

COMPOSITION DE CHIMIE N°1

Samedi 19 septembre 2020 – 4 h – Calculatrice autorisée

Chaque problème est indépendant

Des données associées aux quatre problèmes sont indiquées en fin d'énoncé

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les hypothèses et de les illustrer, le cas échéant, par un(des) schéma(s). Toute démarche engagée, même non aboutie, et toute prise d'initiative seront valorisées. Le barème prend en compte le temps nécessaire à la résolution de ces questions.

PROBLÈME N°1 : ÉTUDE DE LA COMBUSTION COMPLÈTE DU GAZOLE

Document 1 : Extrait du site de l'association adilca : Association pour la Diffusion d'Informations sur les Lois physiques de l'Automobile.

LA COMBUSTION DES CARBURANTS

1 Les carburants

C'est la proportion des composants qui permet de distinguer les carburants.

L'analyse en laboratoire d'un échantillon de gazole pur non additivé montre que celui-ci est constitué (en masse) de 87 % de carbone (symbole chimique C) et 13 % d'hydrogène (symbole chimique H) [...]

Ces proportions permettent d'établir les formules chimiques fictives de chacun de ces carburants, formules qui seront utilisées par la suite pour calculer tous les autres paramètres de la combustion. Ainsi, le gazole a pour formule chimique fictive $C_{7,25}H_{13}$, l'essence C_7H_{16} , le GPL $C_{3,5}H_9$.

10 La combustion des hydrocarbures

La *stœchiométrie* désigne l'étude des proportions idéales d'éléments qui autorisent une réaction chimique complète, "propre" et sans gaspillage.

Les lois de la stœchiométrie appliquées à la combustion des hydrocarbures nous montrent que pour brûler 1 kg de gazole, il faut disposer de 14,3 kg d'air (soit, étant donné la composition de l'air, 10,9 kg de diazote et 3,4 kg de dioxygène) ; la réaction produit 10,9 kg de diazote (ce gaz étant chimiquement neutre, il n'a pas participé à la combustion), 3,2 kg de dioxyde de carbone (CO_2) et 1,2 kg d'eau (H_2O). [...]

L'énergie libérée par la combustion

Connaissant la composition massique d'un hydrocarbure, il est alors facile d'en déduire l'énergie qu'il peut libérer. Lors de sa combustion la combustion d'un kg de gazole de formule $C_{7,25}H_{13}$ libère une énergie nette d'environ 42 millions de joules, soit, compte tenu de la masse volumique du produit ($840 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), environ 35 millions de joules par litre [...]

La combustion en conditions réelles

25 S'agissant de la combustion des carburants dans le cadre du fonctionnement d'un moteur d'automobile, une stœchiométrie parfaite est toujours difficile à garantir.

En effet, non seulement le carburant peut présenter des différences de composition selon les pays et les distributeurs, mais en plus, la masse d'air introduite dans le moteur, jamais parfaitement pure, varie en permanence en fonction de la température ambiante et de la pression atmosphérique.

30 Les rejets polluants

Lorsque les lois de la stœchiométrie sont respectées, les gaz d'échappement ne contiennent que de l'azote gazeux (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau à l'état de vapeur (H_2O). Mais que se passe-t-il lorsque les lois de la stœchiométrie ne sont plus respectées ?

35 Pour simplifier le problème, considérons deux configurations opposées : mélange riche (trop de carburant, pas assez d'air) et mélange pauvre (peu de carburant, trop d'air).

40 Dans la première configuration, certains atomes qui constituent la molécule d'hydrocarbure ne trouvent pas de "partenaire oxygène" en nombre suffisant puisque l'air manque, ils ne sont donc pas oxydés complètement et se retrouvent dans les gaz d'échappement sous forme de particules carbonées, d'hydrocarbures imbrûlés (symbole chimique HC) ou de monoxyde de carbone (symbole chimique CO), gaz qu'il ne faut surtout pas confondre avec le CO_2 : l'un est très toxique, l'autre pas du tout.

45 Dans la seconde configuration, un excès d'air (c'est toujours le cas lorsque le moteur est suralimenté) fortement comprimé à température élevée (c'est particulièrement le cas des moteurs diesel) peut entraîner la formation de monoxyde d'azote (symbole chimique NO), suite à une réaction entre l'oxygène (O_2) et l'azote (N_2) de l'air aspiré. Une fois expulsé, le monoxyde d'azote présente la particularité de se transformer spontanément en dioxyde d'azote (symbole chimique NO_2), générant au passage une mutation de l'oxygène atmosphérique en ozone (symbole chimique O_3), deux gaz très toxiques pour les organismes vivants.

Document 2 : Fiche technique partielle d'une voiture diesel :

Réservoir : 45 L

Consommation moyenne : 4,5 L aux 100 kms

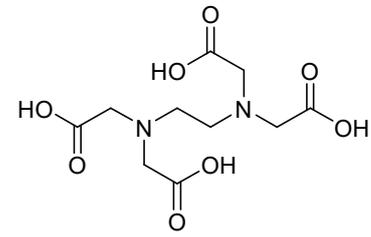
Émission de CO_2 : 121 g / km

Répondre aux questions suivantes à l'aide des deux documents précédents.

- 1) Écrire la réaction de combustion complète de gazole dans l'air : les affirmations des lignes 13 à 17 sont-elles valides ?
- 2) Le taux d'émission de CO_2 est-il en accord avec la consommation du véhicule ?
- 3) Déterminer l'enthalpie standard de réaction associée à la transformation chimique écrite à la question 1). On fera le calcul à partir d'une équation de réaction écrite pour un coefficient de 1 pour le gazole. L'affirmation des lignes 18 à 22 est-elle valide ?
- 4) Déterminer et calculer la température de flamme adiabatique maximale T_F liée à cette transformation dans l'air. On supposera la réaction totale.
- 5) La température de flamme réellement atteinte est en général plus faible. Proposer des explications.

PROBLÈME N°2 : DOSAGE COMPLEXOMÉTRIQUE D'UNE SOLUTION D'IONS ALUMINIUM

De nombreux cations forment des complexes avec la tétrabase (notée Y^{4-}) de l'acide éthylènediaminetétraacétique (H_4Y) représenté ci-contre.



EDTA (H_4Y)

La complexation est facilitée par un effet chélate du ligand. On peut ainsi doser de nombreux cations, dès lors qu'on dispose d'un moyen de repérage de l'équivalence. Très souvent, on utilise un indicateur coloré qui donne lui aussi des complexes colorés moins stables avec le cation.

On propose ici un dosage des ions aluminium Al^{3+} par l'EDTA. EDTA désigne, dans ce qui suit, une des formes suivantes : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ou Y^{4-} .

Comme la réaction de formation du complexe $[AlY]^-$ est lente, on réalise un dosage indirect utilisant les ions zinc.

A. DOSAGE DE LA SOLUTION D'EDTA PAR UNE SOLUTION TITRÉE D'IONS Zn^{2+}

- 1) Représenter le diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA en fonction du pH. On considère qu'une espèce est prédominante dès lors que sa concentration est supérieure à celles des autres.
- 2) L'indicateur coloré utilisé pour le repérage de l'équivalence est l'orangé de xylénol qui forme un complexe violet avec les ions Zn^{2+} .
 - a) L'orangé de xylénol est un polyacide. Dans le domaine de pH dans lequel les réactions se déroulent, seules 3 espèces peuvent intervenir : In^{4-} de couleur rouge, HIn^{3-} jaune et H_2In^{2-} jaune. Le complexe formé avec Zn^{2+} a pour formule $[ZnIn]^{2-}$, il est violet. On donne, en annexe (à rendre avec la copie), le diagramme de prédominance des espèces In^{4-} , HIn^{3-} , H_2In^{2-} et $[ZnIn]^{2-}$ en fonction du pH et de $pZn = -\log[Zn^{2+}]$. Terminer le diagramme en plaçant les frontières verticales manquantes et attribuer les 4 domaines aux différentes espèces, justifier brièvement.
 - b) Déduire du diagramme la valeur de la constante d'acidité du couple HIn^{3-} / In^{4-} .
 - c) À l'aide du diagramme, retrouver la valeur de la constante de formation β_{ZnIn} du complexe $[ZnIn]^{2-}$.
 - d) Retrouver, par le calcul, l'équation du segment compris entre $pH = 3,2$ et $pH = 6,4$.
- 3) Le protocole du dosage de la solution d'ions H_2Y^{2-} par une solution d'ion Zn^{2+} est le suivant.

- Introduire un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} puis un volume d'eau distillée d'environ 110 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine (base notée B, le couple BH^+/B a une constante d'acidité K_A telle que $pK_A = 5,1$).
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{Zn} = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Deux chutes de burettes ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 20,1 mL et 20,0 mL.

- a) Donner le matériel utilisé pour les divers prélèvements et ajouts de solutions. Pour répondre à cette question, on remplira le document donné en Annexe à rendre avec la copie.
- b) Écrire l'équation de la réaction de dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces (en faisant intervenir B et BH^+). Calculer sa constante de réaction.
- c) Avant l'équivalence, indiquer la couleur de la solution.
- d) Écrire l'équation de la réaction induisant un changement de couleur de la solution à l'équivalence. Prouver que ce changement de couleur se fait après la fin du titrage de l'EDTA.
- e) Préciser la couleur de la solution après l'équivalence. Justifier pourquoi le pH est maintenu à la valeur de 5 lors du dosage. Indiquer s'il convient de relever le volume équivalent au début ou à la fin du virage.
- f) Calculer la concentration de la solution d'EDTA, C_{EDTA} .

B. DOSAGE INDIRECT DE LA SOLUTION D'IONS ALUMINIUM

Le protocole du dosage de la solution d'ions Al^{3+} notée **S**, de concentration C_{Al} , est le suivant.

- Dans un erlenmeyer, introduire successivement une prise d'essai de volume $V_S = 10,0$ mL de la solution **S**, un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} de concentration C_{EDTA} déterminée précédemment, puis un volume d'eau distillée d'environ 100 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine.
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{Zn} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On précise que l'orangé de xylénol ne forme pas de complexe avec les ions Al^{3+} .

Deux chutes de burette ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 13,4 mL et 13,6 mL.

- 1) Écrire l'équation de la réaction qui se produit avant le dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces (en faisant intervenir B et BH^+).
- 2) Écrire l'équation de la réaction de dosage. Dresser la liste des espèces présentes dans l'erlenmeyer avant puis après le virage de la solution.
- 3) Calculer la concentration C_{Al} de la solution **S**.

PROBLÈME N°3 : CHIMIE DES MATÉRIAUX DU BÂTIMENT

Ce problème s'intéresse à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du ciment et des bétons armés.

A. BÉTON ET CIMENT

Le clinker est le principal constituant d'un ciment, il est obtenu à partir d'un mélange de 80% de calcaire ($\text{CaCO}_{3(s)}$) et de 20% d'argile (silicoaluminates). Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la « prise » une véritable roche artificielle. La « prise » est le phénomène de durcissement en présence d'eau.

Prise d'un béton

Le ciment est modélisé par la seule espèce $[\text{Ca}_3\text{SiO}_5]_{(s)}$. La réaction à l'origine de la « prise » est volontairement simplifiée sous la forme suivante :

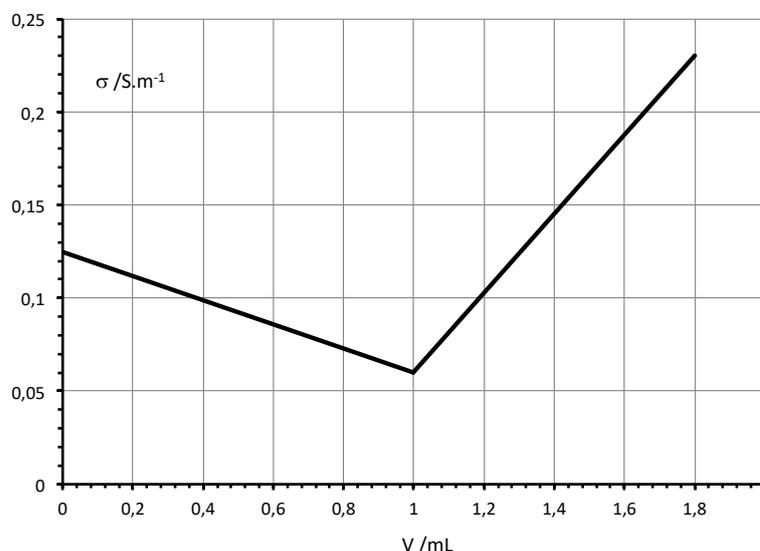


On mélange rapidement $m_1 = 228$ g de ciment et $m_2 = 90$ g d'eau liquide dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température : $\Delta\theta = 15,0$ °C.

- 1) Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée à l'équation-bilan (1).

Basicité d'un béton

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions Ca^{2+} et OH^- (compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium). Le volume prélevé est égal à $V_0 = 100,0$ mL, il est titré par une solution d'acide chlorhydrique concentré (H_3O^+ , Cl^-) de concentration $c = 0,50$ mol.L⁻¹. Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité σ) de la solution titrée en fonction du volume V de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.



- 2) Écrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.
- 3) Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?
- 4) Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon précise l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(v)$ obtenue.
- 5) Calculer grâce aux données le rapport des pentes des deux droites et vérifier le résultat à l'aide du graphe.
- 6) Dessiner l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique, préciser la valeur du pH au point équivalent.
- 7) Rappeler le matériel à utiliser pour mesurer un pH. En quoi consiste l'étalonnage de l'appareil utilisé ?

Carbonatation d'un béton

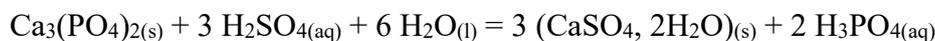
Le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère peut se dissoudre en solution aqueuse. Lorsque le phénomène se produit sur un béton, les ions carbonate issus du dioxyde de carbone peuvent remplacer les ions HO^- de l'hydroxyde de calcium (formation de $\text{CaCO}_{3(s)}$). On parle alors de carbonatation d'un béton, conduisant à une fragilisation de sa structure. On étudie dans cette partie le carbonate de calcium (de type calcite).

- 8) Donner le diagramme de prédominance des espèces en solution du carbone : $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$; $\text{HCO}_3^-(aq)$; $\text{CO}_3^{2-}(aq)$. Justifier que dans le cas du béton, le dioxyde du carbone dissous en surface se trouve bien sous la forme de carbonate.
- 9) À l'aide des données, montrer alors que la carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée.
- 10) Donner un exemple d'utilisation en chimie de la faible solubilité du carbonate de calcium par rapport à son hydroxyde.

B. GYPSE ET PLÂTRE

Le gypse est un sulfate de calcium dihydraté $(\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O})_{(s)}$ que l'on trouve facilement à l'état naturel. Il est également obtenu comme sous-produit de plusieurs chaînes industrielles.

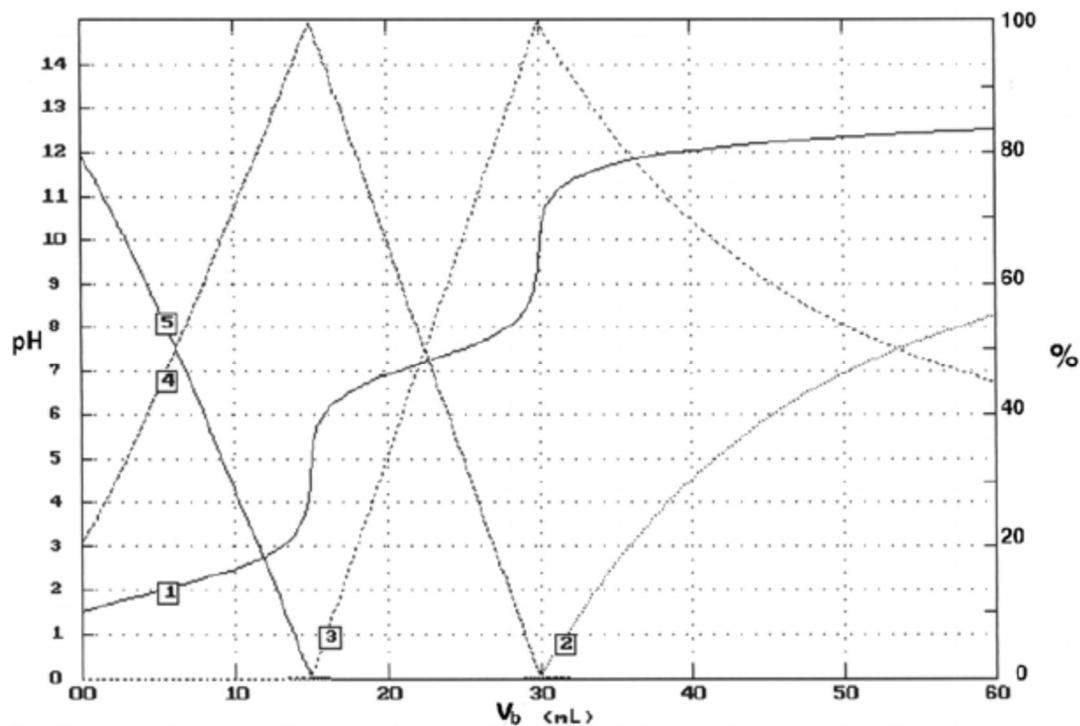
L'industrie des engrais phosphatés produit du gypse lors de la fabrication de l'acide phosphorique H_3PO_4 en traitant des phosphates naturels comme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ par de l'acide sulfurique selon une réaction de bilan :



- 11) À l'aide du document n°1, déterminer les $\text{p}K_a$ des trois couples associés à l'acide phosphorique H_3PO_4 .
- 12) À l'aide du document n°2, déterminer le rendement de cette transformation.

Document n°1

Dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. V_b désigne le volume de soude versé. On donne la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ (courbe 1) et les courbes de distribution (courbes 2, 3, 4, et 5) des espèces acidobasiques faibles H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} fonctions de V_b .

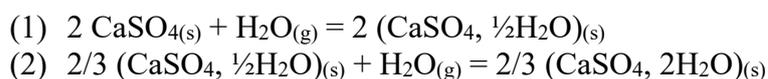


Document n°2

Dosage des acidités du milieu (acide phosphorique formé et acide sulfurique restant).

Dans un bécher de 500 mL on introduit 300 mL d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et on ajoute, sous agitation, 15,50 g de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (on supposera que le volume total est de 300 mL). On filtre et sèche le précipité obtenu. On prélève 10,0 mL du filtrat que l'on dilue 10 fois pour obtenir une solution S. On prélève 20,0 mL de cette solution diluée S qu'on dose par de la soude NaOH à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On repère deux volumes équivalents à 9 mL et 15 mL.

Le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) par déshydratation conduit au plâtre ($\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) puis au sulfate de calcium CaSO_4 selon les réactions :



Lors de la « prise » du plâtre il se produit la réaction d'hydratation :



13) On mélange, à 25°C , 200 g de plâtre et 100 mL d'eau liquide. Calculer la température maximale atteinte en supposant la réaction totale.

PROBLÈME N°4 : COMPLEXES DE PLATINE

Les complexes de platine (II) sont des composés utilisés depuis 1978 en tant que composés antitumoraux. Le premier composé de cette famille est, historiquement, le *cis*-platine, dont les propriétés ont été étudiées par B. Rosenberg. En 1960, il découvre par hasard que des produits d'électrolyse du platine peuvent inhiber la division cellulaire.

Dans ce problème, la synthèse d'un complexe de platine (II) (noté **D** dans la suite de ce problème) impliquant un atome de soufre est présentée. La présence de l'atome de soufre est importante, car les propriétés de l'ion central sont modifiées par l'interaction ainsi créée. La structure du complexe **D** ainsi que ses propriétés électroniques sont étudiées, et des résultats cinétiques concernant la formation de ce complexe sont utilisés pour donner des informations sur le mécanisme de sa formation.

A. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU PLATINE

1) Donner une structure électronique de l'ion platine (II).

B. PROPRIÉTÉS D'UN ACIDE AMINÉ LIGAND DU PLATINE

Le cation Pt(II) peut former un complexe avec, entre autres, la L-cystéine. La L-cystéine est un acide aminé naturel représenté sur la Figure 1 sous forme protonée et sous forme acétylée. Les valeurs des pK_a mesurés pour la L-cystéine en solution aqueuse sont respectivement 1,9, 9,1 et 10,3. Lorsque la L-cystéine est acétylée sur l'amine (Figure 1b), les pK_a mesurés en solution aqueuse sont respectivement 3,2 et 9,5.

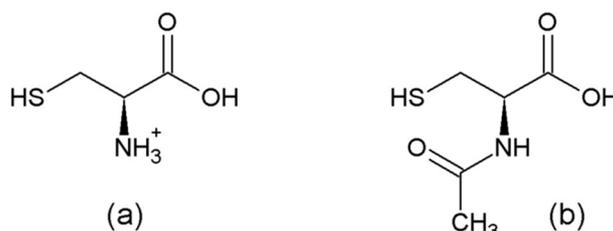


Figure 1. (a) L-cystéine protonée (ou L-cystéinium) et (b) forme acétylée de la L-cystéine.

- 2) Donner les couples acido-basiques auxquels correspond la plus petite valeur de pK_a pour la L-cystéine libre et la L-cystéine acétylée.
- 3) Justifier la différence de pK_a entre les deux couples étudiés question 2).
- 4) Donner la forme prédominante de la L-cystéine à $pH = 4$.

La Figure 2 représente le suivi par pH-métrie du titrage de 20,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure de L-cystéinium à une concentration de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

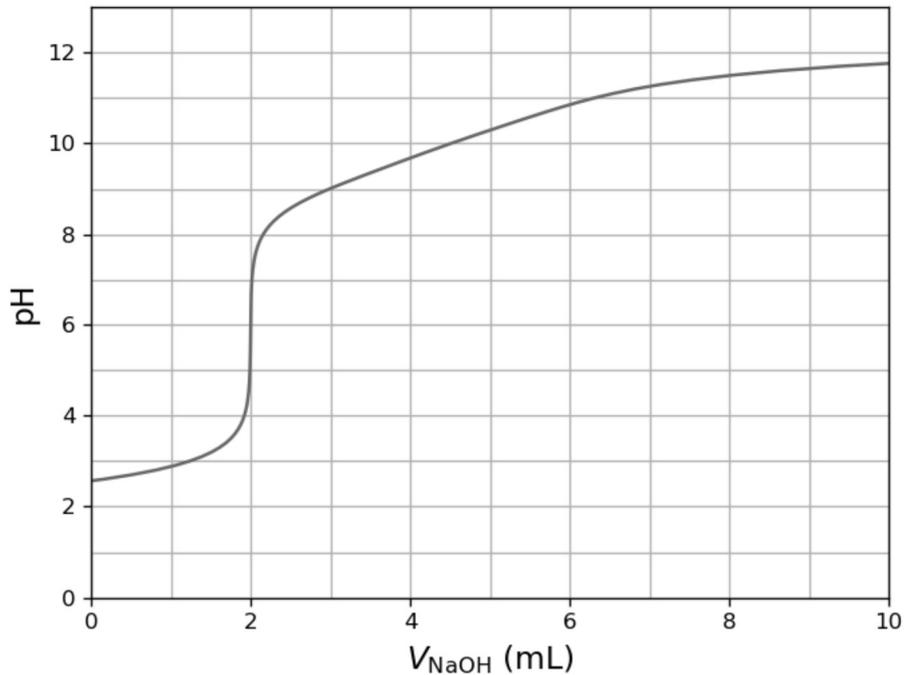


Figure 2. Suivi par pH-métrie du titrage d'une solution aqueuse de chlorure de L-cystéinium par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

5)

- Justifier le nombre de sauts observés et leur amplitude.
- Vérifier que le(s) volume(s) équivalents observés sont cohérents avec ce que l'on pouvait prévoir.
- La valeur du pH pour $V = 1$ mL correspond-elle à $pK_a(\text{L-cystéine protonée/ L-cystéine})$?
Proposer une explication.

On s'intéresse dans la suite à la formation du complexe **D** à partir du complexe PtCl_4^{2-} (**A**). Le composé **D** comprend deux ligands dont la L-cystéine. Ce complexe est préparé en trois étapes selon le schéma reporté sur la Figure 3. Les produits secondaires éventuellement formés ne figurent pas sur ce schéma.

La deuxième étape fait intervenir l'action du perchlorate d'argent sur le complexe **B** pour conduire à un complexe **C**, accompagné de la formation d'un précipité.

	CH_3CO_2^-	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	HO^-	ClO_4^-
Ag^+	2,7	9,8	4,8	11,1	11,0	7,7	-0,8

Tableau 1. pK_s de quelques solides ioniques à 25 °C

- Détailler le rôle du cation Ag^+ dans la transformation **B** \rightarrow **C**.
- Justifier le caractère faiblement coordinant de l'anion ClO_4^- à l'aide de structures de Lewis.
- En déduire les raisons du choix du composé AgClO_4 et des quantités utilisées lors de la deuxième étape.

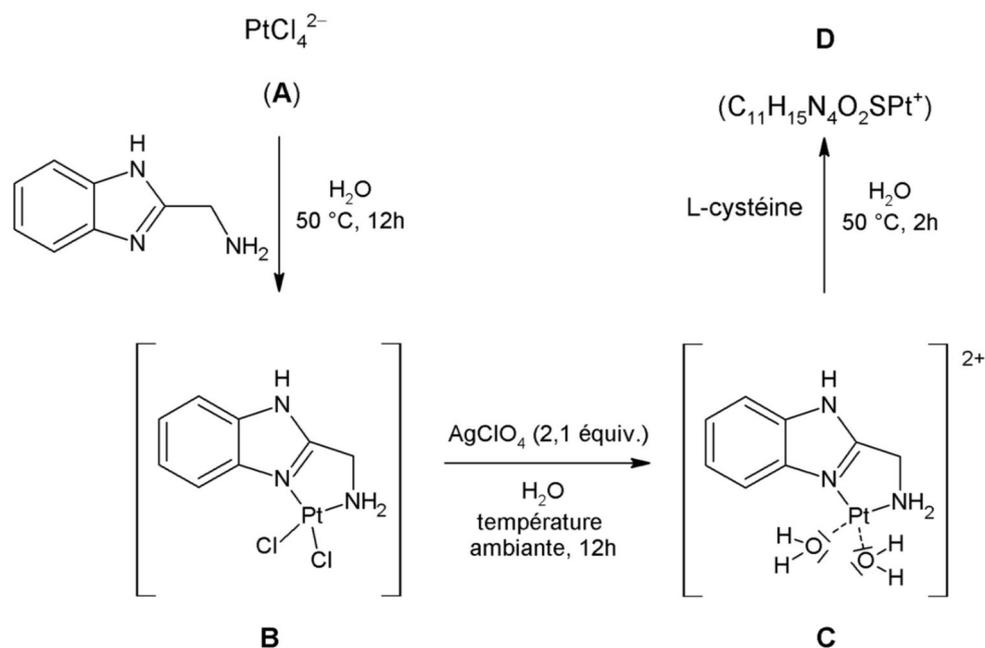
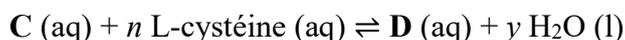


Figure 3. Pr\u00e9paration du complexe cible **D**

C. \u00c9TUDE DE LA FORMATION DU COMPLEXE **D** PAR LA M\u00c9THODE DES VARIATIONS CONTINUES

Les compos\u00e9s form\u00e9s par r\u00e9action du complexe **C** avec la L-cyst\u00e9ine ou avec son d\u00e9riv\u00e9 ac\u00e9tyl\u00e9 dans les m\u00eames conditions poss\u00e8dent des structures similaires dans lesquelles le ligand introduit se fixe en mode bidente. La constante de formation de **D**, suppos\u00e9e grande et not\u00e9e β , est associ\u00e9e \u00e0 la r\u00e9action d'\u00e9quation :



La st\u00e9chiom\u00e9trie du complexe **D** a \u00e9t\u00e9 d\u00e9termin\u00e9e par spectroscopie UV-visible en utilisant la m\u00e9thode des variations continues, pr\u00e9sent\u00e9e dans les questions suivantes. Plusieurs solutions du complexe **C** et de L-cyst\u00e9ine en proportions variables sont pr\u00e9par\u00e9es et leur absorbance est mesur\u00e9e \u00e0 266 nm dans une cuve de chemin optique l .

\u00c0 cette longueur d'onde, seul **D** absorbe significativement, son coefficient d'absorption molaire est not\u00e9 ε_D et ceux des autres esp\u00e8ces pr\u00e9sentes dans le milieu sont n\u00e9glig\u00e9s. Dans ces m\u00e9langes, la somme c_{tot} des concentrations initiales (avant r\u00e9action de complexation) en **C** et en L-cyst\u00e9ine est constante, mais la proportion entre ces deux concentrations initiales varie. Les notations suivantes seront utilis\u00e9es :

$$c_{\text{tot}} = [\text{C}]_0 + [\text{L-cyst\u00e9ine}]_0 \quad \text{et} \quad x = [\text{C}]_0 / c_{\text{tot}}$$

Les r\u00e9sultats obtenus figurent dans le Tableau 2 ci-dessous.

x	0,25	0,33	0,50	0,67	0,75
A	0,202	0,231	0,257	0,232	0,209

Tableau 2.

Afin d'all\u00e9ger les expressions, la concentration standard c° pourra \u00eatre omise dans les expressions des questions suivantes.

- 9) Énoncer la loi de Beer-Lambert et ses conditions de validité.
- 10) En considérant que x est proche de 0, exprimer l'absorbance A_g de chaque mélange en fonction de ε_D , l , x et c_{tot} .
- 11) En considérant que x est proche de 1, exprimer l'absorbance A_d de chaque mélange en fonction de ε_D , l , n , x et c_{tot} .
- 12) Montrer que $A_g(x) = A_d(x)$ pour une valeur x^* telle que :

$$x^* = \frac{1}{1+n}$$

- 13) Confirmer, à l'aide d'une représentation graphique schématique $A(x)$, la valeur de n obtenue grâce la formule brute de **D**.
- 14) Préciser l'influence de la valeur de β sur le schéma tracé à la question précédente.
- 15) Proposer une structure pour le composé **D** formé dans ces conditions en faisant apparaître l'organisation des ligands autour du platine (l'environnement du platine reste plan carré).

DONNÉES POUR LES QUATRE PROBLÈMES

CONSTANTES FONDAMENTALES

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

MASSE MOLLAIRE / G.MOL⁻¹

H	C	N	O	Si	Ca	Cl	S	P
1,0	12,0	14,0	16,0	28,0	40,0	35,5	32,0	31,0

Gazole (C _{7,25} H ₁₃)	Ca ₃ SiO ₅	Ca(OH) ₂	Ca ₃ Si ₂ O ₇ , 3H ₂ O
100,0	228,0	74,0	342

Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaSO ₄ , 2 H ₂ O	CaSO ₄ , ½ H ₂ O
310,0	172	145

COMPOSITION MOLLAIRE DE L'AIR

Diazote : N₂ (78 %) ; O₂ (21 %) ; autres gaz (1 %)

DONNÉES THERMODYNAMIQUES À 298 K

- Masse volumique de l'eau liquide : $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ g.L}^{-1}$
- Valeurs typiques de pK_a

Fonction acide du couple acide/base	Valeurs typiques (extrapolées si > 14)
Acide carboxylique	3,0 – 5,0
Phénol	8,0 – 10,5
Ammonium	9,0 – 11,0
Thiol R-SH	10,0 – 13,0
Alcool	16,0 – 18,0
Amine	25,0 – 40,0

- Constantes d'acidité de H₄Y : $K_{A1} = 10^{-2,0}$; $K_{A2} = 10^{-2,7}$; $K_{A3} = 10^{-6,2}$; $K_{A4} = 10^{-10,3}$
- Constantes de formation des complexes [AlY]⁻ : $\beta_{AlY} = 10^{16,1}$; [ZnY]²⁻ : $\beta_{ZnY} = 10^{15,9}$
- Al³⁺, Zn²⁺, [AlY]⁻ et [ZnY]²⁻ sont incolores en solution aqueuse.

- Constantes d'acidité :

$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,4 ; pK_{a2} (\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,4$$

$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} / \text{HSO}_4^-(\text{aq})) < 0 ; pK_{a2} (\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})) = 2$$

- Produit de solubilité :

$$K_s(\text{CaCO}_{3(s)}) = 3.10^{-9}, K_s(\text{Ca(OH)}_{2(s)}) = 5.10^{-6}$$

- Conductivités ioniques molaires λ°

Ion	$\text{H}^+_{(aq)}$	$\text{Cl}^-_{(aq)}$	$\text{HO}^-_{(aq)}$
$\lambda^\circ / \text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$	35,0	7,6	19,8

- Enthalpie standard de formation :

	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Gazole _(l)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-393,5	-286,0	-242,0	-245

	$(\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O})_{(s)}$	$(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O})_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	-2023	-1577

- Capacité thermique molaire à pression constante supposées indépendantes de la température

	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	Gazole _(l)
$C^\circ_{pm} / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	37	75	30,0	29,4	27,9	224,6

	$\text{Ca(OH)}_{2(s)}$	$[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}]_{(s)}$	$(\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O})_{(s)}$	$(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O})_{(s)}$
$C^\circ_{pm} / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	80	340	186	120

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS : NUMÉRO ATOMIQUE ET SYMBOLE

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

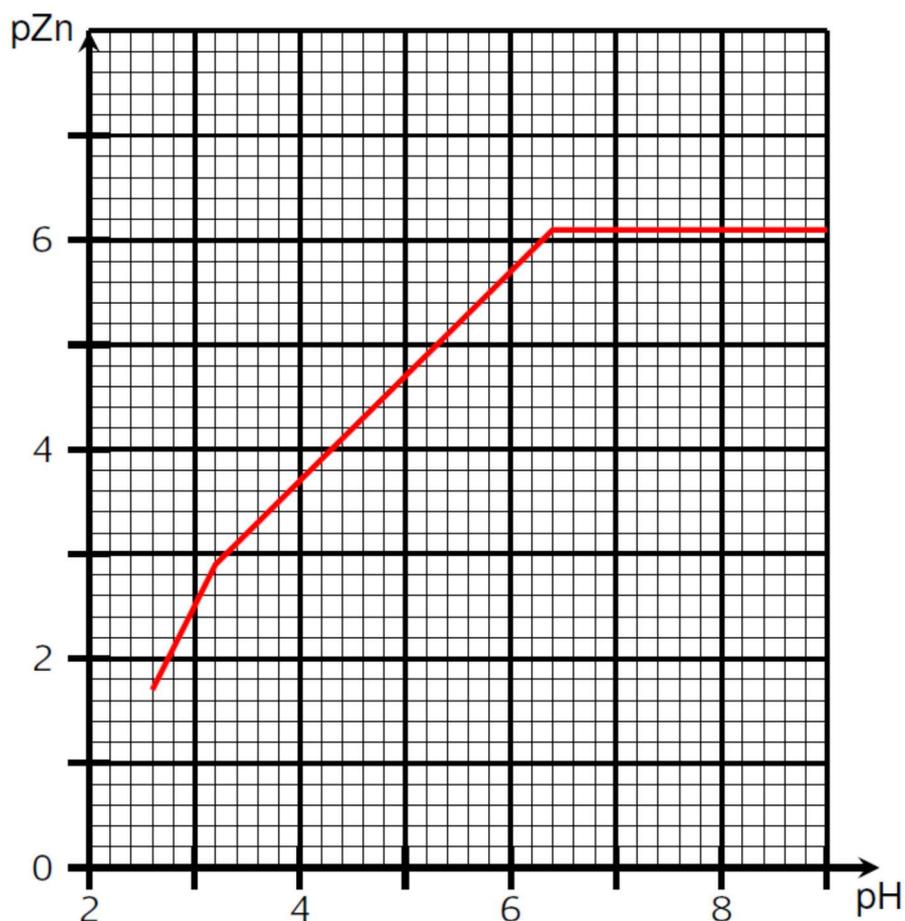
NOM :

PRENOM :

DOCUMENT-RÉPONSE À COMPLÉTER ET RENDRE AVEC LA COPIE (PB II)

Question 2a)

Diagramme de prédominance pour 3 formes de l'orangé de xylénol et son complexe avec les ions Zn^{2+}



Question 3a)

Volume	Matériel utilisé
Prise d'essai $V_0 = 20$ mL	
Eau distillée 110 mL	
Ajustement de pH	
Indicateur orangé de xylénol	
Titrant Zn^{2+}	