



NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème I : Sels d'ammonium

1a	1b	1c	1d	Total Problème I
3	4	3	20	30

Un échantillon solide est composé de trois sels d'ammonium cristallisés : le chlorure, le sulfate et le nitrate.

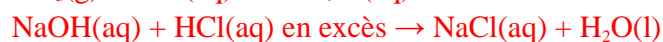
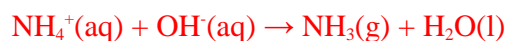
On ignore la composition quantitative de cet échantillon et, pour la déterminer, on réalise, sur trois prélèvements de masses identiques, les tests décrits ci-après.

- Le premier prélèvement est chauffé en présence d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium. Un gaz se dégage du milieu et est recueilli dans 100,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) dont la concentration est de $2,00 \cdot 10^{-1}$ mol/L. L'excès d'acide est titré par 41,20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de $9,87 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

- Le second prélèvement est chauffé en présence d'un excès de zinc métallique dans une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium. Les anions nitrate réagissent avec le zinc pour former de l'ammoniac et des ions zincate $Zn(OH)_3^-$. Le gaz formé est absorbé dans 100,0 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dont la concentration est de $2,00 \cdot 10^{-1}$ mol/L. L'excès est titré par 32,15 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de $9,87 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

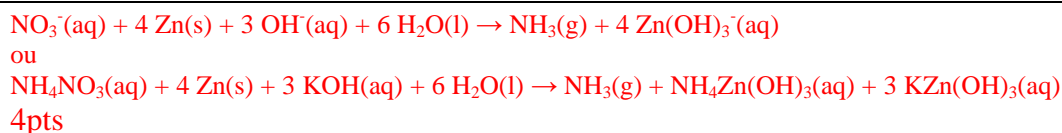
- Le troisième prélèvement est traité par un excès d'une solution aqueuse de chlorure de baryum. La masse du précipité après filtration et séchage est de 0,02334 g.

- a) Écrire toutes les équations correspondant aux réactions chimiques se déroulant dans le traitement du premier prélèvement.

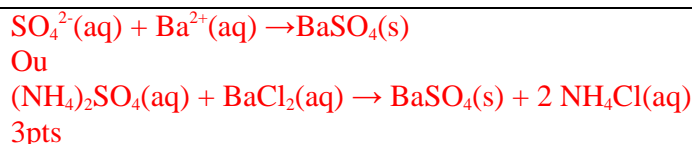


3x1pt

- b) Équilibrer l'équation correspondant à la réaction se produisant entre les ions nitrates et le zinc métallique dans le traitement du deuxième prélèvement.



- c) Équilibrer l'équation correspondant à la réaction se produisant lors du traitement du troisième prélèvement.



- d) Calculer la masse et le pourcentage en masse de chacun des trois sels d'ammonium dans l'échantillon de départ.

- 1) Traitement de l'échantillon 1 par titrage du chlorure d'hydrogène, HCl, en excès :
- $n(\text{HCl}) \text{ utilisé} = c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- $n(\text{NaOH}) \text{ utilisé} = c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 41,2 \times 10^{-3} \text{ L} = 4,07 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $n(\text{HCl}) \text{ en excès} = n(\text{NaOH}) \text{ utilisé} = 4,07 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 3pts
- $n(\text{HCl}) \text{ consommé} = n(\text{HCl}) \text{ utilisé} - n(\text{HCl}) \text{ en excès} = 2,00 \times 10^{-2} - 4,07 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- Quantité de matière d'ammoniac, NH_3 ayant réagi avec le chlorure d'hydrogène :
- $n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) \text{ consommé} = 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 2pts
- $n(\text{NH}_4^+) \text{ total} = 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- 2) Traitement de l'échantillon 2 par titrage du chlorure d'hydrogène, HCl, en excès : L'ammoniac recueilli dans HCl a deux origines ; il peut provenir de la réduction des ions NO_3^- par le zinc et de la réaction des ions NH_4^+ avec NaOH car, puisqu'on se trouve en milieu fortement basique, les ions NH_4^+ présents dans la solution sont également neutralisés et forment $\text{NH}_3(\text{g})$ (cfr équations dans le point a) ci-dessus)
- $n(\text{HCl}) \text{ utilisé} = c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- $n(\text{HCl}) \text{ en excès} = n(\text{NaOH}) \text{ utilisé} = c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 32,15 \times 10^{-3} \text{ L} = 3,17 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $n(\text{HCl}) \text{ consommé} = n(\text{HCl}) \text{ utilisé} - n(\text{HCl}) \text{ en excès} = 2,00 \times 10^{-2} - 3,17 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,683 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 3pts
- $n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) \text{ consommé} = 1,683 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- $n(\text{NO}_3^-) = n(\text{NH}_3) \text{ échantillon 2} - n(\text{NH}_3) \text{ échantillon 1} = 1,683 \times 10^{-2} \text{ mol} - 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol} = 9,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 2pts
- 3) Traitement de l'échantillon 3 par ajout de chlorure de baryum
- $n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{0,02334}{233,34} = 1,000 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- $n(\text{SO}_4^{2-}) = 1,000 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 3pts

Ces données permettent de calculer les masses des trois sels d'ammonium

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(\text{SO}_4^{2-}) \times M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 132,17 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1,322 \times 10^{-2} \text{ g} \quad 1\text{pt}$$

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = n(\text{NO}_3^-) \times M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 9,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 80,06 \text{ g mol}^{-1} = 7,205 \times 10^{-2} \text{ g.} \quad 1\text{pt}$$

Le bilan matière sur les ions ammonium donne :

$$n(\text{NH}_4^+) \text{ total} = n(\text{NH}_4\text{Cl}) + 2n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + n(\text{NH}_4\text{NO}_3)$$

Seule la quantité de matière en chlorure d'ammonium n'est pas connue.

On peut donc la calculer :

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+) \text{ total} - 2n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) - n(\text{NH}_4\text{NO}_3)$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = (1,593 \times 10^{-2} - 2 \times 1,000 \times 10^{-4} - 9,00 \times 10^{-4}) \text{ mol} = 1,483 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \times M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,483 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 53,5 \text{ g mol}^{-1} = 0,7934 \text{ g} \quad 3\text{pts}$$

$$\text{Masse totale de l'échantillon} = m(\text{NH}_4\text{Cl}) + m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$$

$$\text{Masse totale de l'échantillon} = 0,7934 \text{ g} + 7,205 \times 10^{-2} \text{ g} + 1,322 \times 10^{-2} \text{ g} = 0,8787 \text{ g}$$

Les pourcentages massiques des trois sels d'ammonium sont :

$$\% (\text{NH}_4\text{Cl}) = (0,7934 / 0,8787) \times 100 = 90,29 \%$$

$$\% (\text{NH}_4\text{NO}_3) = (0,07205 / 0,8787) \times 100 = 8,20 \% \quad 2\text{pts}$$

$$\% ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = (0,01322 / 0,8787) \times 100 = 1,50 \%$$





NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème II : L'hydroxyapatite

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	Total Problème II
3	5	2	5	6	3	5	29

L'os humain est essentiellement composé d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Dans le cas de maladie osseuse ou de fracture, des greffes d'hydroxyapatite de synthèse sont envisageables. Celle-ci peut être obtenue par précipitation à partir d'hydroxyde de calcium et d'acide phosphorique.

a) Écrire l'équation équilibrée de cette réaction.



Un os de 100 g d'hydroxyapatite doit être réalisé pour effectuer une greffe chez un patient atteint de dysplasie de la hanche.

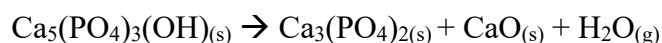
b) Calculez la masse d'hydroxyde de calcium et le volume d'acide phosphorique 2M à utiliser pour précipiter l'hydroxyapatite nécessaire.

$$\text{Nombre de moles d'HA : } n = \frac{m}{M} = \frac{100}{502,32} = \sim 0,2 \text{ mol} \quad 1\text{pt}$$

$$\text{Masse de } \text{Ca}(\text{OH})_2 : m = n \times M = 5 \times 0,2 \times 74,1 = 74,1 \text{ g} \quad 2\text{pts}$$

$$\text{Volume de } \text{H}_3\text{PO}_4 : V = \frac{n}{c} = \frac{3 \times 0,2}{2} = 0,3 \text{ L} = 300 \text{ mL} \quad 2\text{pts}$$

Afin de convertir la poudre d'hydroxyapatite en une pièce dense, il faut fritter celle-ci au-delà de 1000 °C. Cependant, il ne faut pas monter trop haut en température car à 1100 °C l'hydroxyapatite se dégrade selon l'équation non-équilibrée suivante :



c) Donner les noms chimiques des **deux** produits solides de la réaction ainsi que le nom familier de CaO.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: phosphate de calcium ou phosphate tricalcique 1pt

CaO : oxyde de calcium → chaux vive 1pt



La teneur en CaO présent dans la greffe ne peut pas dépasser 5% en masse. Pour s'en assurer, il est possible de suivre la pression en vapeur d'eau dégagée par la réaction.

- d) Quelle est la pression (atm) en vapeur d'eau à ne pas dépasser dans un four de 1 m³ à 1100 °C, pour ne pas excéder la teneur maximale en CaO dans le cas de notre implant de 100 g ?

$$\text{Nombre de moles de CaO : } n = \frac{m}{M} = \frac{5}{56,08} = 0,09 \text{ mol} \quad 2\text{pts}$$

$$\text{Pression de vapeur d'eau : } P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,09 \times 8,21 \times 10^{-2} \times 1373}{1000} = 0,01 \text{ atm} \quad 3\text{pts}$$

Pour éviter les carences en calcium, il est conseillé de consommer des produits laitiers.

- e) Sachant que l'os humain est composé à 65% d'hydroxyapatite, 25% de matière organique et 10% d'eau, et qu'une tasse de lait (masse volumique = 1,032 g/cm³) de 250 mL contient 300 mg de calcium, combien de litres de lait faudrait-il boire pour avoir la teneur en calcium équivalente à un squelette humain adulte (5 kg) ?

$$\text{Masse de HA dans un squelette : } 5 \times 65\% = 3,25 \text{ kg} \quad 1\text{pt}$$

$$\text{Pourcentage en masse de Ca par molécule d'HA : } \frac{5 \times 40,08}{502,32} \times 100 = 39,89\% \quad 2\text{pts}$$

$$\text{Masse de Ca dans un squelette : } 3,25 \times 39,89\% = 1,296 \text{ kg} \quad 1\text{pt}$$

$$\text{Litres de lait équivalent à 1,296 kg de Ca : } \frac{250 \times 10^{-3}}{300 \times 10^{-6}} \times 1,296 = 1080 \text{ L} \quad 2\text{pts}$$

En plus de l'hydroxyapatite, la fluorapatite, Ca₅(PO₄)₃F, est un constituant des dents humaines. Elle peut être synthétisée à l'aide d'une méthode à double diffusion avec une membrane de gélatine séparant les solutions contenant des ions F⁻, HPO₄²⁻ et Ca²⁺. La synthèse conduit à un matériau hybride polymère bioorganique/phosphate inorganique, ressemblant à un tissu dentaire (ou osseux).

f) Donner une composition raisonnable des deux solutions placées de part et d'autre de la membrane de gélatine, qui permet la préparation de fluorapatite comme substance cible dans cette expérience de double diffusion. Pour ce faire, place une croix dans la(les) case(s) correspondant aux deux solutions 1 et 2.

	5 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1 mM NaF	3 mM Na_2HPO_4
Solution 1	x		
Solution 2		x	x

3pts

La pression osmotique est une force déterminée par une différence de concentration entre deux solutions situées de part et d'autre d'une membrane semi-perméable.

Cette pression se calcule selon la formule suivante :

$$\pi = \Delta cRT$$

Où π est la pression osmotique,

Δc est la différence de **concentration totale** en ion entre les deux solutions

R est la constante universelle des gaz parfaits

T est la température (en Kelvin)

g) Calculer la pression osmotique agissant sur la membrane au début de cette expérience réalisée à 25°C.

La dissociation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et du Na_2HPO_4 donne 3 ions pour les sels contenant du calcium et du phosphore, et deux ions dans le cas du NaF. Donc, la différence de concentration globale d'ions entre les deux côtés de la membrane est:

$$\Delta c = 5 \cdot 10^{-3} \times 3 - (2 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-3} \times 3) = (15 - 2 - 9) \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad 3\text{pts}$$

$$\Pi = cRT = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3 \times 8.31 \times 298 = 9,79 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \quad 2\text{pts}$$

$$= 9920 \text{ Pa}$$



NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème III : Dosage eau de javel

3a	3b	3c	Total Problème III
4	5	7	16

Introduction théorique

Une réaction d'oxydation est une réaction au cours de laquelle un réactif cède (perd) un ou plusieurs électrons. Le nombre d'oxydation (ou étage d'oxydation) de celui-ci sera donc augmenté.

Exemple : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

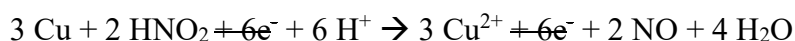
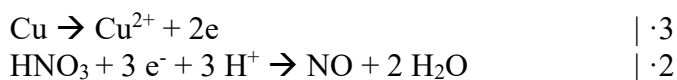
Ici, le cuivre passe du nombre d'oxydation 0 à +II.

Une réaction de réduction est une réaction au cours de laquelle un réactif capture (prend) un ou plusieurs électrons. Le nombre d'oxydation (ou étage d'oxydation) de celui-ci sera donc diminué.

Exemple : $\text{HNO}_3 + 3\text{e}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Ici, l'azote passe du nombre d'oxydation +V à +II.

Ces réactions vont toujours de pair pour former une réaction d'oxydoréduction. En partant des exemples ci-dessus, la réaction d'oxydoréduction est :



On soumet au dosage une solution **D** obtenue en diluant 25 cm³ du produit commercial JAVEL « LA CROIX » à 500 cm³ avec de l'eau désionisée.

Principe du dosage

Le principe actif de l'eau de Javel est l'anion hypochlorite ClO^- . Lors de sa réaction avec un excès d'iodure de potassium en milieu acide, l'anion hypochlorite est réduit en anion chlorure et il y a formation d'une quantité équivalente de diiode.

- a) Dresser les équations d'oxydation, de réduction et l'équation rédox bilan de l'action de l'anion hypochlorite sur l'anion iodure en indiquant les nombres d'oxydation des atomes oxydés et réduits.

oxydation : $2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ 1pt (NO: I (-I), I₂ (0))

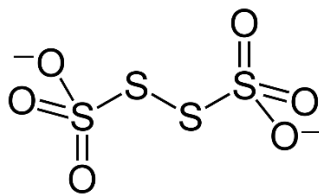
réduction : $\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 1pt (NO: Cl (+I), Cl⁻ (-I))

rédox : $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 1pt

1pt pour les NO



La quantité de diiode formée est ensuite dosée par titrage avec une solution à 0,05 mol/L de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qui réduit à nouveau le diiode en anion iodure. Le thiosulfate est lui oxydé en ion tetrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ dont la structure est :



- a) Dresser les équations d'oxydation, de réduction et l'équation rédox bilan de l'action de l'anion thiosulfate sur le diiode en indiquant les nombres d'oxydation des atomes oxydés et réduits.

oxydation : $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 e^-$ 2pts (NO: S(+II) pour $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; 2xS(0) et 2xS(+V) pour $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)

réduction : $\text{I}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$ 1pt (NO: I (-I), I_2 (0))

rédox : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 1pt

1pt pour les NO

Le dosage de 10,0 cm³ de la solution **D** (eau de Javel « LA CROIX » diluée) mélangée à 10 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 0,1 mol/L et 10 cm³ d'acide sulfurique à 1 mol/L a nécessité une consommation de 7,4 cm³ de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L.

- c) Calculer la teneur de la solution commerciale (non diluée) de l'eau de Javel LA CROIX en grammes d'hypochlorite de sodium par litre de solution.

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,05 \text{ mmol/ml} \cdot 7,4 \text{ mL} = 0,37 \text{ mmol}$$

$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot 0,37 \text{ mmol} = 0,185 \text{ mmol} \quad 2\text{pts}$$

$$n(\text{ClO}^-) = n(\text{I}_2) = 0,185 \text{ mmol} \quad (\text{dans } 10 \text{ mL de prise})$$

$$c(\text{ClO}^-) \text{ dans la solution D} = \frac{0,185 \text{ mmol}}{10 \text{ mL}} = 0,0185 \text{ mmol/mL} = 0,0185 \text{ mol/L} \quad 2\text{pts}$$

$$c(\text{ClO}^-) \text{ dans la solution commerciale} = 0,0185 \text{ mol/L} \cdot 20 = 0,37 \text{ mol/L} \quad 1\text{pt}$$

$$\square(\text{NaClO}) = c(\text{ClO}^-) \text{ dans la solution commerciale} \cdot M(\text{NaClO}) = 0,37 \text{ mol/L} \cdot 74,5 \text{ g/mol} = 27,565 \text{ g/L} \quad 2\text{pts}$$



NOM : _____

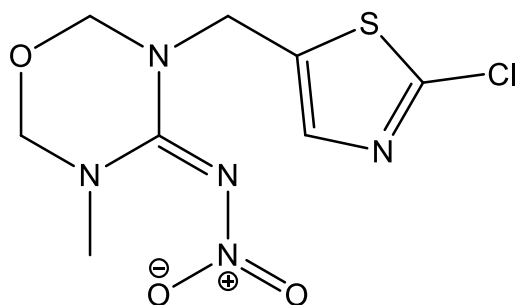
Prénom : _____

Lycée : _____

Problème IV : Les abeilles et le Brexit

4a	4b1	4b2	4b3	4b4	4c	4d	4e1	4e2	4f	4g	Total Problème IV
2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	3	25

Les pesticides appartenant au groupe des néonicotinoïdes sont potentiellement nocifs pour les abeilles. Le Thiaméthoxame est un des trois néonicotinoïdes dont l'Union Européenne a interdit l'usage en plein air. Maintenant que le Royaume-Uni a quitté l'UE, ce pesticide peut de nouveau être employé au Royaume-Uni, avec des effets catastrophiques pour la population des abeilles.



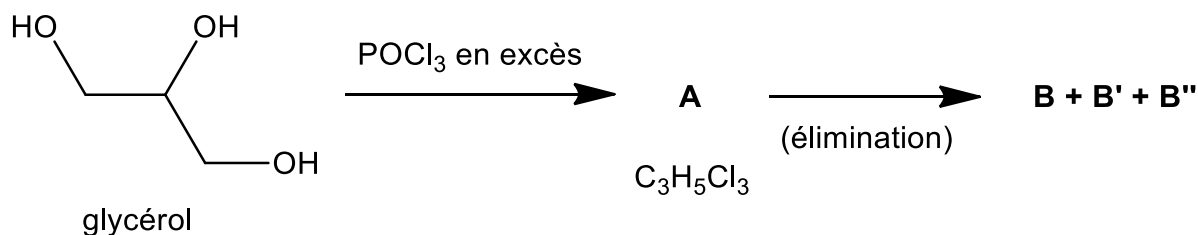
Thiaméthoxame



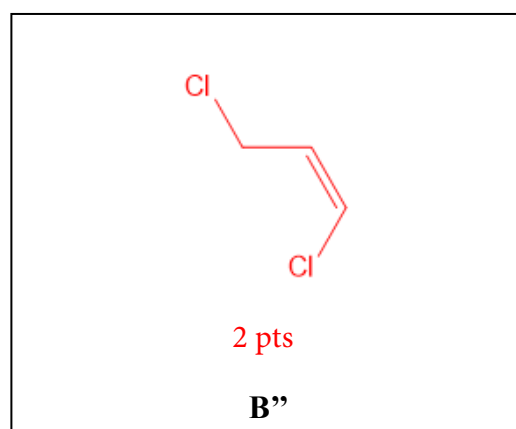
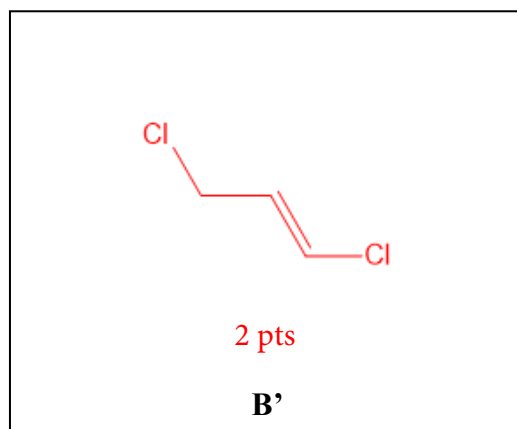
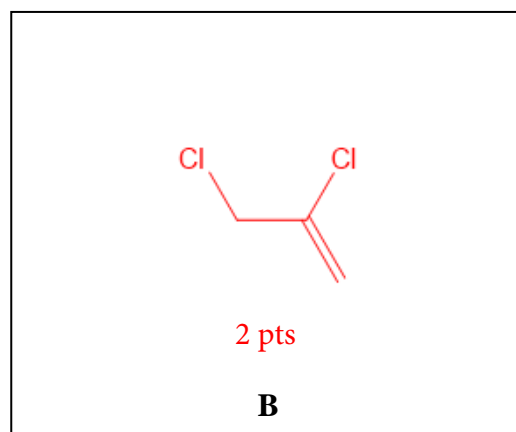
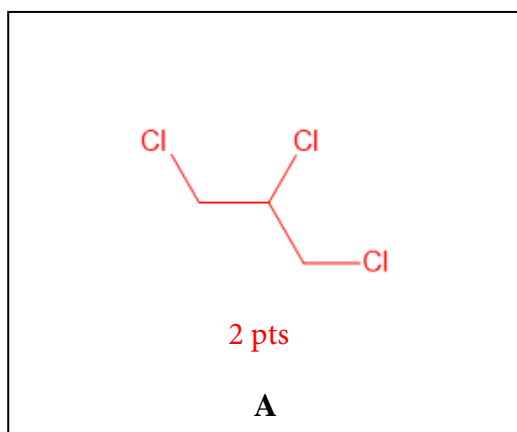
a) Donner la formule brute du Thiaméthoxame.

$C_8H_{10}ClN_5O_3S$ 2pts

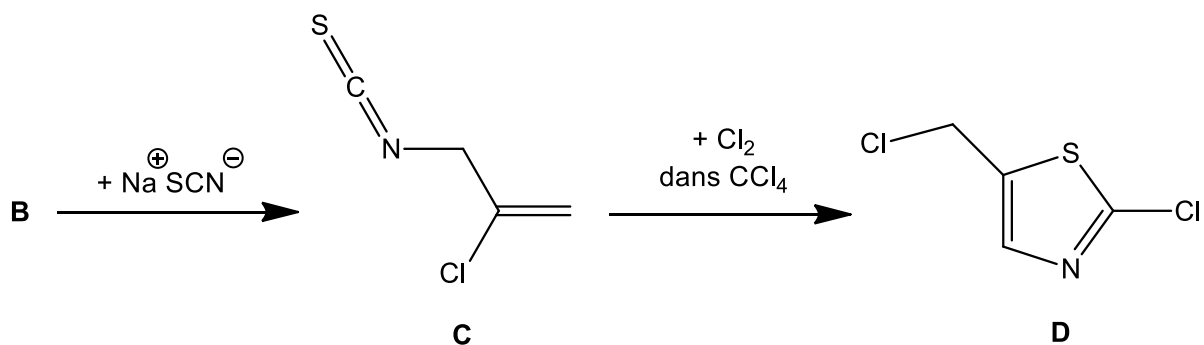
La synthèse du Thiaméthoxame commence par le glycérol. Lors de la conversion de **A** en **B**, deux autres sous-produits (**B'** et **B''**) peuvent se former. **B**, **B'** et **B''** sont des isomères. **B'** et **B''** sont des isomères de configuration et il se forme beaucoup plus de **B'** que de **B''**.



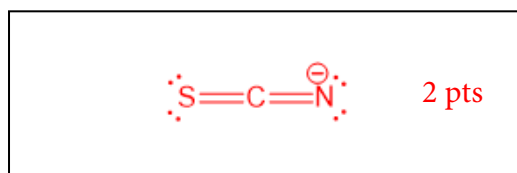
b) Dessiner les structures de **A**, **B**, **B'** et **B''**.



B réagit avec le thiocyanate de sodium (NaSCN) pour former **C**, qui peut être converti en **D** par une réaction avec du dichlore et du tétrachlorométhane.



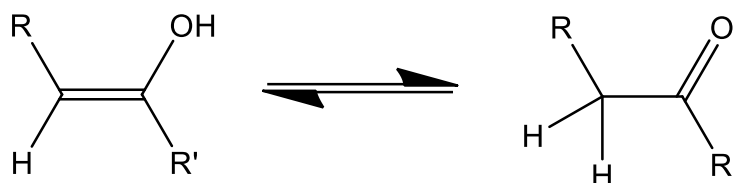
c) Dessiner la structure mésomère de l'ion thiocyanate qui explique la formation de **C**.



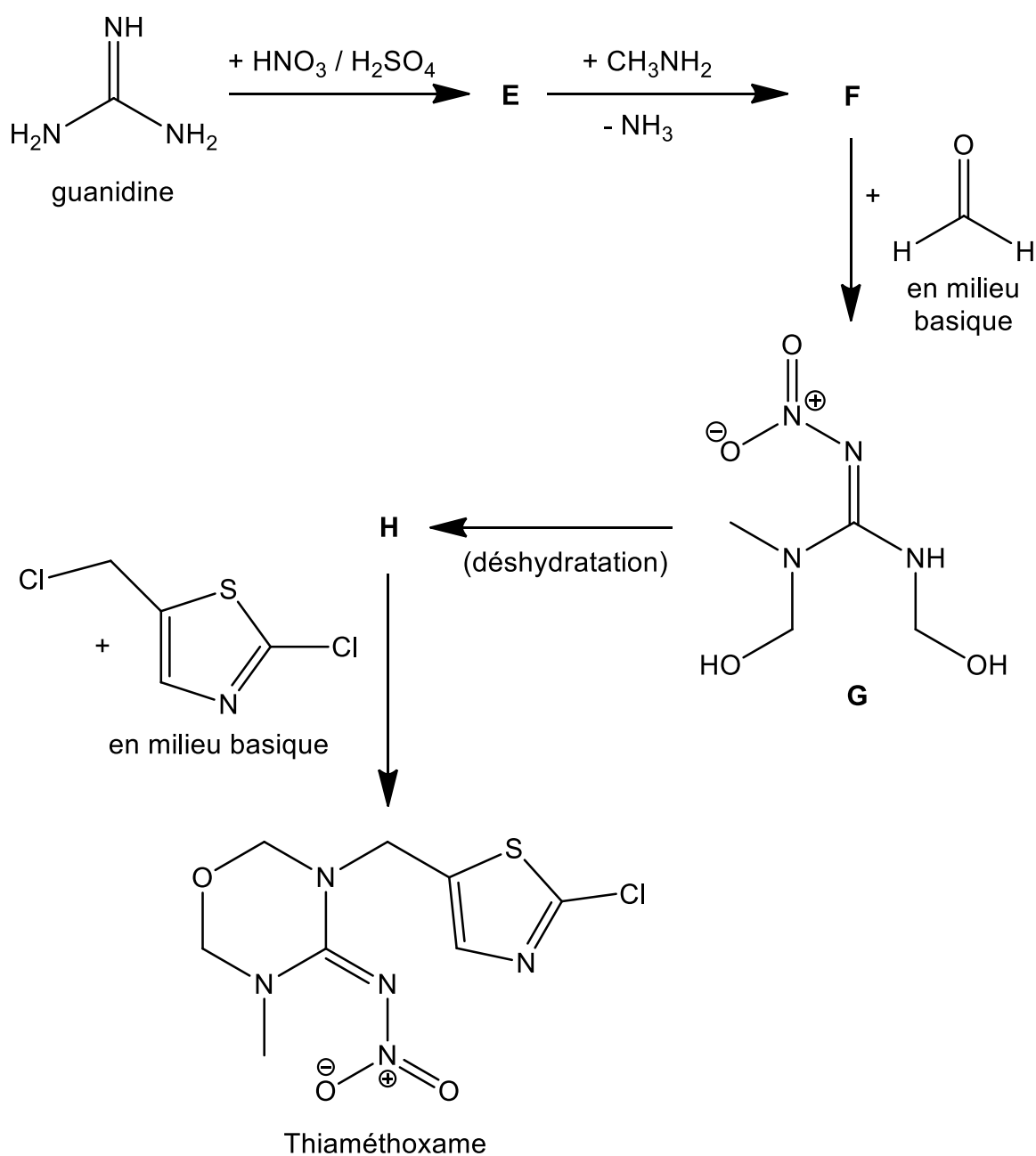
Le reste la synthèse commence par la guanidine.

Il existe plusieurs tautomères de la guanidine, qui s'interconvertissent tous dans un équilibre très rapide. Des tautomères sont des couples d'isomères de constitution, qui se différencient uniquement par la position des atomes d'hydrogène et des doubles liaisons.

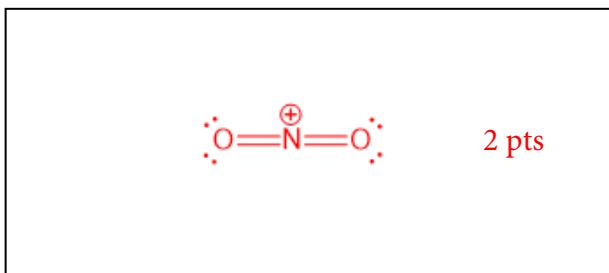
p.ex.:



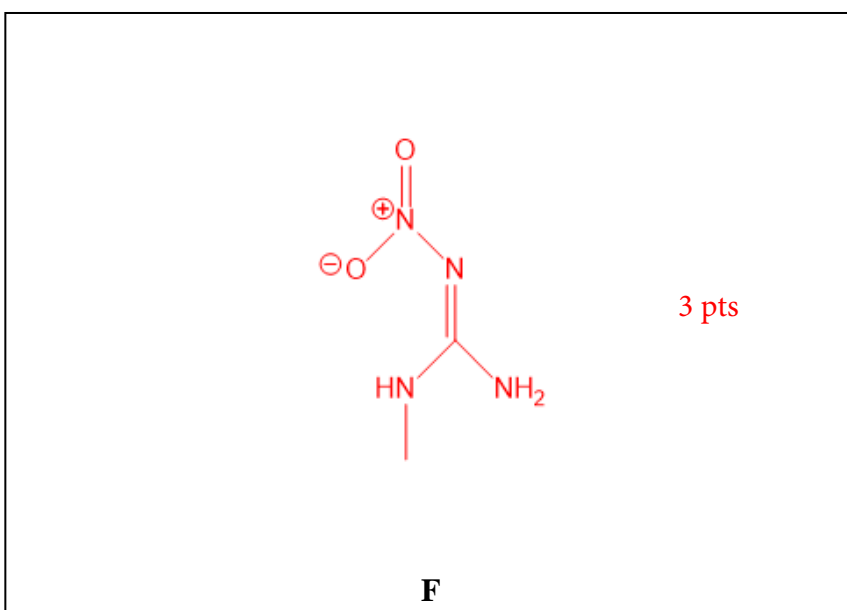
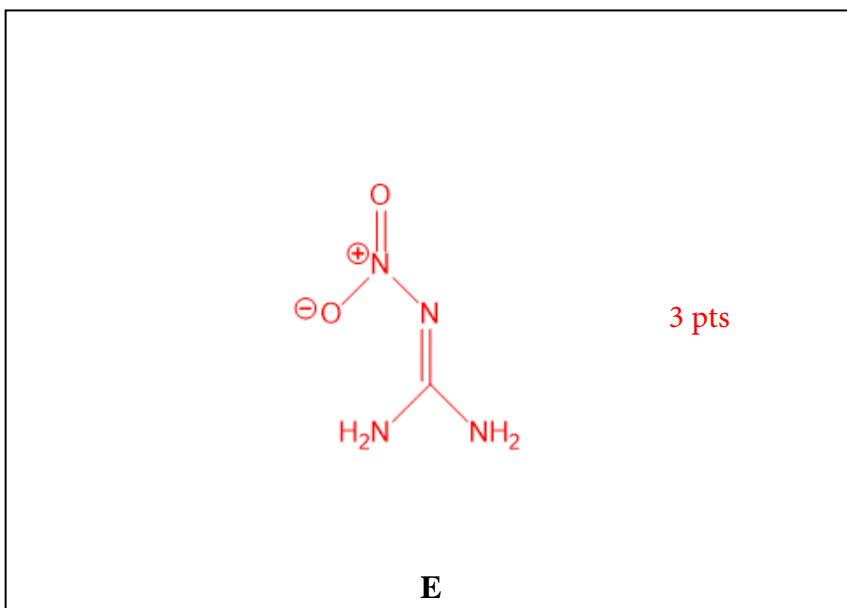
Il existe plusieurs tautomères de chaque intermédiaire (**E**, **F**, **G** et **H**).



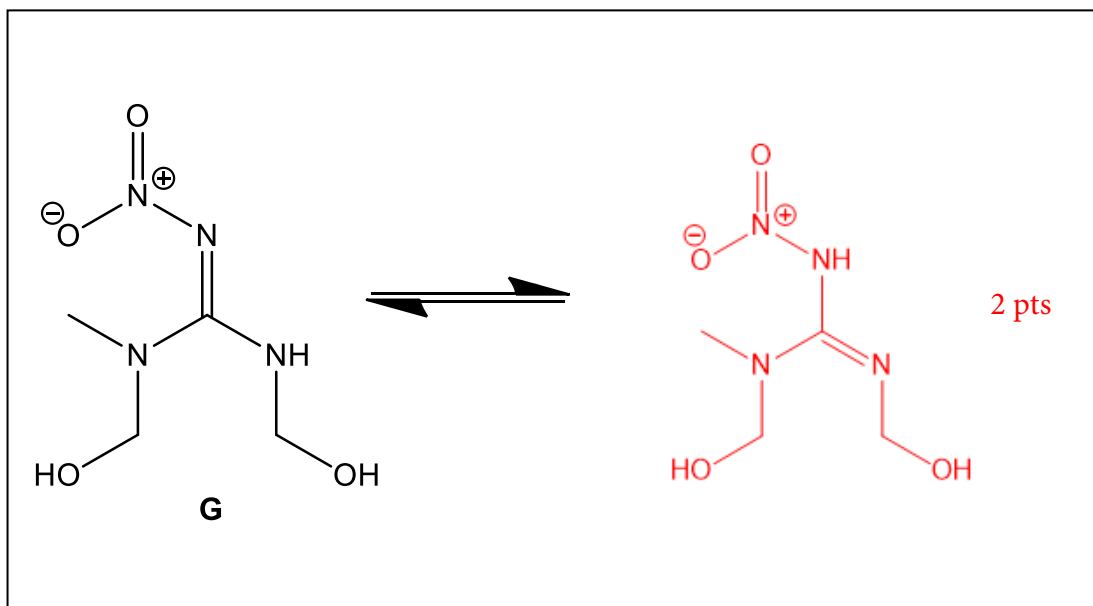
- d) Dessiner l'électrophile qui réagit avec la guanidine pour former **E**, en indiquant clairement sa géométrie.



- e) Dessiner les structures de **E** et de **F**. Il suffit de dessiner un tautomère pour chaque composé.



f) Dessiner un tautomère de **G**.



g) Dessiner la structure de **H**. Il suffit de dessiner un tautomère.

