cu. De plus, à $\text{pH}=14$, l'espèce de Al stable est l'ion AlO_2^- , soluble, alors qu'en milieu neutre, ce serait $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui formerait une couche de protection étanche. D'où l'intérêt de la soude.



g) accélérer la fin de la transformation

B.2) Deuxième phase : Dissolution du cuivre



B.3) Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

a) $K^\circ = 10^{\frac{2}{e^0}(E^\circ_2 - E^\circ_1)} = 10^{18}$

b) $n_{I_2} = \frac{C_1 V_1}{2}$ donc $n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n_{I_2} = C_1 V_1$, soit $\times M = 0,040$ g, soit 4% de l'alliage

c) voltmètre relié à un fil de platine et à une électrode de référence (ECS).

Courbe $E = f(V)$: stable (décroît très légèrement aux alentours de 0,62 V) jusqu'à V_1 , puis saut de potentiel en V_1 (chute brutale), puis de nouveau stabilité (légère décroissance aux alentours de 0,08 V).

On détermine V_1 par l'abscisse du maximum de la dérivée.

d) oui, pour faire une moyenne des résultats, ce qui permettrait de diminuer l'incertitude.

Partie III : Distillation d'un mélange eau-ammoniac : application au dosage de l'ammoniac dans le Destop

1) - les concentrations de HO^- et de NH_3 ne sont pas du même ordre de grandeur ; il faudrait une grande quantité d'acide pour neutraliser d'abord HO^-

- danger de mélanger de l'acide chlorhydrique et de la soude trop concentrés

- le colorant pourrait interférer...

2) pour vérifier qu'il n'y a plus de NH_3 qui distille (donc qu'on a tout récupéré).

(Principe du test : de l'ammoniac rendrait l'eau basique selon $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ ce qui ferait rosir la phénolphthaléine)

3) L'excès d'acide ajouté a converti l'ammoniac du Destop en NH_4^+ selon $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

(S) contient donc $C_1 V_1$ de NH_4^+ ... et l'excès d'acide, soit $C_2 V_2 - C_1 V_1$ de H^+

4) RST1 (dosage de l'acide le plus fort) : $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$; $K^\circ_1 = 10^{+14}$

puis RST2 : $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $K^\circ_2 = 10^{+4,8}$

dosages successifs (car $K^\circ_1 \gg K^\circ_2$ et car on voit deux sauts sur la courbe pH-métrique)

5) car le deuxième saut n'est pas assez net (vague), la conductimétrie est plus précise pour déterminer la deuxième équivalence

6) Bilan des deux titrages : $C_2 V_2 = C_3 V_{eq2}$, donc $C_3 = \frac{C_2 V_2}{V_{eq2}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

7) RST1 : $C_2 V_2 - C_1 V_1 = C_3 V_{eq1}$, donc $V_{eq1} = 6 \text{ mL}$

RST2 : $C_1 V_1 = C_3 (V_{eq2} - V_{eq1})$, donc $C_1 = \frac{C_3 (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_1}$