

PCSI Lycée J.Dautet

2020-2021

Devoir Surveillé n°

3

Jeudi 10 décembre 2020



La durée du devoir est : **1h50**

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

Remettez une copie **proprement rédigée**, dans laquelle les résultats seront mis en évidence en étant **encadrés**, les numéros des questions seront bien **reportés**. Enfin, faites attention à l'orthographe, n'oubliez pas non plus de donner un résultat avec l'unité qui devra suivre la valeur numérique.

Bon travail !

Exercice 1 : la silice SiO_2 en solution aqueuse.

8 pts

La silice, de formule chimique SiO_2 peut se dissoudre lentement dans l'eau. Des études ont montré le rôle de la silice sur l'eutrophisation des rivières. L'eutrophisation est une évolution naturelle des eaux où l'équilibre biologique est perturbé par une diminution de l'oxygène dissous. On se propose ici d'entrevoir les phénomènes liés à la dissolution de la silice dans l'eau.

I) La silice en solution aqueuse

On s'intéresse à la dissolution de la silice pure amorphe $\text{SiO}_{2(s)}$. La solubilité de cette silice dans l'eau est caractérisée par l'équilibre suivant où l'on retrouve alors la forme dissoute de la silice (DSi ou H_4SiO_4) :



- 1) 1 pt Calculer, à l'équilibre, la concentration en DSi à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2) 2 pt En déduire la masse maximale de silice pure amorphe que l'on peut dissoudre dans un volume de 1 L d'eau pure. La masse molaire de la silice est $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

II) Cinétique de dissolution de la silice biogénique dans l'eau

La silice peut être incorporée par des organismes vivants, comme les diatomées ou les adiolaires. On parle alors de silice biogénique, SiO_2 OU BSi. Des études récentes ont montré que cette silice, d'origine semi-aquatique ou même terrestre, pouvait avoir un rôle important dans les cycles biogéochimiques. Quand la silice est incorporée dans les plantes, on parle de phytolithes. Ces phytolithes s'accumulent dans les estuaires des fleuves. On se propose d'étudier la cinétique de dissolution des phytolithes dans l'eau des fleuves.

Pour étudier la dissolution en laboratoire, on place une certaine quantité initiale $n_{Bo} = 10^{-3} \text{ mol}$ mol de silice biogénique, dans un volume $V_o = 1 \text{ L}$ d'eau. La silice biogénique se présente sous la forme de microcristaux que l'on suppose répartis de manière uniforme dans l'eau. On définit alors à l'instant t une concentration en silice biogénique par le rapport $\frac{n_B(t)}{V_o}$. L'expérience est réalisée à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, en bain-marie agitant, avec adjonction de chlorure de sodium à $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en présence d'un tampon à $pH = 8$. La silice biogénique va se dissoudre pour former de la silice DSi (H_4SiO_4) que l'on sait doser au cours du temps.

L'équation de dissolution étudiée est : $\text{BSi}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}(l) = \text{DSi}_{(\text{aq})}$

- 3) **0,5 pt** Pourquoi l'expérience est réalisée à une température de 60 °C alors que dans les conditions naturelles, les eaux sont à moins de 20 °C ?

La silice dissoute est dosée par une technique de spectrophotométrie assez délicate à mettre en œuvre ici.

On relève au cours du temps la concentration en $mmol.L^{-1}$ de silice dissoute DSi.

La concentration initiale en BSi est égale à $1.10^{-3} mol.L^{-1} = 1 mmol.L^{-1}$

Le tableau des relevés est donné ci-dessous :

Concentration en DSi ($mmol.L^{-1}$)	0,014	0,026	0,040	0,066	0,097	0,127	0,156	0,184
Temps écoulé en heures	4	8	12	20	30	40	50	60

- 4) **1 pt** Quelle relation a-t-on à chaque instant t entre les concentrations [DSi] et [BSi] ?
- 5) **1 pt** Établir la loi d'évolution temporelle de la concentration en BSi dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 par rapport à BSi. On appellera k la constante de vitesse.
- 6) **1 pt** Quelle courbe faut-il tracer en fonction du temps t pour vérifier l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 ?
- 7) **2 pt** Par une régression linéaire ou par une méthode graphique, vérifier que la cinétique est bien d'ordre 1. En déduire la valeur de k .
- 8) **1 pt** Calculer le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.

Exercice 2 **6 pt** : le titane.

Données

Numéro atomique : Ti : 22 ;

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

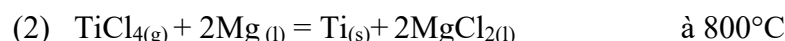
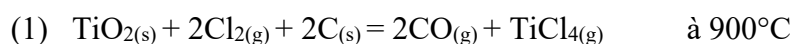
Correspondance d'unités : $0^{\circ}C = 273 K$; $1 bar = 10^5 Pa$

I - L'élément titane

- 9) **0,5 pt** Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental.

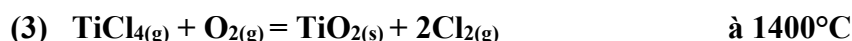
II - La métallurgie du titane

Les deux principaux minerais de titane sont le rutile (TiO_2) et l'ilménite (FeTiO_3). Ce dernier étant plus abondant que le rutile, une étape préliminaire permet d'extraire l'oxyde de titane de l'ilménite. Le passage de l'oxyde au métal est difficile et nécessite la mise en œuvre d'un protocole coûteux mis au point par le Luxembourgeois Kroll (1932). Ce procédé utilise les propriétés spécifiques du tétrachlorure de titane TiCl_4 . On se propose d'étudier l'aspect thermodynamique de ce procédé. Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :



On obtient ainsi le métal titane sous la forme d'éponge qui est ensuite refondue pour obtenir des lingots.

Le procédé au chlore est aussi utilisé pour préparer le dioxyde de titane pur selon la réaction suivante :



On étudie cet équilibre (3) à la température de 1400°C à laquelle la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 230$.

Le volume total de l'enceinte est de 100 L.

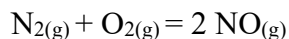
- 10) **2 pt** On part d'un mélange formé de 2 mol de TiCl_4 et 2 mol de O_2 . Compléter un tableau d'avancement en notant l'avancement ξ .
- 11) **1 pt** Exprimer la pression partielle des 3 gaz en fonction de l'avancement à l'équilibre, noté $\xi_{\text{éq}}$, et de la pression totale p .
- 12) **2+1 pt** En utilisant alors la constante d'équilibre K° , calculer alors la valeur de l'avancement à l'équilibre $\xi_{\text{éq}}$. Déterminer les quantités de matière de tous les constituants ainsi que les pressions partielles des gaz à l'équilibre et la pression totale.

Exercice 3 : **9 pt** NO_x et production de gaz à effet de serre.

Données

Composition de l'air : l'air est constitué de 80 % de diazote et de 20 % de dioxygène.

En consommant du kérosène, les moteurs d'avions entraînent le rejet de nombreux polluants parmi lesquels les monoxydes d'azote NO et dioxyde d'azote NO₂, regroupés sous l'appellation NO_x. Ces composés sont responsables d'une augmentation de la production d'ozone O₃, gaz à effet de serre, dans la basse atmosphère. Le monoxyde d'azote NO est obtenu par oxydation du diazote N₂ à haute température lors de la phase de combustion, modélisée par l'équation de réaction

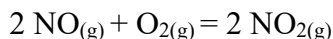


- 13) **0,5 pt** Exprimer la constante d'équilibre en utilisant les pressions partielles de N_{2(g)}, de O_{2(g)} et de NO_(g), et éventuellement la pression standard p°.
- 14) **0,5 pt** Réexprimer cette constante K° en fonction des fractions molaires x_{N2}, x_{O2} et x_{NO}, éventuellement de la pression totale p et éventuellement de la pression standard p°.
- 15) **0,5 pt** Comme O₂ et N₂ proviennent initialement de l'air, donner les valeurs initiales de x_{N2} et de x_{O2}.

A la température de travail, la constante d'équilibre K° est égale à 6.10⁻⁶.

- 16) **1 pt** D'après cette valeur de K°, y-a-t-il beaucoup de NO formé ? En déduire les valeurs de x_{N2,éq} et x_{O2,éq}.
- 17) **1 pt** Calculer alors la fraction molaire de NO à l'équilibre, notée x_{NO,éq}.

Dans un deuxième temps, il y a production de dioxyde d'azote NO₂ à partir du monoxyde d'azote NO, modélisée par l'équation de réaction



La figure 8 fournit pour cette réaction les résultats d'une étude cinétique réalisée à 400 K, où *v* représente la vitesse volumique (dérivée temporelle de l'avancement volumique de la réaction). Les concentrations initiales utilisées dans cette étude sont :

- expérience 1 (tracé avec ×) :
[O₂]₀ = 5,0 × 10⁻³ mol·L⁻¹, [NO]₀ = 10 μmol·L⁻¹, [NO₂]₀ = 0 ;
- expérience 2 (tracé avec +) :
[O₂]₀ = 2,0 × 10⁻³ mol·L⁻¹, [NO]₀ = 10 μmol·L⁻¹, [NO₂]₀ = 0.

- 18) **0,5 pt** Exprimer la vitesse *v* dans l'hypothèse où la réaction est d'ordre partiel *a* par rapport à O₂ et *b* par rapport à NO.
- 19) **0,5 pt** Exprimer Ln(*v*) en fonction de *a*, de *b*, de [NO] et de [O₂].

Dans chacune des expériences, les concentrations en dioxygène O_2 sont très élevées, devant celles du monoxyde d'azote NO : nous sommes dans la situation où cette concentration de dioxygène peut être considérée comme constante : $[O_2] = [O_2]_0$ à tout instant dans chaque expérience.

- 20) 2 pt Montrer que chacun des tracés de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([NO])$ permet de déterminer b . Déterminer alors b .
- 21) 1 pt Montrer qu'en prenant en compte le résultat des deux expériences, on peut en déduire a et k .
- 22) 2 pt Déterminer a et k .

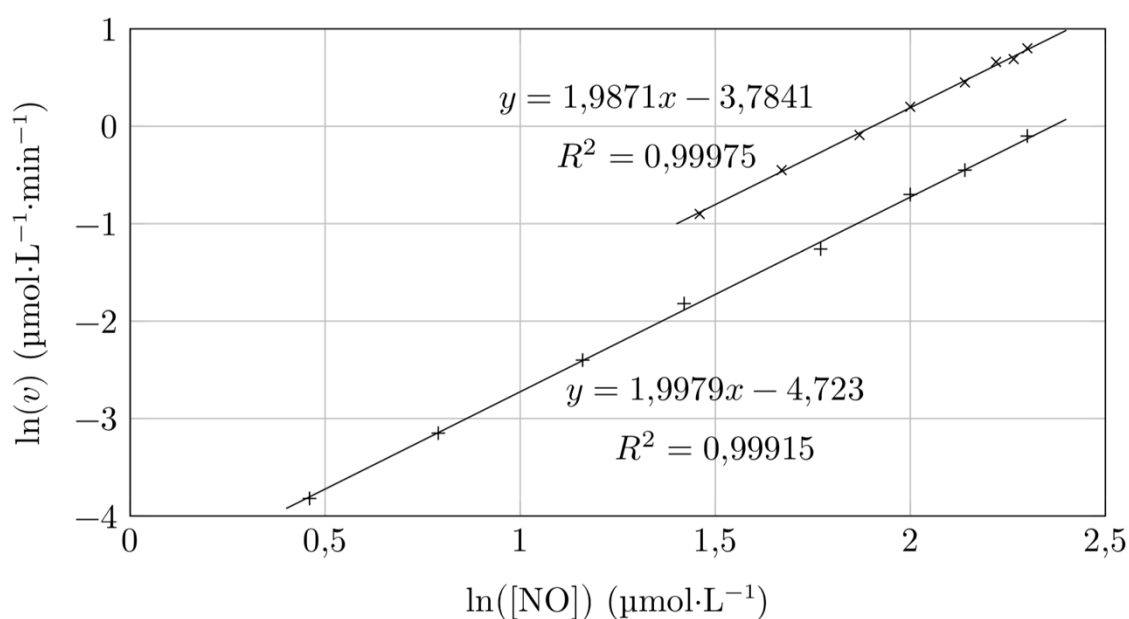
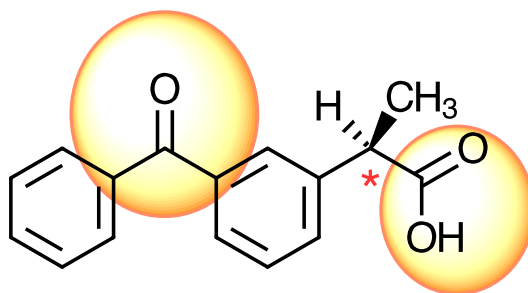


Figure 8

Exercice 4 : 4 pt à prendre matin, midi et soir...

Victime d'une luxation de l'épaule, le patient « cassé » est obligé de porter une écharpe et de prendre des médicaments, notamment contre la douleur. Parmi ceux-ci, l'on trouve, à prendre quotidiennement :

⇒ Le **kétoprofène**, dont la formule topologique est représentée ci-dessous :



23) 0,5+0,5 pt Identifier le nom des deux groupements fonctionnels ou groupes caractéristiques entourés.

24) 0,5 pt Comment qualifie-t-on l'atome de carbone repéré par l'astérisque ?

Dans les comprimés, le kétoprofène est administré sous la forme d'un mélange racémique, c'est à dire que l'on y trouve le stéréoisomère représenté et son image dans un miroir, son énantiomère.

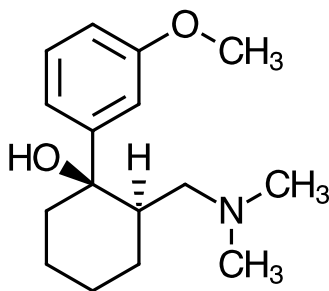
La molécule représentée est chirale.

25) 1 pt Rappeler ce que cela signifie.

⇒ Le **doliprane**, qui contient le paracétamol, de formule brute (ou formule moléculaire) $C_8H_9NO_2$.

26) 1 pt Combien la molécule de paracétamol possède-t-elle d'insaturations ?

⇒ Le **tramadol**



27) 1 pt La molécule de tramadol possède 5 insaturations. Les identifier.

Dans un prochain devoir et dans le corrigé, nous reviendrons sur l'histoire singulière et unique de cette molécule.

FIN DU DEVOIR