Exemple d'exercices – Epreuve orale de Chimie, Filière MP

Enoncé

L'utilisation intensive de pesticides a entrainé une contamination des sols et des nappes phréatiques. Des méthodes d'analyse ont été mises en place afin de contrôler leur teneur. Dans un premier temps, on cherche à caractériser la vitesse de dégradation d'un pesticide **P** dans un sol en fonction du temps et de la température.

Des échantillons de sol sont contaminés avec le pesticide **P** à la concentration initiale C_0 = 10,00 mg.kg^{-1} de sol sec. On mesure la concentration résiduelle à différents instants :

t (jours)	0	15	30	45	60	90	120
C (mg.kg^{-1})	10,00	7,13	5,09	3,63	2,59	1,32	0,67

1. Déterminer l'ordre de la réaction de dégradation du pesticide *P*.

2. Au bout de combien de jours la concentration devient-elle inférieure au seuil de 0,10 mg.kg^{-1} ? (valeur guide pour la potabilité de l'eau)

On répète l'expérience à des températures différentes. La constante de vitesse k (en j^{-1}) est déterminée pour chacune :

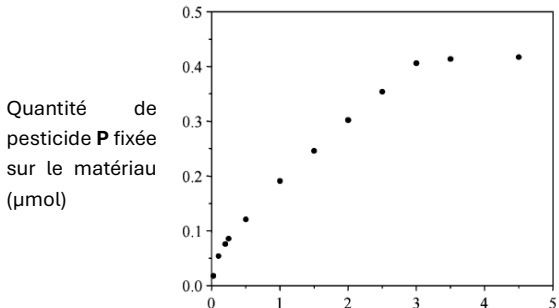
T (°C)	5	10	20	30	37
k (j^{-1})	0,00580	0,00920	0,02320	0,05810	0,09800

3. En exploitant le tableau ci-dessus, quelle grandeur pouvez-vous en déduire ?

4. Un sol contaminé à 10,00 mg.kg^{-1} est exposé aux conditions suivantes : 30 jours à 10 °C (hiver), puis 90 jours à 30 °C (été). Calculer la concentration résiduelle finale.

Compte tenu de la complexité des échantillons à analyser comme les sols, il est nécessaire de les purifier avant leur analyse en enlevant les composés interférents. Pour cela, un anticorps synthétique a été développé. C'est un matériau **M** possédant des sites de fixation spécifiques au pesticide **P** comme un anticorps pour son antigène. Ainsi lorsqu'une solution de pesticide **P** est mis en contact avec le matériau **M**, le pesticide **P** est retenu sélectivement au sein du matériau laissant les interférents en solution.

Une première caractérisation du matériau **M** est réalisée en traçant son isotherme d'adsorption pour le pesticide **P**. On introduit différentes concentrations de **P** en solution en présence d'une quantité connue de matériau **M**, la quantité fixée de **P** sur le matériau est ensuite déterminée.



Isotherme d'adsorption de M avec P.

Conditions expérimentales :

10 mg de M, volume : 10 mL , temps d'incubation : 30 min

5. Commenter l'allure de la courbe et en déduire la valeur maximale de pesticide **P**, $n_{P,max}$, que le matériau peut fixer.

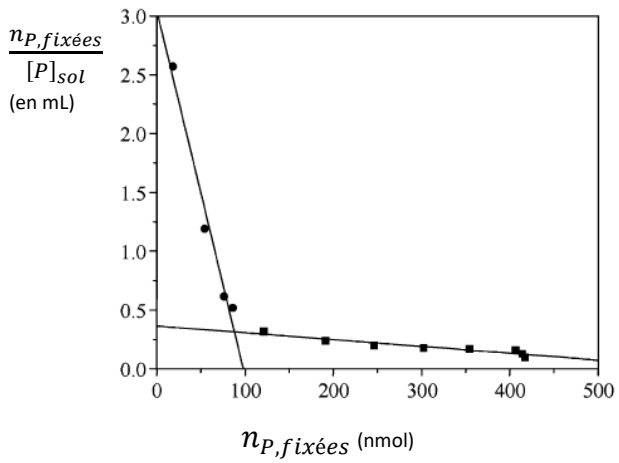
L'interaction du pesticide **P** avec le site de fixation du matériau, noté **S**, forme une entité [S-Px] décrite selon l'équilibre suivant et caractérisée par une constante d'équilibre K :

$$S + xP = [S\text{-}Px] \qquad K$$

6. Que révèle la constante d'équilibre thermodynamique K associée à cet équilibre ?

Afin de caractériser les sites de fixation, un modèle suppose que les sites à l'intérieur du matériau ont seulement une certaine forme, avec une seule série de paramètres de fixation pour **P** (K et $n_{P,max}$, quantité maximale de **P** pouvant être fixée). Cela consiste à utiliser l'équation suivante : $\frac{n_{P,fixées}}{[P]_{sol}} = K(n_{P,max} - n_{P,fixées})$

La figure ci-dessous représente le tracé de l'isotherme correspondant à ce modèle. Les équations des deux régressions linéaires sont également indiquées.



Equations des deux régressions linéaires pour les deux asymptotes :

$\frac{n_{P,fixées}}{[P]_{sol}} = -3{,}1x10^{-2}n_{P,fixées} + 3{,}0$

$\frac{n_{P,fixées}}{[P]_{sol}} = -5{,}8x10^{-4}n_{P,fixées} + 0{,}37$

7. Interpréter l'allure de la courbe.

8. Déterminer les deux constantes K_1 et K_2 de fixation de **P** sur le matériau. Attribuer les deux types de site caractérisés par les deux constantes de fixation en fonction de leur affinité vis-à-vis du pesticide **P**.

9. Déterminer les deux valeurs de $n_{P,max}$. Commenter ces deux valeurs et les comparer avec la valeur trouvée précédemment (question 5).

Enoncé

On considère l'ion azoture N_3^-.

1) Donner une structure de Lewis de l'ion cyanure CN^-, N_3^- (non cyclique). En déduire sa géométrie.

2) Les pK_a des acides HN_3 et HCN sont respectivement $pK_a = 4{,}7$ et $pK_a = 9{,}2$.

Justifier les valeurs relatives des pK_a.

On étudie l'action des ions N_3^- sur un dérivé bromé noté $R - Br$ selon la réaction :

$$(\mathbf{1}) \qquad R - Br + N_3^- = RN_3 + Br^-$$

La réaction est réalisée dans le méthanol CH_3OH utilisé comme solvant qui peut aussi agir sur $R - Br$ selon la réaction secondaire :

$$(\mathbf{2}) \qquad R - Br + CH_3OH = ROCH_3 + Br^- + H^+$$

La cinétique de cette réaction est réalisée de la façon suivante :

A $t = 0s$, dans $100\,mL$ de solution de NaN_3 de concentration C comprise entre $0{,}02\ et\ 0{,}1\ mol.L^{-1}$, on dissout $2\ 10^{-4}\ mol$ de dérivé RBr.

A des instants t, on prélève $10\,mL$ de solution qu'on verse dans $10\,mL$ d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $0{,}5\ mol.L^{-1}$.

On ajoute alors une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) de concentration $10^{-3}\ mol.L^{-1}$ et on note V le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence. Un dernier dosage est réalisé après 25h de réaction.

3) Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans ce dosage ? Pourquoi n'utilise-t-on pas l'acide chlorhydrique ?

4) Quel est le rôle du dosage réalisé après 25h ? Comment peut-on déceler l'équivalence ?

5) Montrer que cette étude ne permet l'accès qu'à un seul ordre partiel. Exprimer la vitesse de la réaction en fonction d'une constante notée k_{app}.

Pour $C = 0{,}01\ mol.L^{-1}$ et à la température $T = 273K$ on a obtenu les résultats suivants :

$t(min)$	0	8	25	50	85	127	160
$V(mL)$	0	0,7	2,0	3,9	6,3	8,5	10,1

La mesure au bout de 25 h de réaction donne $V = 20\,mL$.

6) Déterminer l'ordre de la réaction ainsi que la valeur de la constante k_{app}.

7) La même étude menée pour diverses concentrations en ions N_3^- a donné les résultats suivants :

$C\ (mol.L^{-1})$	0	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15
$10^5 k_{app}(s^{-1})$	1,0	4,3	5,6	?	8,7	10,5

a) Comment interpréter la valeur de la constante k_{app} à la concentration nulle ?

b) A l'aide de ces valeurs, déterminer l'ordre par rapport aux ions N_3^- et k_{app} la constante apparente dans l'expérience où $C = 0{,}01\ mol.L^{-1}$.

8) On donne les caractéristiques de deux solvants : le méthanol et le DMF. Le DMF est de formule $(CH_3)_2NCHO$. Donner les structures de Lewis.

Commenter les données du tableau.

solvant	Moment dipolaire	Constante diélectrique	Caractère (a)protique
méthanol	1,7	4,8	protique
DMF	3,8	37	aprotique

9) Lorsque la réaction est réalisée dans le méthanol l'énergie d'activation trouvée est $10\ kJ.mol^{-1}$ alors que dans le DMF l'énergie d'activation vaut environ $7\ kJ.mol^{-1}$.

Quelle mesure expérimentale doit on effectuer pour déterminer expérimentalement l'énergie d'activation ?

Commenter et justifier la variation d'énergie d'activation lorsque l'on passe du méthanol au DMF.

Données

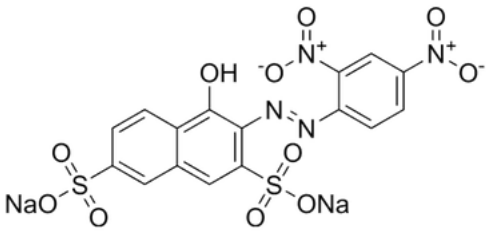
$Ag_2SO_4\ pK_s = 4{,}8$

$AgBr\ pK_s = 12{,}3$

$AgCl\ pK_s = 9{,}7$

Enoncé

Le jaune de nitrazine est un indicateur coloré. Sa forme acide HIn est jaune ($\lambda_{max} = 464\ nm$) et sa forme basique In^-($\lambda_{max} = 588\ nm$).



On se propose de déterminer son pK_a par spectrophotométrie.

Les spectres d'absorbance sont enregistrés pour trois solutions à 3,7 $10^{-5} mol.L^{-1}$ de jaune de nitrazine dont les pH sont tamponnés à 1,3 ; 6,8 et à 12,3. On constate que la solution à pH 6,8 est verte.

1) Sous quelle forme majoritaire l'indicateur se trouve-t-il aux différents pH utilisés pour les tampons ? Quel est le principe d'un indicateur coloré ?

2) On relève les valeurs suivantes de l'absorbance. Rappeler le principe de la mesure. Dessiner l'allure des 3 courbes.

3) Comment peut-on relier l'absorbance et les concentrations des différentes espèces en solution ?

4) Montrer que pour une longueur d'onde donnée : $pH = pK_a + log\frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_2}$

5) En déduire le pK_a du jaune de nitrazine.

	$\lambda = 464\ nm$	$\lambda = 588\ nm$
A_1 à pH=1,3	1,05	0,06
A_2 à pH=6,8	0,72	0,50
A_3 à pH=12,3	0,21	1,20

On a préparé une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration initiale C_1. Cette solution a dissous, sans variation de volume, du dioxyde de carbone atmosphérique. On désigne par C_2 la quantité de CO_2 atmosphérique dissoute par litre de solution.

On dose 20 mL de la soude carbonatée obtenue, en présence de phénolphtaléine, par de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol L^{-1}. Soit V le volume de solution d'acide fort versé. On observe un virage à V = V_1 = 16 mL; on ajoute alors un peu d'hélianthine et on poursuit le dosage ; on observe un deuxième virage à V = V_2 = 22 mL.

6) Quelles sont les espèces majoritaires dans le bécher avant le dosage ? Exprimer leur concentration en fonction de C_1 et de C_2.

7) Quelle est la couleur de la solution lors des 3 phases du dosage : $V < V_1$; $V_1 < V < V_2$ et $V > V_2$?

8) Écrire les équations des réactions de dosage lors de la première phase du dosage. À quelle réaction la deuxième phase correspond-elle ?

9) Déterminer les valeurs de C_1 et de C_2.

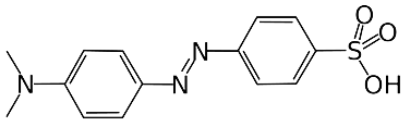
10) Pour quel volume d'acide chlorhydrique le pH de la solution vaut-il 10,3 ?

Données

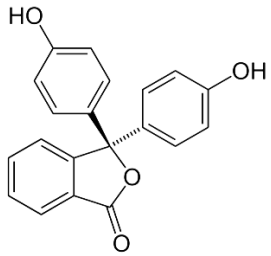
- *Constantes d'acidité à 25 °C*

Pour les couples H_2CO_3 / HCO_3^- et HCO_3^- / CO_3^{2-} dans lesquels toutes les espèces sont dissoutes, les pK_a respectifs valent 6,3 et 10,3.

- *Indicateurs colorés*



1



2

L'hélianthine **1** a une zone de virage comprise entre pH = 3,1 (rouge) et pH = 4,4 (jaune).

La phénolphtaléine **2** a une zone de virage comprise entre pH = 8 (incolore) et pH = 9,9 (rouge)