

## Concours A2GP /GCN/GIN Session 2025

Option PHYSIQUE & CHIMIE (GIN/GCN)

Option CHIMIE (A2GP)

Composition : **Chimie2**

(Chimie générale, Chimie Organique)

Durée : **3 Heures**

### CHIMIE GÉNÉRALE

<b>Consignes pour les candidats</b>	Merci de ne rien marquer sur le sujet.
-------------------------------------	--

#### EXERCICE 1 (6 points)

La phénolphthaléine est une substance utilisée en chimie pour ses propriétés colorantes et acido-basiques. Elle est souvent choisie comme indicateur de pH, notamment pour repérer l'équivalence de certains titrages. Les transformations mettant en jeu les espèces  $H_2P$  et  $P^{2-}$  étant instantanées, la phénolphthaléine est utilisée pour distinguer un milieu basique (rose) d'un milieu acide (incolore). Mis en milieu très basique ( $pH > 12$ ), les ions  $P^{2-}$  réagissent lentement avec les ions hydroxyde  $OH^-$  pour former des ions  $POH^{3-}$  selon l'équation ci-après. Cette réaction s'accompagne d'une décoloration progressive de la solution rose de phénolphthaléine, ce qui peut être potentiellement gênant lors des titrages.  $P^{2-}(aq) + OH^-(aq) \rightarrow POH^{3-}(aq)$ . L'objectif de cet exercice est d'étudier la cinétique de la réaction associée à cette décoloration en milieu très basique.

Donnée :

- Produit ionique de l'eau à 25°C  $K_e = 10^{-14}$
- Concentration standard  $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$
- Ci-contre, pictogramme de sécurité de la phénolphthaléine sous forme solide ou en solution concentration  $> 3.10^{-2} \text{ mol/L}$



#### Protocole du suivi cinétique de la décoloration

- Dans un bécher introduire 30 mL de solution de NaOH de concentration  $C = 5.10^{-1} \text{ mol/L}$
- Déclencher le chronomètre (à  $t=0$  s) lorsqu'on introduit dans le bécher 0,5 mL d'une solution basique de phénolphthaléine de concentration en ion  $P^{2-} = 1,6.10^{-3} \text{ mol/L}$

On considère que les ions  $OH^-$  apporté par NaOH sont en large excès par rapport à ceux apportés par les ions  $P^{2-}$ . On considère que leur concentration reste constante durant l'expérimentation  $[OH^-](t) = 0,5 \text{ mol/L}$ .

1. Préciser la signification du pictogramme de sécurité associé à la phénolphthaléine et justifie le critère de choix expérimental de  $1,6.10^{-3} \text{ mol/L}$
2. Montrer qu'une fois la solution de phénolphthaléine introduite dans la solution de NaOH à  $t=0$ s,  $[P^{2-}]_0 = 2,6.10^{-5} \text{ mol/L}$ .
3. On fait l'hypothèse que l'évolution de la concentration suit la loi de vitesse d'ordre 1.

Expliquer en quoi les résultats expérimentaux donnés à la figure 1 sont compatibles avec cette hypothèse. Dans ce cadre, la concentration en ions  $P^{2-}$  à l'instant  $t$  est noté  $[P^{2-}](t)$  est régie par l'équation

$$\frac{d[P^{2-}](t)}{dt} = -k[P^{2-}](t)$$

4. Déterminer le coefficient  $K$
5. La figure 2 de l'annexe à rendre avec la copie présente l'évolution de la concentration en ions  $P^{2-}$  de la phénolphthaléine

### 5.1 Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la disparition de $P^{2-}$ à la date $t=200s$

Définir le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  et estimer sa valeur dans une transformation chimique considéré totale graphiquement et en utilisant la loi d'évolution de  $[P^{2-}](t)$ , Comparer les valeurs trouver par les deux méthodes ; Commenter la valeur de  $t_{1/2}$  obtenue au regard de l'utilisation de la phénolphtaléine comme indicateur coloré de certains titrages de solutions acides.

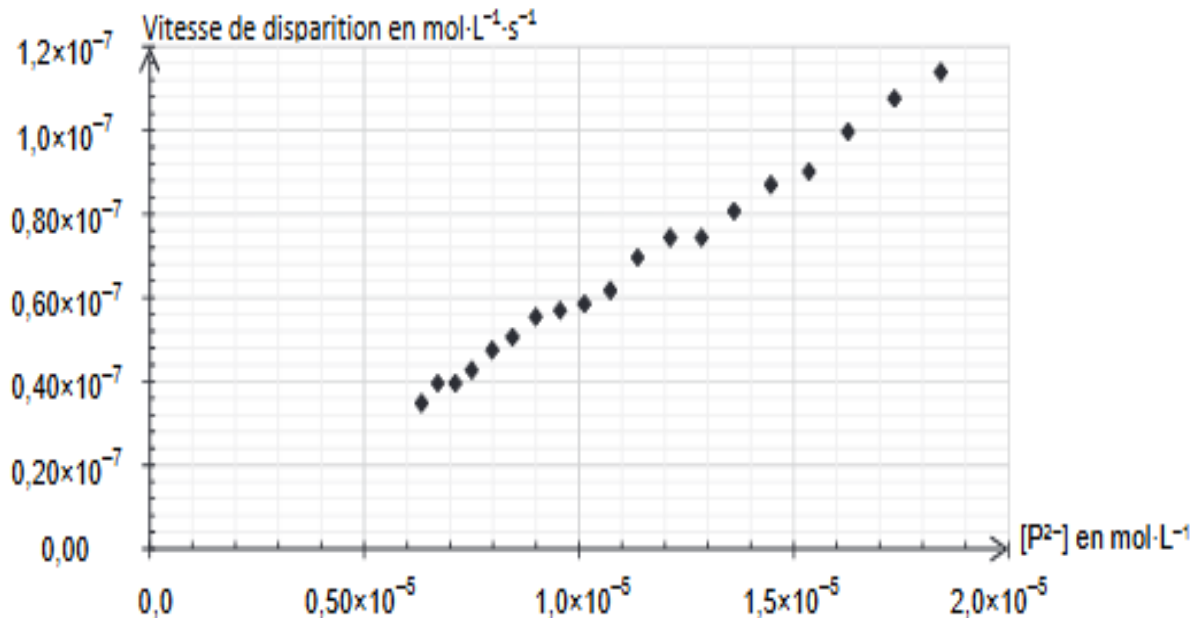


Figure 1 : Evolution de la vitesse de disparition da la forme  $P^{2-}$  en fonction  $[P^{2-}]$

### EXERCICE N°2 (14 points)

- Pour fabriquer un fixateur photographique, on dissout à la pression standard  $P^\circ$ , une masse  $m = 200g$  de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (s) dans  $V = 1 dm^3$  d'eau. On observe une diminution de la température de la solution. Donnée : Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ (S_2O_3^{2-}) = -644,3 kJ \cdot mol^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ (Na^+) = -239,7 kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\circ (Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = -2602 kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $\Delta_f H^\circ (H_2O(l)) = -285,9 kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $C_{p,m}^\circ (H_2O(l)) = 75,3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $\rho_{eau} = 996 kg \cdot m^{-3}$

$$M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248,2 g \cdot mol^{-1}$$

#### 1.1 Choisis la bonne réponse

A. Le transfert thermique mis en jeu lors de ce processus vaut

- a)  $-48,8 kJ \cdot mol^{-1}$ ; b)  $54,6 kJ \cdot mol^{-1}$ ; c)  $48,8 kJ \cdot mol^{-1}$

B. L'avancement maximal vaut

- a)  $0,45 mol$ , b)  $0,806 mol$ ; c)  $0,876 mol$

- Montre que la température  $\Theta_e$  (exprimé en  $^\circ C$ ) avant dissolution pour que la température en fin de dissolution soit  $\Theta_f = 25^\circ C$  (pas d'échange thermique avec le milieu extérieur) a pour expression  $\Theta_e = \Theta_f + \frac{\Delta_r H^\circ n_0 M(H_2O)}{C_{p,m}^\circ(H_2O)(l) \rho V}$

- On désire déterminer le volume d'un mélange de gaz issue de la distillation du mélange eau-éthanol considéré comme parfait. Pour une fraction molaire  $x = 0,2$  du mélange, à  $\Theta = 90^\circ C$ , la composition du liquide et la composition du gaz lue à l'intersection de l'horizontal avec respectivement la courbe d'ébullition et la courbe de rosée sont  $X_{éth} = 0,05$ ,  $X_{eau} = 0,95$  et  $Y_{éth} = 0,33$  et  $Y_{eau} = 0,67$

Détermine le volume de gaz recueilli dans ces conditions ( $P = 10^5 Pa$  et  $T = 363K$ )

- On s'intéresse maintenant aux complexes du nickel et du manganèse

- 3.1 Donne les diagrammes et les configurations électroniques respectifs de  $\text{CN}^-$  et  $\text{CO}$
- 3.2 Localise l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV) de  $\text{CO}$  et de  $\text{CN}^-$  et précise en te basant sur la réactivité de l'ion cyanure par quel atome (C ou N)  $\text{CN}^-$  complexe avec un centre métallique.
- 3.3 Cite les deux conditions nécessaires et suffisantes pour que deux orbitales atomiques se recouvrent.
- 3.4 Dédus du diagramme la structure de Lewis de l'ion  $\text{CN}^-$  et de  $\text{CO}$ .
- 3.5 L'ion  $\text{CN}^-$  est un ligand provoquant un champ fort dans l'ion complexe  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  et on donne Mn ( $Z=25$ ). C ( $Z=6$ ); N( $Z=7$ ); O( $Z=8$ ). Donne le diagramme octaédrique, la configuration électronique et le magnétisme du complexe.
- 3.6 On fournit ci-après la description du cycle catalytique correspondant à la réaction d'hydrosilylation. Le catalyseur utilisé est  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , le numéro atomique du nickel est égal à  $Z=28$ . Les réactifs employés pour la réaction sont :  $\text{H-SiR}_3$  et un alcène.
- 3.6.1 Nomme le catalyseur utilisé et Indique pour chaque complexe rencontré le nombre total d'électrons de valence et le nombre d'oxydation du centre métallique (figure 3).
- 3.6.2 Ecrire l'équation bilan de la réaction étudiée
- 3.6.3 A quels types de réactions appartiennent les étapes  
 $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 1$

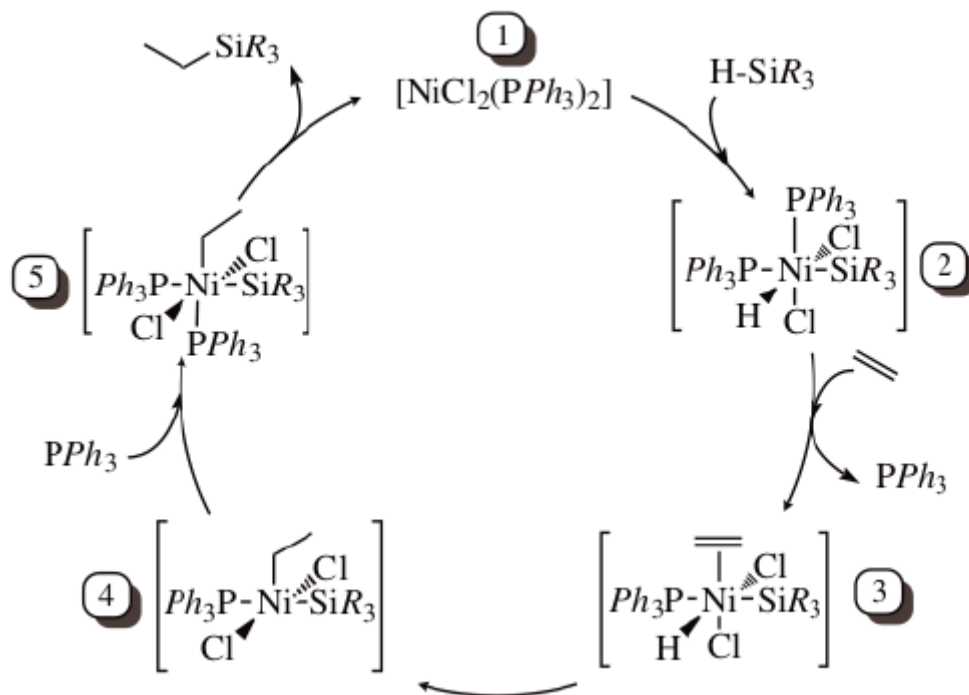


Figure 3. Document relatif à la question 3.6 exercice 2

## ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

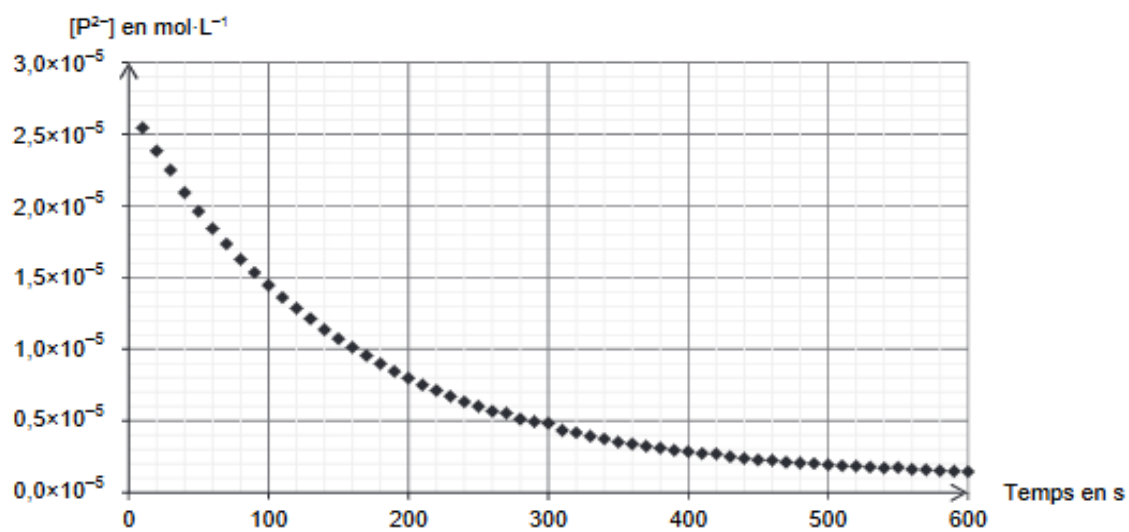


Figure 2. Évolution temporelle de la concentration de la forme  $P^{2-}$  de la phénolphthaléine