

Année scolaire
2017/2018

Classe de PCSI 7

Devoir surveillé de chimie n°2

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de quatre exercices indépendants.

La constante des gaz parfaits vaut : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

I) Précipitation de chlorure d'argent ?

On dispose :

- d'une solution aqueuse (S1) de nitrate d'argent $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ de concentration $C_1 = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- d'une solution aqueuse (S2) de chlorure de calcium CaCl_2 de concentration $C_2 = 0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On mélange un volume $V_1 = 150 \text{ mL}$ de solution (S1) avec un volume $V_2 = 350 \text{ mL}$ de solution (S2).

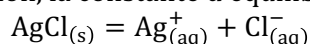
- 1) Déterminer la concentration apportée de tous les ions dans le mélange avant que toute réaction n'ait lieu.
- 2) Doit-on s'attendre à observer une précipitation ? Si oui, déterminer l'état final du système : concentration de tous les ions et quantité de précipité formé.

Données :

Formule des anions nitrate : NO_3^- et chlorure : Cl^- .

Produit de solubilité du chlorure d'argent : $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$

Le produit de solubilité est, par définition, la constante d'équilibre de la réaction d'équation :



II) Bouteille de propane

Voici quelques données concernant le propane :

Pression au point triple : $P_T = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ bar}$

Pression critique : $P_C = 42,5 \text{ bar}$

Pression de vapeur saturante : $P_v = 8,3 \text{ bar}$ à 20°C

Température critique : $\theta_C = 97^\circ\text{C}$

Température de fusion : $\theta_{fus} = -188^\circ\text{C}$

Température d'ébullition : $\theta_{eb} = -42^\circ\text{C}$

Masse volumique du propane liquide : $\rho = 0,51 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C

Masse molaire du propane : $M = 44,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

On considère une bouteille de volume $V = 30,0 \text{ L}$ remplie de $13,0 \text{ kg}$ de propane et stockée dans une cuisine à température ambiante constante de 20°C .

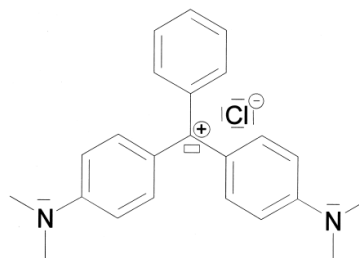
- 1) En s'appuyant sur le diagramme de phases du propane, dont on donnera l'allure, ainsi que sur des calculs pertinents, montrer que la bouteille contient nécessairement du propane dans deux états physiques différents.
- 2) La pression atmosphérique, qui règne dans la cuisine, est d'environ 1 bar . On ouvre légèrement le robinet de la bouteille (pour alimenter la cuisinière, par exemple). Pour quelle raison le gaz propane s'échappe-t-il de la bouteille ?
- 3) Décrire ce qui se passe tout au long de l'utilisation de la bouteille (phases en présence dans la bouteille, évolution de la pression...). Reste-t-il du propane lorsque la bouteille doit être remplacée ? Si oui, en estimer la masse.



III) Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite en milieu basique

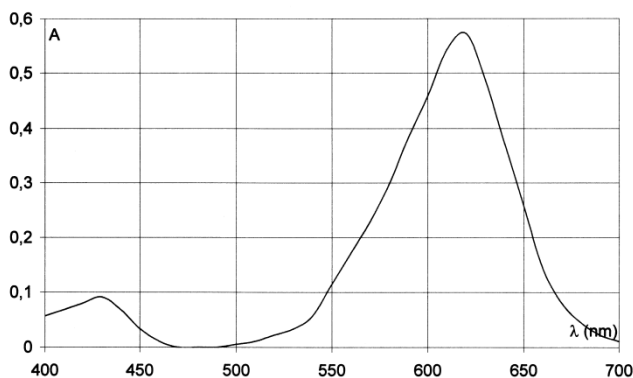
Le vert malachite ($\text{M}^+ + \text{Cl}^-$) représenté ci-contre – ou vert d'aniline – a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson, avant qu'il soit interdit en raison de sa toxicité.

En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le carbocation M^+ , entraînant la décoloration de la solution suivant une réaction supposée totale :



Détermination du coefficient d'absorption molaire du vert malachite

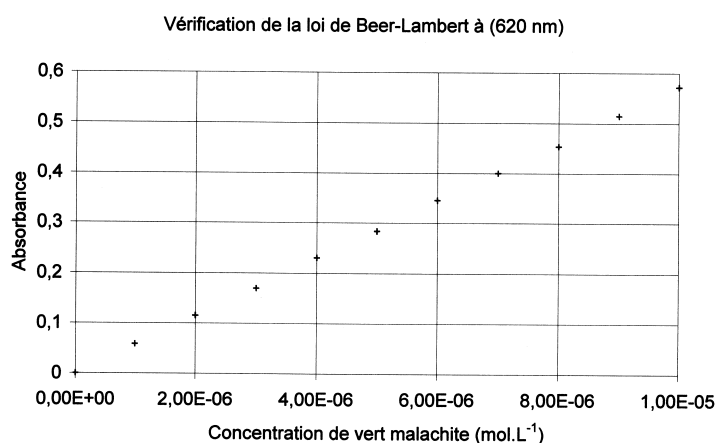
- 1) Énoncer la loi de Beer-Lambert, en nommant les paramètres qui y apparaissent et en spécifiant pour chacun d'eux une unité.
- 2) Nommer la courbe représentative de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . Rappeler pourquoi on choisit en général la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale lorsque l'on cherche à vérifier la loi de Beer-Lambert.



Concentration de vert malachite : $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

À partir d'une solution mère de concentration $C_M = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on prépare plusieurs solutions filles pour lesquelles on mesure l'absorbance à $\lambda = 620 \text{ nm}$ dans des cuves de largeur $\ell = 1,00 \text{ cm}$ après avoir fait le blanc avec le solvant.

- 3) Expliquer comment préparer (matériel, rinçage, mode opératoire) la solution fille de concentration $C_F = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 4) Indiquer si la loi de Beer-Lambert est vérifiée et, le cas échéant, déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ du vert malachite.



Détermination de la loi de vitesse

On prépare initialement un mélange de volume supposé constant, en introduisant :

- 20,0 mL d'une solution de vert malachite de concentration $C_1 = 7,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 75,0 mL d'eau ;
- puis 5,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On déclenche simultanément le chronomètre.

On mesure l'évolution temporelle de l'absorbance à $\lambda = 620 \text{ nm}$. On considèrera dans la suite que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution.

On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport à l'ion M^+ . α et β sont pris entiers. On admet par ailleurs que la vitesse volumique de réaction ne dépend pas d'autres concentrations que celles de ces deux réactifs.

- 5) Proposer une expression de la loi de vitesse, en notant k la constante de vitesse.
- 6) Calculer les concentrations initiales après dilution en vert malachite et en ions hydroxyde, notées respectivement c_1 et c_2 . En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente.

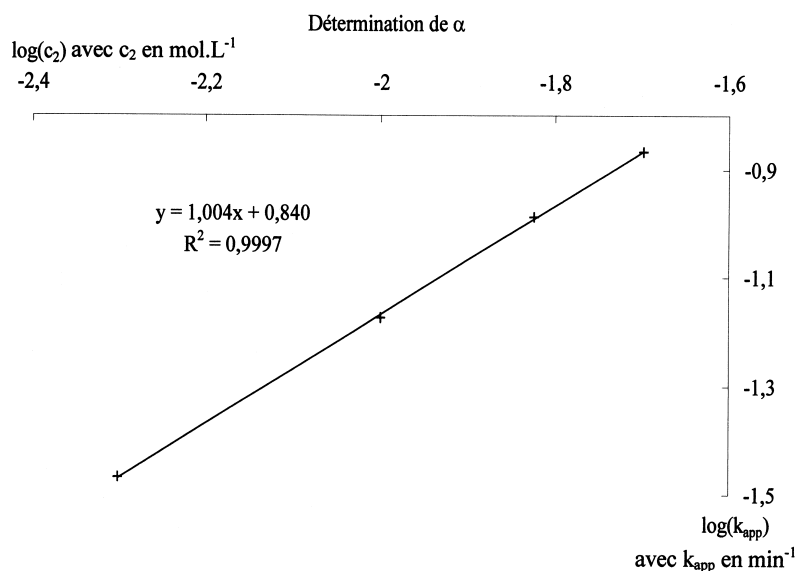
t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652	0,612	0,571	0,532	0,498

- 7) En explicitant votre démarche, exploiter ce tableau de résultats afin de vérifier que $\beta = 1$ et trouver la valeur de k_{app} .
Une feuille de papier millimétré est jointe à la fin de ce sujet.

De nouvelles expériences sont réalisées, en faisant varier la concentration C_2 en ions hydroxyde. Les résultats obtenus sont tabulés ci-dessous.

C_2 (mol.L ⁻¹)	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
c_2 (mol.L ⁻¹)	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
k_{app} (min ⁻¹)	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	$13,6 \cdot 10^{-2}$

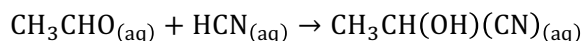
- 8) Montrer que la courbe ci-contre permet de trouver les valeurs de α et de k . Indiquer les résultats obtenus en précisant les unités.



IV) Formation de cynahydrine par addition d'ions cyanure sur un composé carbonylé

On cherche à déterminer la loi de vitesse de la réaction de formation d'une cynahydrine à partir de résultats expérimentaux quantitatifs.

La réaction étudiée est celle de l'addition de l'acide cyanhydrique sur l'éthanal, d'équation :



On notera Et l'éthanal et C la cynahydrine formée, ce qui permet de simplifier l'écriture de l'équation :



On se place à la température $T = 298 \text{ K}$ dans un milieu tamponné à $\text{pH} = 4,2$ pour une concentration initiale en acide cyanhydrique notée $[\text{HCN}]_0$ et une concentration initiale en éthanal notée $[\text{Et}]_0$.

On réalise un suivi cinétique de la concentration en éthanal (Et) lors de deux expériences, dont les conditions initiales sont les suivantes :

- Expérience 1 : $[\text{HCN}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- Expérience 2 : $[\text{HCN}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,00100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On fournit dans les documents suivants des graphes obtenus à partir des résultats de ces expériences.

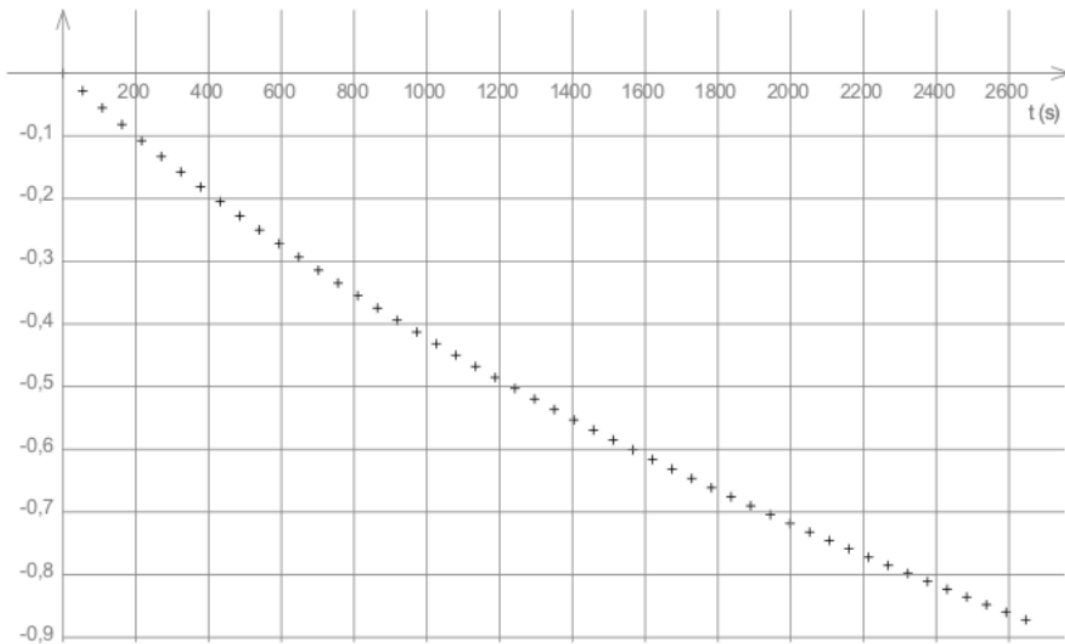
On demande de montrer que la réaction admet un ordre, de déterminer cet ordre, les ordres partiels, et la valeur de la constante cinétique.

On explicitera soigneusement la démarche utilisée.

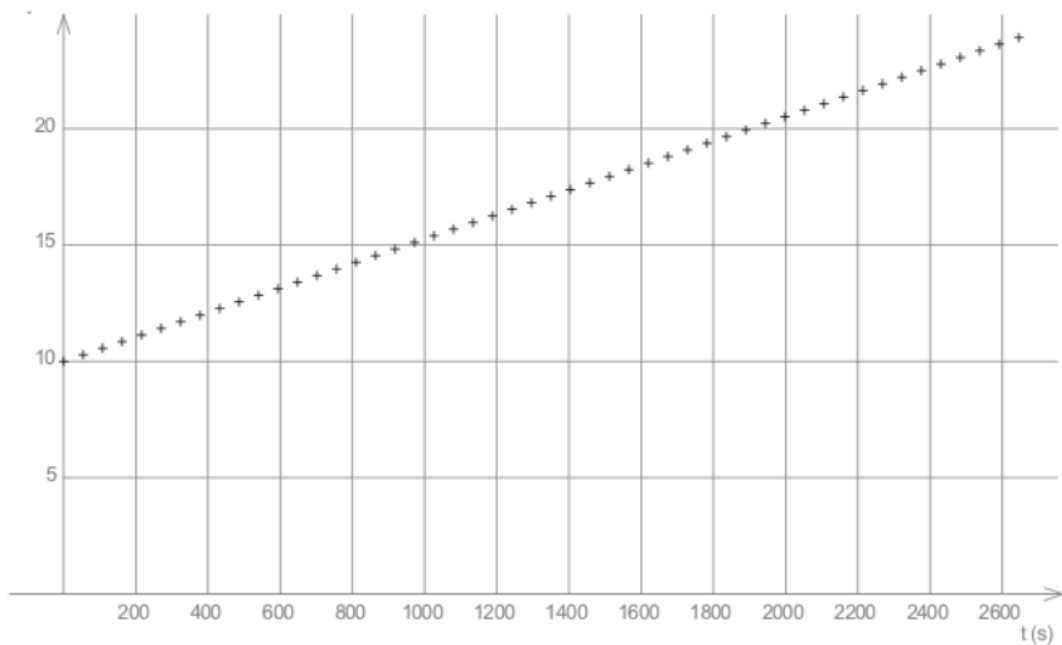
Document 1 : Document relatif à l'expérience 1 : $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Courbe expérimentale de $\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$ en fonction du temps t :

$$\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$$

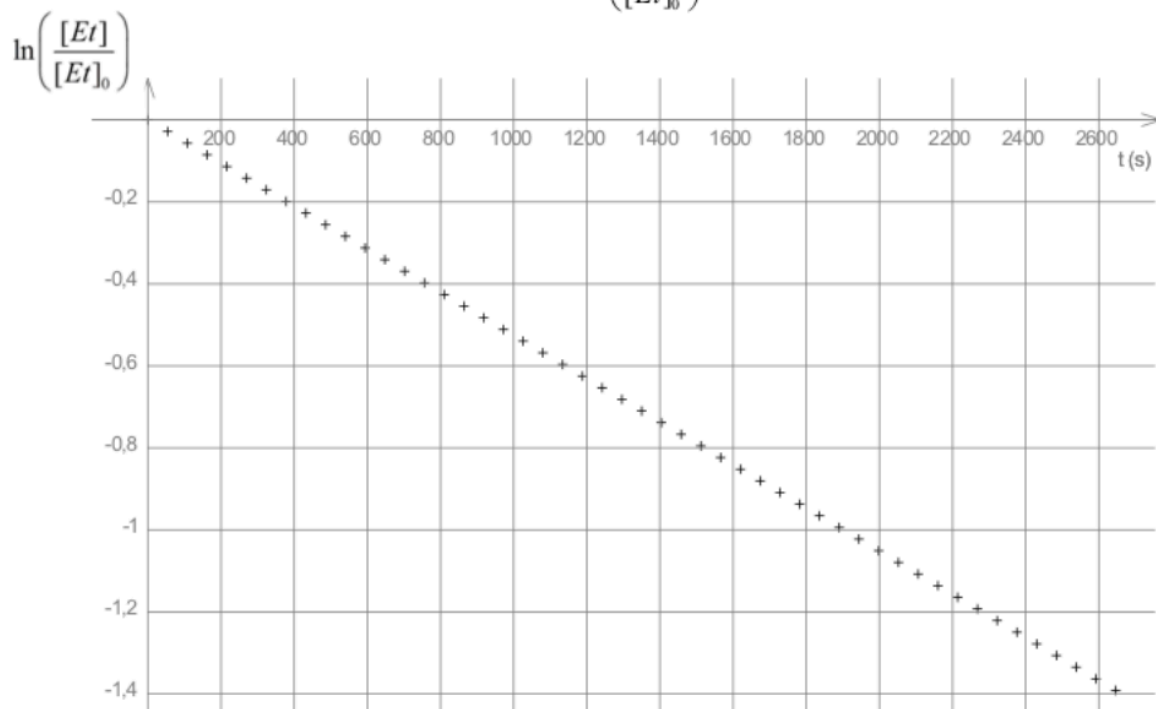


$\frac{1}{[\text{Et}]}$ en L.mol^{-1} Courbe expérimentale de $\frac{1}{[\text{Et}]}$ en fonction du temps t :



Document 2 : Document relatif à l'expérience 2 : $[\text{HCN}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Et}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

Courbe expérimentale de $\ln\left(\frac{[\text{Et}]}{[\text{Et}]_0}\right)$ en fonction du temps t



Courbe expérimentale de $\frac{1}{[\text{Et}]}$ en fonction du temps t :

