

**DS de Chimie n°1**  
**Samedi 23 septembre 2023**  
**Durée : 2 h**  
**Calculatrices autorisées**

**Les réponses doivent être encadrées ou soulignées. La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.**

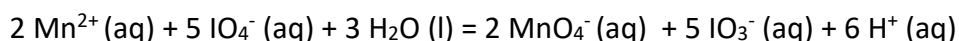
*Les problèmes sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre souhaité. En revanche, vous devez respecter l'ordre des questions à l'intérieur d'un problème donné.*

**PROBLEME 1 : Dosage spectrophotométrique de l'élément manganèse dans un ciment**

*Diverses analyses peuvent être effectuées sur les ciments. L'une d'entre elles permet de doser l'élément manganèse qu'ils contiennent. Introduit essentiellement comme pigment, il représente entre 0,04 % et 2 % en masse d'un ciment. Son dosage permet d'évaluer l'usure du matériel de fabrication par les industriels.*

*On se propose ici de déterminer la masse en élément manganèse contenu dans un ciment par dosage spectrophotométrique, après oxydation du manganèse en ion permanganate  $MnO_4^-$ . On fait subir à une masse  $m = 1,53$  g de ciment une série de traitements chimiques dont les principales étapes sont :*

- *On chauffe à reflux, dans un volume de solution aqueuse d'acide nitrique en large excès, l'échantillon de ciment de sorte que l'élément manganèse soit exclusivement sous la forme d'ions  $Mn^{2+}$ .*
- *Après filtration du mélange réactionnel, on réalise l'oxydation à chaud des ions  $Mn^{2+}$  par un large excès d'un oxydant puissant, le periodate de potassium ( $KIO_4$ ) sous forme solide, selon l'équation :*



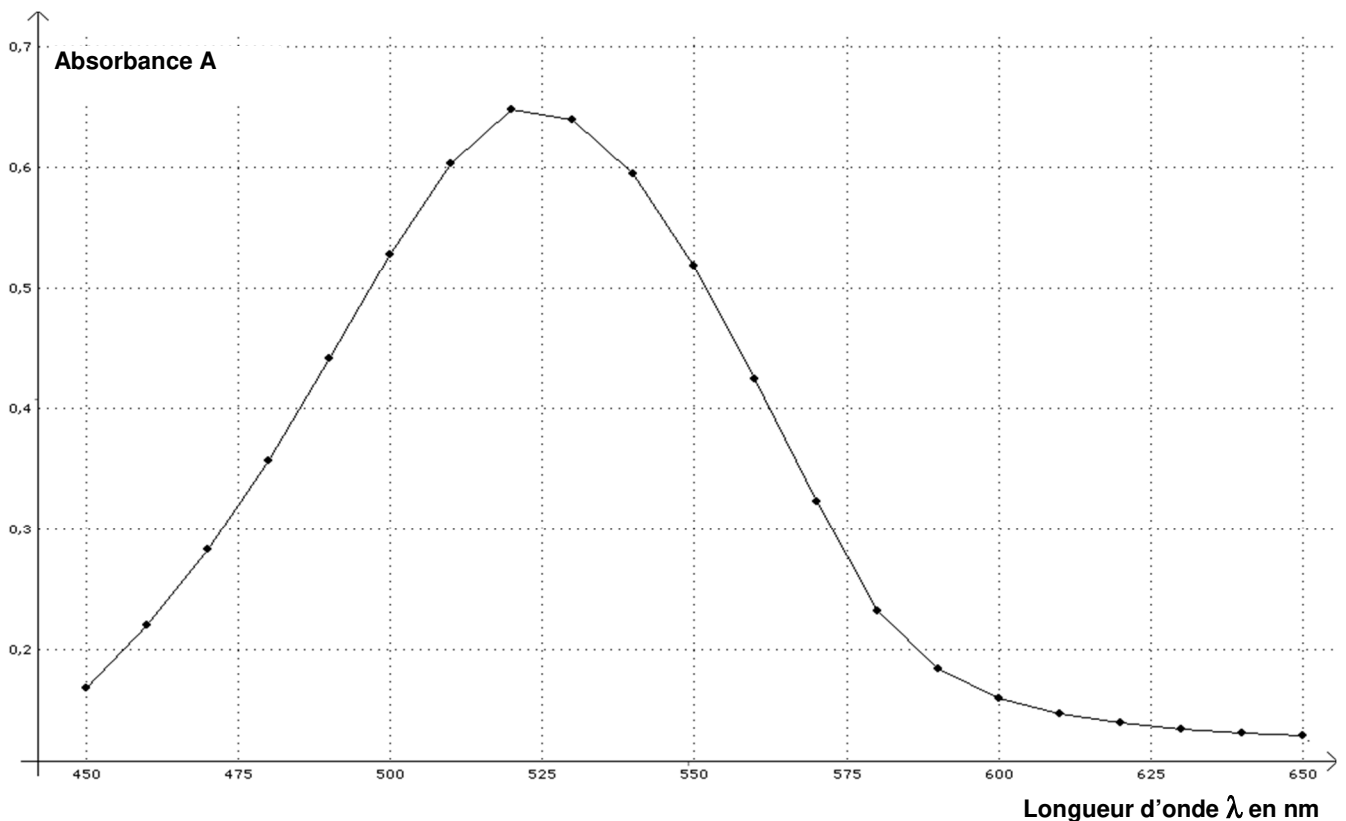
- *Le mélange réactionnel est filtré puis introduit dans une fiole jaugée de volume  $V_S = 200,0$  mL complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit S la solution obtenue.*
- *On mesure enfin la valeur de l'absorbance, due à l'ion permanganate, de la solution S à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde  $\lambda = 520$  nm ; on obtient  $A_S = 0,151$ .*

*Parallèlement une gamme de solutions diluées est préparée à partir d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire  $C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.*

*Pour chaque solution diluée, on mesure la valeur de l'absorbance.*

<b>C</b> <b>(10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0	0,32	0,64	1,28	1,92	2,56	3,20
<b>A</b>	0,000	0,072	0,130	0,274	0,410	0,537	0,682

On donne ci-dessous le spectre d'absorption obtenu pour une solution aqueuse de permanganate de potassium.



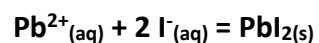
1. Justifier le choix et l'intérêt de travailler à la longueur d'onde  $\lambda = 520$  nm pour réaliser les mesures d'absorbance.
2. Que signifie « faire le blanc » en spectrophotométrie ?
3. Donner, en justifiant, la liste de matériel nécessaire pour préparer un volume  $V = 100,0$  mL de la solution diluée de permanganate de potassium à la concentration  $C = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
4. Quelle loi relie l'absorbance d'une espèce et sa concentration ? La citer, et donner le nom et l'unité des différentes grandeurs qui interviennent. Cette loi est-elle toujours vérifiée ?
5. Justifier la filtration effectuée au cours du traitement de l'échantillon de ciment.
6. Déterminer la masse en élément manganèse présent dans la masse de ciment analysé. Commenter le résultat. *Une méthode graphique est attendue (Vous pouvez utiliser votre copie ou le quadrillage de la page suivante).*

**Donnée :**  $M(\text{Mn}) = 55 \text{ g/mol}$        $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$

**PROBLEME n°2 : Expérience de la pluie d'or**

On mélange un volume  $V_A = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de nitrate de plomb ( $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec un volume  $V_B = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ) de concentration  $C_B = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On observe l'apparition d'un précipité jaune d'iodure de plomb de formule  $\text{PbI}_{2(s)}$  et de masse molaire  $M = 461,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On filtre le mélange obtenu sur Büchner et on récupère le précipité. Après rinçage et séchage, on détermine sa masse :  $m = 0,41 \text{ g}$ .

L'équation de la réaction de précipitation est :

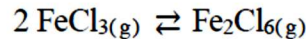


constante d'équilibre  $K^\circ_1$

- 1) Donner l'expression de la constante  $K^\circ_1$  associée à cette réaction.
- 2) Quelles sont les quantités de matières des réactifs dans l'état initial ? Que peut-on dire de ce mélange ?
- 3) Déterminer l'avancement final (en mol ou en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- 4) Déterminer la valeur du taux d'avancement final de la réaction  $\tau$  dans les conditions de l'expérience. La transformation est-elle totale ?
- 5) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ_1$  associée à la réaction de précipitation.

**PROBLEME n°3 : Dimérisation du perchlorure de fer, FeCl<sub>3</sub>**

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl<sub>3</sub>, de constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  à une température  $T$  donnée.



La réaction se déroule sous une pression constante  $P_{\text{tot}} = 2 P^\circ = 2,00 \text{ bar}$ .

À la température  $T = 750 \text{ K}$ , la constante d'équilibre vaut  $K^\circ(T) = 20,8$ .

Le système est maintenu à la température  $T$ . Initialement, le système contient  $n_1$  mol de FeCl<sub>3</sub> et  $n_1$  mol de Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

Soit  $n_{\text{tot}}$  la quantité de matière totale d'espèces dans le système.

1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de  $P^\circ$  ( $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ).
2. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants à l'équilibre, de la pression totale  $P_{\text{tot}}$ , de  $P^\circ$  et de  $n_{\text{tot,eq}}$ .
3. Exprimer le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  en fonction de la quantité de matière initiale de chacun des constituants, de la pression totale  $P_{\text{tot}}$ , de  $P^\circ$  et de  $n_{\text{tot,i}}$ . En déduire la valeur initiale  $Q_{r,i}$  du quotient de réaction.
4. Le système est-il initialement à l'équilibre ? Justifier la réponse. Si ce n'est pas le cas, donner en le justifiant le sens d'évolution spontanée du système.

On considère désormais une enceinte indéformable, thermostatée à  $T = 750 \text{ K}$ , initialement vide. On y introduit une quantité  $n$  de FeCl<sub>3</sub> gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenue constante et égale à  $P_{\text{tot}} = 2 P^\circ = 2,00 \text{ bar}$ . On désigne par  $\xi_{\text{eq}}$  l'avancement à l'équilibre de la réaction.

5. Calculer à l'équilibre la valeur du rapport  $\frac{\xi_{\text{eq}}}{n}$ .

**DONNEES :**

Les gaz sont considérés comme parfaits. La pression de référence est  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

*Aide aux calculs :*  $\frac{x(1-x)}{(1-2x)^2} = 41,6$  pour  $x = 0,461$  et  $x = 0,539$

**PROBLEME n°4 : Equilibre en solution aqueuse**

On considère l'équilibre  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq})$   $K^\circ = 3,0 \cdot 10^{-10}$

On introduit  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  dans 200 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Quelle est la composition finale du système ?