

BTS CHIMISTE**CHIMIE***Durée : 4 h**Coefficient : 7*

Les candidats peuvent commencer par la chimie générale et inorganique ou la chimie organique.

Il leur est conseillé de répartir équitablement leur temps de travail entre ces deux parties.

Calculatrice autorisée**CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE****Autour de l'élément oxygène**

Les questions 1. et 4. sont indépendantes des questions 2. et 3.

Les annexes 1 et 2 (pages 5/11 et 6/11) sont à rendre avec la copie. Les données sont indiquées en page 4/11.

1. Architecture moléculaire

1.1. Énoncer la règle de Klechkowski.

1.2. Établir les configurations électroniques à l'état fondamental des atomes d'oxygène, de soufre, de manganèse et de l'ion Mn^{3+} .

1.3. Préciser le nombre d'électrons de valence N_V pour les atomes de soufre et d'oxygène.

1.4. Représenter le schéma de Lewis de la molécule de dioxygène.

1.5. Représenter le schéma de Lewis de l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (l'atome central est un atome de soufre). Préciser sa géométrie en théorie VSEPR.

1.6. La molécule de dioxygène.

1.6.1. Une ébauche du diagramme des orbitales moléculaire à l'état fondamental de la molécule de dioxygène est représentée en annexe 1 (page 5/11, à rendre avec la copie). La compléter en y ajoutant tous les électrons manquants.

1.6.2. Calculer la valeur de l'indice de liaison O_L de la molécule de dioxygène.

1.6.3. Déduire du diagramme les propriétés magnétiques de la molécule de dioxygène à l'état fondamental.

1.6.4. Préciser si ces résultats sont en accord avec les prédictions du modèle de Lewis pour la molécule de dioxygène.

2. Diagramme potentiel – pH simplifié du manganèse.

Les seules espèces étudiées sont les ions $Mn^{2+}(aq)$, $Mn^{3+}(aq)$, les solides $Mn(OH)_2(s)$ et $Mn(OH)_3(s)$.

Conventions de tracé

On prendra une concentration molaire volumique en espèce dissoute $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de manganèse.

2.1. Précipitation des hydroxydes de manganèse.

2.1.1. Soit la réaction (1) : $\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$. On note $\Delta_r G_1^0$ l'enthalpie libre standard de cette réaction. Calculer à 298 K, la valeur de $\Delta_r G_1^0$ (298 K).

2.1.2. Vérifier, à partir de $\Delta_r G_1^0$ (298 K) calculée, que la valeur du pKs de $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ à 298 K est 12,7.

2.1.3. Calculer la valeur pH_1 du début de précipitation de $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ pour une solution contenant les ions $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ à la concentration molaire volumique C_T . Vérifier sur le diagramme potentiel-pH (**annexe 2, page 6/11**) la concordance du résultat.

2.1.4. Calculer la valeur pH_2 de début de précipitation de $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$ pour une solution contenant les ions $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$ à la concentration molaire volumique C_T .

2.2. Oxydation du manganèse du degré II au degré III.

2.2.1. Écrire l'équation de la demi-réaction redox entre l'ion manganèse(II) et l'ion manganèse(III). Exprimer, en la justifiant et sans utiliser le diagramme joint, la valeur du potentiel E_a associé à ce couple redox pour un pH compris entre $\text{pH} = 0$ et pH_2 .

2.2.2. Écrire la demi-réaction redox entre l'ion manganèse(II) et l'hydroxyde de manganèse(III). Exprimer, en la justifiant et sans utiliser le diagramme joint, en fonction du pH, la valeur du potentiel E_b associé à ce couple redox pour une valeur de pH comprise entre pH_2 et pH_1 .

2.2.3. Sur le diagramme donné en **annexe 2 (page 6/11, à rendre avec la copie)**, faire apparaître la correspondance entre les lettres A, B, C, D et les espèces $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$, $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$.

2.3. Superposition au diagramme potentiel-pH du manganèse des diagrammes simplifiés de l'iode et de l'eau.

2.3.1. La droite (1) du diagramme (page 6/11) représente la variation du potentiel E_1 pour le couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ en fonction du pH. Faire apparaître sur l'annexe 2 les domaines de O_2 et H_2O .

2.3.2. La droite (2) représente la variation du potentiel E_2 pour le couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ en fonction du pH. Faire apparaître sur l'annexe 2 les domaines de prédominance de $\text{I}_2(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$. On ne tiendra pas compte dans ce diagramme des espèces $\text{I}_3^-(\text{aq})$ et $\text{IO}_3^-(\text{aq})$.

3. Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Mode opératoire.

- Remplir d'eau un flacon de volume $U = 250 \text{ cm}^3$ et y ajouter 2 g de chlorure de manganèse(II) puis quelques pastilles de soude.
- Boucher le flacon : le niveau de la solution obtenue dans la fiole doit affleurer le bouchon pour qu'il n'y ait pas de dioxygène gazeux enfermé qui serait alors dosé.
- Agiter énergiquement de temps en temps pendant dix minutes environ.
- Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et vérifier que, après homogénéisation, la solution est très acide.
- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium, reboucher et homogénéiser la solution.
- Prélever $E = 50,00 \text{ cm}^3$ de la solution du flacon et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire volumique $C_0 = 1,30 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1. Interprétation et justification du principe du dosage.

En utilisant le diagramme potentiel-pH précédemment établi, répondre aux questions suivantes :

3.1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'hydroxyde de sodium sur les ions $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ puis celle du dioxygène dissous dans l'eau sur le composé obtenu. Justifier que cette réaction doit s'effectuer en milieu basique à l'aide du diagramme (**annexe 2, page 6/11**). Préciser l'intérêt de laisser le mélange obtenu reposer dix minutes.

3.1.2. Indiquer quelles sont les espèces du manganèse présentes dans le milieu réactionnel après passage en milieu acide. Écrire alors l'équation de la réaction qui met en jeu les ions iodure.

Préciser l'intérêt de passer en milieu acide.

Indiquer s'il est nécessaire d'introduire une quantité *précise* de chlorure de manganèse. Même question pour les ions iodure.

3.1.3. Le diiode est alors dosé par la solution de thiosulfate de sodium ; écrire l'équation de la réaction. Préciser comment repérer l'équivalence.

3.2. Résultats expérimentaux.

3.2.1. Soit C la concentration molaire volumique du dioxygène dissous dans l'eau et V_0 le volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence exprimé en cm^3 .

Établir la relation entre E , C_0 , C , et V_0 .

3.2.2. Calculer la valeur de C compte tenu des résultats expérimentaux suivants :

Expérience 1 : $V_0 = 18,70 \text{ cm}^3$

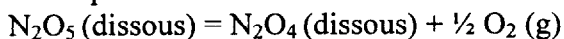
Expérience 2 : $V_0 = 18,85 \text{ cm}^3$

La précision expérimentale est estimée à 2 %.

4. Obtention du dioxygène par décomposition du pentaoxyde de diazote.

Un volume E_0 d'une solution de pentaoxyde de diazote N_2O_5 dans du tétrachlorométhane est introduit à l'instant $t = 0$, dans une enceinte thermostatée à 45°C .

L'équation de la réaction de décomposition est :



La transformation chimique est considérée comme totale.

N_2O_5 et N_2O_4 étant solubles dans le tétrachlorométhane, seul le dioxygène gazeux est récupéré.

Le volume de gaz recueilli, $V(t)$, à 20°C , sous 1,0 bar est $V(30) = 15,6 \text{ cm}^3$ si $t = 30,0 \text{ min}$; il est égal à $V_\infty = 35,0 \text{ cm}^3$ au bout d'un temps très long noté t_∞ .

4.1. Si n_0 est la quantité initiale de N_2O_5 , et $\xi(t)$ l'avancement de la réaction à la date t , réaliser un bilan de matière (sous forme de tableau) pour toutes les espèces aux dates $t = 0$, t et t_∞ .

4.2. Exprimer la vitesse volumique de la réaction ν en fonction de $\xi(t)$ et de E_0 .

4.3. La réaction est du premier ordre par rapport à N_2O_5 et de constante de vitesse k . Exprimer ν en fonction de k , n_0 , $\xi(t)$, et E_0 .

4.4. Montrer alors que :

$$\ln\left(\frac{n_0 - \xi(t)}{n_0}\right) = -kt$$

4.5. En considérant le dioxygène comme un gaz parfait, montrer que

$$\frac{\xi(t)}{n_0} = \frac{V(t)}{V_\infty}$$

4.6. Dédire des résultats expérimentaux la valeur de k .

4.7. Définir le temps de demi réaction $t_{\frac{1}{2}}$ et calculer sa valeur.

Données (à 298 K)

Élément	O	S	Mn
Numéro atomique Z	8	16	25

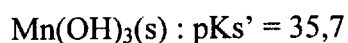
- Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ$ de différentes espèces :

Espèce	$\text{HO}^-(\text{aq})$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$
$\Delta_f G^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-157,1	- 227,8	- 614,5

- Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couple Ox/Red	$\text{Mn}^{3+}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$
E° en volt	1,51	1,23	0,62	0,08

- Produit de solubilité :



- Produit ionique de l'eau : $\text{pK}_e = 14,0$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- $\frac{RT \ln x}{F} = 0,06 \lg x$

Examen ou concours :

Série* :

Spécialité/option :

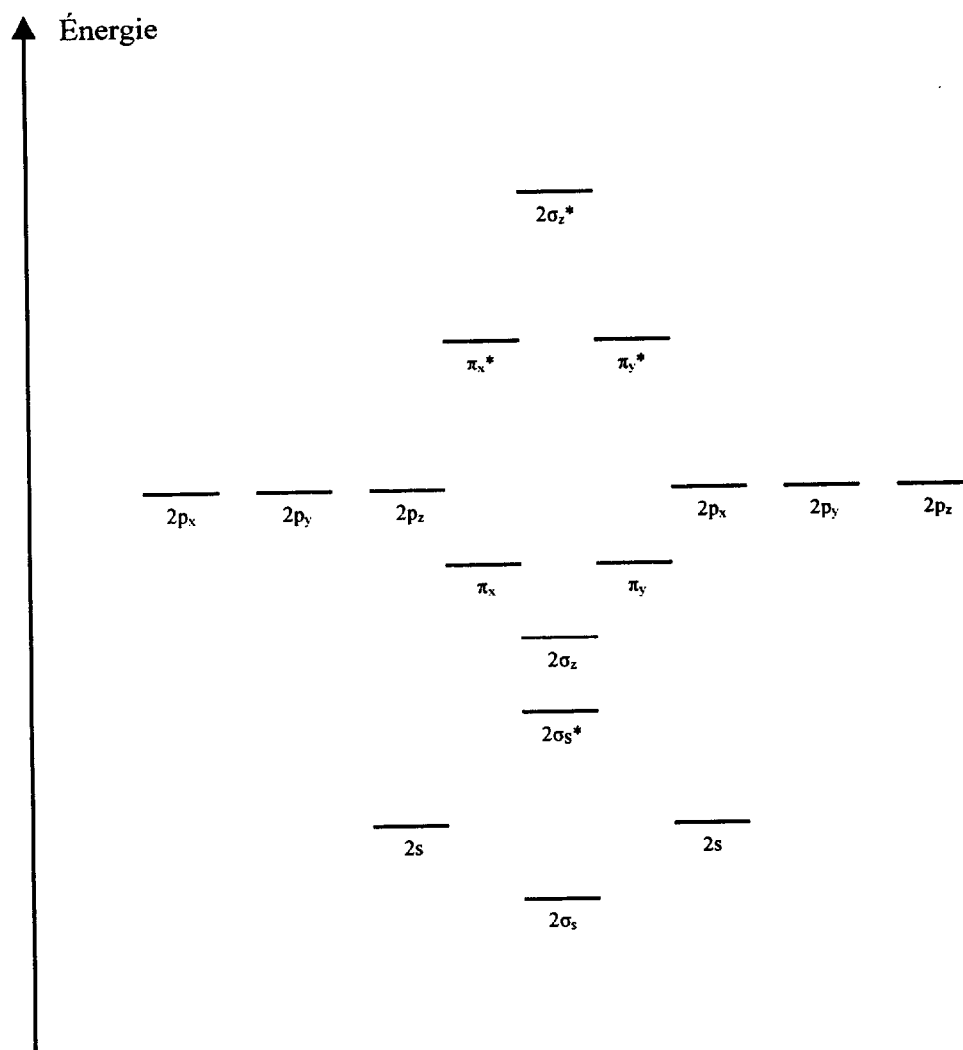
Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

Diagrammes d'orbitales moléculaires pour O_2 

Examen ou concours : _____ Série* : _____
Spécialité/option : _____
Repère de l'épreuve : _____
Épreuve/sous-épreuve : _____
(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)
Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse

