

Proposition de corrigé : Concours Agro Vêto Concours C

à l'usage exclusif des membres de l'UPA et de l'UPS

Maud SAVEYROUX (maud.saveyroux@free.fr) - BCPST2
(Boulogne-B.)

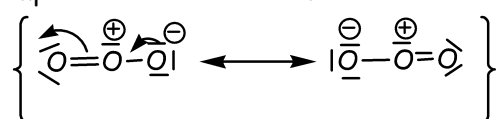
Lycée J. Prévert

1- Traitement de l'eau par oxydation à l'ozone

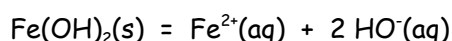
1.1. Configuration électronique de l'atome d'oxygène : $Z = 8$ $1s^2 2s^2 2p^4$

1.2. Représentation de Lewis de la molécule d'ozone : $\text{O}=\text{O}^+-\text{O}^-$

1.3. Il existe des formes mésomères donc les deux liaisons O-O sont identiques, de longueur intermédiaire entre la simple et la double liaison.



1.4. 1) *pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$*

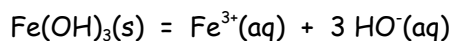


$K_{s1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$ avec $[\text{Fe}^{2+}] = C_0$ au début de la précipitation

$$\text{d'où } [\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{C_0}} = 10^{-7,05} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 10^{-6,95} \text{ mol.L}^{-1}$$

donc **pH = 6,95**

pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$



$K_{s2} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3$ avec $[\text{Fe}^{3+}] = C_0$ au début de la précipitation

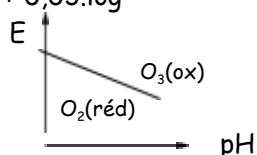
$$\text{d'où } [\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{C_0}} = 10^{-12,3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 10^{-1,7} \text{ mol.L}^{-1}$$

donc **pH = 1,7**

2) 1. $\text{O}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (1)

$$2. \quad E = E^\circ_{\text{O}_3/\text{O}_2} + 0,03 \cdot \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} \right) = E^\circ_{\text{O}_3/\text{O}_2} - 0,06 \cdot \text{pH} + 0,03 \cdot \log \left(\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} \right)$$

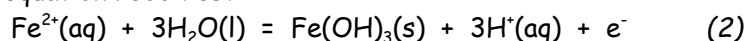
3. A la frontière: $[\text{O}_3] = [\text{O}_2]$ donc $E = E^\circ_{\text{O}_3/\text{O}_2} - 0,06 \cdot \text{pH}$



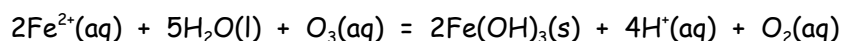
4. O_3 et Fe^{2+} ont des DP disjoints donc l'ozone pourra éliminer les traces d'ions Fe^{2+} .

5. Si le pH est supérieur à 2, les ions Fe^{3+} précipitent en $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La demi-équation rédox est :



Equation bilan : (1) + 2*(2)



2- Synthèse de l'ammoniac

2.1. A l'équilibre : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$ d'où $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 716.10^3$

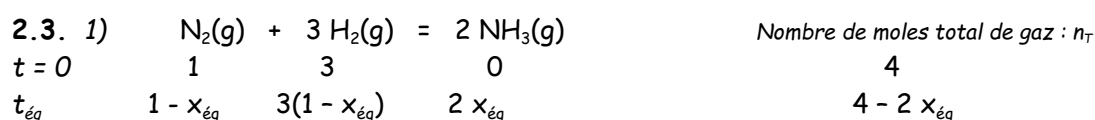
2.2. Choix de la température : Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Si la température diminue, $dT < 0$, or $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $d \ln K^\circ > 0$, donc la constante d'équilibre augmente : la réaction se déplace ainsi dans le sens direct. Il est donc souhaitable de travailler à **basse température** pour augmenter le rendement.

$$Q = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2 \cdot p_o^2}{(p_{\text{H}_2})^3 \cdot p_{\text{N}_2}} = \frac{(x_{\text{NH}_3})^2 \cdot p_o^2}{(x_{\text{H}_2})^3 \cdot x_{\text{N}_2} \cdot p^2}$$

Choix de la pression :

Si la pression augmente, $Q < K^\circ$, donc l'équilibre se déplace dans le sens direct. La réaction est donc favorable à **haute pression**.



La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K^\circ = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2 \cdot p_o^2 \cdot (n_T)^2}{(n_{\text{H}_2})^3 \cdot n_{\text{N}_2} \cdot p^2} = \frac{4x_{\text{eq}}^2 \cdot p_o^2 \cdot (4 - 2x_{\text{eq}})^2}{27 \cdot (1 - x_{\text{eq}})^3 \cdot (1 - x_{\text{eq}}) \cdot p^2} = \frac{4 \cdot (0,6)^2 \cdot 1^2 \cdot (4 - 1,2)^2}{27 \cdot (1 - 0,6)^4 \cdot (300)^2} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

2) La réaction se déroule à hautes pressions, ce qui est cohérent avec l'étude précédente. Par contre, la température est très élevée ce qui est contraire à l'étude thermodynamique mais favorable d'un point de vue cinétique.

3- Saturation de la thyroïde par l'iodure de potassium

3.1. □ Document 1 : la solution (S) est constituée d'un comprimé dans $V = 100 \text{ mL}$ d'eau.

Un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ est dosé par une solution de nitrate d'argent à la concentration molaire $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exploitation de la courbe : Equation de la réaction $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{AgI}(\text{s})$

A l'équivalence $C_1 \cdot V_E = C_S \cdot V_0$

$$C_S = \frac{C_1 \cdot V_E}{V_0} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 16}{20} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le nombre de moles d'ions iodure dans la solution (S) :

$$n = C_S \cdot V = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dans un comprimé}$$

□ Document 2 : Il s'agit de l'iode ^{127}I dans le comprimé donc la masse molaire de l'iode est $M = 127 \text{ g.mol}^{-1}$.

□ Document 3 : un comprimé pèse 65 mg $M(\text{K}) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$

La **masse de KI** contenue dans un comprimé est donc $m = 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot (127 + 39) = 66,4 \text{ mg}$ (ce qui est cohérent avec l'étiquette).

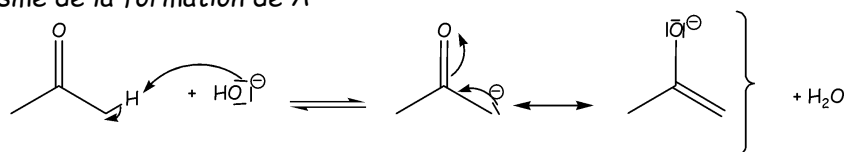
□ Document 4 : un adulte doit ingérer 100 mg par 24h d'iode 127.

$m_{(\text{iode, par cachet})} = 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot 127 = 50,8 \text{ mg}$ L'adulte doit ingérer **2 comprimés** par 24h.

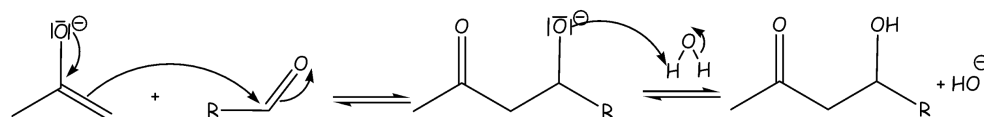
4- Etude des composés du citral en chimie organique

- 4.1. 1) Seule la configuration de la double liaison C=C change, ce sont des *diastéréoisomères*.
- 2) Ces molécules ont un plan de symétrie, elles sont achirales et n'ont pas de pouvoir rotatoire.
- 3) Le (E) est le composé le plus stable car il y a moins de gêne stérique, soit *le géranial*.

- 4.2. 1) B, le géranial, noté R-C=O
Mécanisme de la formation de A



Mécanisme de la formation de C

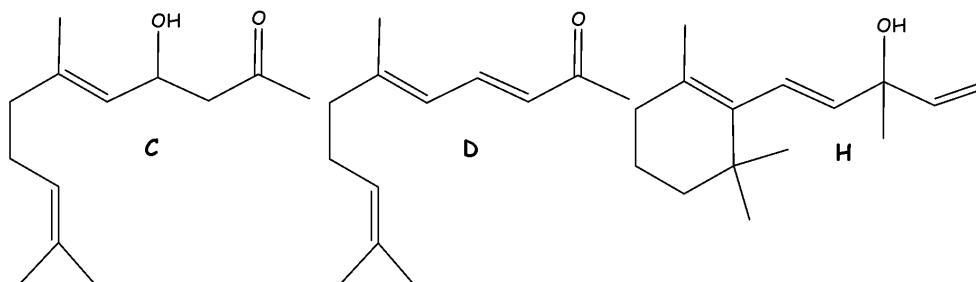


2) Formule topologique de C :

3) Formule topologique de D :

4) Familles des énones

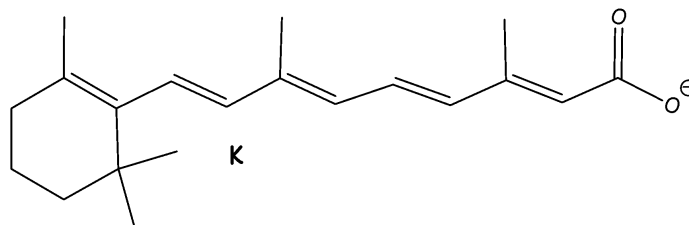
5) Formule topologique de H :



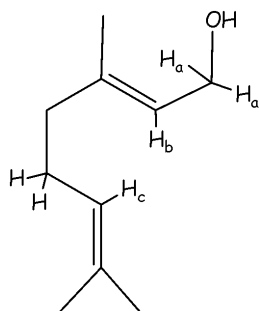
6) 1. Réaction de saponification.

2. Totale, rapide.

3. Formule topologique de K :



4.3. 1)

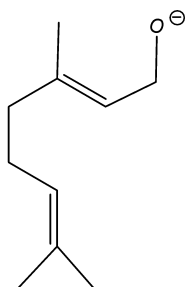


H_a: 4,1-4,2 ppm, couplé avec un proton H_b, doublet (déblindé par l'atome d'oxygène)

H_b: 5,4 ppm, couplé avec deux protons H_a, triplet (H éthylénique, à proximité de l'atome d'oxygène)

H_c: 5,1 ppm, couplé avec deux protons H, triplet (H éthylénique)

2) Formule topologique de M :



3) 1. Conditions d'applications de l'AEQS : $v_{\text{formation}}(\text{IR}) \ll v_{\text{disparition}}(\text{IR})$

2. On applique la loi de Van't Hoff aux actes élémentaires.

$$v = \frac{d[\text{N}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{R}^{\oplus}] \cdot [\text{M}]$$

On applique l'AEQS à l'IR : $\text{R}^{\oplus}$: $\frac{d[\text{R}^{\oplus}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{RBr}] - k_{-1} \cdot [\text{R}^{\oplus}] \cdot [\text{Br}^-] - k_2 \cdot [\text{R}^{\oplus}] \cdot [\text{M}] \approx 0$

$$\text{D'où : } [\text{R}^{\oplus}] = \frac{k_1 \cdot [\text{RBr}]}{k_{-1} \cdot [\text{Br}^-] + k_2 \cdot [\text{M}]} \quad \text{ainsi : } v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{RBr}] \cdot [\text{M}]}{k_{-1} \cdot [\text{Br}^-] + k_2 \cdot [\text{M}]}$$

3. Si $k_{-1} \cdot [\text{Br}^-] \ll k_2 \cdot [\text{M}]$, la vitesse s'écrit alors : $v = k_1 \cdot [\text{RBr}]$, soit une cinétique d'ordre 1 par rapport à RBr.

4.

