

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve A numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

1

12 points

### Qualitative Analyse

Ein pulverförmiges Stoffgemisch enthält mehrere Ionen/Elemente.

Identifizieren Sie die Ionen/Elemente anhand folgender Reaktionen und Beobachtungen.

Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für die Nachweisreaktionen.

1. Durch Zugabe von Natronlauge entsteht ein stechend riechendes, basisches, farbloses Gas welches in Kontakt mit Salzsäure einen weissen Rauch bildet.
2. Durch Zugabe von Salzsäure entsteht ein farbloses Gas welches Barytwasser trübt.
3. In Gegenwart von Zink und Salzsäure ( $\rightarrow$  naszierender Wasserstoff) entsteht ein giftiges, nach Knoblauch riechendes, brennbares Gas. Bei der Verbrennung dieses Gases entsteht an einer kalten Oberfläche ein schwarzer Metallspiegel.
4. In salpetersaurer Lösung entsteht durch Zugabe von Silber(I)-nitrat ein gelber Niederschlag, der sich weder in verdünntem, noch in konzentriertem Ammoniak löst.
5. In saurer Lösung entsteht bei Zugabe von Kaliumthiocyanat eine blutrote Lösung.
6. Gibt man zu der blutroten Lösung (aus 5.) ein wenig Butanol und schüttelt, färbt sich die organische Phase blau.

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve A numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

2

12 points

- a) Berechnen Sie die  $pK_L$ -Werte folgender sieben Salze: Zinksulfid, Kupfer-II-sulfid, Eisen-II-sulfid, Silbersulfid, Mangan-II-sulfid, Silberchlorid und Magnesiumhydroxid.  
Die Löslichkeitsprodukte betragen jeweils:  $K_L(\text{ZnS}) = 2 \cdot 10^{-25} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,  $K_L(\text{CuS}) = 8,5 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,  $K_L(\text{FeS}) = 3,7 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,  $K_L(\text{Ag}_2\text{S}) = 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ ,  $K_L(\text{MnS}) = 7 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,  $K_L(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-49} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  und  $K_L(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  rund  $4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ .
- b) Kationen werden in der Anorganisch-analytischen Chemie qualitativ nachgewiesen, indem man sie von anderen, bei Nachweisreaktionen störenden Ionen durch Fällungsreaktionen und Abfiltrieren in verschiedene Ionengruppen auftrennt (Kationentrenngang). Eine Probelösung enthält Zink-, Silber-, Kupfer-II-, Eisen-II-, Mangan-II- sowie Magnesium- und Silberionen. Sie wird zur Ausfällung der Sulfide mit einer gesättigten Schwefelwasserstofflösung,  $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ mol/L}$ , versetzt und zunächst durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure auf  $\text{pH} = 0$  gebracht.  
- Berechnen sie die Sulfidkonzentration wenn  $K_{\text{gesamt}} = 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{L}^2$   
- Welche Ionen oder welches Ion fällt dabei aus, so dass es sich abfiltrieren lässt? Annahme: Fällung ist vollständig wenn  $c(\text{M}^{x+}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$
- c) Das Filtrat wird mit Natriumacetat und Ammoniumcarbonat auf einen  $\text{pH}$ -Wert von 4,7 gebracht, so dass die Sulfidkonzentration den Wert  $c(\text{S}^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$  ansteigt. Welches Ion fällt aus?
- d) Welche Ionen oder welches Ion fällt abschließend aus, wenn man das erneute Filtrat mit konz. Ammoniak und festem Ammoniumchlorid auf  $\text{pH} 9$  bringt. Begründen sie jeweils.

## Question

3

12 points

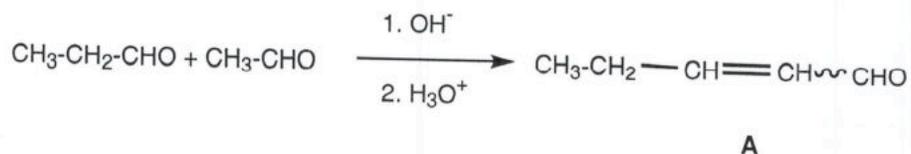
## Allongement d'une chaîne carbonnée

1. Allongement d'une chaîne carbonnée d'un atome de carbone .

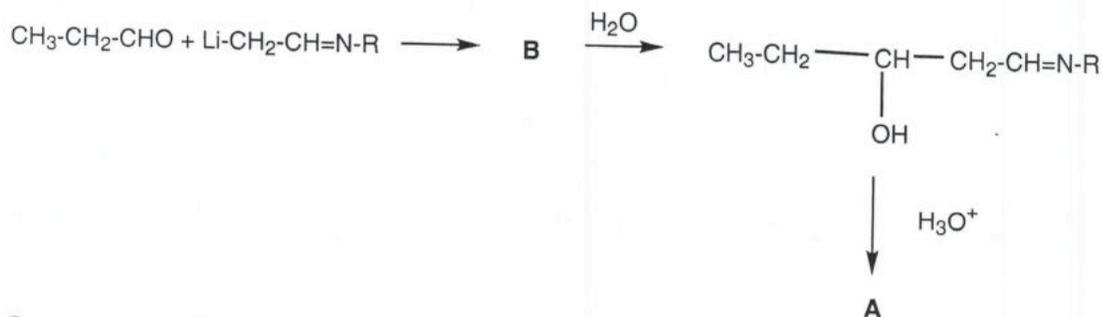
Ecrivez l'équation globale du cyanure d'hydrogène sur le propanal.

2 Allongement d'une chaîne carbonnée de deux atomes de carbone.

a. Montrez pourquoi la réaction suivante est difficile à réaliser avec un bon rendement :



b. Pour synthétiser A on peut utiliser la voie synthétique suivante :



Comment appelle-t-on ce type de réaction ? Complétez le schéma et proposez des mécanismes pour les différentes étapes.

Question

4

12 points

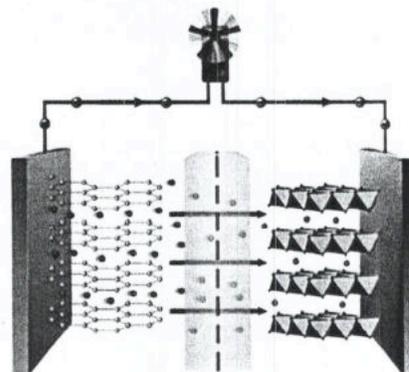
### Der Lithium-Ionenakkumulator

Lithium-Ionen-Batterien sind zu einem wesentlichen Bestandteil des Marktes für mobile Energie geworden.

Aufgrund seiner geringen Masse und seines extrem negativen Elektrodenpotenzials eignet sich Lithium besonders gut für die mobile Energiespeicherung.

Das nebenstehende Schema zeigt das Entladen eines Lithium-Ionen-Akkumulators.

Im Li-Ionen-Akku wird zumeist Graphit und  $\text{LiCoO}_2$  als Anode bzw. Kathode verwendet. Die maximale Lithium-Interkalation in Graphit beträgt  $1:6 \text{ n(Li):n(C)}$ .



- Besreiben Sie den Aufbau des in dem Schema dargestellten Akkumulators. Geben Sie auch die beiden Pole an.
- Formulieren Sie die jeweiligen Halbzellengleichungen als Reduktionsgleichung.
- Skizzieren Sie die Umgebung eines Li-Ions in  $\text{LiC}_6$  und geben Sie die Koordinationszahl an.
- Ein Li-Ionen Akku mit einer Kapazität von 3700 mAh soll für ein Smartphone konstruiert werden. Berechnen Sie die benötigte Masse an Graphit für den Bau des Akkus. *Angabe:  $F = 96.485 \text{ C/mol}$*
- Die Co-Ionen im Kathodenmaterial können mithilfe der Ligandenfeldtheorie betrachtet werden. Sie sind oktaedrisch von Oxid-Ionen koordiniert und befinden sich in einem low spin Zustand. Skizzieren Sie ein Energieniveauschema nach der Ligandenfeldtheorie für  $\text{Co(III)}$ . Nennen Sie eine messbare Eigenschaft, die sich bei der Oxidation zu  $\text{Co(IV)}$  ändern würde.
- Anstatt von Li-Ionen könnte angedacht werden Na-Ionen in einem solchen Akku zu verwenden. Geben Sie einen Grund an, weshalb Na-Ionen sich nur bedingt dazu eignen würden. Vergleichen Sie dazu den Aufbau der beiden Atome.

Question

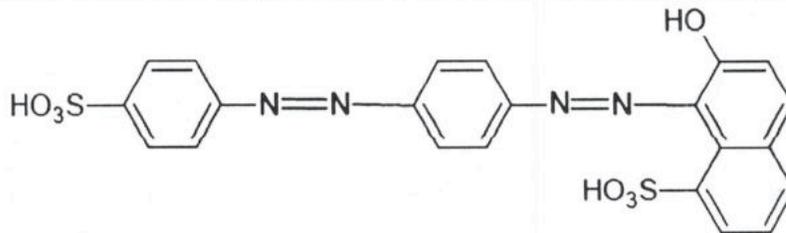
5

12 points

**Azofarbstoffe**

Einer der ersten Azofarbstoffe war das Crocein-Orange, das im Jahre 1878 von der Firma BAYER auf den Markt gebracht wurde. Zur Synthese dieses Farbstoffes wird p-Aminobenzensulfonsäure als Diazokomponente und Anilin als Kupplungskomponente eingesetzt.

- Der erste Schritt zur Synthese ist die Diazotierung. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Diazotierung unter Verwendung von Strukturformeln.
- Welcher pH-Wert und welche Temperatur sollte bei der Diazotierung gewählt werden? Begründen Sie ihre Meinung.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die sich anschließende Kupplungsreaktion.
- Welchen Einfluss haben die Substituenten der Diazokomponente und der Kupplungskomponente auf die Kupplung. Begründen Sie ihre Antwort.
- Welcher pH-Wert sollte bei der Kupplung eingehalten werden? Kurze Begründung.
- Die abgebildete Strukturformel zeigt den Farbstoff Croceinscharlach. Geben Sie an welche Wasserlöslichkeit Sie für diesen Farbstoff erwarten. Begründen sie Ihre Antwort.



Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve A

numéro candidat: \_\_\_\_\_

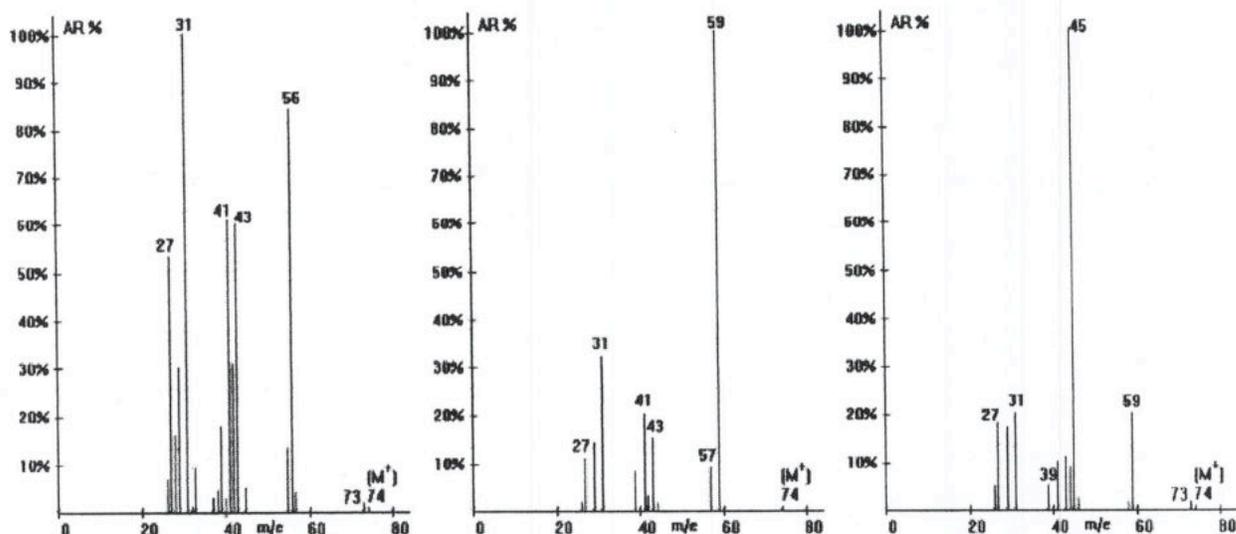
Question

6

12 points

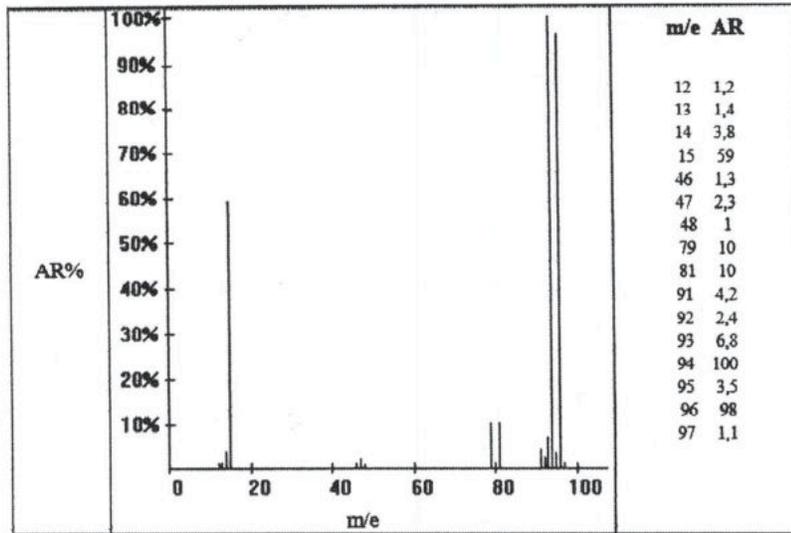
Spectres de masse

Voici les spectres de masse de 3 isomères de masse molaire  $74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il s'agit de 3 alcools : un alcool tertiaire AIII, un alcool secondaire AII et un alcool primaire à chaîne carbonée linéaire AI.

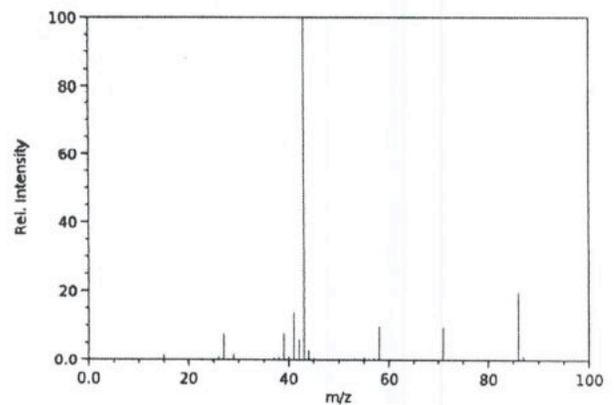
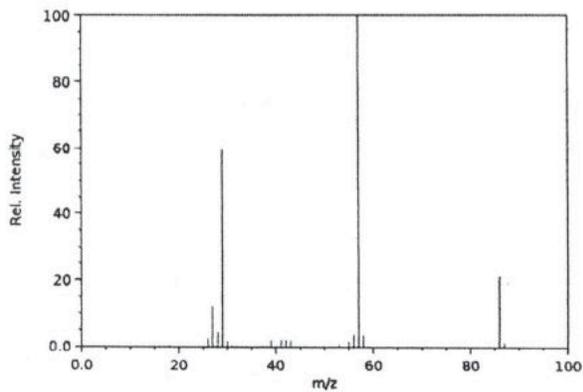


- 1) Trouver la formule brute des isomères, les représenter et les nommer.
- 2) Reconnaître les pics dominants et les fragments perdus. Attribuer chaque spectre à un isomère et motiver la réponse.

- 3) Le spectre de masse suivant est celui d'un halogénoalcane. Repérer l'amas isotopique caractéristique et proposer une formule pour ce composé.



- 4) Les deux spectres de masse suivants correspondent à deux cétones à chaîne carbonée linéaire. Attribuer chaque spectre à un isomère et motiver la réponse.



Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve A

numéro candidat: \_\_\_\_\_

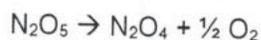
Question

7

12 points

### Etude cinétique

On étudie la décomposition du pentoxyde de diazote  $N_2O_5$  en phase liquide. L'équation bilan de la réaction est :



On obtient expérimentalement, l'évolution de la concentration du réactif, au cours du temps.

t (min)	3	6	9	12	15	18
$C_{\text{réactif}}$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2,1	1,87	1,66	1,49	1,33	1,19

1. Par une méthode graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au pentoxyde de diazote, et déterminer sa concentration initiale.
2. Déterminer la constante de vitesse de la réaction, notée  $k$ .
3. Définir et déterminer le temps de demi réaction  $t_{1/2}$ , en démontrant sa formule.
4. Déterminer  $t_{1/4}$ , le temps de quart de réaction.
5. Déterminer  $t_{1/8}$ , le temps de huitième réaction.
6. Dédire des questions précédentes l'expression de  $t_{1/n}$ , avec  $n \in \mathbb{N}^*$ .

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve A

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

8

12 points

### Koordinationschemie

1. Welche symmetrischen Koordinationspolyeder sind für Metallkomplexe mit vier Liganden,  $[ML_4]$ , möglich?
2. Wie hilft Ihnen die Farbe des blauen  $[NiCl_4]^{2-}$  - und des gelben  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  - Komplexes bei der Unterstützung zwischen den beiden möglichen Koordinationspolyedern? Ihre Erklärung beinhaltet ein Schema der Orbitale.
3. Welche andere physikalische Messgröße erlaubt Ihnen eine Unterscheidung der Geometrie der beiden vorstehenden Nickelkomplexe?
4. Was sind die Oxidationsstufen und  $d^n$ -Konfigurationen der Metallatome und welche Geometrien weisen die Koordinationspolyeder um die Metallatome in folgenden Komplexverbindungen auf?
  - a.  $[Ag(NH_3)_2]^+$
  - b.  $[Cu(CN)_4]^{3-}$
  - c.  $[Cd(CN)_4]^{2-}$
  - d.  $[PtCl_2(NH_3)_2]$

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve A

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

9

12 points

### Formation d'esters

- La formation d'un ester à partir d'un acide R-COOH et d'un alcool R'-OH est une réaction de condensation. Expliquez ce terme et donnez l'équation chimique générale de formation d'un ester.
- Pour un acide et un alcool bien définis on trouve à l'équilibre les fractions molaires suivantes: acide 0,33; alcool 0,33; eau 0,67 et ester 0,67. Déterminez la constante d'équilibre K.
- On effectue la réaction avec un rapport molaire acide:alcool = 15:1. Calculez les fractions molaires de toutes les espèces chimiques à l'équilibre. Conclusion.
- On utilise un chlorure d'acide au lieu de l'acide R-COOH. Donnez l'équation chimique générale de la formation d'un ester dans ces conditions. Quels sont les avantages de cette méthode de synthèse? Donnez également le mécanisme de formation du chlorure d'acide à partir de l'acide R-COOH et le chlorure de thionyle.
- Donnez une troisième méthode de formation d'esters utilisant un autre dérivé d'acide carboxylique (méthode industrielle utilisée pour la préparation de l'aspirine).

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve A

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

10

12 points

La théorie des orbitales moléculaires

- 1) Dessiner le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule de  $F_2$  et indiquer le magnétisme de  $F_2$ . (diagramme sans corrélation)
- 2) En se basant sur le diagramme précédent de  $F_2$ , répondre aux questions suivantes pour les espèces  $F_2^-$  et  $F_2^+$  :
  - a) Donner l'ordre de liaison.
  - b) Indiquer le magnétisme.
  - c) Dans quelle espèce la liaison est-elle plus forte ?
  - d) Dans quelle espèce la liaison est-elle plus longue ?
- 3) Indiquer la configuration électronique de  $Ne_2$  à l'état fondamental. Expliquer pourquoi le néon ne forme pas de molécule diatomique stable.
- 4) Indiquer la formule de Lewis du diazote et déterminer si cette formule est en accord avec la théorie des orbitales moléculaires.

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

1

8 points

### Pyrotechnik / Sprengstoffe

- Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen (mit Strukturformeln) für die Herstellung von TNT (Trinitrotoluol) ausgehend von Benzol. Geben Sie den genauen Namen von TNT an.
- Schwarzpulver ist ein Gemisch von Kaliumnitrat, Schwefel und Kohlenstoff. Bei der Verbrennung einer Schwarzpulver-Mischung entstehen Kaliumsulfid, Kohlendioxid und Stickstoff.
  - Schreiben Sie die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Schwarzpulver.
  - Berechnen Sie das entstehende Gasvolumen bei Normaldruck und einer Temperatur von 2000 °C wenn eine Mischung von 50 g Kaliumnitrat, 50 g Schwefel und 50 g Kohlenstoff verbrennt.  
( $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B

numéro candidat :

Question

2

8 points

### Titrationkurve

10 ml Ammoniakwasser werden von 0,025 M Salzsäure titriert. Nach Zugabe von 16,8 ml ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

a. Berechnen Sie jeweils den pH-Wert für folgende Volumen an zugefügter Salzsäure:

0; 16,8; 8,4; 4,2; 12,6 und 33,6 mL.

b. Skizzieren Sie dann die Titrationkurve.

Question

3

8 points

Le chlorure de thallium (I), utilisé dans la scintigraphie du myocarde, cristallise dans le réseau cubique simple (type CsCl) et sa masse volumique vaut  $7004 \text{ kg/m}^3$ .

- Établir la configuration électronique complète de l'ion thallium (I).
- Il existe un 2<sup>e</sup> ion stable de l'élément thallium. Lequel ? Expliquer brièvement la stabilité des deux ions du thallium.
- Quel est le nombre de cations et d'anions par maille élémentaire ?
- Calculer le paramètre de maille  $a$  en pm à l'aide de la masse volumique.
- Sachant que le rayon ionique de l'anion chlorure vaut 181 pm, calculer le rayon ionique du cation thallium (I).
- Calculer la compacité de la structure.

Pour la formation du chlorure de thallium (I) solide à partir des éléments, on connaît les énergies suivantes :

- |  |              |
|--|--------------|
| ▪ enthalpie de formation :                     | - 204 kJ/mol |
| ▪ énergie de dissociation du dichlore :        | + 242 kJ/mol |
| ▪ affinité électronique du chlore:             | - 348 kJ/mol |
| ▪ enthalpie de sublimation du thallium :       | + 170 kJ/mol |
| ▪ énergie de première ionisation du thallium : | + 589 kJ/mol |

- Construire un cycle de Born-Haber et calculer l'énergie réticulaire du chlorure de thallium (I).

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

4

8 points

Équilibre chimique

Soit la réaction



- 1) Cet équilibre dépend-il de la pression ? Expliquer.
- 2) À l'équilibre 1, on a 10 moles de A, 5 moles de B et 3 moles de C, le tout dans un récipient de 3 litres. Calculer la constante de cet équilibre.
- 3) Quelle est la valeur de  $K_c$ , si l'on observe à l'équilibre les mêmes quantités qu'en 2), mais dans un récipient 4 litres.
- 4) On ajoute maintenant une mole de C à l'équilibre 1 en 2).
  - a) Dans quel sens va se déplacer l'équilibre. Expliquer.
  - b) Calculer les nouvelles molarités des 3 substances, lorsqu'un nouvel équilibre 2 est atteint.
- 5) À la même température, on introduit exclusivement 60 moles de C dans un récipient de 14 litres. Calculer alors les concentrations molaires des 3 substances à l'équilibre 3.

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question 5

8 points

**Substitutions électrophiles aromatiques sur le benzène**

1. On réalise la nitration du benzène par action de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ .
  - a. Ecrire l'équation de la réaction.
  - b. Etudier le mécanisme de la mononitration.
2. On réalise la nitration de différents dérivés benzéniques  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$  par action de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ . La vitesse de réaction est mesurée relativement à celle de la nitration du benzène.

R =	$\text{NO}_2$	$\text{COOEt}$	$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3$	$\text{OH}$
$k/k_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	20	$10^3$

Commenter les valeurs de ces constantes de vitesse et expliquer les différences qui existent entre elles. Si nécessaire, illustrer les explications avec des formules développées.

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B

numéro candidat:

Question

6

8 points

### Grundlagen der Chemie

- Rubidium besteht aus den Isotopen  $^{85}\text{Rb}$  (84,91179 u) und  $^{87}\text{Rb}$  (86,90918 u). Ein Mol Rubidium hat eine Masse von 85,4678 g. Berechnen Sie die prozentualen Anteile der beiden Isotope.
- Eine Verbindung enthält 68,42 % Chrom und 31,58 % Sauerstoff (in Massenprozent). Wie lautet die empirische Summenformel der Verbindung?
- Die Elemente der 2. Periode befolgen die Oktettregel. Zeichnen Sie gültige Lewis-Formeln folgender Moleküle/komplexer Ionen, die nur aus Elementen der 2. Periode bestehen:  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{COF}_3^-$ .
- Bestimmen Sie bei den folgenden Verbindungen/Ionen die Oxidationsstufen aller beteiligten Elemente:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaFeO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeO}_2\text{F}_2$ .
- Aus dem Masseverlust bei der thermischen Zersetzung von Kaliumchlorat zu Kaliumchlorid kann auf den Sauerstoffgehalt  $n$  von  $\text{KClO}_n$  (Kaliumchlorat) geschlossen werden. Von 153,4 mg Kaliumchlorat bleiben 93,3 mg Kaliumchlorid übrig. Berechnen Sie  $n$ . Hier wird nach der Rechnung gefragt!

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

7

8 points

Chlorgas

Im Labor kann man aus Kaliumpermanganat und Salzsäure kleine Mengen Chlorgas herstellen, wobei Mangan(IV)-oxid entsteht.

- Stellen sie die Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion sowie die Redoxgleichung auf. Geben Sie auch für diese Redoxreaktion, die Bruttogleichung mit Aggregatzuständen an.
- Berechnen Sie die Masse an Kaliumpermanganat, die zur Herstellung von 5 mL Chlorgas unter Normbedingungen umgesetzt werden muss.
- Welches Volumen würde das Gas bei 25°C und  $10^5$  Pa einnehmen ?

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

8

8 points

### Bestimmung eines unbekanntes Salzes

Durch Versuche ergeben sich folgende Beobachtungen:

- (a) Das Salz ist in Wasser schwer löslich.
- (b) Bei Zugabe von verdünnter Natronlauge ist keine Reaktion zu erkennen.
- (c) Bei Zugabe von verdünnter Essigsäure ist eine ganz schwache Gasentwicklung zu beobachten, die bei Erwärmung zunimmt.
- (d) Bei Zugabe von verdünnter Salzsäure ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Das Salz ist nach kurzer Zeit in Lösung gegangen.
- (e) Das bei (d) entstandene Gas ist nicht brennbar. Leitet man es in eine Barytwasser, so bildet sich ein Niederschlag.
- (f) Versetzt man die bei (d) entstandene Lösung mit Hexacyanoferrat(II)-Lösung, beobachtet man eine sehr intensive Blaufärbung.
- (g) Versetzt man die bei (d) entstandene Lösung zunächst mit einem starken Reduktionsmittel und dann erst wie in (f) mit Hexacyanoferrat(II)-Lösung, beobachtet man nur eine sehr schwache Blaufärbung.

1. Erklären Sie die Beobachtungen (b) - (g).
2. Geben Sie die chemische Formel und den Namen des Salz an.
3. Schreiben Sie jeweils eine Reaktionsgleichung für die bei (c), (d), (e) und (f) ablaufende Reaktionen.

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B

numéro candidat:

Question

9

8 points

### Solutions tampons

- I. On prépare une solution tampon à partir d'un vinaigre blanc et d'éthanoate de sodium solide. Pour cela, on ajoute 10 g d'éthanoate de sodium à 250 mL de vinaigre à 4,53 % de masse, de masse volumique  $\rho(\text{vinaigre}) = 1,01 \text{ g/mL}$ . Calculer le pH de la solution obtenue.
- II. On désire préparer 500 mL de solution tampon de pH = 5,0.  
Pour cela, on dispose des produits suivants :
- solution d'acide éthanoïque 0,150 M
  - solution d'acide nitreux 0,100 M
  - solution de nitrite de sodium 0,150 M
  - solution d'acide chlorhydrique 0,100 M
  - hydroxyde de sodium solide

Expliquer comment il faut procéder et indiquer les quantités précises de produits utilisés.

Données :  $pK_a(\text{acide éthanoïque/anion éthanoate}) = 4,75$  ;  $pK_a(\text{acide nitreux/anion nitrite}) = 3,14$

Concours de recrutement en chimie année: 2024

Epreuve B

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

10

8 points

### Hydratation d'un alcène

Par hydratation en milieu acide du 2-méthylbut-1-ène on obtient un produit majoritaire « A » et un produit minoritaire « B ».

- Donner les noms et les formules semi-développées de « A » et de « B ».
- Justifier la formation d'un produit majoritaire « A » en discutant uniquement l'étape déterminante du mécanisme réactionnel.
- Le produit « B » est-il optiquement actif ? Si oui, dresser la formule de structure de l'énantiomère de configuration S.
- Quelle(s) observation(s) peut-on faire en ajoutant une solution acidulée de dichromate de potassium au produit « A » ? Justifier brièvement en une phrase.
- Dresser les équations du système rédox de la réaction du produit « B » avec un excès d'une solution acidulée de dichromate de potassium. Donner le nom du produit organique formé.

## **Examen – concours de recrutement en chimie 2024**

### **Epreuve orale**

Les programmes de Chimie dans l'enseignement secondaire luxembourgeois évoquent

### **Le proton**

Votre exposé comportera entre autres les points suivants (liste non exhaustive) :

- Les caractéristiques du proton.
- L'intervention/la présence du proton dans les réactions chimiques/les mécanismes réactionnels,...
- ...

Votre exposé comportera aussi des aspects pouvant dépasser le cadre traditionnel de l'enseignement secondaire.

Prévoir au maximum 20 minutes pour l'exposé oral.

Votre exposé sera suivi d'une discussion avec le jury.

Un projecteur type „Elmo“ et le tableau noir seront à votre disposition et après l'exposé, vous remettrez l'énoncé et votre préparation/vos notes au jury.

# Komplexometrische Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehaltes eines Wassers

**ACHTUNG: Beim ersten Gebrauch der Pipette, des Messkolbens und der Bürette muss ein Jurymitglied gerufen werden, da die Arbeit mit diesen Geräten in die praktische Bewertung eingeht.**

## 1. Einleitung

Das in der Natur vorkommende Wasser, sowie Leitungs- und Brauchwasser enthalten neben gelösten Gasen eine Reihe gelöster anorganischer Salze und anderer Verbindungen unterschiedlichster Herkunft. Die für die Härte eines Wassers maßgebenden Bestandteile sind die Salze von Calcium und Magnesium, insbesondere die Hydrogencarbonate, Sulfate und Chloride, die man auch als Härtebildner bezeichnet. Für die komplexometrische Bestimmung des Gehaltes an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen wird bevorzugt das gut lösliche Dinatriumsalz von EDTA  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{E}$  verwendet.

1. Geben sie den Namen des Liganden an.
2. Geben sie den IUPAC-Namen des Liganden an.
3. Wie nennt man den Typ von Komplex der bei der Reaktion entsteht?
4. Wie viele Metallatome kann 1 Molekül des Liganden binden? Was ist seine Zähnnigkeit?
5. Stellen sie die Gleichung der Komplexbildung in Wasser auf. Was kann man über die Lage des Gleichgewichtes bei fortschreitender Reaktion sagen?
6. Was bedeutet das für den pH-Wert und die Natur des Systems das für diese Reaktion gebraucht wird?
7. Zeichnen sie den Liganden mit Metallion.

## 2. Die Titration

Die Erkennung des Äquivalenzpunktes der chelatometrischen Titration von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  erfolgt durch den Metallindikator Eriochromschwarz T. Im Versuch wird eine Indikatorpuffertablette verwendet, die neben Eriochromschwarz T noch andere Farbstoffe enthält, um den Farbumschlag beim Äquivalenzpunkt von Rot nach Grün noch zu schärfen.

### A. Herstellung der EDTA-Maßlösung ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ):

500 mL der gebrauchten Maßlösung werden ausgehend von EDTA-Maßlösung ( $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) hergestellt.

8. Geben sie die Berechnung und alle Mengenangaben an.

### B. Bestimmung der Gesamthärte

Mit Hilfe einer Vollpipette werden 100 mL der Probelösung in einen Erlenmeyerkolben pipettiert. Anschließend werden 2 Indikatorpuffertabletten zugegeben. Nach dem sich die Indikatorpuffertablette vollständig aufgelöst hat, werden 5 mL Ammoniak (25 %) zugegeben, die Lösung verfärbt sich rot. Jetzt wird sofort mit der ausstehenden EDTA-Maßlösung ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach grün titriert. Es sind insgesamt 3 Titrations durchzuführen, aus denen der Mittelwert errechnet wird. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in Grad deutscher Härte ( $^{\circ} \text{dH}$ ).

### C. Bestimmung der Kalkhärte:

9. Unter welchen Bedingungen muss die 2. Titration durchgeführt werden um nur den Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu bestimmen? Erkläre ausführlich und bestimme die Bedingungen genau. (pK mit EDTA  $\text{Ca}^{2+}$ (10.69),  $\text{Mg}^{2+}$ (8.69); pKL von  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4.32$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 10.9$ , vollständige Fällung mit  $c(\text{M}^{2+}) = 10^{-5}$  mol/L)
10. Stellen sie 50 mL einer geeigneten Lösung her um den pH-Wert anzupassen. Berechnung mit allen Mengenangaben.

Der pH-Wert der Lösung wird so eingestellt dass nur noch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen reagieren können. Dies ermöglicht die Bestimmung der Kalkhärte, die ausschließlich durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen entsteht. 100 mL der Analysenlösung werden entsprechend vorbereitet. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Spatelspitze einer Murexid-Natriumchlorid-Verreibung (1:100). Die Lösung verfärbt sich schwach rosa und wird mit EDTA-Maßlösung ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach Blauviolett titriert. ACHTUNG: Der Umschlagpunkt ist schwierig zu erkennen. Die blauviolette Farbe intensiviert sich deutlich **nach** dem Umschlagpunkt.

Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in Grad französischer Härte ( $^{\circ}\text{fH}$ )

### D. Angabe der Ergebnisse:

11. Mittelwert der Gesamthärte in mmol/L und  $^{\circ}\text{dH}$
12. Mittelwert der Calciumhärte in mmol/L und  $^{\circ}\text{fH}$
13. Mittelwert der Magnesiumhärte in mmol/L

Umrechnung für die Einheiten der Wasserhärte:

		$^{\circ}\text{dH}$	$^{\circ}\text{e}$	$^{\circ}\text{fH}$	ppm	mmol/L
Deutsche Grad	1 $^{\circ}\text{dH} =$	1	1,253	1,78	17,8	0,1783
Englische Grad	1 $^{\circ}\text{e} =$	0,798	1	1,43	14,3	0,142
Französische Grad	1 $^{\circ}\text{fH} =$	0,560	0,702	1	10	0,1
ppm $\text{CaCO}_3(\text{USA})$	1 ppm =	0,056	0,07	0,1	1	0,01
mmol/L Erdalkali-Ionen	1 mmol/L =	5,6	7,02	10,00	100,0	1

### 3. Fehlerbetrachtung:

14. Welche Arten von Fehler können bei einer Titration auftreten?
15. Zählen sie alle Fehler auf und geben sie deren Größe an.
16. Bestimmen sie die Standardabweichung der Gesamthärte.
17. Was kann man unternehmen um die Fehler zu minimieren?