

DS de Chimie n°1
Samedi 28 septembre 2024
Durée : 1 h 45
Calculatrices autorisées

Les encres effaçables sont interdites, ainsi que tout type de typex ou ruban correcteur.

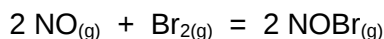
Les réponses doivent être encadrées ou soulignées en couleur.

La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.

Les problèmes sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre souhaité. En revanche, vous devez respecter l'ordre des questions à l'intérieur d'un problème donné.

PROBLEME 1 : Réaction du dibrome avec le monoxyde d'azote

On considère la réaction en phase gazeuse du dibrome avec le monoxyde d'azote.



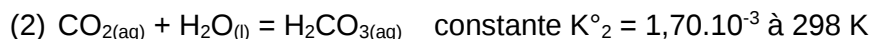
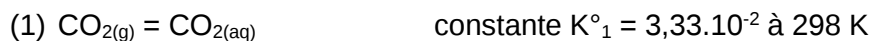
On introduit du monoxyde d'azote gazeux initialement à la température $T_1 = 300 \text{ K}$ dans un récipient de volume constant $V = 2,00 \text{ L}$ initialement vide, jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne $P_1 = 6000 \text{ Pa}$. On ajoute ensuite dans le récipient une masse $m = 300 \text{ mg}$ de dibrome. Le mélange est porté à la température $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8220 \text{ Pa}$.

- 1) Calculer la quantité de chaque composé introduit dans le récipient en moles.
- 2) Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.
- 3) Déterminer la valeur de l'avancement de la réaction à l'équilibre.
- 4) Calculer les pressions partielles de chaque espèce à l'équilibre.
- 5) En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 .

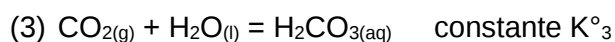
Données : $M_{\text{Br}} = 79,90 \text{ g.mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

PROBLEME 2 : Acidité de l'eau de pluie

L'eau de pluie ou l'eau distillée stockée au laboratoire est naturellement acide en raison du dioxyde de carbone CO_2 qu'elle dissout. Pour modéliser l'effet du CO_2 sur l'acidité de l'eau, on place dans un récipient fermé de l'eau pure et du CO_2 gazeux sous pression constante $P = 100 \text{ mbar}$. Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau et s'hydrate selon les équilibres suivants :

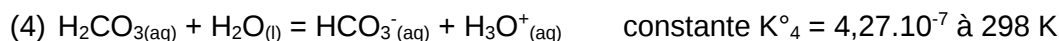


On pose :



- 1) Déterminer la valeur de K°_3 .
- 2) Déterminer la valeur de la concentration de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ dans la solution à l'équilibre.

L'acide carbonique est un acide faible. Il peut échanger un proton H^+ avec l'eau selon l'équation suivante :



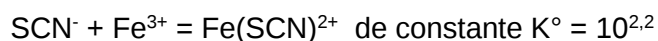
- 3) La pression étant maintenue constante, déterminer le pH de la solution.

Donnée : $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$

PROBLEME 3 : Dosage d'un marqueur du tabagisme

Dans ce problème, on se propose d'étudier le dosage par étalonnage des ions thiocyanate SCN^- présents dans la salive. Les ions thiocyanate sont des produits du catabolisme de l'acide cyanhydrique HCN présent dans la fumée de cigarette. Ce sont des marqueurs biologiques du tabagisme.

Les ions thiocyanate réagissent avec les ions ferriques Fe^{3+} pour former l'ion coloré $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ selon la réaction d'équation :



- 1) Déterminer la concentration en ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ obtenue à l'équilibre lorsqu'on mélange des volumes égaux de nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) à $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et de thiocyanate de potassium à la même concentration.

On considère une solution de concentration apportée $c_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en ion SCN^- et $y \cdot c_0$ en ions ferriques.

- 2) Quelle valeur donner à y pour que, à l'équilibre, 99% des ions SCN^- aient réagi ?

Gamme d'étalonnage

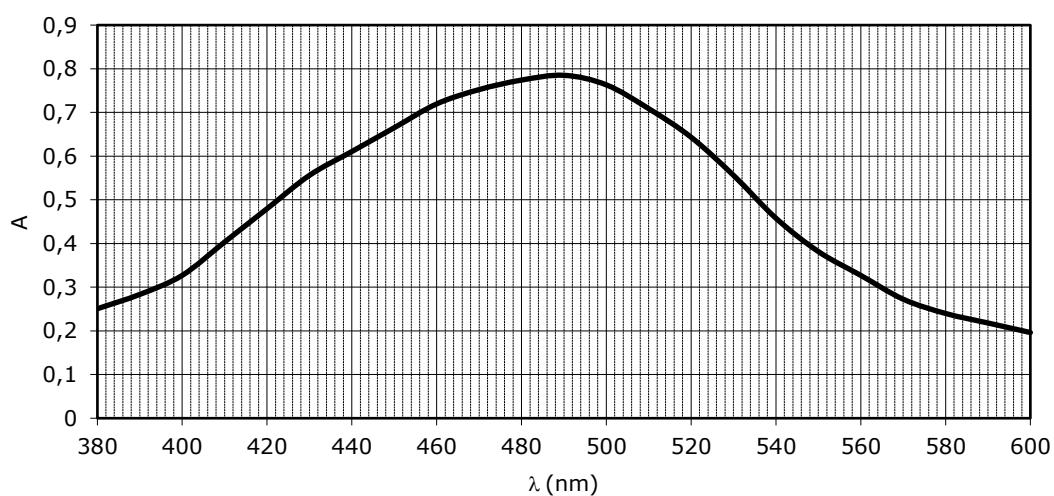
On prépare la gamme d'étalonnage suivante en introduisant dans les tubes numérotés 0 à 5 du nitrate ferrique en excès et du thiocyanate de potassium dans de l'acide nitrique dilué.

Pour simplifier, on donne directement la concentration c en ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ présente dans chaque tube.

Le tube n°0 ne contient que du nitrate ferrique et de l'acide nitrique, dans des concentrations identiques à celles des tubes 1 à 5.

tube n°	0	1	2	3	4	5
$c = [\text{FeSCN}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	$4,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$

Après réalisation du « blanc », le spectre du tube n°5 est tracé. Il est représenté ci-après.



- 3) Que contient la solution placée dans la cuve pour réaliser le blanc ?
Quel est l'intérêt de la réalisation du « blanc » ?
- 4) Donner, en justifiant, la couleur de l'ion FeSCN^{2+} .
A quelle longueur d'onde doit-on se placer pour réaliser les mesures d'absorbance par la suite ? Justifier.
- 5) A cette longueur d'onde les résultats des mesures d'absorbance (notée A) des différents échantillons sont récapitulés dans le tableau suivant.
Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ sur le papier millimétré fourni.

tube n°	0	1	2	3	4	5
$c = [\text{FeSCN}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	$4,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
A	0	0,128	0,291	0,462	0,634	0,785

- 6) Quelle loi ce tracé permet-il de vérifier ? L'énoncer et indiquer le nom et l'unité de chacun des termes.

Mesure de la concentration en ions thiocyanate dans la salive.

Un prélèvement de salive est collecté et centrifugé. Après centrifugation, on introduit 250 μL de la solution limpide surnageante dans 10,0 mL de la solution de nitrate ferrique. Dans ces conditions, tous les ions thiocyanate de la salive ont réagi.

- 7) L'absorbance, mesurée dans les mêmes conditions que précédemment est de 0,654.
En déduire la concentration en ion FeSCN^{2+} dans la cuve, puis en ions thiocyanate dans la salive.
- 8) La concentration habituelle pour un non-fumeur varie entre 0,5 et 2 mmol.L^{-1} ; chez les fumeurs, on peut rencontrer des concentrations voisines de 6 mmol.L^{-1} . Que peut-on conclure à partir de la concentration en ion SCN^- calculée précédemment ?

Remarque :

Les ions SCN^- sont des marqueurs biologiques du tabagisme, mais ils sont non spécifiques cependant car l'alimentation contribue également aux variations des concentrations en ions thiocyanate dans la salive. Le marqueur le plus utilisé est en réalité la cotinine, catabolite de la nicotine, dosée en utilisant des techniques chromatographiques ou immunologiques.

Manipulation inspirée du BUP 834 mai 2001 page 937, traduit du JCE vol 76 n°9 1999 p1281-1282

Données :

