

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**PRODUCTIQUE TEXTILE****Option D - ENNOBLISSEMENT****CHIMIE**

Durée 1 heure 30

coefficient 1,5

La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

Matériel autorisé :**Calculatrice conformément à la circulaire n°99-186 du 16/11/1999**

Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.

Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.

Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.

Tout autre matériel est interdit

*Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Ce sujet comporte : 3 pages numérotées de 1/3 à 3/3.*

A- DOSAGE DES IONS CHLORURES (sur 12 points)

Données :

$$pK_e = 14$$

$$pK_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$$

$$pK_d ([\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]) = 2,1$$

$$pK_s (\text{Ag Cl}) = 9,8$$

$$pK_s (\text{Ag SCN}) = 12$$

$$pK_s (\text{Ag OH}) = 7,6$$

masse molaire du thiocyanate d'ammonium $M = 76,1 \text{ g.mol}^{-1}$ masse molaire atomique de l'élément chlore $M (\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Les questions 1. à 5. sont indépendantes. Les quatre premières questions permettent de préciser les conditions du dosage.

1. On dissout 5,0 g de thiocyanate d'ammonium NH_4SCN solide dans un litre d'une solution contenant des ions fer Fe^{3+} . Il y a formation du complexe thiocyanatofer (III) de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ de couleur rouge sang. Calculer la concentration molaire minimale en ions Fe^{3+} de la solution initiale pour obtenir la couleur rouge sachant que la couleur du complexe est perceptible dès que la concentration molaire atteint $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. On ajoute des ions argent Ag^+ à une solution contenant l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ rouge sang. Le complexe est détruit selon la réaction d'équation :

$$\text{Ag}^+ + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = \text{Ag SCN} + \text{Fe}^{3+}$$
 - 2.1 Exprimer la constante K de cette réaction en fonction des constantes $K_s (\text{AgSCN})$ et de $K_d ([\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}])$.
 - 2.2 Calculer K.
 - 2.3 Montrer que les ions thiocyanate SCN^- ont plus d'affinité pour les ions argent Ag^+ que pour les ions fer Fe^{3+} .
3. Calculer le pH d'une solution de thiocyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{SCN}^-$) de concentration molaire égale à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
4. Introduits dans milieu basique, les ions argent forment un précipité d'hydroxyde d'argent Ag OH . A partir de quelle valeur de pH observe-t-on la formation du précipité dans une solution à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions argent ?
5. On dose les ions chlorure d'une eau par la méthode de Charpentier-Volhard. Celle-ci fait intervenir deux réactions totales de précipitation de l'ion argent :
 - celle qui conduit au chlorure d'argent selon la réaction d'équation bilan :

$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Ag Cl}$$
 - celle qui conduit au thiocyanate d'argent selon la réaction d'équation bilan :

$$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Ag SCN}$$

On réalise un dosage par différence : une quantité connue, et en excès, de nitrate d'argent est ajoutée à un volume précis de la solution contenant les ions chlorure à doser. Le chlorure d'argent précipite. Les ions argent restants sont dosés par une solution de thiocyanate d'ammonium. L'ajout à la solution dosée d'une solution contenant des ions fer Fe^{3+} permet de repérer la fin du dosage par formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ rouge sang.

À une prise d'essai de 100 mL de l'eau à doser, on ajoute dans l'ordre :

- un volume $V = 20,0$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration C égale à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 1 mL environ d'une solution concentrée de nitrate de fer ($\text{Fe}^{3+} + 3 \text{NO}_3^-$).

À l'aide d'une burette graduée, on ajoute une solution de thiocyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{SCN}^-$) de concentration C' égale à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On observe une coloration rouge persistante lorsque le volume V_{eq} de solution de thiocyanate ajouté est égal à 8,8 mL.

5.1 Montrer que la quantité de matière d'ions chlorure $n(\text{Cl}^-)$ vérifie :

$$n(\text{Cl}^-) = C \cdot V - C' \cdot V_{\text{eq}}$$

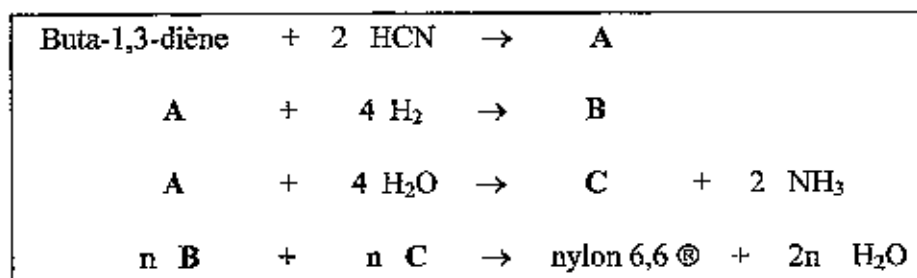
5.2 Calculer cette quantité de matière d'ions chlorure présents dans la prise d'essai.

5.3 En déduire la concentration massique T exprimée en milligrammes par litre des ions chlorure dans l'eau analysée.

5.4 Le dosage est-il applicable à une solution initiale basique ?

B – SYNTHÈSE DU NYLON (sur 3 points)

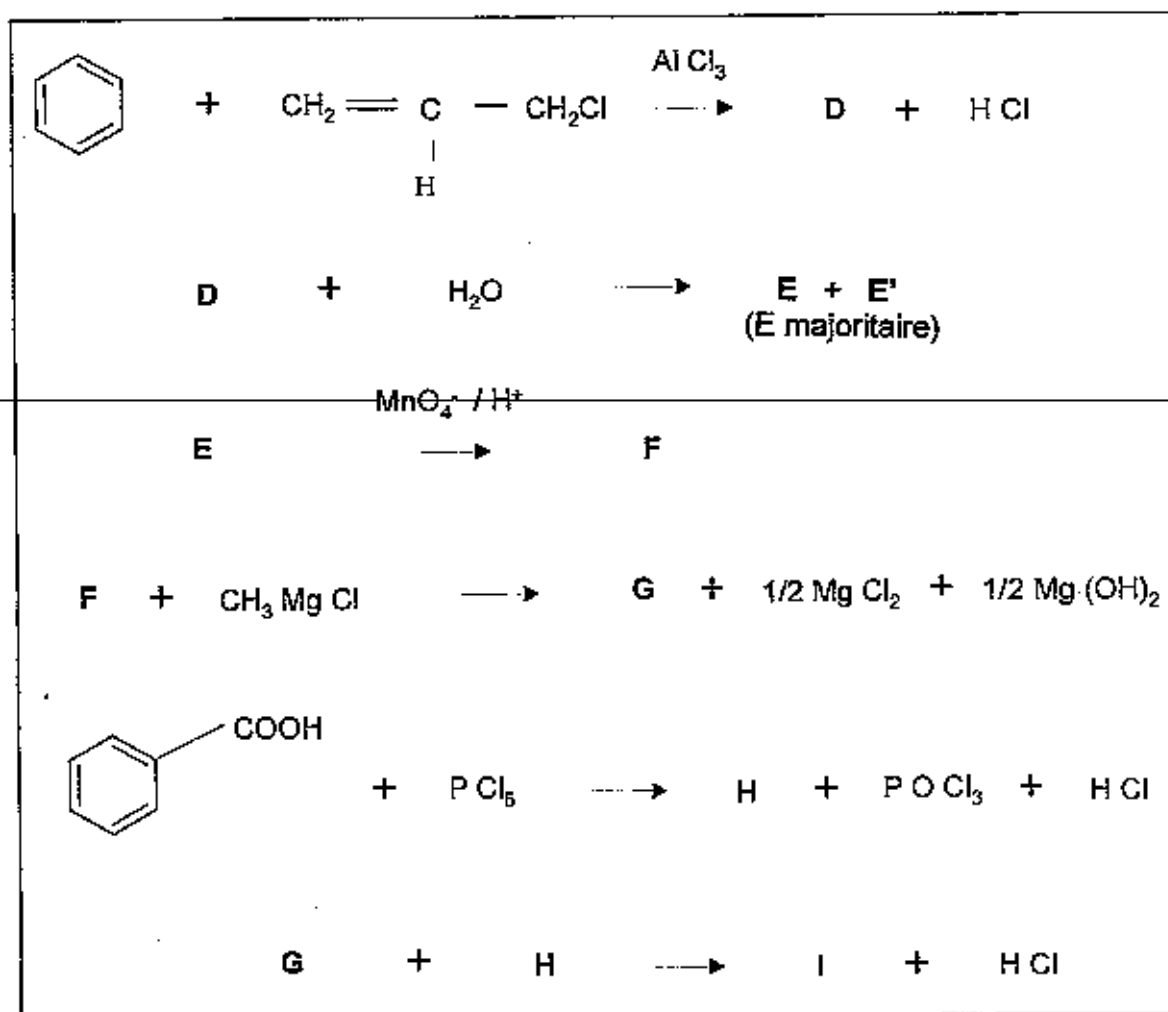
On considère la chaîne de réactions conduisant à la formation du nylon 6,6 © :



- Donner les formules semi-développées du buta-1,3-diène, de A, de B et de C.
- En déduire la formule du motif du nylon 6,6 ©.

C- SYNTHÈSE D'UN ESTER (sur 5 points)

On considère la chaîne de réactions suivante :



Écrire les formules semi-développées des composés D, E, F, G, H et I.