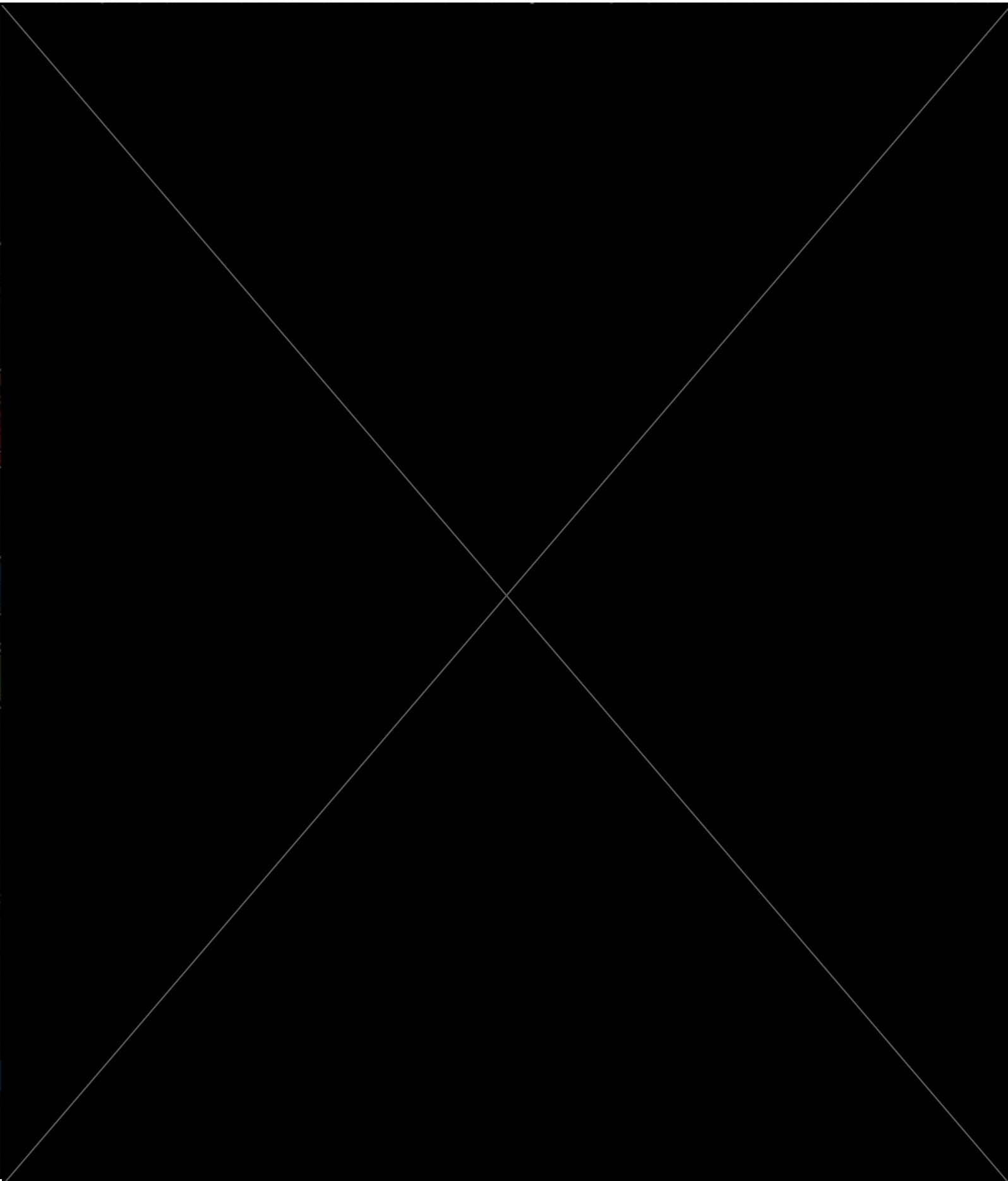


LIVRET CHIMIE CORRIGES



SOMMAIRE

Constitution et transformations de la matière

1. Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques	
A) Modéliser des transformations acide-base par des transferts d'ion hydrogène H ⁺	3
B) Analyser un système chimique par des méthodes physiques.....	6
C) Analyser un système par des méthodes chimiques.....	11
TYPE BAC 1	18
TYPE BAC 2	21
TYPE BAC 3.....	24
TYPE BAC 4	27
TYPE BAC 5	31
TYPE BAC 6.....	34
2. Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation	
A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique	35
TYPE BAC 7	39
TYPE BAC 8	42
TYPE BAC 9.....	46
3. Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique	
A) Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.....	50
TYPE BAC 10.....	57
TYPE BAC 11.....	60
TYPE BAC 12.....	62
B) Comparer la force des acides et des bases	65
TYPE BAC 13.....	71
TYPE BAC 14.....	74
TYPE BAC 15.....	76
TYPE BAC 16.....	78
4. Élaborer des stratégies en synthèse organique	81
TYPE BAC 17.....	86
TYPE BAC 18.....	88
TYPE BAC 19.....	91
TYPE BAC 20.....	93

1. Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques

A) Modéliser des transformations acide-base par des transferts d'ion hydrogène H⁺

Exercice 1 : Lors d'une attaque, les fourmis adoptent pour se défendre une position légèrement arquée sur leurs pattes arrières, contractent leur abdomen afin de projeter le venin sur leur ennemi. Ce venin contient entre autres l'espèce de formule HCO₂H(aq).

La molécule de formule HCO₂H(aq) réagit avec l'eau pour donner l'ion oxonium et l'ion méthanoate HCO₂⁻(aq).

1. Écrire, en justifiant, le couple acide-base auquel appartient HCO₂H(aq).

L'espèce de formule HCO₂H(aq) et l'ion méthanoate de formule HCO₂⁻(aq) s'obtiennent l'un à partir de l'autre par transfert d'un ion hydrogène H⁺. Ils sont donc acide et base conjugués.

La demi-équation acide-base est : HCO₂H(aq) ⇌ HCO₂⁻(aq) + H⁺

La molécule de formule HCO₂H est donc l'acide du couple car elle cède un ion hydrogène H⁺ pour donner l'ion méthanoate HCO₂⁻, sa base conjuguée.

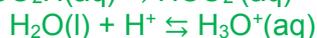
Le couple s'écrit en plaçant l'acide à gauche : HCO₂H(aq)/HCO₂⁻(aq).

2. L'acide formique HCO₂H(aq) réagit avec l'eau selon une transformation non totale. Écrire l'équation.

L'eau est la base qui capte un ion hydrogène H⁺ pour former l'ion oxonium H₃O⁺(aq).

Le deuxième couple est donc H₃O⁺(aq)/H₂O(l).

Les demi-équations sont écrites en plaçant les réactifs à gauche :



Exercice 2 : L'éthanoate de sodium est un solide ionique de formule CH₃CO₂Na(s). On le trouve dans les petites chaufferettes de poche.

1. Écrire l'équation de sa dissolution dans l'eau.



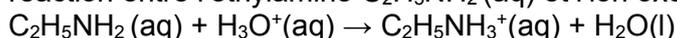
2. Parmi les ions solvatés obtenus, lequel est une base selon la définition de Bronsted ?

L'ion CH₃CO₂⁻(aq) est une base selon la définition de Brønsted : CH₃CO₂⁻(aq) + H⁺(aq) = CH₃CO₂H(aq)

3. À quel couple acide-base cet ion appartient-il ?

Il appartient au couple acide-base : CH₃CO₂H(aq) / CH₃CO₂⁻(aq).

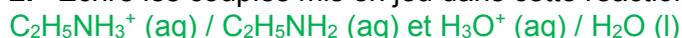
Exercice 3 : L'équation de la réaction entre l'éthylamine C₂H₅NH₂(aq) et l'ion oxonium s'écrit :



1. L'éthylamine est-elle une base ou un acide ? Justifier.

L'éthylamine est une base car elle capte un ion hydrogène pour donner l'acide conjugué.

2. Écrire les couples mis en jeu dans cette réaction.



3. L'ion éthylammonium C₂H₅NH₃⁺(aq) réagit avec l'eau selon une transformation non totale. Écrire l'équation.



Exercice 4 : En mélangeant une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ avec du vinaigre (solution contenant de l'acide éthanóique), une réaction acide-base a lieu. On observe alors une effervescence.

1. Donner la formule chimique de l'acide éthanóique.

La formule chimique de l'acide éthanóique est : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

2. Écrire les couples acide-base mis en jeu au cours de la transformation.

Les couples sont : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

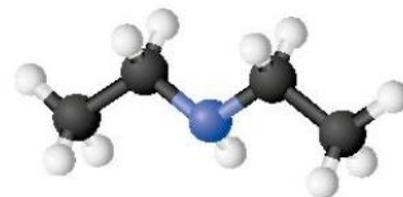
3. Deux réactions opposées ont lieu. Écrire l'équation sachant que la transformation est non totale.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$

4. Justifier l'effervescence observée.

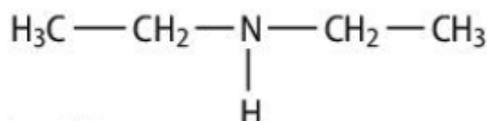
L'effervescence est due à la présence de dioxyde de carbone gazeux.

Exercice 5 : Ci-contre le modèle éclaté de la N-éthyléthanamine, une molécule que l'on utilise dans la synthèse de la lidocaïne, un anesthésique local.



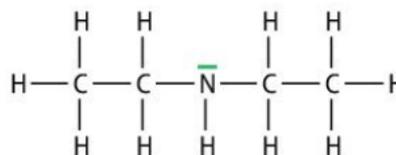
1. Écrire la formule semi-développée de la N-éthyléthanamine.

La formule semi-développée est :



2. Établir la représentation de Lewis de cette molécule.

La représentation de Lewis est :



3. Cette molécule est-elle un acide ou une base selon la définition de Bronsted ? Justifier

Cette molécule est une amine. La représentation de Lewis montre la présence d'un doublet non liant sur l'atome d'azote N. Grâce à ce doublet non liant, cette molécule est capable de capter un ion hydrogène H^+ , c'est donc une base selon Bronsted.

4. En déduire la formule de son espèce conjuguée.

La demi-équation acide-base est : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{NH} + \text{H}^+ = (\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{NH}_2^+$

L'espèce conjuguée est un acide dont la formule est : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{NH}_2^+$.

Exercice 6 : En mélangeant une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ avec du vinaigre (solution contenant de l'acide éthanóique), une réaction acide-base a lieu. On observe alors une effervescence.

1. Donner la formule chimique de l'acide éthanóique.

La formule chimique de l'acide éthanóique est : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

2. Écrire les couples acide-base mis en jeu au cours de la transformation.

Les couples sont : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

3. Deux réactions opposées ont lieu. Écrire l'équation sachant que la transformation est non totale.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$

4. Justifier l'effervescence observée.

L'effervescence est due à la présence de dioxyde de carbone gazeux.

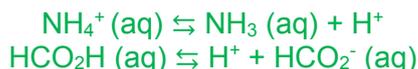
Exercice 7 :

1. Parmi les couples suivants, identifier les couples acide-base :

$\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{HSO}_3^-(\text{aq})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$; $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$.
 $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$, $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{HCO}_2^-(\text{aq})$ sont les seuls couples acide-base car l'acide et la base ne diffèrent que d'un ion hydrogène H^+ .

2. Écrire les demi-équations des couples acide-base.

Les demi-équations sont :



3. L'ion hydrogénosulfate $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ est une espèce amphotère. Définir ce terme.

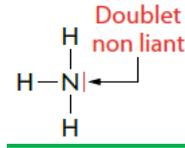
Une espèce amphotère peut se comporter comme un acide ou comme une base.

4. Écrire les deux couples acide-base formés par l'ion hydrogénosulfate.

Les deux couples sont : $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) / \text{HSO}_4^-(\text{aq})$; $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

5. Justifier le caractère basique de l'ammoniac à partir du schéma de Lewis de sa molécule.

Le doublet non liant de l'azote est un site donneur de doublet d'électrons permettant de se lier à l'ion hydrogène :



Exercice 8 : Les espèces chimiques suivantes sont des acides ou des bases selon la théorie de Bronsted : $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$; $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$; $\text{NH}_3(\text{aq})$; $\text{HO}^-(\text{aq})$; $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$; $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$; $\text{NH}_4^+(\text{aq})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

1. Définir un acide et une base selon la théorie de Bronsted.

Un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un ion hydrogène H^+ . Une base est une espèce chimique capable de capter au moins un ion hydrogène H^+ .

2. Former les couples acide-base à partir des formules chimiques données ci-dessus.

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$; $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$; $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$; $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HO}^-(\text{aq})$.

3. Écrire les demi-équations acide-base associées aux couples formés.



4. Justifier que l'eau est une espèce amphotère.

L'eau appartient à deux couples jouant tantôt le rôle d'un acide, tantôt d'une base. C'est une espèce amphotère.

5. Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée de l'acide éthanoïque en entourant l'hydrogène acide.

Schéma de Lewis :

Formule semi-développée :

1. Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques

B) Analyser un système chimique par des méthodes physiques

Exercice 9 : Une solution d'acide chlorhydrique de concentration en quantité de matière d'ions oxonium : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est diluée d'un facteur 100.

1. Quel est le pH de la solution initiale ?

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{1,5 \times 10^{-3}}{1}\right) = 2,8$$

2. Quel est le pH de la solution diluée ?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,5 \times 10^{-3}}{100} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{1,5 \times 10^{-5}}{1}\right) = 4,8$$

3. Quelle est la solution la plus acide des deux ?

La solution la plus acide est la moins diluée.

Exercice 10 : Le pH de l'eau d'une piscine doit se situer autour de 7,4.

1. Quelle est la concentration en quantité de matière d'ions oxonium de l'eau de cette piscine ?

La concentration en quantité de matière d'ions oxonium de l'eau est : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \cdot 10^{-\text{pH}}$

On réalise le calcul en appliquant cette formule.

On sait que $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,4} = 4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. On mesure un pH à 7,6. Peut-on revenir à une valeur correcte de pH à l'aide d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) ?

On peut rajouter de la solution d'acide chlorhydrique pour augmenter $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et ainsi faire diminuer le pH.

Exercice 11 : Pour ne pas irriter la peau, l'eau d'une piscine doit avoir un pH compris entre 7,2 et 7,4.

La détermination de la concentration en ions oxonium d'une eau de piscine donne $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. L'eau de la piscine analysée peut-elle provoquer des irritations ?

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) \text{ soit } \text{pH} = -\log\left(\frac{3,2 \times 10^{-7}}{1}\right) = 6,5.$$

$\text{pH} < 7,2$, donc l'eau de la piscine ne respecte pas la préconisation et peut-être irritante.

2. Calculer les concentrations en ions oxonium correspondantes à l'intervalle de pH préconisé.

Pour un $\text{pH} = 7,2$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}} = 1 \times 10^{-7,2} = 6,3 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour un $\text{pH} = 7,4$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}} = 1 \times 10^{-7,4} = 4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Donc l'eau de la piscine respectera la préconisation si : $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 6,3 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3. Préciser la nature acide ou basique de l'espèce à ajouter pour retrouver une eau de piscine acceptable.

La concentration en ions oxonium est trop élevée. Il faut rajouter une espèce basique pour augmenter le pH.

Exercice 12 : Les eaux de pluie ont un pH généralement compris entre 5,5 et 8,0. Cependant, la pollution atmosphérique peut faire baisser leurs pH. Ces pluies sont dites acides si le pH est inférieur à 5,0.

- Déterminer la concentration en quantité de matière d'ions oxonium à partir de laquelle l'eau de pluie est dite acide.

Pour un pH = 5, la concentration des ions oxonium est $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'eau sera acide si $[H_3O^+] < 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Calculer le pH d'une eau de pluie dont la concentration en ions oxonium est $[H_3O^+] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
1. Est-elle issue d'une pluie acide ?

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right) = -\log\left(\frac{1,6 \times 10^{-6}}{1}\right) = 5,8$$

donc $\text{pH} = 5,8 > 5,0$, donc cette eau de pluie n'est pas considérée comme acide alors qu'elle l'est pourtant !

Exercice 13 : La courbe ci-dessous représente l'absorbance A en fonction de la concentration C en diode d'une gamme de solutions étalons. Dans les mêmes conditions de mesure que celles de la gamme étalon, une solution S de diode a une absorbance $A_S = 1,25$.

- Énoncer la loi de Beer-Lambert.

Loi de Beer-Lambert : pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance A d'une solution diluée est proportionnelle à la concentration C en espèce colorée : $A = \epsilon \cdot l \cdot C$

(A sans unité, C en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et l en cm)

- Dans quel domaine de concentration le graphe traduit-il la loi de Beer-Lambert ? Justifier

Pour une concentration C inférieure à $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, le graphe est une droite passant par l'origine ; il traduit donc la loi de Beer-Lambert.

- Déterminer la concentration C_S en diode de la solution S.

On repère le point d'intersection entre le graphe et la droite parallèle à l'axe des abscisses d'ordonnée $A_S = 1,25$. La valeur de la concentration est l'abscisse de ce point : $C_S = 2,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice 14 : Certains chewing-gums contiennent le colorant naturel E120 acide carminique. On introduit un chewing-gum dans de l'eau jusqu'à dissolution complète du colorant E120. On ajuste le volume de cette solution, notée S, à $V_S = 50,0 \text{ mL}$. Les absorbances A de solutions de différentes concentrations C en colorant E120 sont reportées dans le tableau ci-dessous :

C ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$6,7 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$
A	0,06	0,12	0,17	0,25	0,30	0,59

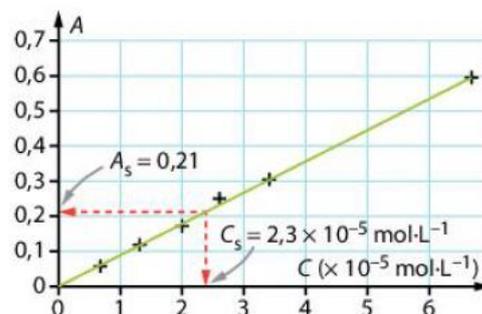
Données : $\text{DJA}(\text{E120}) = 2,5 \text{ mg} / \text{kg}$ de masse corporelle / jour et $M(\text{E120}) = 492 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Déterminer la concentration C_S en colorant E120 de la solution S.

La courbe d'étalonnage $A=f(C)$ est tracée en passant au plus près des points expérimentaux.

L'absorbance $A_S = 0,21$ est reportée sur l'axe des ordonnées.

La concentration C_S est lue sur l'axe des abscisses : $C_S = 2,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



- Calculer le nombre de chewing-gums qu'un élève de 60 kg devrait consommer pour atteindre la DJA du E120.

La masse m_{E120} de colorant E120 dans un chewing-gum et donc dans la solution S est :

$$m_{\text{E120}} = n_S \times M(\text{E120}) = C_S \times V_S \times M(\text{E120})$$

$$m_{\text{E120}} = 2,3 \times 10^{-5} \times 50,0 \times 10^{-3} \times 492 = 5,7 \times 10^{-4} = 0,57 \text{ mg.}$$

La masse de E120 correspondant à la DJA de l'élève est : $m_{\text{DJA}} = 2,5 \times 60 = 150 \text{ mg.}$

Le nombre de chewing-gum correspondant à la DJA est $N = \frac{150}{0,57} = 265$

Exercice 15 :

1. Écrire l'expression littérale de la conductivité σ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ en fonction des concentrations $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{NO}_3^-]$ et des conductivités molaires ioniques λ_{Ag^+} et $\lambda_{\text{NO}_3^-}$.

$$\sigma = \lambda_{\text{Ag}^+} \times [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \times [\text{NO}_3^-]$$

2. Par analyse dimensionnelle, déterminer l'unité dans laquelle doivent être exprimées les concentrations $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{NO}_3^-]$ sachant que σ s'exprime en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et que λ_{Ag^+} et $\lambda_{\text{NO}_3^-}$ s'expriment en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

σ s'exprime en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$; λ_{Ag^+} et $\lambda_{\text{NO}_3^-}$ s'expriment en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Donc $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{NO}_3^-]$ s'expriment en : $\frac{\text{S}\cdot\text{m}^{-1}}{\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}} = \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

Exercice 16 : Les conductivités σ de solutions de différentes concentrations C en chlorure de calcium sont :

$C(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
$\sigma (\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	0,27	0,68	1,33	2,04	2,70

Une solution S_0 de chlorure de calcium est diluée 100 fois.

La conductivité de la solution diluée S est : $\sigma_S = 2,25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1. Tracer la courbe d'étalonnage $\sigma = f(C)$.

Tracé de la courbe d'étalonnage : $\sigma = f(C)$.

2. La courbe traduit-elle la loi de Kohlrausch ? Justifier.

La courbe traduit la loi de Kohlrausch car le graphe est une droite qui passe par l'origine, donc $\sigma = k \times C$.

3. Déterminer les concentrations C_S et C_0 en chlorure de calcium des solutions S et S_0 .

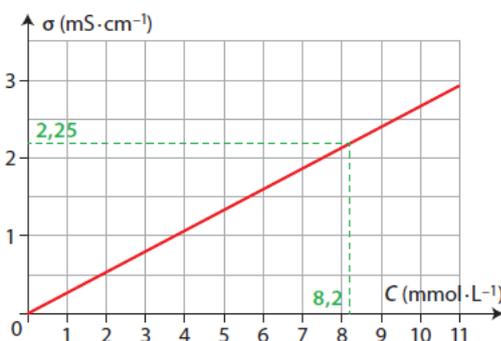
On repère le point $\sigma_S = 2,25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ sur l'axe des ordonnées.

On détermine la valeur de la concentration C_S sur l'axe des abscisses : $C_S = 8,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Et donc $C_0 = 10 \times C_S$ soit $C_0 = 10 \times 8,2 \times 10^{-3} = 8,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Justifier la dilution de la solution S_0 .

Comme $C_0 = 8,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, il a fallu diluer la solution S_0 pour être dans le domaine de linéarité de la loi de Kohlrausch.



Exercice 17 : La pile à hydrogène nécessite la production industrielle de dihydrogène H_2 par électrolyse. Cette méthode de production convertit l'énergie électrique en énergie chimique : deux électrodes immergées dans une solution permettent à un courant électrique de circuler.

Les réactions électrochimiques qui ont lieu aux électrodes sont d'autant plus efficaces que l'intensité circulant dans le circuit est importante.

Données : Conductivités molaires ioniques : $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Quel est l'avantage de choisir une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) plutôt qu'une solution de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) pour optimiser une électrolyse ?

Comme $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda(\text{Cl}^-)$, l'intensité dans le circuit sera plus importante et le dégagement de H_2 plus efficace.

2. Calculer la conductivité d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration en quantité de matière de soluté apporté $C = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot C = (35,0 \times 10^{-3} + 7,6 \times 10^{-3}) \times 10^{-2} \times 10^3 = 4,26 \times 10^1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

3. Proposer une solution expérimentale permettant de multiplier par 10 l'intensité sans changer la valeur de la tension imposée aux bornes des électrodes.

Pour multiplier l'intensité par 10, il est possible de multiplier la conductance par 10 en utilisant une solution 10 fois plus concentrée.

Exercice 18 : On considère le spectre ci-dessous associé à la propanone :

1. De quel type de spectre s'agit-il ?

Il s'agit du spectre UV-visible de la propanone.

2. Dans quel domaine de longueurs d'onde, la propanone absorbe-t-elle ?

Le spectre présente un maximum d'absorption vers 280 nm dans l'ultraviolet.

3. La propanone est-elle une espèce colorée ? Justifier.

La propanone est une espèce incolore car elle n'absorbe pas dans le visible.

Exercice 19 : Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution contenant un colorant à identifier est donné ci-dessous :

Donnée : Longueurs d'onde d'absorption maximale de différents colorants : $\lambda_{\max}(\text{E131}) = 640 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(\text{E132}) = 608 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(\text{E133}) = 630 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(\text{bleu de méthylène}) = 662 \text{ nm}$.

En argumentant, répondre aux questions suivantes :

1. Justifier le nom de spectre « UV-visible » donné à ce spectre.

Ce spectre est appelé « UV-visible » car les absorbances sont mesurées pour des ondes appartenant aux domaines visibles et UV.

2. Cette solution est-elle colorée ?

Cette solution est colorée car elle absorbe des radiations de longueurs d'onde comprises entre 600 nm et 700 nm qui appartiennent au domaine visible.

3. Identifier le colorant parmi ceux qui sont cités dans les données.

L'absorbance maximale est à environ 660 nm ; le colorant est donc le bleu de méthylène.

Exercice 20 : On réalise à l'aide d'un spectrophotomètre les spectres d'absorption UV-visible d'un sirop de menthe et de deux colorants alimentaires, les graphiques obtenus sont présentés ci-dessous.

1. Déterminer la (ou les) longueur(s) d'onde au maximum d'absorption de chacun des échantillons dosés.

Toutes les valeurs des longueurs d'onde sont déterminées graphiquement.

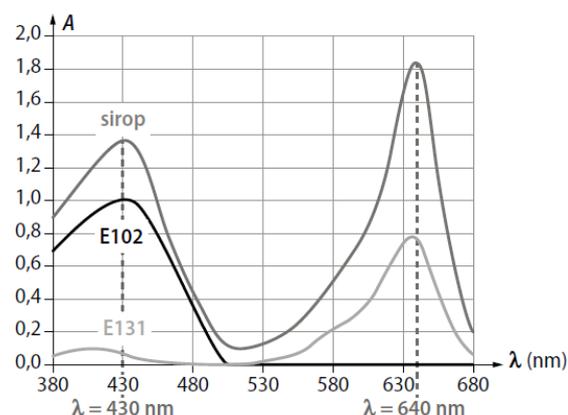
Pour le colorant alimentaire E102, $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$.

Pour le colorant alimentaire E131, $\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$.

Pour le sirop de menthe : $\lambda_{\max 1} = 430 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max 2} = 640 \text{ nm}$.

2. En déduire l'origine de la couleur du sirop de menthe.

On peut en déduire que la couleur verte du sirop de menthe est obtenue en mélangeant les colorants E102 et E131.



Exercice 21 : On dispose du spectre infrarouge suivant d'un solvant de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, utilisé dans l'industrie du plastique.

1. Préciser la grandeur et l'unité « représentées » en abscisse du spectre fourni.

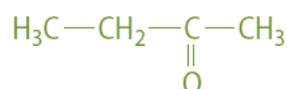
Il s'agit du nombre d'onde, qui s'exprime en cm^{-1} .

2. Attribuer les bandes d'absorption du spectre infrarouge à des groupes caractéristiques d'atomes.

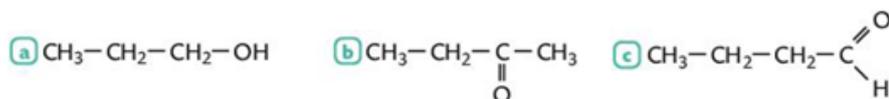
On note la présence à 1750 cm^{-1} de la bande caractéristique du groupe $\text{C}=\text{O}$. La bande caractéristique du groupe $\text{C}-\text{H}$ des aldéhydes est absente. Il s'agit donc d'une cétone.

3. En déduire la formule semi-développée et le nom du solvant étudié.

Il s'agit de la butanone, de formule semi-développée :



Exercice 22 : Le spectre infrarouge d'une espèce chimique E est donné ci-dessous.

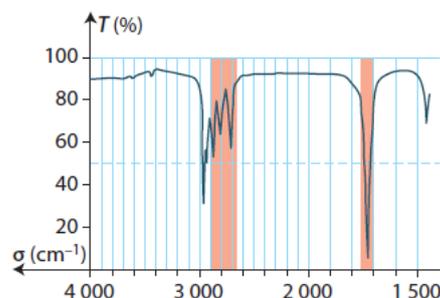


- Parmi les trois propositions ci-dessus, identifier, en justifiant, la formule semi-développée de E.

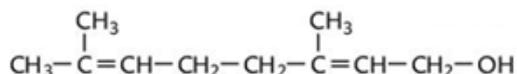
Le spectre infrarouge présente :

- une bande forte et fine vers $1\,720\text{ cm}^{-1}$ associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$;
- deux bandes moyennes et fines entre $2\,700$ et $2\,900\text{ cm}^{-1}$ associée à la liaison C-H aldéhyde.

Le composé comporte donc un groupe carbonyle associé à la fonction aldéhyde. Ce spectre IR peut être celui du composé **C** (butanal), seul aldéhyde parmi les trois composés proposés.



Exercice 23 : L'un des composants de l'huile essentielle d'Ylang-Ylang est le géranol dont la formule semi-développée est :



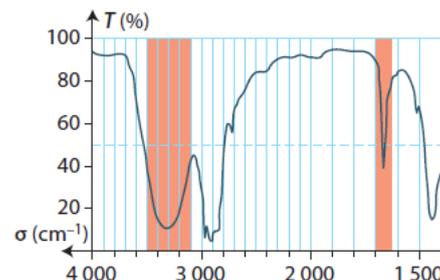
Le spectre infrarouge du géranol est donné ci-contre.

- Dans le spectre infrarouge, identifier deux bandes associées aux deux groupes caractéristiques présents dans la formule semi-développée du géranol.

Le géranol possède une fonction alcool $\text{O-H}_{\text{alcool}}$ et deux fonctions alcène $\text{C}=\text{C}$.

Le spectre infrarouge présente une bande associée à chaque fonction :

- une bande forte et large entre vers $3\,200$ et $3\,400\text{ cm}^{-1}$ associée à la liaison $\text{O-H}_{\text{alcool}}$;
- une bande moyenne et fines entre $1\,680\text{ cm}^{-1}$ associée à la liaison $\text{C}=\text{C}$.



1. Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques

C) Analyser un système par des méthodes chimiques

Exercice 24 : On dispose au laboratoire d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré de titre massique $w = 95 \%$.

Donnée : masse molaire du soluté $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Que signifie $w = 95 \%$?
Cela signifie que, pour 1 000 g de solution aqueuse, il y a 950 g d'acide sulfurique.
2. Comparer sa teneur en acide à celles utilisées dans les batteries par exemple, et dont le titre massique est $w < 51 \%$.
La teneur en acide de la solution du laboratoire est plus importante.
3. Calculer la densité de la solution du laboratoire sachant que sa concentration en quantité de matière est $17,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\text{On a la densité } d = \frac{\rho_{\text{substance}}}{\rho_{\text{eau}}} \text{ avec } \rho_{\text{acide}} = \frac{M \cdot C}{w} = \frac{98 \times 17,8}{\frac{95}{100}} = 1,8 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{On a } d_{\text{acide}} = \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{1,8 \times 10^3}{1,0 \times 10^3} = 1,8$$

Exercice 25 : L'étiquette d'un flacon d'ammoniac commercial NH_3 , conservé au laboratoire dans une armoire ventilée, indique un titre massique $w = 20 \%$

1. Comment cette solution peut-elle être préparée ?
Le titre massique est de 20 %, il faut donc dissoudre 20 g d'ammoniac dans 100 g de solution.
2. On peut lire ces valeurs de la densité et de la masse molaire du soluté : $d = 0,95$ et $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Déterminer la concentration en quantité de matière de soluté dans cette solution.

$$\text{La masse volumique de la solution est : } \rho_{\text{solution}} = d_{\text{solution}} \cdot \rho_{\text{eau}} = 0,95 \times 1000 = 950 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{La concentration est : } C = \frac{\rho_{\text{solution}} \cdot \frac{w}{100}}{M(\text{NH}_3)} = \frac{950 \cdot \frac{20}{100}}{17} = 11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Exercice 26 : Les produits chimiques sont commercialisés purs ou en solutions très concentrées. À partir de ces composés, les laborantins préparent les solutions diluées utilisées en TP.

On dispose d'une solution d'acide nitrique concentré HNO_3 dont le titre massique est $w = 90 \%$. La masse volumique de cette solution est $\rho = 1,4 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Donnée : masse molaire $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. À quoi correspond le titre massique ?
Le titre massique d'une solution est le quotient de la masse de soluté contenu dans un litre de solution par la masse d'un litre de solution. Le titre massique est souvent exprimé en pourcentage.
2. Calculer la concentration en quantité de matière d'acide nitrique dans cette solution concentrée.

$$\text{La concentration est : } C = \frac{\rho_{\text{solution}} \cdot \frac{w}{100}}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{1,4 \times 10^3 \cdot \frac{90}{100}}{63} = 20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3. On souhaite préparer une solution diluée à $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quelle verrerie faudra-t-il utiliser ?
Il faut diluer d'un facteur 100, donc par exemple utiliser une pipette jaugée de 1 mL pour une fiole jaugée de 100 mL.

Exercice 27 : Une solution S_0 de vitamine C de volume $V_0 = 100,0$ mL est préparée en dissolvant un comprimé dans de l'eau distillée.

Le titrage d'un volume $V_A = 10,0$ mL de S_0 par une solution d'hydroxyde de sodium telle que $[\text{HO}^-] = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie.

Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

V_B (mL)	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	11,0	12,0
pH	2,7	3,1	3,4	3,6	3,7	3,9	4,0	4,1	4,2	4,4	4,5	4,7	4,9
V_B (mL)	13,0	13,25	13,50	13,75	14,00	14,25	14,50	15,00	16,00	17,0	18,0	19,0	20,0
pH	5,2	5,3	5,5	5,8	7,8	9,6	10,0	10,4	10,6	10,9	11,0	11,2	11,3

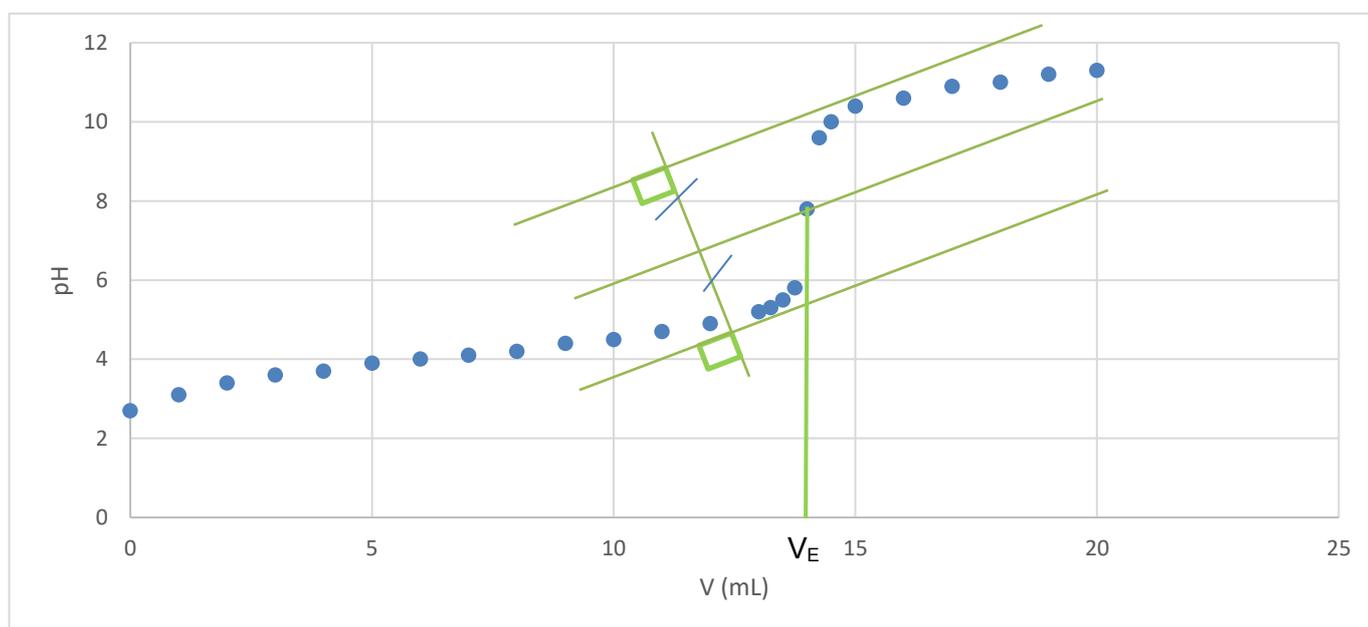
L'équation de la réaction support du titrage est : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Donnée : Masse molaire de la vitamine C : $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,0 \text{ g.mol}^{-1}$

- Déterminer le volume V_E versé à l'équivalence.

On trace la courbe $\text{pH} = f(V)$.

Par la méthode des tangentes on trouve le volume équivalent $V_E = 14,0$ mL.



- Déterminer la concentration en quantité de matière en acide ascorbique de la solution S_0 .

$$\text{À l'équivalence : } \frac{n_0(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{1} = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{1}$$

$$\text{Donc } \frac{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] \times V_A}{1} = \frac{[\text{HO}^-] \times V_E}{1} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = \frac{[\text{HO}^-] \times V_E}{V_A} = \frac{4,00 \times 10^{-2} \times 14,0}{10,0} = 5,60 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- En déduire la quantité n_0 et la masses de vitamine C contenues dans un comprimé.

La quantité de matière d'acide ascorbique contenue dans le sachet est donc égale à :

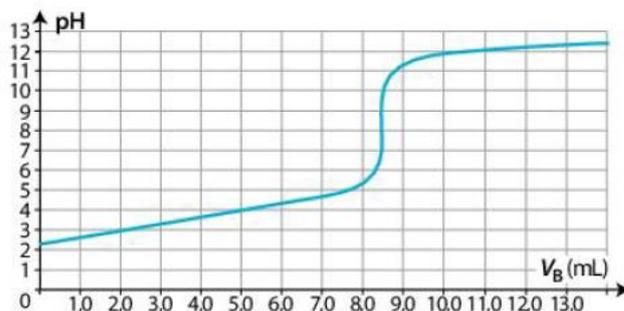
$$n_0 = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] \times V_0 = 5,60 \times 10^{-2} \times 0,1000 = 5,60 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse d'acide ascorbique contenue dans le sachet est donc égale à :

$$M = 5,6 \times 10^{-3} \times 176 = 0,986 \text{ g soit } 986 \text{ mg.}$$

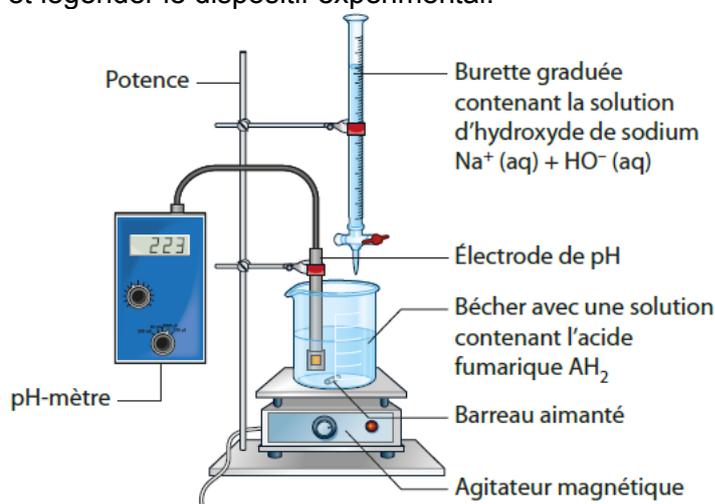
Exercice 28 : L'acide fumarique, noté AH_2 , est une espèce chimique qui peut réduire les effets du psoriasis, maladie de peau. Pour vérifier l'indication portée sur l'étiquette d'un traitement, on réalise le protocole suivant :

- Le contenu de la gélule est dissous dans l'eau : une solution aqueuse S de volume $V = 100,0$ mL est obtenue ;
- Le titrage d'un volume $V_A = 10,0$ mL de solution S par une solution d'hydroxyde de sodium telle que $[OH^-] = (1,00 \times 10^{-1} \pm 0,003)$ mol.L⁻¹ donne le graphe suivant.



L'équation de la réaction support du titrage est : $AH_2(aq) + 2 HO^-(aq) \rightarrow A^{2-}(aq) + 2 H_2O(l)$

1. Schématiser et légénder le dispositif expérimental.



2. Déterminer la valeur m_{exp} de la masse d'acide fumarique contenu dans une gélule.

On détermine à l'aide de la méthode des tangentes le volume V_E versé à l'équivalence, soit $V_E = 8,4$ mL.

$$\text{À l'équivalence : } \frac{n_0(AH_2)}{1} = \frac{n_E(HO^-)}{2}$$

$$\text{Donc } \frac{[AH_2] \times V_A}{1} = \frac{[HO^-] \times V_E}{2} \rightarrow [AH_2] = \frac{[HO^-] \times V_E}{2 \times V_A}$$

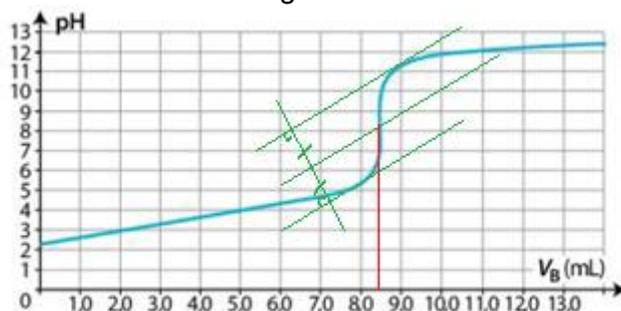
$$[AH_2] = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 8,4}{2 \times 10,0} = 4,20 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité de matière n_0 de AH_2 présente dans la gélule est égale à : $n_0 = [AH_2] \times V$.

$$n_0 = 4,20 \times 10^{-2} \times 0,100 = 4,20 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

La masse m de AH_2 présente dans la gélule d'acide fumarique s'exprime par : $m = n_0 \times M$.

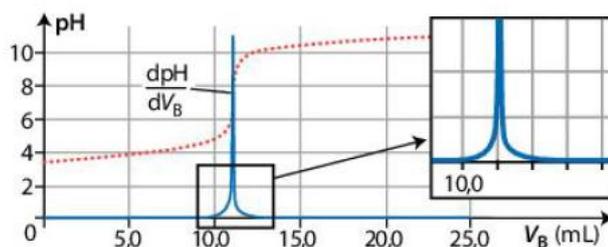
$$m = 4,20 \times 10^{-2} \times 116 = 4,87 \times 10^{-1} \text{ g} = 487 \text{ mg}$$



Exercice 29 : L'étiquette d'un sachet d'aspirine HA prescrit au titre de la prévention des accidents vasculaires cérébraux porte la mention « Teneur en aspirine : 100 mg ».

En pharmacie, un contrôle qualité est considéré comme satisfaisant si l'écart relatif entre la grandeur de référence indiquée par le fabricant et la même grandeur déterminée expérimentalement est strictement inférieure à 1 %.

Une solution S est obtenue en dissolvant un cachet d'aspirine dans une fiole jaugée de 500,0 mL. Le titrage d'un volume $V_A = 10,0$ mL de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium telle que $[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie et permet de tracer le graphe ci-contre :



Données : Masse molaire de l'aspirine AH : $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$
Couples acide-base : $\text{AH(aq)}/\text{A}^{\text{-}}(\text{aq})$; $\text{H}_2\text{O(l)}/\text{HO}^{\text{-}}(\text{aq})$.

1. Déterminer le volume V_E versé à l'équivalence en expliquant la méthode utilisée.

D'après la méthode de la courbe dérivée, le volume versé à l'équivalence V_E est égal à 11,0 mL.

2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'équation s'écrit : $\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^{\text{-}}(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^{\text{-}}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

3. Établir la relation à l'équivalence.

À l'équivalence : $\frac{n_0(\text{AH})}{1} = \frac{n_E(\text{HO}^{\text{-}})}{1}$

Donc $\frac{[\text{AH}] \times V_A}{1} = \frac{[\text{HO}^{\text{-}}] \times V_E}{1} \rightarrow [\text{AH}] = \frac{[\text{HO}^{\text{-}}] \times V_E}{V_A}$

$[\text{AH}] = \frac{1,00 \times 10^{-3} \times 11,0}{10,0} = 1,10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

4. En déduire la quantité n_0 et la masse d'aspirine contenue dans un comprimé.

La quantité de matière n_0 de AH présente dans le cachet d'aspirine est égale à : $n_0 = [\text{AH}] \times V$.
 $n_0 = 1,10 \times 10^{-3} \times 0,500 = 5,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

La masse m de AH présente dans le cachet d'aspirine s'exprime par : $m = n_0 \times M$.

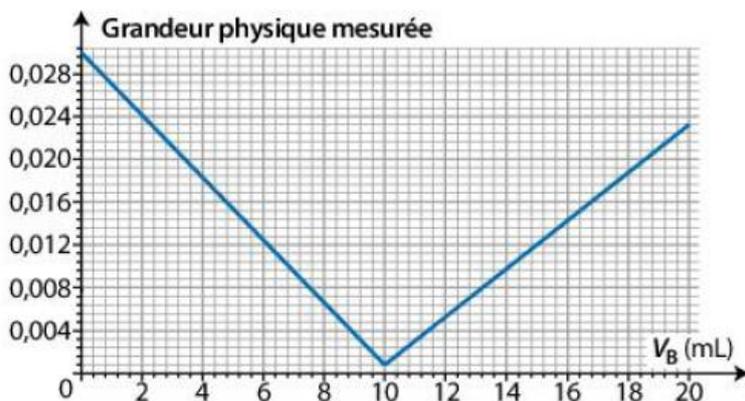
$m = 5,50 \times 10^{-4} \times 180 = 9,90 \times 10^{-2} \text{ g}$

5. Le cachet d'aspirine satisfait-il au contrôle qualité ?

Le fabricant annonce un comprimé contenant 100 mg d'aspirine. Pour que le contrôle qualité soit acceptable, la masse d'aspirine contenue dans le comprimé doit appartenir à l'intervalle [99 mg ; 101 mg].

On obtient une masse $m = 99,0 \text{ mg}$, c'est la limite inférieure acceptable. Le cachet satisfait au contrôle qualité.

Exercice 30 : Une solution contenant de l'acide sulfamique, noté AH(aq), est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium Na⁺(aq) + HO⁻(aq). À chaque volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé, une grandeur est mesurée. La courbe obtenue est donnée ci-dessous.



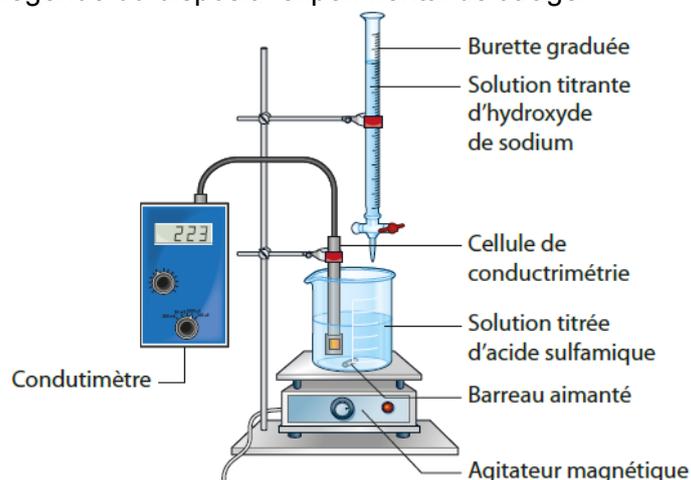
1. Identifier si la grandeur mesurée est le pH ou la conductivité σ de la solution.

La courbe peut être modélisée par deux segments de droite de pentes différentes. Elle est caractéristique d'une courbe obtenue par suivi conductimétrique. La grandeur mesurée est donc la conductivité (S·m⁻¹).

2. Indiquer la nature du suivi du titrage.

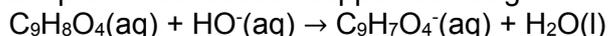
Le titrage a été suivi par conductimétrie.

3. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.



Exercice 31 : Le titrage d'un volume V_A = 10,0 mL d'une solution S d'aspirine C₉H₈O₄(aq) par une solution d'hydroxyde de sodium, telle que [OH⁻] = 2,0 × 10⁻² mol.L⁻¹ est suivi par conductimétrie et permet de reporter les points ci-après.

L'équation de réaction support du titrage est :



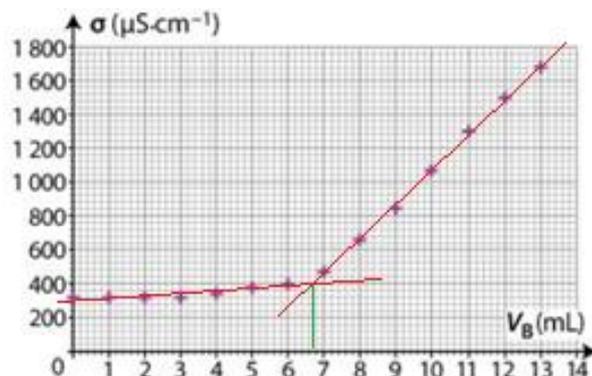
1. Déterminer le volume versé à l'équivalence V_E en expliquant la méthode utilisée.

On trace les deux segments de droite. À l'intersection, le volume versé à l'équivalence est lu : V_E = 6,8 mL.

2. Calculer la concentration C_A en aspirine de la solution.

À l'équivalence : n(NH₄⁺) = n(HO⁻) soit :

$$C_A \times V_A = C_B \times V_E \text{ soit } C_A = C_B \times \frac{V_E}{V_A} = 2,0 \times 10^{-2} \times \frac{6,8}{10,0} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



Exercice 32 : À un volume $V_B = 10,0$ mL de solution S d'hydroxyde de sodium est ajouté un volume $V_A = 20,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique telle que $[H_3O^+] = 2,00 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ en ions oxonium H_3O^+ . À l'état final, les ions oxonium ont tous été consommés et il reste une quantité d'ions hydroxyde $HO^-(aq)$ égale à $1,00 \times 10^{-4}$ mol.

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'équation de la réaction support du titrage s'écrit : $HO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow 2 H_2O(l)$

2. Indiquer si le système se trouve avant, à ou après l'équivalence à l'état final.

Si les ions hydroxyde $HO^-(aq)$, initialement présents dans le bécher, sont encore présents et que les ions oxonium H_3O^+ ont tous été consommés, c'est donc que les ions hydroxyde $HO^-(aq)$ sont en excès. Le système se trouve donc avant l'équivalence.

3. Déterminer la concentration en ions hydroxyde de la solution S.

Équation de la réaction		$HO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow 2 H_2O(l)$		
État du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)		
		$n(HO^-)$	$n(H_3O^+)$	$n(H_2O)$
État initial	$x = 0$	$[HO^-] \times V_B$	$[H_3O^+] \times V_A$	Excès
État final	$x = x_f$	$[HO^-] \times V_B - x_f = 1,00 \times 10^{-4}$	$[H_3O^+] \times V_A - x_f = 0$	Excès

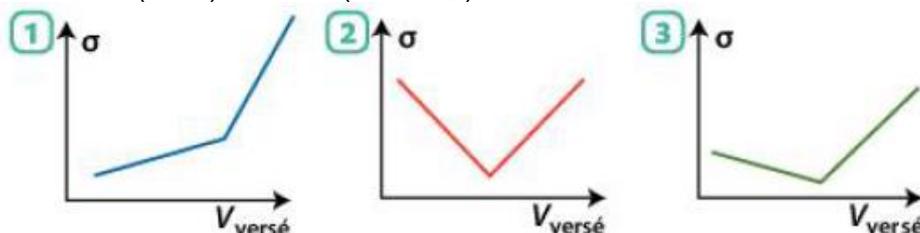
On a donc : $x_f = [H_3O^+] \times V_A = 2,00 \times 10^{-1} \times 20,0 \times 10^{-3} = 4,00 \times 10^{-3}$ mol.

On a aussi : $[HO^-] \times V_B - x_f = 1,00 \times 10^{-4}$

$$[HO^-] = \frac{1,00 \times 10^{-4} + x_f}{V_B} = \frac{1,00 \times 10^{-4} + 4,00 \times 10^{-3}}{0,0100} = 0,410 \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 33 : Associer à chaque équation un graphe modélisant l'évolution de la conductivité lors de l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Données : Conductivités molaires ioniques λ (en mS.m².mol⁻¹) à 25°C : $\lambda(Na^+) = 5,0$; $\lambda(HO^-) = 20,0$; $\lambda(H_3O^+) = 35,0$; $\lambda(NH_4^+) = 7,0$; $\lambda(CH_3CO_2^-) = 4,0$.



1. $NH_4^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$

Ions	Évolution des quantités de matière	
	$V < V_E$	$V > V_E$
NH_4^+	↘	0
HO^-	0	↗
Na^+	↗	↗

- Avant l'équivalence, tout se passe comme si, dans le bécher un ion NH_4^{4+} est remplacé par un ion sodium Na^+ . $\lambda(NH_4^{4+}) > \lambda(Na^+)$, donc la pente est négative, mais en valeur absolue cette pente est faible.
- Après l'équivalence, la courbe est une droite de pente positive car les ions Na^+ et HO^- s'accumulent dans le bécher.

L'équation 1 est donc associée au graphe 3.

2. $CH_3CO_2H(aq) + HO^-(aq) \rightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l)$

Ions	Évolution des quantités de matière	
	$V < V_E$	$V > V_E$
HO^-	0	↗
Na^+	↗	↗
$CH_3CO_2^-$	↗	→

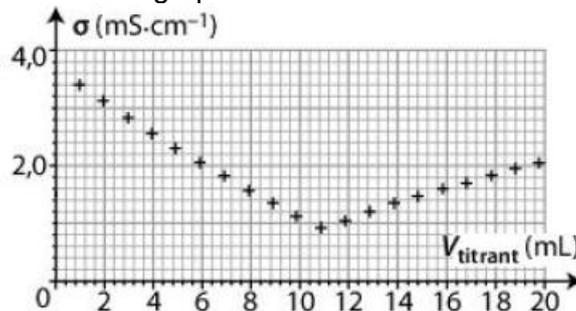
- Avant l'équivalence, la courbe est une droite de pente positive car les ions Na^+ et CH_3CO_2^- s'accumulent dans le bécher.
 - Après l'équivalence, la courbe est une droite de pente positive car les ions Na^+ et HO^- s'accumulent dans le bécher. Comme HO^- est plus conducteur que CH_3CO_2^- la pente après l'équivalence est plus grande.
- L'équation 2 est donc associée au graphe 1 .



Ions	Évolution des quantités de matière	
	$V < V_E$	$V > V_E$
H_3O^+	↘	0
HO^-	0	↗
Na^+	↗	↗

- Avant l'équivalence, tout se passe comme si, dans le bécher, un ion H_3O^+ est remplacé par un ion sodium Na^+ . $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \gg \lambda(\text{Na}^+)$, donc la pente est négative.
 - Après l'équivalence, la courbe est une droite de pente positive car les ions Na^+ et HO^- s'accumulent dans le bécher.
- L'équation 3 est donc associée au graphe 2.

Exercice 34 : Une solution d'acide chlorhydrique est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium. Le titrage suivi par conductimétrie permet de tracer le graphe ci-dessous.



L'équation de la réaction support du titrage est : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Données : Conductivités molaires ioniques λ (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) à 25°C : $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0$; $\lambda(\text{HO}^-) = 20,0$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6$.

- Interpréter qualitativement le changement de la pente observé.

Les ions présents au cours du titrage sont : H_3O^+ , Cl^- , Na^+ et HO^- .

Ions	Évolution des quantités de matière	
	$V < V_E$	$V > V_E$
H_3O^+	↘	0
Cl^-	=	=
Na^+	↗	↗
HO^-	0	↗

- Avant l'équivalence, la courbe est une droite de pente négative car tout se passe comme si, dans le bécher un ion H_3O^+ fort conducteur est remplacé par un ion sodium Na^+ moins conducteur.
- Après l'équivalence, la courbe est une droite de pente positive car les ions Na^+ et HO^- s'accumulent dans le bécher.

TYPE BAC 1 : LE POMELO

Le pomelo est un fruit résultant d'un croisement entre un pamplemoussier et un oranger. Cet agrume est connu pour sa teneur élevée en acide ascorbique (vitamine C) par rapport aux autres fruits, ce qui lui confère des propriétés « anti-oxydantes ». Il contient également de l'acide citrique.

L'objectif de cet exercice est d'étudier deux propriétés du jus de pomelo : des propriétés acido-basiques essentiellement dues à l'acide citrique et des propriétés « anti-oxydantes » dues à l'acide ascorbique.

Données :

- masse molaire moléculaire de l'acide citrique : $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 192,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- masse molaire moléculaire de l'acide ascorbique : $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- indicateurs colorés acide-base :

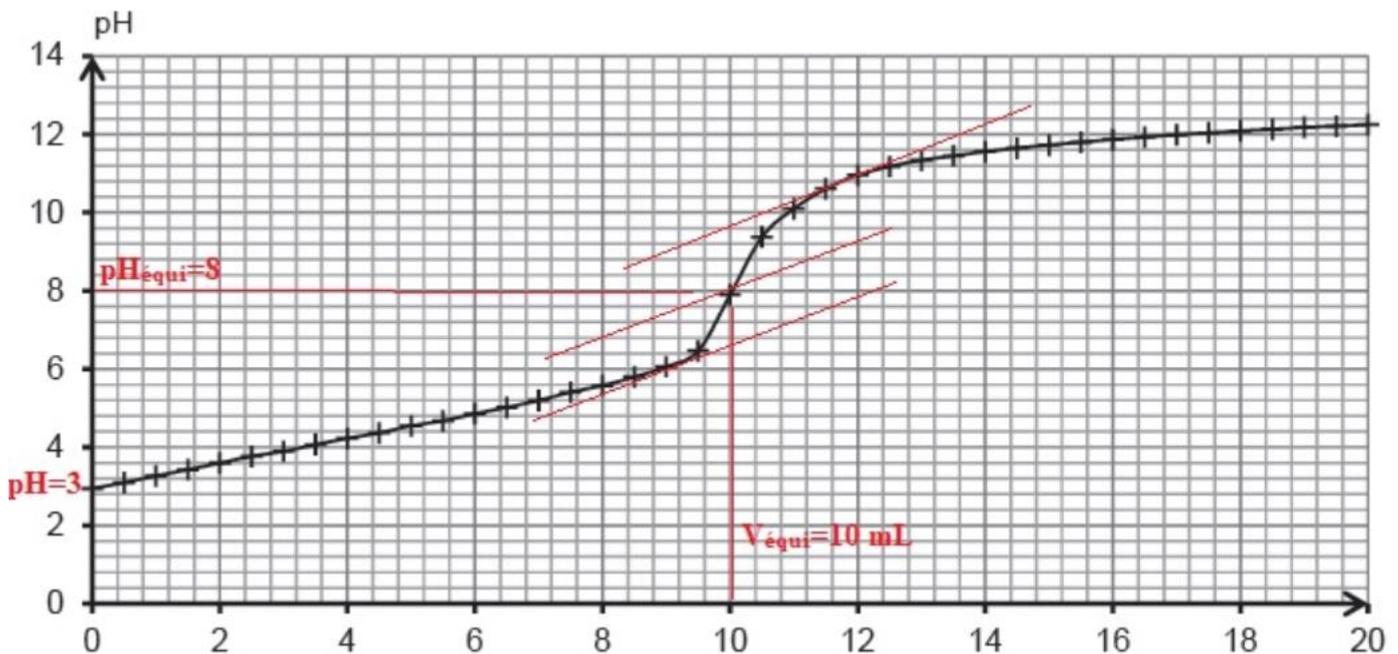
Nom	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge

1. Acidité titrable d'un jus de pomelo

Le jus du pomelo est acide. Cette acidité est principalement due à trois espèces : l'acide citrique, le plus abondant, l'acide malique et l'acide ascorbique, présents en plus faible quantité.

Afin de comparer plus facilement l'acidité entre les agrumes, on considère que le seul acide présent dans le jus de pomelo est l'acide citrique, un triacide, que l'on note H_3A . On définit l'acidité titrable comme la masse, exprimée en grammes, d'acide citrique par litre de jus extrait de l'agrumes. L'acidité titrable d'un jus de pomelo est de l'ordre de la dizaine de grammes d'acide citrique pour un litre de jus.

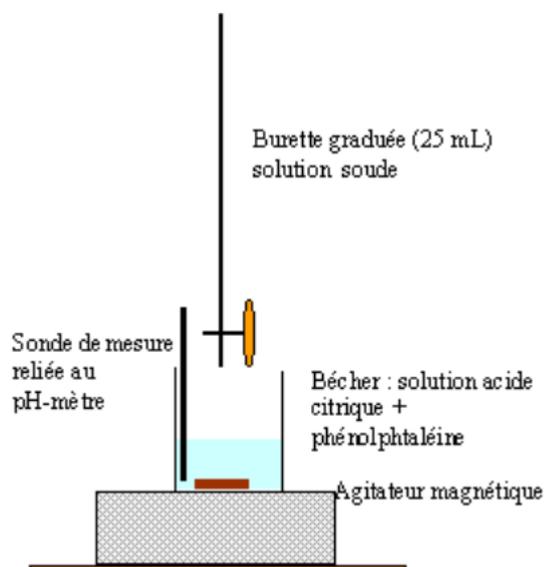
Pour déterminer la valeur de l'acidité titrable d'un jus de pomelo, on réalise un titrage acido-basique de 20,0 mL de jus frais et filtré par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$; $\text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration égale à $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et on suit le titrage par pH-métrie. La courbe du titrage est présentée ci-dessous.



1.1. Déterminer graphiquement la valeur du pH du jus de pomelo frais et filtré. Commenter.

Déterminer graphiquement la valeur du pH du jus de pomelo pH = 3. Ce jus est très acide.

1.2. Schématiser et légender le montage permettant de réaliser ce titrage.



1.3. Titrage suivi par colorimétrie

1.3.1. Choisir, dans la liste des indicateurs colorés acido-basiques, celui qui peut être utilisé pour réaliser le titrage suivi par colorimétrie de l'acidité du jus de pomelo. Justifier.

La zone de virage de l'indicateur coloré doit contenir le pH du point équivalent (8 dans ce cas) : la phénolphtaléine convient ainsi que le rouge de crésol dont la zone de virage est [7,2 ; 8,8] .

1.3.2. Préciser le changement de couleur qui peut être observé lors du titrage.

Le rouge de crésol passe du jaune (milieu acide) au rouge (milieu basique).

L'équation de la réaction support du titrage est la suivante : $\text{H}_3\text{A} (\text{aq}) + 3 \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{A}^{3-} (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

1.4. En exploitant la courbe du titrage (figure 1), déterminer l'acidité titrable du jus de pomelo. Commenter.

Quantité de matière à l'équivalence : $n(\text{HO}^-) = 0,50 \times 0,010 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$n(\text{H}_3\text{A}) = 5 \times 10^{-3} / 3 = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans 20 mL de jus.

Concentration en acide citrique : $1,67 \times 10^{-3} / 0,020 = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

$M(\text{acide citrique}) = 192 \text{ g/mol}$.

Titre massique en acide citrique = $0,083 \times 192 = 16 \text{ g/L}$, en accord avec le texte.

2. Détermination de la quantité d'acide ascorbique dans un jus de pomelo

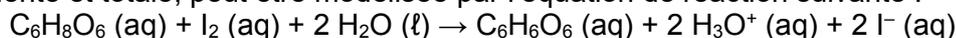
Selon l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), pour couvrir ses besoins journaliers, il est conseillé à un adulte d'ingérer environ 100 mg par jour d'acide ascorbique ou vitamine C.

Afin d'estimer le volume de jus de pomelo nécessaire à un adulte pour couvrir ses besoins journaliers en acide ascorbique, on cherche à évaluer la quantité de cette espèce chimique présente dans un jus. Pour cela, on fait réagir l'acide ascorbique présent dans un jus de pomelo avec un excès de diiode I_2 en quantité connue, puis on détermine la quantité de diiode restante. On en déduit alors la quantité d'acide ascorbique présente initialement dans le jus.

Expérimentalement

- Réaction de l'acide ascorbique et du diiode : on mélange 5,0 mL de jus de pomelo avec 5,0 mL d'une solution aqueuse de diiode de concentration égale à $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Après quelques instants, l'intensité de la couleur du mélange ne varie plus. On note F ce mélange final de 10,0 mL.

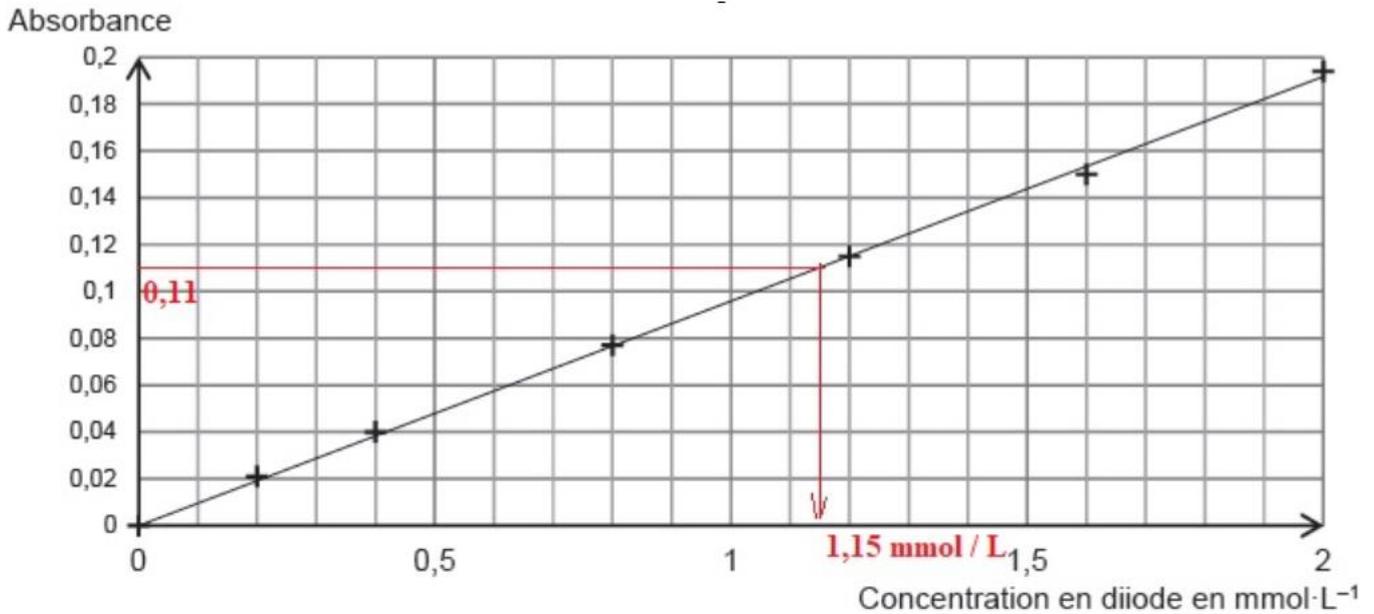
Cette transformation, lente et totale, peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



- Dosage du diiode restant : on réalise un dosage par étalonnage à l'aide de mesures spectrophotométriques.

- Une gamme de solutions aqueuses de diiode est réalisée pour obtenir la courbe d'étalonnage de la figure 2 ;

- Un blanc avec un mélange contenant du jus de pomelo dilué avec de l'eau distillée est préparé, puis l'absorbance du mélange final F est mesurée, elle vaut $A = 0,11$.



2.1. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière en diiode restant dans le mélange final F et en déduire la quantité de diiode qui a réagi avec l'acide ascorbique du jus de pomelo.

$1,15 \text{ mmol / L}$ soit $1,15 \times 0,010 = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ dans 10 mL de F.

Quantité de matière initiale de diiode : $8,0 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Quantité de matière diiode ayant réagi : $(4 - 1,15) \cdot 10^{-5} = 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Quantité de matière d'acide ascorbique : $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

2.2. Montrer que la valeur de la concentration en acide ascorbique du jus frais de pomelo est environ égale à $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On a $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ dans 5,0 mL soit : $2,85 \cdot 10^{-5} / 0,0050 = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$

2.3. Calculer le volume de jus de pomelo nécessaire pour couvrir totalement les besoins journaliers en acide ascorbique d'un adulte. Commenter.

$M(\text{acide ascorbique}) = 176 \text{ g / mol}$.

Titre massique en acide ascorbique : $5,7 \cdot 10^{-3} \times 176 = 1,0 \text{ g / L}$.

100 mg dans 0,10 L de jus. C'est tout à fait réalisable.

TYPE BAC 2 : A LA RECHERCHE DE LA VIE DANS L'ESPACE

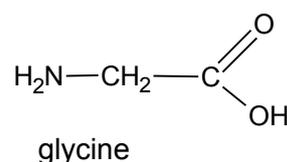
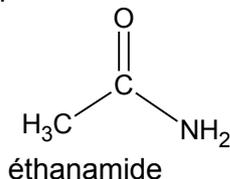
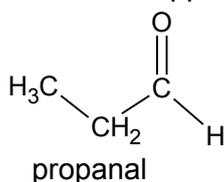
On se propose, dans cet exercice, d'étudier quelques aspects chimiques de la recherche de la vie en dehors de la Terre.

Données :

- Table de données pour la spectroscopie IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500–3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200–3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500–3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100–3500	moyenne
N-H amide	3100–3500	forte
N-H amine ou amide	1560–1640	forte ou moyenne
C-H	2800–3300	moyenne
C=O amide	1650–1740	forte
C=O aldéhyde et cétone	1650–1730	forte
C=O acide	1680–1710	forte

- Formules semi-développées de quelques molécules organiques :



1. Chimie et origine de la vie dans l'espace

Des ingrédients considérés comme indispensables pour l'origine de la vie sur Terre ont été découverts dans l'environnement de la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko, que la sonde Rosetta de l'ESA a exploré pendant presque deux ans.

C'est le cas de la glycine, le plus simple des acides aminés, qui se trouve couramment dans les protéines, et du phosphore, un élément clé de l'ADN et des membranes cellulaires.

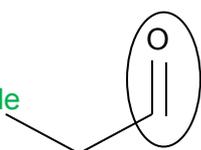
L'atterrisseur de la sonde Rosetta possède un spectromètre infrarouge (VIRTIS) capable de détecter la présence de molécules organiques.

Parmi les molécules détectées sur la comète « Tchouri », plusieurs l'ont été pour la première fois dans une comète. Parmi celles-ci, on trouve le propanal et l'éthanamide.

- 1.1. Présenter les formules topologiques de ces deux dernières molécules et identifier sur celles-ci les groupes caractéristiques. Nommer les fonctions associées.

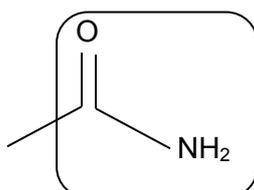
propanal

fonction aldéhyde



éthanamide

fonction amide



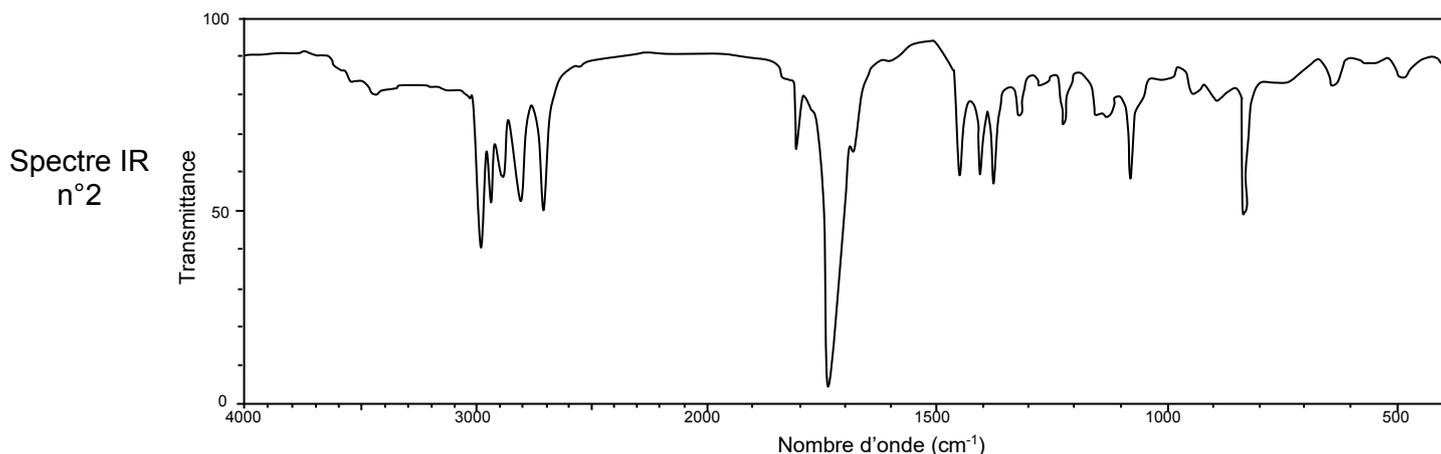
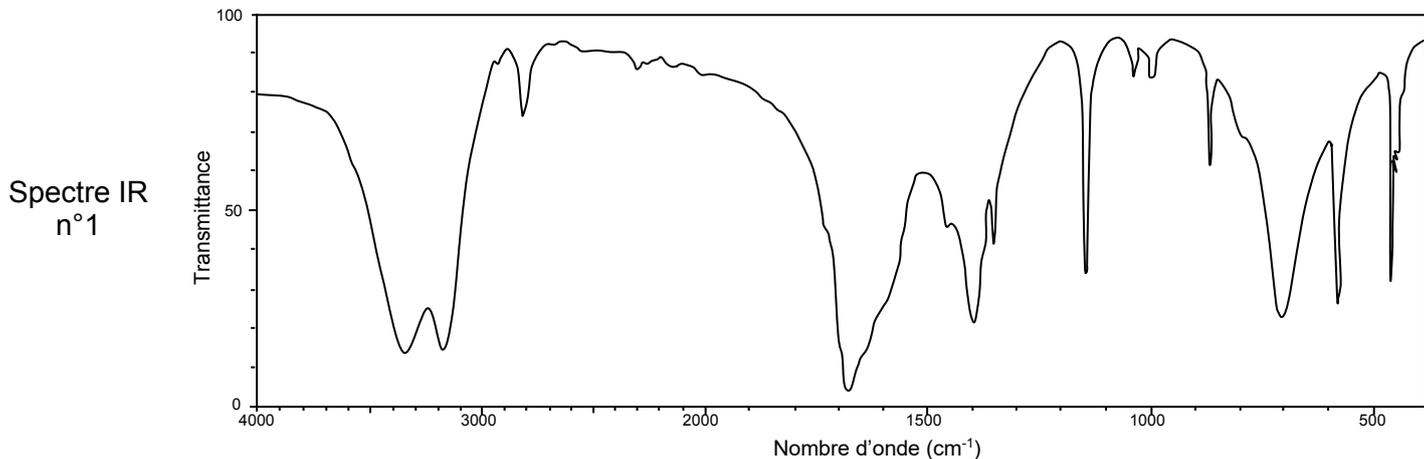
- 1.2. Associer, en le justifiant, chacun des spectres IR ci-dessous à une des deux molécules précédentes.

Seul le spectre IR n°1 présente une bande de forte intensité pour un nombre d'onde compris entre 3100 et 3500 cm⁻¹. Or cette bande caractérise la fonction amide.

Le spectre IR n°1 est celui de l'éthanamide.

Le spectre IR n°2 est celui du propanal.

La bande relative aux vibrations de la liaison C=O est présente dans les deux spectres mais les nombres d'onde pour la fonction amide et la fonction aldéhyde sont si proches qu'il n'est pas possible de distinguer les deux molécules avec certitude sur ce critère.



2. Etude d'une solution de glycine en laboratoire.

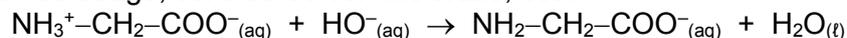
On réalise un titrage afin de déterminer avec précision la concentration molaire d'une solution aqueuse S de glycine. Dans l'eau, la glycine se trouve sous la forme $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-_{(\text{aq})}$.

Dans un premier temps, on prélève un volume $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ de solution S et on ajoute un volume d'environ 100 mL d'eau distillée, puis on titre par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.

Les courbes de titrage : $\text{pH} = f(V_B)$ et $\sigma = g(V_B)$ sont données ci-après.

L'équation de la réaction de titrage, considérée comme totale, est :



Données : conductivités molaires ioniques à la température de l'expérience

Ion	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-_{(\text{aq})}$
$\lambda \text{ (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	$2,0 \times 10^2$	$0,50 \times 10^2$	$0,15 \times 10^2$	0

2.1. Après avoir identifié la courbe donnant la variation de la conductivité en fonction du volume de titrant ajouté, expliquer qualitativement son allure.

La courbe A présente des segments de droite, elle représente la conductivité en fonction du volume d'hydroxyde de sodium.

Initialement le milieu réactionnel ne contient que de la glycine dont la conductivité molaire ionique est nulle. La solution ne conduit pas le courant électrique.

L'ajout d'hydroxyde de sodium apporte des ions Na^+ dans la solution, par contre les ions HO^- sont immédiatement consommés. Et il se forme des ions $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

Les ions Na^+ et $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ contribuent à l'augmentation de la conductivité.

Au-delà de l'équivalence, les ions hydroxyde HO^- sont toujours apportés mais ils ne sont plus consommés. Ils possèdent une forte conductivité molaire ionique et contribuent à une plus forte augmentation de la conductivité. Il n'y a plus formation d'ions $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$, l'apport d'ions Na^+ se poursuit.

2.2. Pourquoi la méthode de suivi pH-métrique n'est-elle pas exploitable ?

La courbe B représentative de l'évolution du pH montre qu'à l'équivalence le saut de pH est peu marqué. Dès lors la détermination du volume équivalent que ce soit par la méthode des tangentes ou à l'aide de l'extrémum de la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV_B}$ ne serait pas possible.

2.3. Déterminer la concentration molaire C_S de la solution aqueuse de glycine en expliquant la démarche suivie.

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques ainsi $n_{\text{gly}} \text{ initiale} = n_{\text{HO}^-} \text{ versée}$

$$C_S \cdot V_0 = C_B \cdot V_{\text{Eq}}$$

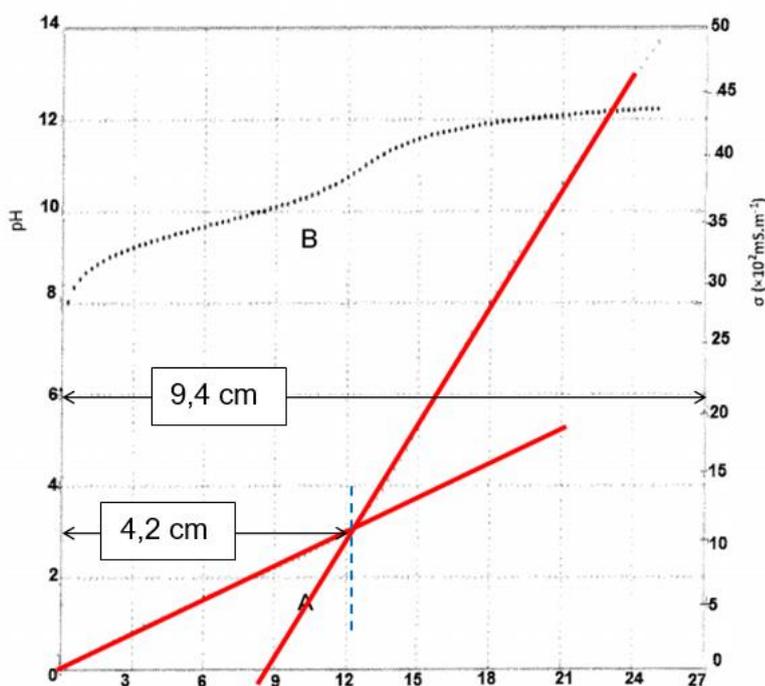
$$C_S = \frac{C_B \cdot V_{\text{Eq}}}{V_0}$$

Graphiquement, on détermine le volume équivalent V_E . Il s'agit de l'abscisse du point d'intersection des deux demi-droites modélisant l'évolution de la conductivité.

9,4 cm \rightarrow 27,0 mL
 4,2 cm \rightarrow V_E mL

$$V_E = \frac{27,0 \times 4,2}{9,4} = 12,1 \text{ mL}$$

$$C_S = \frac{100 \times 4}{25,0} = 4,84 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



courbes de titrage d'une solution de glycine

TYPE BAC 3 : DÉCAPAGE D'UNE PIÈCE EN ALUMINIUM

Utilisé pour dissoudre les impuretés et les défauts qui sont à l'origine de l'oxydation de la surface métallique, le décapage permet aux pièces métalliques d'améliorer leur résistance contre la corrosion et d'augmenter leur durée de vie. Ainsi, l'acide chlorhydrique est couramment utilisé dans l'industrie pour décaper des métaux. Dans cet exercice, on étudie la préparation d'une solution d'acide chlorhydrique, puis son action lors du décapage d'une pièce en aluminium.

Données :

Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

La température T en kelvin est reliée à la température θ en degré Celsius par : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

A. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique

Pour préparer une solution S d'acide chlorhydrique, on dissout un volume de 150 L de chlorure d'hydrogène gazeux $\text{HCl}(\text{g})$ dans de l'eau pour obtenir 1,00 L de solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'hydrogène est assimilé à un gaz parfait et l'expérience se déroule sous une pression atmosphérique de 1 013 hPa et à une température ambiante de 20 °C.

A.1. Écrire l'équation de dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau.



A.2. Déterminer la concentration en quantité de matière de chlorure d'hydrogène apportée C_S de la solution S ainsi préparée.

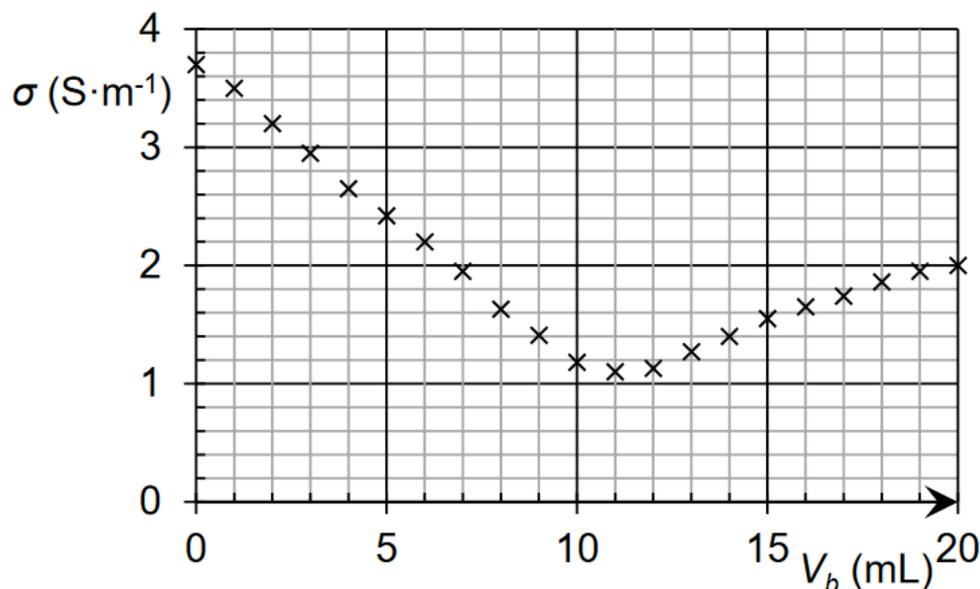
$$C_S = \frac{n_{\text{HCl}(\text{aq})}}{V} = \frac{n_{\text{HCl}(\text{g})}}{V} \quad \text{avec } V = 1,00 \text{ L}$$

D'après la loi des gaz parfaits $P \cdot V_{\text{gaz}} = n_{\text{HCl}(\text{aq})} \cdot R \cdot T$, ainsi $n_{\text{HCl}(\text{aq})} = \frac{P \cdot V_{\text{gaz}}}{R \cdot T}$

$$C_S = \frac{\frac{P \cdot V_{\text{gaz}}}{R \cdot T}}{V} = \frac{P \cdot V_{\text{gaz}}}{R \cdot T \cdot V} = \frac{1013 \times 10^2 \times 0,150}{8,32 \times (20 + 273,15) \times 1,00} = 6,23 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour contrôler la concentration en quantité de matière de la solution obtenue, on procède à un titrage conductimétrique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Après dilution de la solution précédemment obtenue, on met en œuvre le titrage et on obtient le graphique suivant.

Courbe de titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium



Conductivités ioniques molaires :

Ion	sodium	chlorure	oxonium	hydroxyde
λ (S·cm ² ·mol ⁻¹)	50	76	350	200

A.3. Justifier, en développant le raisonnement, l'évolution qualitative de la pente de la courbe au cours du titrage.

Espèces ioniques présentes dans le milieu réactionnel (=bécher)				
Avant l'équivalence		À l'équivalence	Au-delà de l'équivalence	
ions	Évolution [X]		ions	Évolution [X]
H ₃ O ⁺	diminue	Na ⁺ et Cl ⁻	Cl ⁻	constante
Cl ⁻	constante		Na ⁺	augmente
Na ⁺	augmente		HO ⁻	augmente

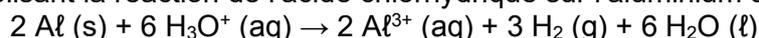
Avant l'équivalence, la conductivité diminue : Quand un ion H₃O⁺ est consommé, alors il apparaît dans le milieu réactionnel un ion Na⁺ mais la conductivité molaire ionique $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$.

Au-delà de l'équivalence, la conductivité augmente à cause des ions HO⁻ introduits en excès.

B. Décapage à l'acide chlorhydrique

Une pièce d'aluminium de 350 g est décapée dans 1,00 L d'une solution d'acide chlorhydrique. Une réaction chimique a lieu à la surface, éliminant une partie de l'aluminium qui passe en solution. Un dégagement gazeux incolore et extrêmement inflammable est observé.

L'équation chimique modélisant la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'aluminium s'écrit :

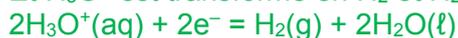


On considèrera que cette transformation est totale.

B.1. Indiquer si l'équation chimique ci-dessus traduit une réaction acido-basique ou une réaction d'oxydoréduction. Justifier la réponse.

Dans la situation étudiée, on souhaite que le décapage cesse lorsque 0,10 % de la masse d'aluminium a réagi. On observe que Al est transformé en Al³⁺, la demi-équation correspondante est une oxydation $\text{Al}(\text{s}) = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^-$.

Et H₃O⁺ est transformé en H₂ et H₂O, il s'agit d'une réduction du type $\text{Ox} + n \text{e}^- = \text{Réd}$.



Il s'agit bien d'une réaction d'oxydo-réduction.

Dans la situation étudiée, on souhaite que le décapage cesse lorsque 0,10 % de la masse d'aluminium a réagi.

B.2. Déterminer la concentration, notée C, en quantité de matière d'ions H₃O⁺(aq) de la solution d'acide chlorhydrique à utiliser pour décaper correctement la pièce en aluminium considérée.

La pièce d'aluminium a une masse de 350 g.

Il faut en consommer 0,10%, soit $m_{\text{Al}} = 350 \times \frac{0,10}{100} = 0,35 \text{ g}$.

D'après l'équation de la réaction $\frac{n_{\text{Al}}}{2} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{6}$, soit $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3 n_{\text{Al}}$.

$$C \cdot V = 3 \cdot \frac{m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} \text{ donc } C = \frac{3 m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}} \cdot V} = \frac{3 \times 0,35}{27,0 \times 1,00} = 3,89 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pourcentage massique d'une solution d'acide chlorhydrique est la masse de gaz chlorure d'hydrogène dissous pour obtenir 100 g de solution. Ainsi 100 g de solution d'acide chlorhydrique à 10 % ont été fabriqués en dissolvant 10 g de chlorure d'hydrogène.

On dispose d'une solution commerciale à 23 % en masse d'acide chlorhydrique. La masse volumique ρ_{sol} de cette solution est égale à 1,15 g·mL⁻¹.

B.3. Déterminer la dilution à appliquer à la solution commerciale à 23 % pour décaper correctement la pièce d'aluminium.

Solution mère :

Solution commerciale à 23% en masse

$$\rho_{\text{sol}} = 1,15 \text{ g.mL}^{-1}$$

$$C_0 = ? \text{ mol.L}^{-1}$$

V_0 à prélever

On doit déterminer la concentration en quantité C_0 de la solution commerciale à 23%.

On raisonne pour 1 L = 1000 mL de solution.

$$\rho_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V} \text{ donc } m_{\text{sol}} = \rho_{\text{sol}} \cdot V$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{23}{100} m_{\text{sol}} = \frac{23}{100} \rho_{\text{sol}} \cdot V = \frac{23}{100} \times 1,15 \times 1000 = 264,5 \text{ g}$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{264,5}{36,5} = 7,25 \text{ mol dans 1 L donc } C_0 = 7,25 \text{ mol.L}^{-1}$$

Au cours de la dilution la quantité de matière de soluté se conserve $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V \leftrightarrow V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0}$

$$\text{On impose } V = 1,000 \text{ L alors } V_0 = \frac{3,89 \times 10^{-2} \times 1,000}{7,25} = 5,37 \times 10^{-3} \text{ L} = 5,37 \text{ mL.}$$

Il faut donc prélever 5,37 mL de solution commerciale puis mélanger avec de l'eau distillée afin d'obtenir 1000 mL de solution fille.

Ce volume de 5,37 mL n'est pas facile à mesurer avec précision, on procède par pesée.

$$\rho_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V} \text{ donc } m_{\text{sol}} = \rho_{\text{sol}} \cdot V$$

$$m_{\text{sol}} = 1,15 \times 5,37 = 6,17 \text{ g de solution commerciale à peser.}$$

Solution fille :

$$C = 3,89 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

V à préparer

TYPE BAC 4 : ANALYSE D'UN PIGMENT À BASE D'OXYDE DE FER

Un pigment est une espèce chimique colorante, insoluble dans le milieu qu'elle colore.

Cet exercice s'intéresse à l'analyse d'une poudre colorante contenant un pigment minéral d'oxyde de fer, de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

Selon le fabricant de ce pigment, la teneur en oxyde de fer de cette poudre est de 5 % soit :

$$\frac{\text{masse d'oxyde de fer}}{\text{masse de poudre colorante}} = 0,05$$

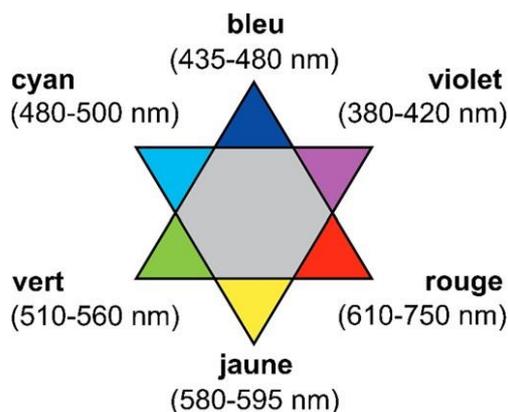
L'analyse quantitative de ce produit s'effectue selon un dosage par étalonnage qui se déroule en trois étapes :

- La préparation d'une gamme étalon contenant des ions fer III.
- La réalisation de la courbe d'étalonnage à l'aide de mesures spectrophotométriques sur des solutions de concentrations connues.
- La préparation, puis l'analyse de l'échantillon.

Données :

Masses molaires : $M_{\text{Fe}} = 55,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Étoile chromatique :



A. Préparation d'une gamme étalon de solutions d'ion fer III

Afin d'obtenir une gamme étalon colorée, on ajoute des ions thiocyanate aux ions fer III. On réalise la gamme étalon à partir d'une solution mère S_0 contenant des ions fer III en milieu acide à la concentration en masse en ions fer III : $C_{\text{Fe}^{3+}} = 25,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

On prépare 250,00 mL de solution mère S_0 par dissolution de chlorure de fer III hexahydraté solide de formule $(\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O})$.

A.1. Écrire l'équation de la dissolution du chlorure de fer III hexahydraté $(\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O})$ solide et déterminer la masse de soluté nécessaire à l'obtention de S_0 .

L'équation de dissolution du chlorure de fer III hexahydraté est :



La masse d'ions fer III dans la solution S_0 est :

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot V_{\text{sol}} = 25,0 \times 10^{-3} \times 250,00 \times 10^{-3} = 6,25 \times 10^{-3} \text{ g.}$$

La quantité d'ions fer III dans la solution S_0 est alors :

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{m_{\text{Fe}^{3+}}}{M(\text{Fe})} \text{ soit } n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{6,25 \times 10^{-3}}{55,9} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

D'après l'équation de dissolution, cette quantité est égale à celle du chlorure de fer III hydraté :

$$n_{\text{FeCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

La masse de chlorure de fer III hydraté dans la solution S_0 est donc :

$m_{\text{FeCl}_3+6 \text{H}_2\text{O}} = n_{\text{FeCl}_3+6 \text{H}_2\text{O}} \times M(\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O})$ soit :

$$m_{\text{FeCl}_3+6 \text{H}_2\text{O}} = 1,118 \times 10^{-4} \times (55,9 + 3 \times 35,5 + 6 \times (2 \times 1,0 + 16,0)) = 3,02 \times 10^{-2} \text{ g.}$$

Pour préparer 50,00 mL de chaque solution Si de la gamme d'étalonnage, on prélève un volume V_i de solution mère auquel on ajoute 1,00 mL de solution de thiocyanate de potassium puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.

Solution Si	S1	S2	S3	S4	S5
Concentration en masse C_i des ions fer III (mg.L ⁻¹)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00

A.2. Nommer la verrerie nécessaire à la préparation de la solution S5 en justifiant la réponse par un calcul.

Préparation de la solution S₅ par dilution de la solution mère S₀ :

Solution mère S₀ :

$$C_0 = 25,0 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$V_0 = ? \text{ mL}$$

Solution fille S₅ :

$$C_5 = 5,00 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$V_5 = 50,0 \text{ mL}$$

Au cours de la dilution, la masse de soluté est conservée : $m_0 = m_5$ soit $C_0 \cdot V_0 = C_5 \cdot V_5$.

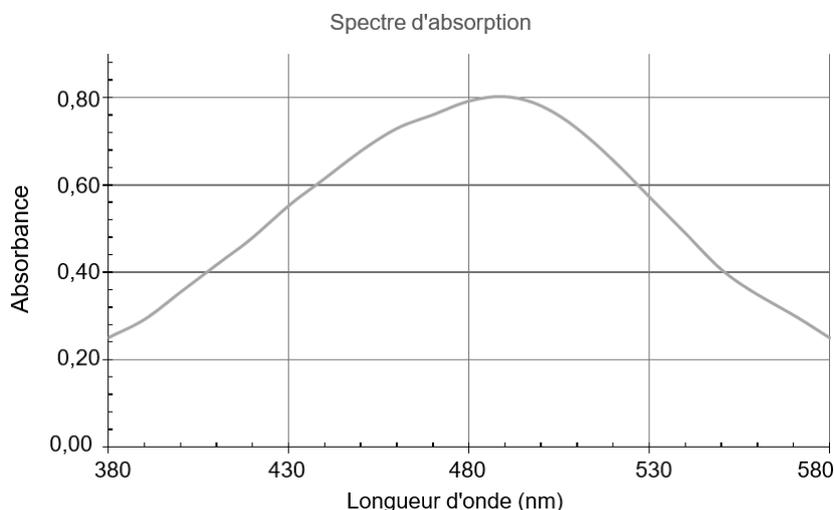
Le volume V_0 de solution mère à prélever pour préparer la solution S₅ est donc : $V_0 = \frac{C_5 \times V_5}{C_0}$

$$\text{Soit : } V_0 = \frac{5,00 \times 50,0}{25,0} = 10,0 \text{ mL.}$$

Verrerie de précision nécessaire : fiole jaugée de 50,00 mL et pipette jaugée de 10,0 mL.

Il faut également un becher pour contenir la solution mère à prélever.

On réalise le spectre d'absorption d'une solution d'ions fer III en présence d'ions thiocyanate, dans les mêmes conditions que celles appliquées aux solutions de la gamme étalon.



A.3. Déterminer la couleur de la solution. Justifier.

Le maximum d'absorbance du spectre d'absorption est situé pour la longueur d'onde 490 nm, soit le cyan d'après l'étoile chromatique. La couleur perçue de la solution est la couleur complémentaire au cyan soit le rouge.

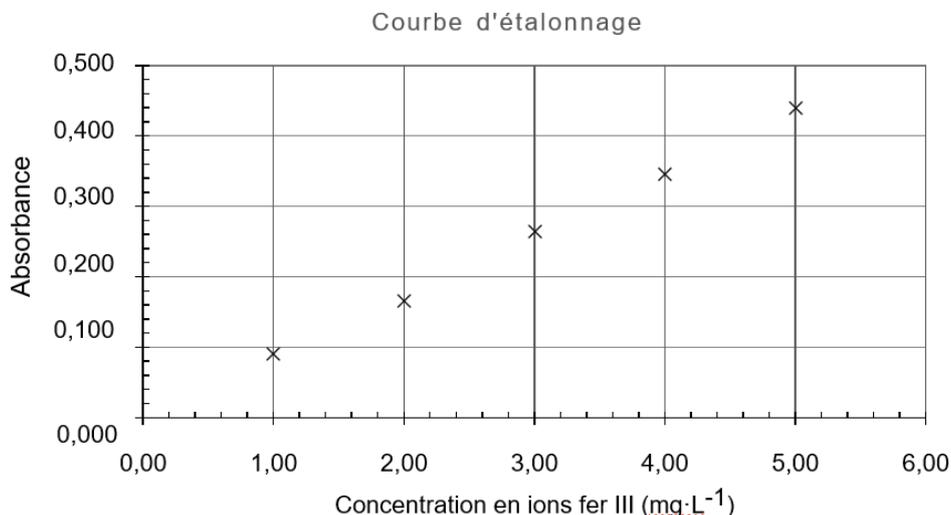
A.4. Indiquer la longueur d'onde λ_0 la plus adaptée pour effectuer les mesures d'absorbance.

La longueur d'onde la plus adaptée pour effectuer les mesures d'absorbance est celle associée au maximum d'absorbance soit $\lambda_0 = 490 \text{ nm}$. Ainsi l'erreur relative sur la mesure de A sera plus faible.

B. Réalisation de la courbe d'étalonnage

À l'aide d'un spectrophotomètre réglé à la longueur d'onde λ_0 , on mesure l'absorbance des solutions S1 à S5 et on trace la courbe d'étalonnage suivante.

Solution Si	S1	S2	S3	S4	S5
Absorbance	0,090	0,166	0,264	0,346	0,440



B.1. Expliquer pourquoi la représentation graphique précédente est compatible avec la loi de Beer-Lambert. La courbe d'étalonnage est modélisable par une droite passant par l'origine. L'absorbance A est donc proportionnelle à la concentration C en ions fer III : $A = k.C$. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

B.2. Établir la relation exprimant l'absorbance en fonction de la concentration en masse d'ions fer III. Calcul du coefficient k entre les points $(0,00 ; 0,00)$ et $(5,00 ; 0,440)$ appartenant à la droite :

$$k = \frac{0,440 - 0,00}{5,00 - 0,00} = 8,80 \times 10^{-2} \text{ L.mg}^{-1} \quad \text{donc : } A = 8,80 \times 10^{-2} \times C$$

C. Préparation de l'échantillon

La solubilité du pigment augmente avec le caractère acide du milieu. On dissout à froid 100,0 mg de produit commercial dans 20,0 mL d'acide chlorhydrique concentré. Lors de la dissolution, une mole d'oxyde de fer Fe_2O_3 libère deux moles d'ions fer III.

Après dissolution, on introduit le mélange dans une fiole de 100,00 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. On nomme S la solution obtenue.

Après dilution au dixième de la solution S, l'échantillon est préparé comme la gamme précédente par ajout d'ions thiocyanate. On mesure l'absorbance de cet échantillon à la longueur d'onde λ_0 et on obtient la valeur : $A = 0,313$.

C.1. Expliquer pourquoi il est généralement nécessaire dans ce type de dosage de diluer la solution S. La solution S est diluée afin que la valeur d'absorbance mesurée entre dans la zone de linéarité de la loi de Beer-Lambert. L'absorbance est proportionnelle à la concentration tant que celle-ci n'est pas trop élevée.

C.2. À partir de la valeur de l'absorbance mesurée, déterminer la valeur de la teneur de la poudre en oxyde de fer et commenter l'indication sur la teneur maximale fournie par le fabricant.

Pour la solution S diluée 10 fois : $A = 0,313$. La concentration en masse C en ions fer III est donc : $C = \frac{A}{8,80 \times 10^{-2}}$

$$= \frac{0,313}{8,80 \times 10^{-2}} = 3,5568 \text{ mg.L}^{-1} = 3,56 \text{ mg.L}^{-1}.$$

• La concentration en masse C_S en ions fer III de la solution S est 10 fois plus grande alors : $C_S = 10 \times 3,5568 = 35,568 \text{ mg.L}^{-1} = 35,6 \text{ mg.L}^{-1}$.

• La solution S a été préparée en diluant 5 fois la solution initiale contenant le produit commercial (20,0 mL dans 100,00 mL). La concentration en masse $C_{Fe^{3+}}$ en ions fer III de la solution initiale est alors :
 $C_{Fe^{3+}} = 5 \times 35,568 = 177,84 \text{ mg.L}^{-1} = 178 \text{ mg.L}^{-1}$.

• La masse d'ions fer III de la solution initiale de volume $V_{sol} = 20,0 \text{ mL}$ est : $m_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} \cdot V_{sol}$ soit

$$m_{Fe^{3+}} = 177,84 \times 10^{-3} \times 20,0 \times 10^{-3} = 3,5568 \times 10^{-3} \text{ g} = 3,56 \times 10^{-3} \text{ g}.$$

• La quantité d'ions fer III de la solution initiale de volume $V_{sol} = 20,0 \text{ mL}$ est :

$$n_{Fe^{3+}} = \frac{m_{Fe^{3+}}}{M(Fe)} = \frac{3,5568 \times 10^{-3}}{55,9} = 6,3628 \times 10^{-5} \text{ mol} = 6,36 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

• Or d'après l'énoncé, 1 mole de Fe_2O_3 libère 2 moles d'ion Fe^{3+} donc : $n(Fe^{3+}) = 2 n(Fe_2O_3)$

soit $n(Fe_2O_3) = \frac{n(Fe^{3+})}{2}$ d'où :

$$n(Fe_2O_3) = 3,1814 \times 10^{-5} \text{ mol} = 3,18 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

• La masse d'oxyde de fer III dans l'échantillon est alors :

$$m(Fe_2O_3) = n(Fe_2O_3) \cdot M(Fe_2O_3)$$

$$\text{soit } m(Fe_2O_3) = 3,1814 \times 10^{-5} \times (2 \times 55,3 + 3 \times 16,0) = 5,08 \times 10^{-3} \text{ g} = 5,08 \text{ mg}$$

• La masse de poudre colorante étant de 100,0 mg, le teneur en oxyde de fer de la poudre est alors :

$$\frac{\text{masse oxyde de fer}}{\text{masse poudre colorante}} = \frac{5,08}{100,0} = 5,08 \times 10^{-2} = 5,08 \%$$

L'indication sur la valeur maximale en oxyde de fer III de la poudre donnée par le fabricant 0,05 = 5 % est donc correcte.

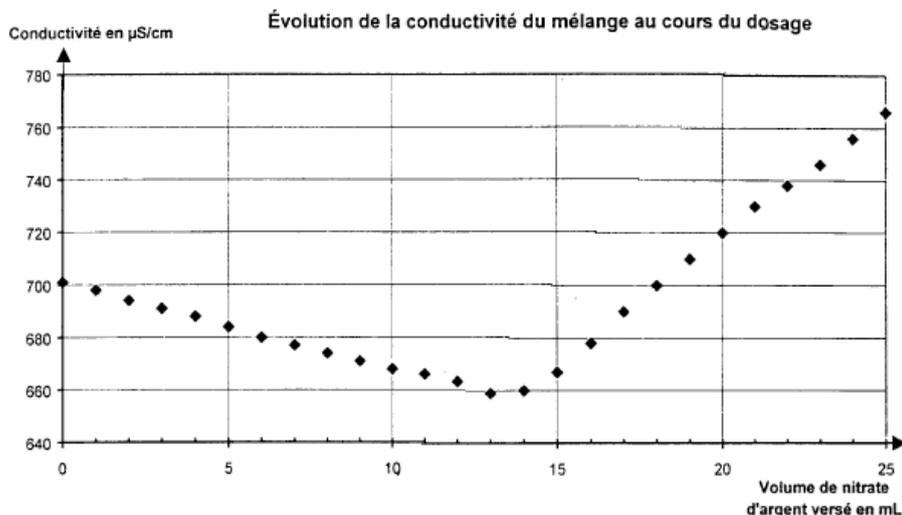
TYPE BAC 5 : TITRAGE DES IONS CHLORURE

L'Adiaril® est une préparation de régime pour réhydrater les enfants en cas de diarrhée. Ce produit ne contient ni lait, ni protéine de lait, ni gluten. On dilue chaque sachet de 7 g dans l'eau pour obtenir 200 mL de solution.

On se propose de vérifier la masse d'ions chlorure dans un sachet.

Pour cela on décide de réaliser un titrage par conductimétrie. On dissout un sachet d'Adiaril® dans $V = 200$ mL d'eau. On prélève $V_2 = 20,0$ mL de cette solution (S) que l'on place dans un bécher et on ajoute 200 mL d'eau distillée. On plonge dans le milieu une cellule de conductimétrie et on mesure la conductivité du mélange après chaque ajout de solution de nitrate d'argent de concentration $C = 4,25 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

On obtient le graphe suivant :



Composition de l'Adiaril®
(extrait du tableau figurant sur la boîte) :

	Pour un sachet de 7 g (soit 200 mL de solution)
Glucose	2,65 g
Saccharose	2,49 g
Sodium	0,274 g
Potassium	0,156 g
Chlorure	0,210 g
Citrate	0,376 g
Gluconate	0,778 g

Donnée: Masse molaire atomique du chlore: 35,5 g.mol⁻¹

1. A propos du protocole :

1.1. Quelle verrerie utiliseriez-vous pour préparer la solution de 200 mL d'Adiaril® ?

On utiliserait une fiole jaugée de 200 mL. La dissolution du comprimé aura lieu dans cette fiole.

1.2. Quelle verrerie utiliseriez-vous pour prélever $V_2 = 20,0$ mL de solution ?

Pour prélever $V_2 = 20,0$ mL, on utiliserait une pipette jaugée.

2. On donne les conductivités ioniques molaires des ions présents dans la solution d'Adiaril® :

Ion	Sodium	Potassium	Chlorure	Citrate	Gluconate	Argent	Nitrate
Formule	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Ci ³⁻	gluc ⁻	Ag ⁺	NO ₃ ⁻
λ conductivité ionique molaire en mS.m ² .mol ⁻¹	5,01	7,35	7,63	21,0	1,50	6,19	7,14

Avant l'équivalence :

2.1. Exprimer littéralement la conductivité σ_1 , du mélange.

Avant l'équivalence, les ions argent Ag⁺ apportés sont totalement consommés. Ils n'interviennent pas dans l'expression de σ_1 . Les ions nitrate apportés sont spectateurs, ils interviennent dans l'expression de σ_1 . Le comprimé d'Adiaril® contient des ions sodium, potassium, chlorure, citrate, gluconate.

Tous les ions sont en solution aqueuse, la notation (aq) n'est pas indiquée pour alléger l'expression.

$$\sigma_1 = \lambda(\text{Na}^+).\text{[Na}^+] + \lambda(\text{K}^+).\text{[K}^+] + \lambda(\text{Cl}^-).\text{[Cl}^-] + \lambda(\text{Ci}^{3-}).\text{[Ci}^{3-}] + \lambda(\text{gluc}^-).\text{[gluc}^-] + \lambda(\text{NO}_3^-).\text{[NO}_3^-]$$

2.2. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_1 = B + D_1$ avec B terme pratiquement constant et D₁ terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D₁ ?

Les ions chlorure sont consommés, [Cl⁻] diminue;

Les ions NO₃⁻ sont apportés sans être consommés, [NO₃⁻] augmente.

Si on néglige les variations de volume, on peut considérer que les concentrations des autres ions ne varient pas.

$$\sigma_1 = \lambda(\text{Na}^+).\text{[Na}^+] + \lambda(\text{K}^+).\text{[K}^+] + \lambda(\text{Cl}^{3-}).\text{[Cl}^{3-}] + \lambda(\text{gluc}^-).\text{[gluc}^-] + \lambda(\text{Cl}^-).\text{[Cl}^-] + \lambda(\text{NO}_3^-).\text{[NO}_3^-]$$

B
fait intervenir les ions:
Na⁺ , K⁺ , Cl³⁻ , gluc⁻

D₁
fait intervenir les ions:
Cl⁻ et NO₃⁻

2.3. En déduire que la conductivité du mélange diminue faiblement avant l'équivalence.

Dans le milieu réactionnel, on peut considérer que pour chaque Cl⁻ consommé, il est apporté un NO₃⁻ . Or $\lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NO}_3^-)$ (légèrement), donc la conductivité σ_1 diminue légèrement avant l'équivalence.

Après l'équivalence :

2.4. Exprimer littéralement la conductivité σ_2 du mélange.

Les ions Cl⁻ ont été totalement consommés. Ils ne jouent aucun rôle sur σ_2 .

Les ions Ag⁺ ajoutés ne réagissent plus, ils s'accumulent en solution.

$$\sigma_2 = \lambda(\text{Na}^+).\text{[Na}^+] + \lambda(\text{K}^+).\text{[K}^+] + \lambda(\text{Cl}^{3-}).\text{[Cl}^{3-}] + \lambda(\text{gluc}^-).\text{[gluc}^-] + \lambda(\text{Ag}^+).\text{[Ag}^+] + \lambda(\text{NO}_3^-).\text{[NO}_3^-]$$

2.5. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_2 = B + D_2$ avec B terme pratiquement constant et D₂ terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D₂ ?

Il n'y a plus de réaction au delà de l'équivalence, les ions apportés par la solution de nitrate d'argent voient leur concentration augmenter.

Si on néglige les variations de volume, on peut considérer que les concentrations des autres ions ne varient pas.

$$\sigma_2 = \lambda(\text{Na}^+).\text{[Na}^+] + \lambda(\text{K}^+).\text{[K}^+] + \lambda(\text{Cl}^{3-}).\text{[Cl}^{3-}] + \lambda(\text{gluc}^-).\text{[gluc}^-] + \lambda(\text{Ag}^+).\text{[Ag}^+] + \lambda(\text{NO}_3^-).\text{[NO}_3^-]$$

B
fait intervenir les ions:
Na⁺ , K⁺ , Cl³⁻ , gluc⁻

D₂
fait intervenir les ions:
Ag⁺ et NO₃⁻

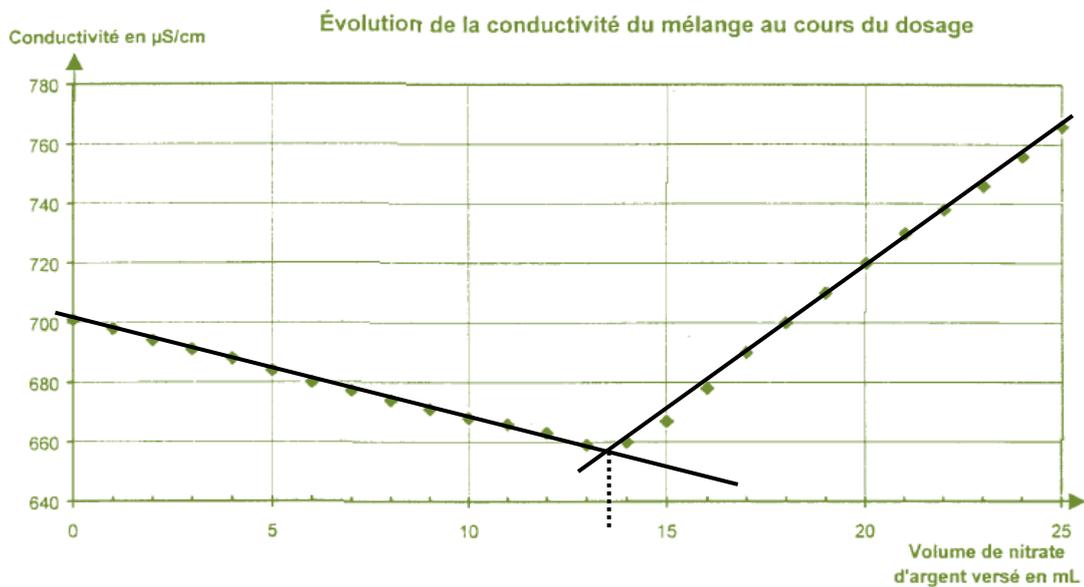
2.6. En déduire que la conductivité du mélange augmente nettement après l'équivalence.

[Ag⁺] et [NO₃⁻] augmentent donc le terme D₂ contribue nettement à l'augmentation de σ_2 .

3. Exploitation :

3.1. Déterminer sur le graphe donné le volume de la solution nitrate d'argent versé à l'équivalence.

On trace deux droites moyennes suivant l'évolution de σ . Le point d'intersection de ces droites a pour abscisse V_E (volume équivalent). On lit **V_E = 13,5 mL**.



3.2. En déduire la concentration des ions chlorure présents dans la solution (S).

À l'équivalence, les ions Ag^+ et Cl^- ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit $n_{\text{Ag}^+ \text{ versée}} = n_{\text{Cl}^- \text{ initiale}}$

$$C \times V_E = C_S \times V_S \quad \text{soit} \quad C_S = \frac{C \times V_E}{V_S} = \frac{4,25 \times 10^{-2} \times 13,5}{20,0} = 2,87 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.3. En déduire la masse m_{exp} d'ions chlorure dans le sachet.

$$m_{\text{exp}} = n \times M_{\text{Cl}} = C_S \times V \times M_{\text{Cl}}$$

$$\text{Le sachet a été dissous dans un volume } V = 200 \text{ mL} : m_{\text{exp}} = 2,87 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3} \times 35,5 = 204 \text{ mg}$$

Pour ce calcul, on a utilisé la valeur non arrondie de C_S

3.4. Comparer votre résultat à celui lu sur l'étiquette m_{lue} en calculant l'erreur relative.

$$\text{erreur relative (en \%)} = \frac{|204 - 210|}{210} \times 100 = 3,0 \% \quad \text{Calcul effectué avec la valeur non arrondie de } m_{\text{exp}}.$$

L'indication portée sur l'étiquette est correcte, les 3% d'erreur peuvent être attribués à une mauvaise lecture de V_E .

TYPE BAC 6 : VITAMINE C DANS LA ROSE

Protocole expérimental

On dissout dans l'eau, le contenu d'une gélule de cynorhodon dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Puis, on réalise le titrage pH-métrique du contenu de la fiole à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : Masses molaires atomiques : $M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Calculer la masse molaire moléculaire de l'acide ascorbique notée M_{AH} .

Formule brute de la vitamine C : $C_6H_8O_6$

Masse molaire de la vitamine C : $M(C_6H_8O_6) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 176,0 \text{ g.mol}^{-1}$

2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Équation de la réaction de support du titrage : $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

3. L'équivalence acido-basique.

3.1. Définir par une phrase l'équivalence acido-basique.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage.

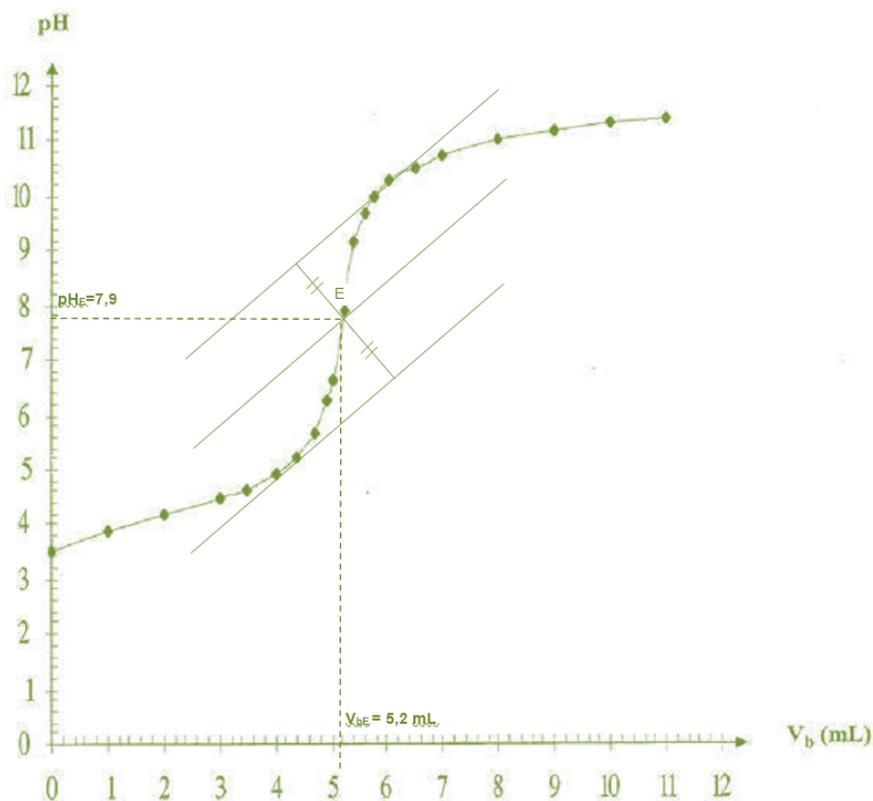
3.2. Donner la relation entre les quantités de matière des réactifs introduits à l'équivalence.

À l'équivalence : $n(AH)_{\text{fiole}} = n(HO^-)_{\text{versée}}$

4. Le suivi du titrage permet le tracé de la courbe fournie en **annexe**.

4.1. En précisant la méthode employée, déterminer les coordonnées du point d'équivalence de ce titrage.

En utilisant la méthode des tangentes on obtient les coordonnées du point équivalent E ($V_{bE} = 5,2 \text{ mL}$; $pH_E = 7,9$)



4.2. En déduire la quantité de matière en acide ascorbique n_{AH} contenue dans une gélule de cynorhodon.

$$n_{AH} = n(HO^-)_{\text{versée}}$$

$$n_{AH} = C_b \cdot V_{bE} = 0,10 \times 5,2 \times 10^{-3} = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

4.3. En déduire la masse m_{AH} d'acide ascorbique présente dans une gélule.

$$m_{AH} = n_{AH} \cdot M_{AH}$$

$$m_{AH} = 5,2 \times 10^{-4} \times 176 = 0,092 \text{ g} = 92 \text{ mg}$$

4.4. Un comprimé de Laroscorbine 500[®] contient 500 mg d'acide ascorbique. Quel est, entre la gélule de cynorhodon et le comprimé de Laroscorbine, le composant le plus riche en vitamine C ?

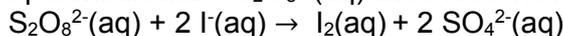
Un comprimé de Laroscorbine 500 contient 500 mg de vitamine C ; le comprimé est donc plus riche en vitamine C que la gélule de cynorhodon (500 mg > 92 mg).

2. Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation

A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique

Suivi temporel et modélisation macroscopique

Exercice 35 : La réaction des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}(aq)$ avec les ions iodure $I^-(aq)$ a pour équation :



On réalise deux expériences A et B avec deux mélanges initiaux identiques. L'expérience A est réalisée à 20°C alors que l'expérience B est réalisée à 35°C. Au fur et à mesure que le système évolue, on détermine la quantité de diiode $n(I_2)$ formé pendant des durées égales Δt_i :

	Δt_1 de 0 à 60 s	Δt_2 de 60 à 120 s	Δt_3 de 120 à 180 s
A	30	23	19
B	45	30	20

1. Montrer le rôle de la concentration des réactifs sur la rapidité d'évolution d'un système.

Lors de l'expérience A, la quantité de diiode I_2 formé diminue au cours du temps. Pendant 60 s, les quantités produites sont moins importantes : plus la concentration des réactifs diminue, moins on forme de produits, donc plus l'évolution du système est lente.

Le raisonnement est identique pour l'expérience B.

2. Montrer le rôle de la température sur la cinétique de cette réaction.

Les deux expériences A et B partent des mêmes quantités initiales de réactifs. Lors de l'expérience B, il est produit plus de diiode I_2 à chaque intervalle de temps, donc l'évolution du système lors de l'expérience B est plus rapide. Or, l'expérience B est réalisée à une température supérieure à celle de A.

On en conclut que la température augmente la rapidité d'évolution du système.

Exercice 36 : On suit l'évolution de la concentration en diiode de quatre mélanges réactionnels (A, B, C et D) lors de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$, les ions iodure $I^-(aq)$ et les ions hydrogène $H^+(aq)$. L'équation s'écrit : $H_2O_2(aq) + 2 I^-(aq) + 2 H^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2 H_2O(l)$

Le diiode est la seule espèce colorée.

Les quantités initiales des réactifs dans les mélanges réactionnels de volumes égaux sont données ci-dessous :

Pour chaque mélange, on trace l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps :

1. Justifier l'utilisation d'un spectrophotomètre pour suivre l'évolution de la concentration en diiode dans les mélanges.

I_2 est l'espèce qui donne la couleur à la solution.

2. En comparant les courbes deux à deux, montrer l'influence de la concentration sur la rapidité d'évolution d'un système.

A et B : quand on divise par 2 la concentration initiale en ions iodure I^- de la solution (expérience B), le diiode I_2 se forme moins vite qu'à l'expérience A.

B et C : quand on divise par 2 la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (expérience C), le diiode I_2 se forme moins vite qu'à l'expérience B.

A et D : quand on divise par 2 la concentration initiale en ion hydrogène H^+ (expérience D), le diiode I_2 se forme moins vite qu'à l'expérience A.

Ainsi, quand la concentration des réactifs diminue, le système évolue plus lentement.

Exercice 37 : La rhodamine, utilisée comme colorant dans l'industrie du papier, doit être éliminée des effluents industriels. Pour étudier sa photo-dégradation en présence d'un catalyseur, le dioxyde de titane, on expose à la lumière une solution de rhodamine. On relève l'absorbance A de la solution au cours du temps. Sur le graphique ci-dessous, le rapport $\frac{A}{A_0}$ représente le rapport entre l'absorbance A mesurée et l'absorbance A_0 de la solution avant l'exposition à la lumière.

- Justifier à l'aide du graphique que le dioxyde de titane est bien un catalyseur et non un réactif.
Le dioxyde de titane est bien un catalyseur et non un réactif, puisque même s'il n'est pas présent (courbe verte), la réaction a lieu.
- Déterminer l'influence de la concentration en catalyseur sur la cinétique de la réaction.
On constate que plus la concentration en catalyseur augmente, plus la courbe décroît rapidement en fonction du temps, donc plus l'évolution du système est rapide.

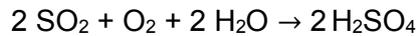
Exercice 38 :

Document A : La découverte de la catalyse.

« Le mot « catalyse » fut créé par Berzelius. C'est pour quoi on lui fit l'honneur de cette découverte, alors qu'elle est due à deux Français, Clément et Desormes, son beau-père. C'est en 1806, dans une note à l'Institut de France à propos de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres à plomb, que se trouve expliqué pour la première fois le mécanisme catalytique. »

Document B : La chambre à plomb.

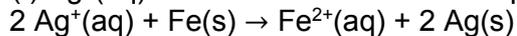
Le procédé des chambres à plomb est le procédé historique de production industrielle de l'acide sulfurique. Introduit par John Roebuck en 1746, il met en œuvre une réaction d'équation :



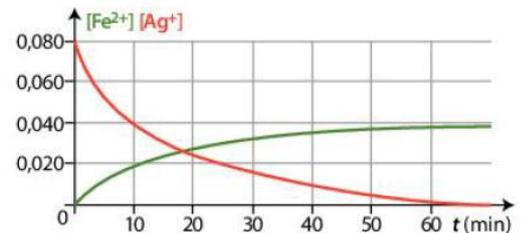
La réaction est plus rapide en présence d'oxydes d'azote. Ces derniers sont continuellement recyclés.

- Extraire deux informations montrant que les oxydes d'azote agissent comme catalyseurs.
La réaction est plus rapide en présence des oxydes d'azote.
Ils sont constamment recyclés, donc totalement régénérés.

Exercice 39 : On trace l'évolution, en fonction du temps, des concentrations d'un mélange réactionnel en ions fer (II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et en ions argent (I) $\text{Ag}^+(\text{aq})$ au cours de la réaction d'équation :



Le métal fer est en excès.



- Évaluer la durée t_f de la réaction.

$t_f = 60 \text{ min}$.

- Déterminer, par deux méthodes différentes, le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$.

Méthode 1 : les ions argent Ag^+ sont limitants et leur quantité initiale est égale à $0,080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour une concentration égale à $0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t_{1/2} = 10 \text{ min}$.

Méthode 2 : la quantité finale d'ions fer (II) Fe^{2+} est égale à $0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction correspond au moment où la quantité d'ions fer (II) Fe^{2+} atteint la moitié de sa quantité maximale, soit $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Donc $t_{1/2} = 10 \text{ min}$.

- Le comparer à la durée de réaction, t_f .

$t_f = 6 \times t_{1/2}$. La réaction est achevée.

Exercice 40 : En solution dans le tétrachlorométhane, le pentaoxyde de diazote N_2O_5 se décompose lentement en dioxygène O_2 et en dioxyde d'azote NO_2 . On suit l'évolution temporelle de la concentration en N_2O_5 de la solution :

$t \text{ (min)}$	0	5	10	20	30	40	50	60
$[\text{N}_2\text{O}_5]_t \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	250	210	176	125	89	62	43	31

- Écrire l'équation de la réaction.



- Déterminer, à partir du tableau puis graphiquement, les vitesses volumiques de disparition du pentaoxyde de diazote à $t_1 = 5 \text{ min}$.

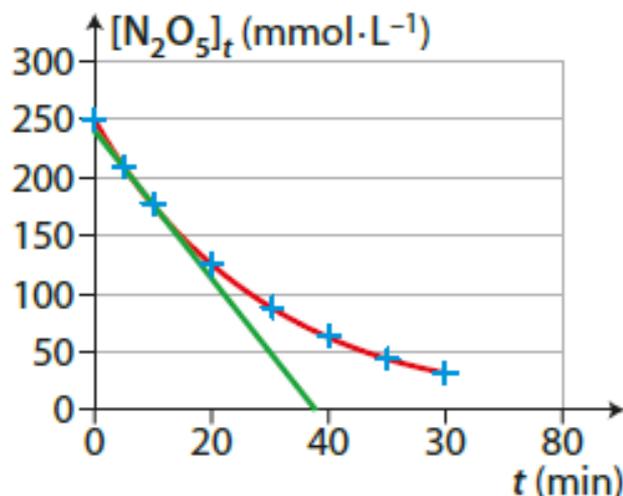
À partir du tableau : la vitesse volumique de disparition est égale à l'opposé de la pente de la courbe au point considéré.

Calcul de la pente en $t_1 = 5 \text{ min}$: $\frac{176-210}{10-5} = - 6,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Donc $v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}_5)(t_1) = 6,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Graphiquement : on trace la courbe $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = f(t)$ et on calcule la pente de la tangente au point $t_1 = 5 \text{ min}$ qui vaut environ : $\frac{250-0}{0-35} = -7,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

donc $v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}_5)(t_1) = 7,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.



3. Expliquer les écarts éventuels constatés.

Les écarts proviennent de la manière de calculer la pente. Dans le premier cas, on utilise deux points expérimentaux, dans l'autre cas on trace une tangente au point $t = 5 \text{ min}$. La deuxième méthode est généralement plus précise.

Exercice 41 : On étudie la décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 .

t (min)	0	5	10	20	30	40	50	60
$[\text{N}_2\text{O}_5]_t \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	250	210	176	125	89	62	43	31

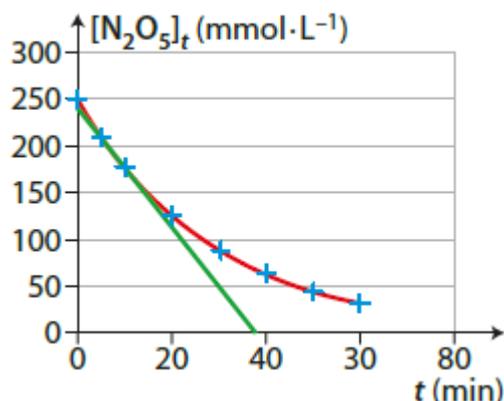
1. Recopier les données expérimentales dans un tableau, puis calculer la valeur de la vitesse de disparition du pentaoxyde de diazote aux différentes dates du tableau.

On calcule :

$$v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}_5)(t_i) = - \frac{[\text{N}_2\text{O}_5](t_{i+1}) - [\text{N}_2\text{O}_5](t_i)}{t_{i+1} - t_i}$$

t (min)	Concentration (mmol · L ⁻¹)	Vitesse disparition (mmol · L ⁻¹ · min ⁻¹)
0	250	8
5	210	6,8
10	176	5,1
20	125	3,6
30	89	2,7
40	62	1,9
50	43	1,2
60	31	

2. Tracer le graphe de l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration $[\text{N}_2\text{O}_5]_t$.

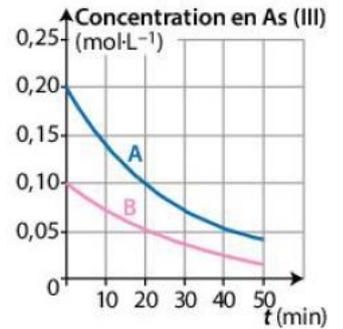


3. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au pentaoxyde de diazote.

On constate que le graphe est une droite passant par l'origine, donc la vitesse volumique de disparition du réactif est proportionnelle à la concentration de N_2O_5 au cours du temps. La réaction suit donc une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 .

Exercice 42 : À 25 °C, on étudie la réaction de l'arsenic (III) avec le peroxyde d'hydrogène en large excès.

On trace l'évolution temporelle de la concentration en arsenic (III) de deux solutions A et B de concentrations initiales différentes en arsenic (III).



1. Déterminer les temps de demi-réaction.

Solution A : la concentration initiale en arsenic (III) As (III) est égale à $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le temps de demi-réaction correspond au temps pour lequel la concentration en arsenic (III) As (III) a été divisée par deux par rapport à la concentration initiale. Cela correspond sur le graphe à $t_{1/2} = 20 \text{ min}$.

Solution B : la concentration initiale en arsenic (III) As (III) vaut $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le temps de demi-réaction correspond au temps pour lequel la concentration en arsenic (III) As (III) a été divisée par deux par rapport à la concentration initiale. Cela correspond sur le graphe à $t_{1/2} = 20 \text{ min}$.

2. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'arsenic (III).

On remarque que $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en arsenic (III) As (III). La réaction suit donc une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'arsenic (III) As (III).

Exercice 43 : On étudie la décomposition au cours du temps, en présence d'un catalyseur, de deux solutions de concentrations initiales différentes en peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$ (courbes 1 et 2).

1. Déterminer si l'évolution de la concentration $[H_2O_2]_t$ suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.

Le réactif limitant est le peroxyde d'hydrogène puisque sa concentration est nulle à l'état final. On en déduit graphiquement :

Pour la courbe 1 : $[H_2O_2]_0 = 18,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour la courbe 2 : $[H_2O_2]_0 = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour chaque évolution, on déduit graphiquement les mêmes temps de demi-réaction : $t_{1/2} = 6 \text{ min}$.

Les temps de demi-réaction étant les mêmes, la réaction est donc de l'ordre 1 par rapport à H_2O_2 .

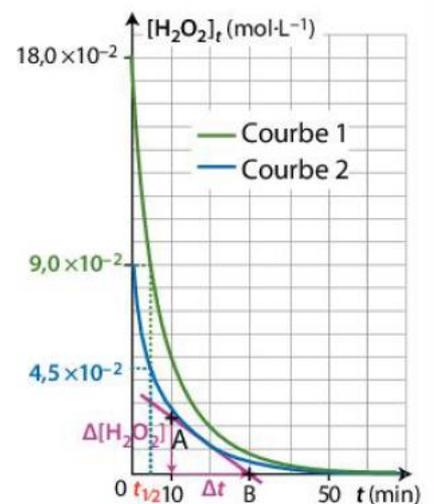
2. Déterminer graphiquement la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène à la date $t = 20 \text{ min}$.

On trace la tangente à la courbe 2 à $t = 20 \text{ min}$. On choisit deux points A et B sur la tangente.

Le coefficient directeur s'exprime par :

$$\frac{[H_2O_2]_A - [H_2O_2]_B}{t_A - t_B} = \frac{(2,4 \times 10^{-2} - 0)}{(10 - 30)} = -1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

La valeur de la vitesse de disparition s'en déduit : $v_{30} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$



TYPE BAC 7 : DEUX ANTISEPTIQUES

Le Lugol et l'eau oxygénée sont deux antiseptiques couramment utilisés. Les indications portées sur deux flacons de solutions commerciales contenant chacun un de ces antiseptiques sont données dans le tableau ci-dessous.

Lugol (solution S_0)	eau oxygénée (solution S_1)
Composition : iodine solution (eau iodée)	Composition : eau oxygénée stabilisée. Titre : 10 volumes. Solution pour application locale. Usage externe.

On se propose dans cet exercice de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre afin d'utiliser cet appareil pour :

- déterminer le titre de la solution S_0 de Lugol ;
- étudier la cinétique d'une transformation chimique mettant en jeu l'eau oxygénée.

1. Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

On dispose de six solutions aqueuses de diiode de concentrations molaires apportées différentes. La mesure de l'absorbance A de chaque solution a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible réglé à la longueur d'onde $\lambda = 500$ nm.

Le spectrophotomètre utilisé admet une gamme de mesures pour l'absorbance de $A_0 = 0$ à $A_{\max} = 2,00$.

Parmi les espèces chimiques présentes le diiode est la seule espèce qui absorbe à 500 nm. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'étalonnage de la Figure 1.

1.1. Justifier, à partir de la courbe d'étalonnage, que les grandeurs portées sur le graphe sont liées par une relation de la forme $A = k[I_2]$.

La courbe représentative de $A = f([I_2])$, figure 1, est une droite qui passe par l'origine. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en diiode, on peut écrire : $A = k[I_2]$ (k coefficient de proportionnalité).

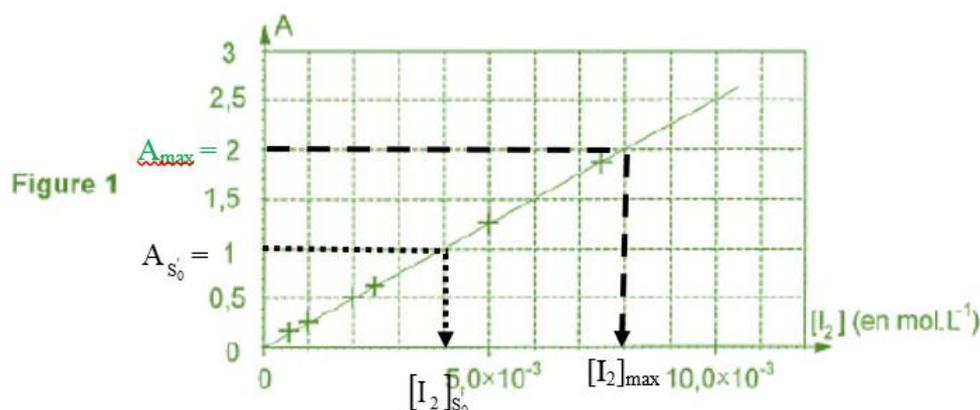
1.2. On note $[I_2]_{\max}$ la concentration molaire apportée en diiode au-delà de laquelle l'absorbance d'une solution de diiode n'est pas mesurable par le spectrophotomètre utilisé ici.

Déterminer graphiquement la valeur de $[I_2]_{\max}$ en faisant clairement apparaître la méthode utilisée sur la Figure 1.

$$A_{\max} = 2,00$$

L'abscisse du point d'ordonnée correspondante nous donne la valeur de $[I_2]_{\max}$

$$[I_2]_{\max} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



2. Titre du Lugol

Pour déterminer le titre en diiode du Lugol, il est ici nécessaire de diluer dix fois la solution commerciale S_0 . La solution obtenue est notée S_0' . Le matériel mis à disposition est le suivant :

- bechers 50 mL, 100 mL, 250 mL ;
- pipettes jaugées 5,0 mL, 10,0 mL, 20,0 mL ;
- éprouvettes graduées 10 mL, 20 mL, 100 mL ;
- fioles jaugées 100,0 mL, 250,0 mL, 500,0 mL.

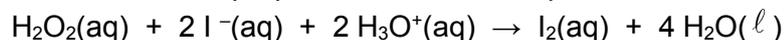
2.1. Choisir, sans justification, le matériel nécessaire pour préparer S_0' .

La solution est diluée dix fois, il nous faut donc une pipette jaugée de 10,0 mL et une fiole jaugée de 100,0 mL.

- 2.2. Sans modifier les réglages du spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de la solution S_0' : $A_{S_0'} = 1,00$.
- 2.2.1. Déterminer graphiquement sur la Figure 1 la concentration molaire apportée en diiode de la solution S_0' . On fera clairement apparaître la méthode graphique utilisée.
On prend l'abscisse du point d'ordonnée $A_{S_0'} = 1,00$, soit $[I_2]_{S_0} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- 2.2.2. En déduire la concentration molaire apportée c_L en diiode du Lugol (solution commerciale S_0)
 $c_L = 10 \times [I_2]_{S_0}$ (solution S_0 diluée dix fois) $c_L = 10 \times 4,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 2.2.3. Pourquoi a-t-il été nécessaire de diluer le Lugol (solution commerciale S_0) ?
Si on ne diluait pas la solution commerciale, l'absorbance serait non mesurable car $c_L > [I_2]$

3. Étude cinétique d'une transformation chimique mettant en jeu l'eau oxygénée et libérant du diiode

La transformation qui a lieu dans l'étude proposée est modélisée par la réaction dont l'équation d'oxydoréduction s'écrit :



La mesure de l'absorbance du diiode présent dans le milieu réactionnel, à longueur d'onde 500 nm, permet de suivre l'évolution temporelle de la quantité de diiode formé et de réaliser ainsi un suivi cinétique.

Afin de réaliser ce suivi cinétique :

- on prépare une solution S_2 (concentration c_2) 10 fois moins concentrée que la solution S_1 (concentration c_1) d'eau oxygénée commerciale ;
- on mélange dans un bécher, $V = 5,0 \text{ mL}$ d'acide sulfurique et $V_3 = 9,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium, $K^+(aq) + I^-(aq)$;
- à l'instant de date $t_0 = 0 \text{ s}$, on introduit rapidement, dans ce bécher, un volume $V_2 = 1,0 \text{ mL}$ de la solution S_2 d'eau oxygénée $H_2O_2(aq)$.

Un échantillon du milieu réactionnel est versé dans une cuve que l'on introduit dans le spectrophotomètre. Dans les conditions de l'expérience, les ions iodure $I^-(aq)$ et les ions oxonium $H_3O^+(aq)$ sont introduits en excès par rapport à l'eau oxygénée.

3.1. Définir un oxydant.

Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

3.2. Écrire les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction étudiée et les demi-équations électroniques correspondantes.

Couple $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$: $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = 2 H_2O(l)$ mais ici, vu l'équation chimique proposée, on écrira plutôt : $H_2O_2(aq) + 2 H_3O^+(aq) + 2 e^- = 4 H_2O(l)$

Couple $I_2(aq) / I^-(aq)$: oxydation $2 I^-(aq) = I_2(aq) + 2 e^-$

3.3. Établissez un tableau d'avancement littéral de la réaction.

Relation stœchiométrique		$H_2O_2(aq) + 2 I^-(aq) + 2 H_3O^+(aq) = I_2(aq) + 4 H_2O(l)$				
État du système	Avancement	Bilan de matière en mol				
État initial	0	$c_2 \cdot V_2$	excès	excès	0	solvant
Au cours de la transformation	x	$c_2 \cdot V_2 - x$	excès	excès	x	solvant
État final	x_f	$c_2 \cdot V_2 - x_f$	excès	excès	x_f	solvant
État final si la transformation est totale	x_{\max}	$c_2 \cdot V_2 - x_{\max} = 0$	excès	excès	$x_{\max} = c_2 \cdot V_2$	solvant

3.4. À l'aide de ce tableau, établir l'expression de l'avancement $x(t)$ de la réaction en fonction de $[I_2](t)$, la concentration molaire en diiode présent dans le milieu réactionnel et de V_{tot} volume du mélange.

$[I_2](t) = \frac{n_{I_2}(t)}{V_{\text{tot}}}$, or d'après le tableau d'avancement $n_{I_2}(t) = x(t)$.

$[I_2](t) = \frac{x(t)}{V_{\text{tot}}}$ soit $x(t) = [I_2](t) \times V_{\text{tot}}$

3.5. On rappelle que l'absorbance est liée à la concentration molaire volumique du diiode par la relation $A = k \cdot [I_2]$. Donnez l'expression de la vitesse volumique $v(t)$ d'apparition du diiode puis montrez qu'elle peut se mettre sous la forme : $v(t) = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA(t)}{dt}$.

$$v(t) = \frac{1}{V_{\text{tot}}} \frac{d(x(t))}{dt} = \frac{1}{V_{\text{tot}}} \frac{d([I_2](t) \cdot V_{\text{tot}})}{dt} = \frac{V_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}} \frac{d([I_2](t))}{dt} = \frac{d([I_2](t))}{dt}$$

or $A = k \cdot [I_2]$, soit $[I_2] = \frac{A}{k}$

$$v(t) = \frac{d\left(\frac{A(t)}{k}\right)}{dt} = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA(t)}{dt}$$

3.6. On note v_0 la vitesse volumique d'apparition du diiode à l'instant de date $t_0 = 0$ min et v_1 celle à l'instant de date $t_1 = 5,0$ min.

3.6.1. Parmi les relations données ci-dessous, choisir celle qui convient, en justifiant graphiquement, à partir de la Figure 2 de

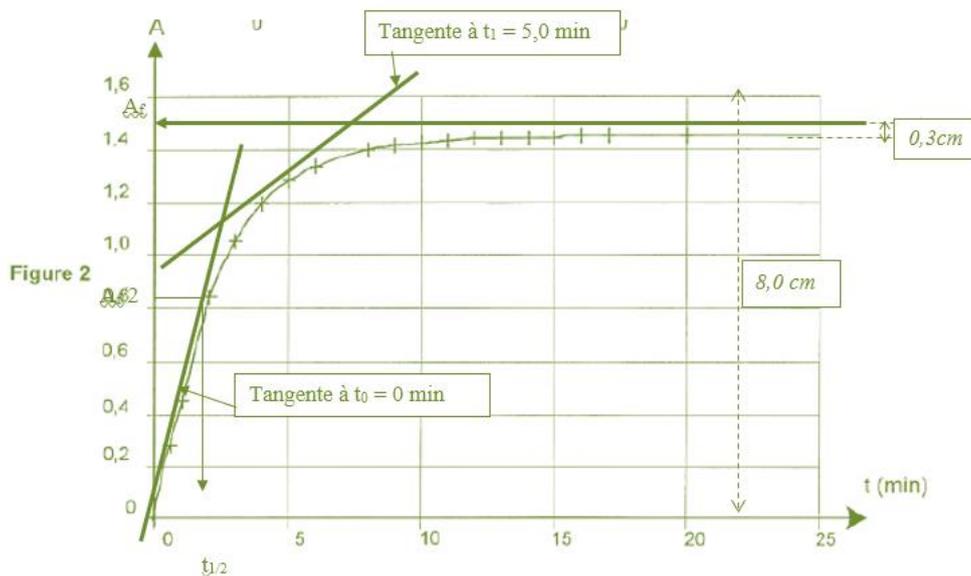
$$v_0 > v_1$$

$$v_0 < v_1$$

$$v_0 = v_1$$

$\frac{dA(t)}{dt}$ correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t .

Pour $t_1 > t_0$, ce coefficient diminue, voir tracé des tangentes sur la figure, donc $v_0 > v_1$



3.6.2. Quel facteur cinétique permet d'expliquer cette évolution ?

La concentration en réactifs diminue au cours du temps donc la vitesse de réaction diminue également.

3.7. Temps de demi-réaction

Définir puis déterminer graphiquement la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en faisant apparaître clairement la méthode utilisée sur la Figure 2.

Entre $A = 1,4$ et $A = A_f$, il y a $0,3$ cm, soit $0,3 \times 0,2 = 0,06$ donc $A_f = 1,46$.

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

Soit $x(t_{1/2}) = x_f / 2$.

On a montré dans la question précédente que l'avancement x est proportionnel à l'absorbance.

Donc pour $x = x_f$ alors $A = A_f$, et pour $x(t_{1/2}) = x_f/2$ alors $A(t_{1/2}) = A_f / 2$.

On détermine l'échelle horizontale de la figure: $12,5$ cm \rightarrow 25 min soit $1,0$ cm \rightarrow 2 min.

On obtient graphiquement: pour $A = A_f/2 = 0,73$ (soit $0,73/0,2 = 3,65$ cm verticalement)

alors $t_{1/2} \rightarrow 0,9$ cm soit $t_{1/2} = 2 \times 0,9$ min. On considère que $t_{1/2} = 2$ min. (voir courbe ci-dessus)

TYPE BAC 8 : SUIVI CINÉTIQUE ET TRANSFORMATION

Les ions iodure (I^-) réagissent avec les ions peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$).

L'équation associée à la réaction s'écrit : $2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$ (1)

En présence d'ions iodure, le diiode se transforme en ions triiodure (I_3^-) de couleur brune.

Pour simplifier l'écriture, on raisonnera à partir de l'équation (1) sans tenir compte de la formation des ions triiodure.

A un instant pris pour origine des dates ($t = 0$ min), on réalise un mélange réactionnel S à partir d'un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $c_1 = 5,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ et d'un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution aqueuse de peroxydisulfate de sodium ($2Na^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $c_2 = 5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

1. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique.

On souhaite étudier la formation du diiode au cours du temps par spectrophotométrie.

Un prélèvement du mélange réactionnel S est introduit rapidement dans la cuve d'un spectrophotomètre dont la longueur d'onde est réglée sur une valeur adaptée à l'absorption par le diiode. On admettra que le diiode est la seule espèce colorée présente dans le mélange et qu'au cours de l'expérience la température de la solution reste constante.

Les résultats des mesures d'absorbance en fonction du temps sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

t (min)	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	50	60	90
A	0,08	0,13	0,23	0,31	0,39	0,45	0,50	0,55	0,59	0,62	0,65	0,74	0,77	0,79	0,79	0,79

1.1. La spectrophotométrie est une méthode non destructive pour suivre l'évolution d'un système chimique. Proposer une autre méthode de suivi cinétique non destructive.

On peut effectuer un suivi cinétique par différentes techniques non destructives (qui n'affectent pas le milieu réactionnel):

- mesure de pression
- mesure de conductance G ou conductivité σ
- mesure de volume gazeux

1.2. La mesure de l'absorbance A de solutions aqueuses de diiode de différentes concentrations molaires c montre que A est proportionnelle à c. On détermine le coefficient de proportionnalité k à partir du couple de valeurs ($c = 5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; $A = 1,70$).

1.2.1. Montrer que la valeur du coefficient de proportionnalité k vaut $3,4 \times 10^2$ et préciser son unité.

A est proportionnelle à c, donc $A = k \cdot c$ soit $k = \frac{A}{c}$

Avec le couple de valeurs proposé $k = \frac{1,70}{5,0 \times 10^{-3}} = 3,4 \times 10^2$ L.mol⁻¹

1.2.2. Montrer, que pour que le mélange réactionnel S réalisé au début de l'étude, la quantité de matière de diiode formé à l'instant t s'exprime sous la forme : $n_{I_2}(t) = \frac{A(t)}{k} (V_1 + V_2)$

Le mélange réactionnel absorbe de la lumière à cause de la présence du diiode. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en diiode notée c. On a donc $c = \frac{A}{k}$

$n_{I_2}(t) = c \times V$ avec V volume du mélange réactionnel = $V_1 + V_2$

on retrouve bien $n_{I_2}(t) = \frac{A(t)}{k} (V_1 + V_2)$

1.2.3. Calculer la quantité de matière de diiode formé à l'instant de date t = 90 min.

Pour t = 90 min, on lit dans le tableau A = 0,79.

$$n_{I_2}(90) = \frac{0,79}{3,4 \times 10^2} (10 + 10) \times 10^{-3} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

1.3. On note x l'avancement de la réaction à l'instant de date t. a cet instant, la quantité de diiode formé est égale à x. En utilisant les valeurs expérimentales et la relation donnée à la question 1.2.3., on obtient la courbe traduisant l'évolution de x en fonction du temps ;

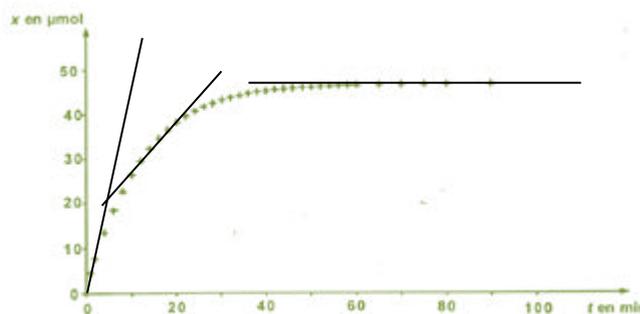
On pourrait montrer que la vitesse d'apparition v du diiode peut se mettre sous la forme : $v = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt}$ où V_S correspond au volume de la solution.

1.3.1. En précisant la méthode utilisée, décrire l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

$$v = \frac{1}{V_S} \frac{dx}{dt}$$

Le terme $\frac{dx}{dt}$ est égal au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de la fonction $x = f(t)$ à la date t . Donc la vitesse est proportionnelle à ce coefficient directeur.

On constate que ce coefficient diminue au cours du temps, donc v diminue. Pour $t > 80$ min, la tangente est horizontale, donc $v = 0$. La transformation est terminée.



1.3.2. La justifier d'après les connaissances du cours.

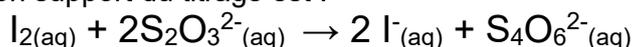
Au fur et à mesure, les réactifs sont consommés et donc leurs concentrations diminuent. Ceci explique la baisse de la vitesse de réaction au cours du temps. Pour $t > 80$ min, le réactif limitant est totalement consommé, la transformation n'évolue plus.

1.3.3. Donner une méthode qui permettrait d'obtenir plus rapidement la même quantité finale de diiode à partir du même mélange réactionnel S. Tracez à main levée sur l'annexe une courbe correspondant à cette cinétique plus rapide.

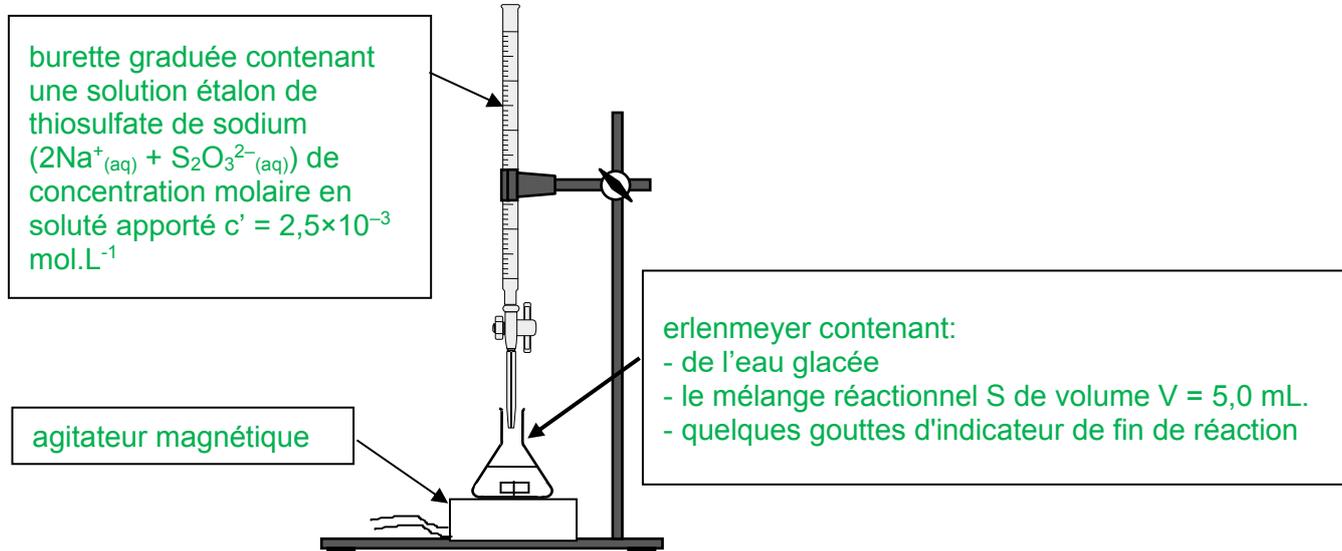
Il faudrait augmenter la température pour obtenir plus rapidement l'état final.

2. titrage du diiode formé après 90 minutes de réaction.

On veut vérifier par un titrage la quantité de matière de diiode formé à l'instant de date $t = 90$ min. Pour cela, à cet instant, on introduit dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée un échantillon de volume $V = 5,0$ mL du mélange réactionnel S. A l'aide d'une solution étalon de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $c' = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on titre le diiode présent dans l'échantillon en présence d'un indicateur de fin de réaction. L'équivalence est atteinte pour un volume $V'_E = 9,2$ mL. L'équation associée à la réaction support du titrage est :



2.1. Représenter sur la copie le schéma du dispositif de titrage en précisant le nom du matériel et la nature des solutions.



2.2. Définir l'équivalence du titrage.

Pour $V < V'_E$, les ions thiosulfate sont en défaut et le diiode est en excès.

A l'équivalence les réactifs sont totalement consommés, ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Pour $V > V'_E$, les ions thiosulfate sont en excès, tandis que le diiode ayant disparu est le réactif limitant.

A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant.

2.3. Exploitation du titrage.

2.3.1. En exploitant le résultat du titrage, exprimer littéralement en fonction de c' et de V'_E la quantité de matière de diiode formé, à l'instant de date $t = 90$ min, dans le mélange réactionnel décrit au début de l'exercice. Le candidat s'il le souhaite, construire un tableau d'avancement.

1^{ère} méthode: sans tableau d'avancement

A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques donc

$$n_{I_2} (5\text{mL}) = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \text{ versé} \quad \text{soit } n_{I_2} (5\text{mL}) = \frac{c' \cdot V'_E}{2}$$

Le mélange réactionnel a un volume $V_1 + V_2 = 20,0$ mL, donc $n_{I_2} (90) = 4 n_{I_2} (5\text{mL})$

soit $n_{I_2} (90) = 2c' \cdot V'_E$ quantité de matière de diiode formé au bout de 90 minutes dans le mélange réactionnel.

2^{ème} méthode: à l'aide du tableau d'avancement

Annexe 2 (Facultatif)

Relation stœchiométrique		$I_{2(aq)}$	$+ 2S_2O_3^{2-(aq)}$	$= 2I_{(aq)} + S_4O_6^{2-(aq)}$	
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	$x = 0$	$n_{I_2} (5\text{mL})$	$n_2 = c' \cdot V'_E$	0	0
Au cours de la transformation	x	$n_{I_2} - x$	$n_2 - 2x$ $c' \cdot V'_E - 2x$	$2x$	x
A l'équivalence	x_{equiv}	$n_{I_2} - x_{\text{equiv}} = 0$	$c' \cdot V'_E - 2x_{\text{equiv}} = 0$	$2x_{\text{equiv}}$	x_{equiv}

D'après le tableau, on a $c' \cdot V'_E - 2x_{\text{equiv}} = 0$ soit $x_{\text{equiv}} = \frac{c' \cdot V'_E}{2}$

et $n_{I_2} - x_{\text{equiv}} = 0$ soit $n_{I_2} (5\text{mL}) = x_{\text{equiv}}$

$$\text{donc } n_{I_2} (5\text{mL}) = \frac{c' \cdot V'_E}{2}$$

Le mélange réactionnel a un volume $V_1 + V_2 = 20,0$ mL, donc $n_{I_2} (90) = 4 x n_{I_2} (5\text{mL})$

soit $n_{I_2} (90) = 2c' \cdot V'_E$ quantité de matière de diiode formé au bout de 90 minutes dans le mélange réactionnel.

2.3.2. Calculer la valeur de cette quantité de diiode formé.

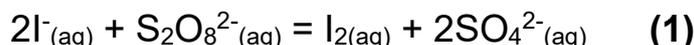
$$n_{I_2} (90) = 2 \times 2,5 \times 10^{-3} \times 9,2 \times 10^{-3} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

2.3.3. Cette valeur est-elle compatible avec celle trouvée au 1.2.3. ?

Oui la valeur calculée est compatible avec celle du 1.2.3. puisque les deux méthodes conduisent effectivement au même résultat.

3. Étude théorique et bilan comparatif.

3.1. L'équation (1) associée à la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est rappelée ci-dessous :

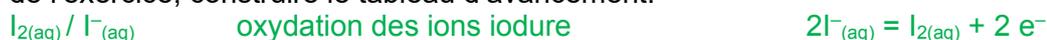


Les couples mis en jeu sont $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$ et $S_2O_8^{2-(aq)}/SO_4^{2-(aq)}$

A partir des demi-équations retrouver l'équation (1) associée à la réaction.

3.2. La transformation chimique est supposée totale.

3.2.1. En utilisant les données concernant le mélange réactionnel S, à l'instant $t = 0$ s, défini en introduction de l'exercice, construire le tableau d'avancement.



Relation stœchiométrique		$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_2_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	$x = 0$	$c_1 \cdot V_1$	$c_2 \cdot V_2$	0	0
Au cours de la transformation	x	$c_1 \cdot V_1 - 2x$	$c_2 \cdot V_2 - x$	x	$2x$
État final attendu	x_{max}	$c_1 \cdot V_1 - 2x_{max}$	$c_2 \cdot V_2 - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

3.2.2. En déduire l'avancement maximal de la réaction et la quantité de matière maximale en diiode formé.

Si I^- est le réactif limitant alors $c_1 \cdot V_1 - 2x_{max} = 0$

$$\text{soit } x_{max} = \frac{c_1 \cdot V_1}{2} = \frac{5,0 \times 10^{-1} \times 10,0 \times 10^{-3}}{2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Si $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ est le réactif limitant alors $c_2 \cdot V_2 - x_{max} = 0$

$$\text{soit } x_{max} = c_2 \cdot V_2 = 5,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Le réactif limitant est celui qui conduit à l'avancement maximal le plus faible, il s'agit donc de $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ et $x_{max} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

D'après le tableau $n_{I_2} = x_{max} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ quantité maximale de diiode

3.3. On appelle écart relatif d'une valeur expérimentale $n_{exp}(I_2)$ par rapport à la valeur théorique attendue

$n_{th}(I_2)$ le rapport : $\frac{|n_{exp}(I_2) - n_{th}(I_2)|}{n_{th}(I_2)}$

Comparer les résultats expérimentaux (questions 1.2.3. et 2.3.2.) au résultat théorique de la question 3.2.2. Commenter.

Dans la question 1.2.3., la spectrophotométrie nous a permis de trouver $n_{I_2} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Dans la question 2.3.2, le titrage nous a conduit à la même valeur.

En théorie, si la transformation est totale, on aurait pu obtenir $n_{I_2} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

On peut calculer l'écart relatif entre ces deux valeurs: $\frac{|n_{exp}(I_2) - n_{th}(I_2)|}{n_{th}(I_2)} = \frac{|4,6 - 5,0|}{5,0} = 0,080$

Soit un écart relatif de 8 % .

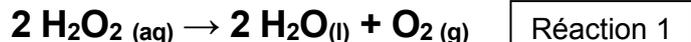
Deux hypothèses sont possibles:

- soit à $t = 90 \text{ min}$, la transformation lente n'était pas terminée.
- soit la transformation totale a eu le temps de se terminer mais des erreurs expérimentales lors du titrage (erreur sur la détermination de V'_E) ou lors du suivi spectrophotométrique ont été commises. (erreurs peu importantes puisque 8% d'écart seulement)

TYPE BAC 9 : DISMUTATION DE L'EAU OXYGÉNÉE

L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisée comme désinfectant pour des plaies, pour l'entretien des lentilles de contact ou comme agent de blanchiment.

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Le peroxyde d'hydrogène est capable dans certaines conditions de réagir sur lui-même c'est à dire de se dismuter selon l'équation de réaction suivante :



Cette réaction est lente à température ordinaire mais sa vitesse peut être augmentée en présence d'un catalyseur.

Données :

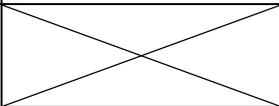
Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m \approx 25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Partie 1 : Étude de la réaction de dismutation

1. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des deux couples auxquels le peroxyde d'hydrogène appartient.



2. Construire le tableau d'avancement lié à la réaction n°1.

équation chimique		$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$		
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)		
État initial	$x = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$		$n_0(\text{O}_2) = 0$
État en cours de transformation	$x(t)$	$n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x(t)$		$n(\text{O}_2) = x = \frac{V(\text{O}_2)}{V_m}$
État final	x_{max}	$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m}$

Partie 2 : Détermination de la concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène

L'eau oxygénée du commerce se présente en flacons opaques afin d'éviter que la lumière favorise la transformation chimique précédente. Le flacon utilisé dans cette étude porte la mention suivante : eau oxygénée à 10 volumes. Cette indication est appelée le titre de l'eau oxygénée.

Par définition, le titre est le volume de dioxygène (exprimé en litres) libéré par un litre de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène suivant la réaction de dismutation dans les conditions normales de température et de pression (réaction 1). On considérera, en première approximation, que les conditions de l'expérience sont assimilables aux conditions normales.

Avant de réaliser le suivi cinétique de la réaction de dismutation, on désire vérifier l'indication donnée sur le flacon concernant le titre de l'eau oxygénée de la solution commerciale utilisée.

1. Calcul de la valeur attendue de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

1.1. Par définition du titre de l'eau oxygénée, quel volume de dioxygène $V(\text{O}_2)$ serait libéré par un volume $V = 1,00 \text{ L}$ de la solution commerciale au cours de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène ?

Par définition, $V(\text{O}_2) = 10 \text{ L}$ puisque le flacon porte la mention « 10 volumes ».

1.2. Calculer la quantité de dioxygène formé au cours de cette transformation.

Si la transformation est totale, $n(\text{O}_2) = x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m}$

$$n(\text{O}_2) = \frac{10}{25} = \frac{2 \times 5}{5 \times 5} = 0,40 \text{ mol}$$

1.3. La transformation précédente ayant atteint l'avancement maximal x_{\max} , vérifier que la concentration en peroxyde d'hydrogène notée $[H_2O_2]_{th}$ de cette solution commerciale (valeur théoriquement attendue) a pour valeur : $[H_2O_2]_{th} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

D'après le tableau d'avancement, si la transformation est totale alors le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé, soit $n_0(H_2O_2) - 2x_{\max} = 0$ ou $[H_2O_2]_{th} \cdot V - 2x_{\max} = 0$ avec $x_{\max} = \frac{V(O_2)_{\max}}{V_m}$.

$$\text{Alors } [H_2O_2]_{th} \cdot V - 2 \cdot \frac{V(O_2)_{\max}}{V_m} = 0$$

$$[H_2O_2]_{th} = \frac{2 \cdot V(O_2)_{\max}}{V_m}$$

$$[H_2O_2]_{th} = \frac{2 \times 10}{1,00} = 0,80 \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Détermination de la valeur réelle de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Pour vérifier la valeur de la concentration précédente, on réalise le titrage d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration en soluté $C_1 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les couples oxydant-réducteur intervenant au cours du titrage sont MnO_4^- / Mn^{2+} et $O_2(g) / H_2O_2(aq)$. Le volume de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est $V_{eq} = 14,6 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction de titrage est la suivante :



2.1. L'ion permanganate $MnO_4^- (aq)$ donne une coloration violette aux solutions aqueuses qui le contiennent. Comment l'équivalence est-elle repérée au cours du titrage ?

Avant l'équivalence, MnO_4^- est réactif limitant, la solution est incolore. À l'équivalence, il y a changement de réactif limitant. Juste au-delà de l'équivalence, les ions permanganate constituent le réactif en excès. Ils donnent une coloration violette au milieu réactionnel, ce qui permet de repérer l'équivalence.

2.2. Quelle relation peut-on écrire entre la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le bécher $n_0(H_2O_2)$ et la quantité d'ions permanganate introduits dans le bécher à l'équivalence $n_{eq}(MnO_4^-)$?

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit d'après l'équation chimique : $\frac{n_0(H_2O_2)}{5} = \frac{n_{eq}(MnO_4^-)}{2}$

2.3. Donner l'expression de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale $[H_2O_2]_{exp}$ en fonction de C_1 , V_0 et V_{eq} .

$$\frac{[H_2O_2]_{exp} \cdot V_0}{5} = \frac{5 \cdot C_1 \cdot V_{eq}}{2 \cdot V_0}$$

$$[H_2O_2]_{eq} = \frac{5 \cdot C_1 \cdot V_{eq}}{2 \cdot V_0}$$

2.4. Montrer que l'on a : $[H_2O_2]_{exp} = 7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[H_2O_2]_{eq} = \frac{5 \times 2,0 \times 10^{-1} \times 14,6}{2 \times 10,0} = \frac{10 \times 10^{-1} \times 14,6}{20,0} = 7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.5. Comparer à la valeur obtenue à la question 1.3. Les erreurs de manipulation mises à part, comment peut-on expliquer l'écart de concentration obtenu ?

$$[H_2O_2]_{th} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} > [H_2O_2]_{eq}$$

On peut penser qu'une partie du peroxyde d'hydrogène a réagi sur lui-même avant que l'on procède au titrage. Cette réaction est lente à température ordinaire, mais elle peut expliquer que l'on obtienne une concentration expérimentale inférieure à la concentration théorique.

Partie 3 : Étude cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

La dismutation du peroxyde d'hydrogène est une réaction lente mais qui peut être accélérée en utilisant par exemple des ions fer III ($Fe^{3+} (aq)$) présents dans une solution de chlorure de fer III, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

L'équation de la réaction associée à cette transformation est donnée dans l'introduction (réaction 1).

1. Donner la définition d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui, par sa présence dans le milieu réactionnel, augmente la vitesse d'une transformation chimique spontanée et se retrouve inaltérée, du point de vue chimique, à la fin de la transformation.

2. À quel type de catalyse correspond la catalyse réalisée par un fil de platine ?

Le fil de platine est un solide, et le peroxyde d'hydrogène est en solution aqueuse, il s'agit d'une catalyse hétérogène.

La transformation étudiée est catalysée par les ions fer III. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. À l'instant $t = 0$ s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.

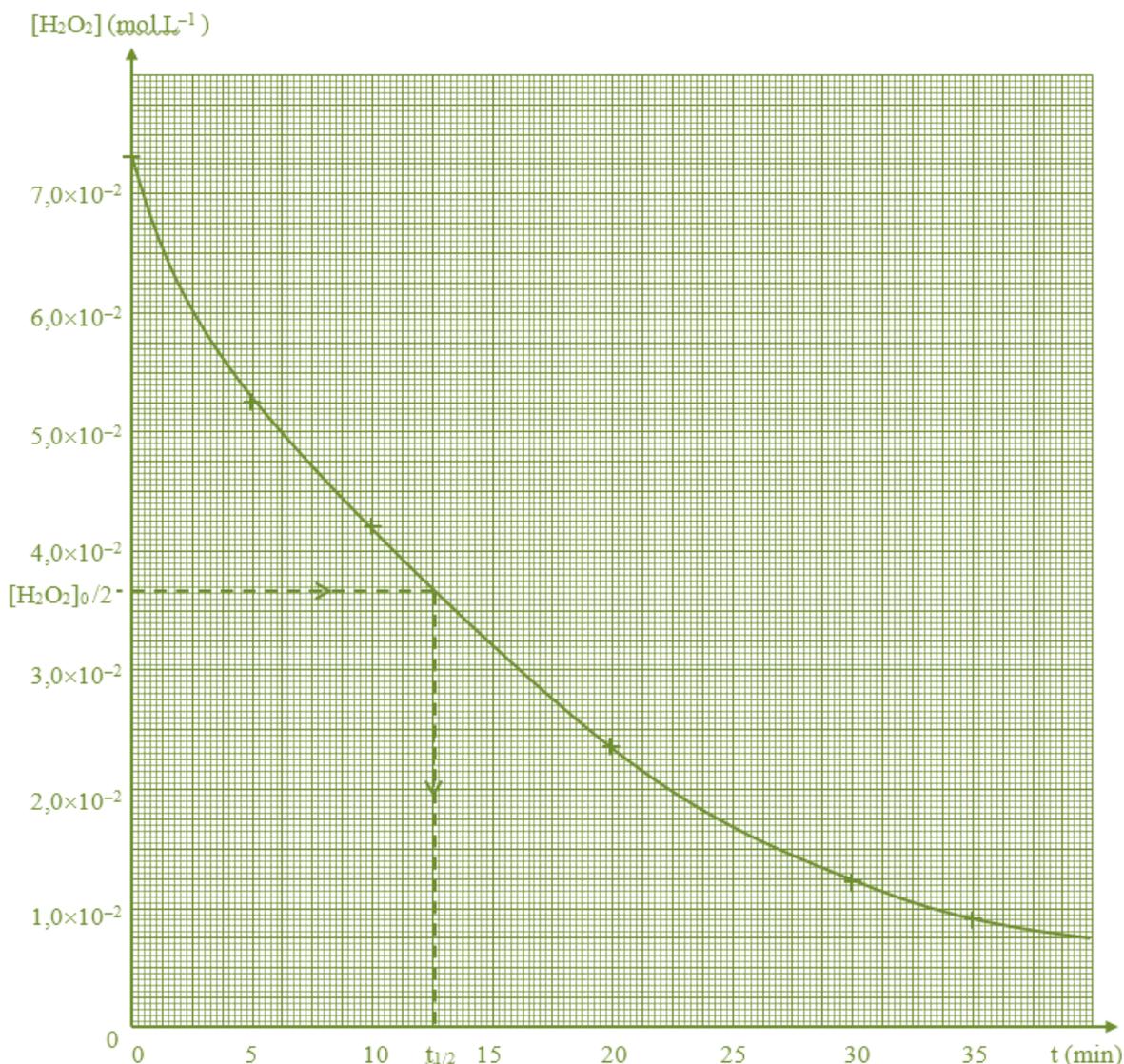
Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le milieu réactionnel.

On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
[H ₂ O ₂] mol.L ⁻¹	7,30 x 10 ⁻²	5,25 x 10 ⁻²	4,20 x 10 ⁻²	2,35 x 10 ⁻²	1,21 x 10 ⁻²	0,90 x 10 ⁻²

3. Trace l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps.

Échelles : en abscisses 2 cm pour 5 min
en ordonnées 2 cm pour 1 x 10⁻² mol.L⁻¹



4. En utilisant le tableau d'évolution du système, exprimer l'avancement de la transformation $x(t)$ en fonction de $n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant t et de $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.

$$n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t) \text{ donc } x(t) = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$$

5. La vitesse volumique v de la transformation chimique est définie comme étant le rapport de la dérivée de l'avancement $x(t)$ en fonction du temps par le volume V du système :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$$

En utilisant la relation obtenue à la question 4., montrer que cette vitesse v peut être exprimée par la relation suivante : $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$.

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt} \text{ soit } v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\left(\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}\right)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2])}{dt}$$

comme $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ est constante, on obtient $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$

6. En s'aidant de la relation précédente et de la courbe d'évolution de la concentration en eau oxygénée en fonction du temps, indiquer comment évolue la vitesse de la transformation chimique au cours du temps. Expliquer le raisonnement.

$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps.

À la date $t = 0$ min, ce coefficient directeur est très négatif, la courbe décroît rapidement. Alors la vitesse volumique de la transformation est la plus élevée.

Puis au cours du temps, la tangente à la courbe est de moins en moins inclinée, la vitesse diminue.

7. Comment peut-on expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?

La concentration en réactifs est un facteur cinétique. Au début, la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée, la vitesse volumique de la transformation est grande. Au fur et à mesure de la consommation du peroxyde d'hydrogène, sa concentration diminue et donc la vitesse diminue.

8. Donner la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

9. Montrer que lorsque $t = t_{1/2}$ alors $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2}$ et en déduire graphiquement la valeur de $t_{1/2}$.

En considérant la transformation totale, $x_f = x_{\max}$ et le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé donc

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x_{\max} = 0, \text{ alors } x_{\max} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$$

D'après la question 4., on a $n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t)$

$$\text{soit } n_{t_{1/2}}(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t_{1/2}) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 \frac{x_{\max}}{2} = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$$

finalement $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2}$

Graphiquement, on détermine l'abscisse du point d'ordonnée $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{7,30 \times 10^{-2}}{2} = 3,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

(soit 7,30 cm). On trouve $t_{1/2}$ compris entre 12 et 13 minutes.

10. Si la transformation chimique étudiée avait été réalisée à une température plus élevée, comment aurait évolué le temps de demi-réaction ? Justifier.

La température est un facteur cinétique, une température plus élevée aurait augmenté la vitesse volumique de la transformation. La concentration initiale étant restée la même, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ aurait diminué plus rapidement et le temps de demi-réaction serait plus court.

3. Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

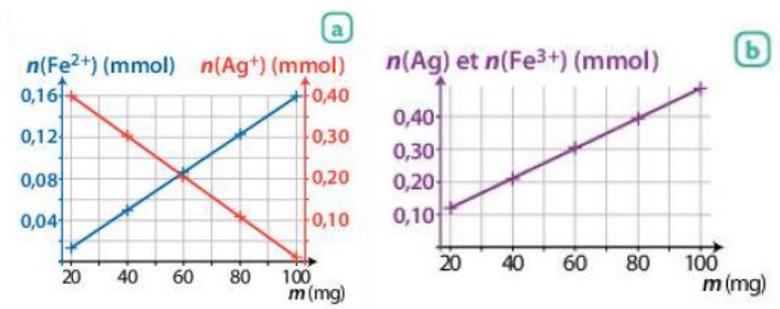
A) Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique

Exercice 44 : Déterminer si les phrases suivantes correspondent à des réactions totales ou non totales.

1. On utilise une double-flèche dans l'écriture de l'équation chimique. Réaction non totale.
2. Un des réactifs a totalement disparu à la fin. Réaction totale.
3. À l'état final, il y a coexistence des réactifs et des produits. Réaction non totale.
4. Le taux d'avancement final est $\tau = 72\%$. Réaction non totale.
5. Les réactifs réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent pas entre eux. Réaction totale.

Exercice 45 : À 50,0 mL d'une solution de nitrate d'argent telle que $[Ag^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, sont ajoutés, plusieurs fois, une masse $m_0 = 20 \text{ mg}$ de sulfate de fer (II) $FeSO_4(s)$. Ces ajouts se font sans variation de volume. De l'argent $Ag(s)$ et des ions fer (III) Fe^{3+} se forment.

Les graphes (a) et (b) indiquent l'évolution des quantités des différentes espèces en fonction de la masse m introduite.



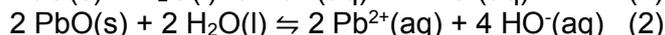
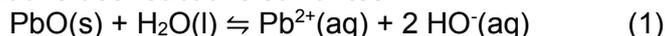
Données : $M(FeSO_4) = 151,9 \text{ g.mol}^{-1}$, couples : $Ag^+(aq)/Ag(s)$ et $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

1. Écrire l'équation de la réaction.
 $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

2. Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.

Après chaque ajout de sulfate de fer (II), de l'argent $Ag(s)$ et ions fer (III) se forment. Les quantités de matière des réactifs $Ag^+(aq)$ et $Fe^{2+}(aq)$ varient mais aucune ne s'annule. On en déduit donc que la transformation n'est donc pas totale.

Exercice 46 : Soient les équations des réactions suivantes :



1. Exprimer les quotients de réaction Q_{r1} et Q_{r2} associés aux équations (1) et (2).

$$Q_{r1} = \frac{[Pb^{2+}] \times [HO^-]^2}{(C^0)^3} \quad \text{et} \quad Q_{r2} = \frac{[Pb^{2+}]^2 \times [HO^-]^4}{(C^0)^6}$$

2. L'expression du quotient de réaction dépend-elle de l'écriture de l'équation de réaction ?
 $(2) = (1) \times 2$ et $Q_{r2} = Q_{r1}^2$. L'expression du quotient de réaction dépend donc de l'écriture de l'équation de la réaction.

Exercice 47 : À un volume $V = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de plomb (II) telle que $[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est ajouté, sans variation de volume, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 mg de poudre d'étain $\text{Sn}(s)$.

À l'état final, $[\text{Sn}^{2+}]_f = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction est égale à $0,33$.

Données : $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, couples : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(s)$ et $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(s)$.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation.

L'équation s'écrit :



2. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial du système considéré.

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_i}{[\text{Pb}^{2+}]_i} = \frac{0}{1,0 \times 10^{-2}} = 0$$

3. En déduire le sens d'évolution spontanée du système.

$Q_{r,i} < K$ donc le système évolue dans le sens direct de l'équation soit la formation d'ions étain (II) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ et plomb solide $\text{Pb}(s)$.

4. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état final du système. Conclure.

À l'état final, la concentration en ions étain (II) est telle que $[\text{Sn}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il s'est donc formé une quantité $n(\text{Sn}^{2+})$ d'ions étain (II) égale à : $n(\text{Sn}^{2+}) = [\text{Sn}^{2+}] \times V = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

La quantité $n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+})$ d'ions plomb (II) qui a réagi est : $n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+}) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

La quantité $n_f(\text{Pb}^{2+})$ finale d'ions plomb (II) correspond à : $n_f(\text{Pb}^{2+}) = [\text{Pb}^{2+}]_i \times V - n_{\text{réagi}}(\text{Pb}^{2+}) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

La concentration finale en ions plomb (II) est telle que :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n(\text{Pb}^{2+})}{V} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_f}{[\text{Pb}^{2+}]_f} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{7,5 \times 10^{-3}} = \frac{1}{3}$$

Le quotient de réaction à l'état final est égal à la valeur de la constante d'équilibre. Le système a donc atteint un état d'équilibre.

Exercice 48 : À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dans une fiole jaugée de $250,0 \text{ mL}$, sont dissous totalement une masse $m_1 = 1,21 \text{ g}$ de nitrate de fer (III) nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}(s)$, une masse $m_2 = 0,87 \text{ g}$ de sulfate de fer (II) heptahydraté $\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}(s)$, une masse $m_3 = 0,64 \text{ g}$ de nitrate d'argent $\text{AgNO}_3(s)$ et de la poudre d'argent $\text{Ag}(s)$ est ajoutée. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. La transformation est modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag}(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq})$

Données : $M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 241,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{FeSO}_4) = 151,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{AgNO}_3) = 169,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$.

Calcul des quantités de matière et des concentrations des différentes espèces :

Ions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ du sel dont provient l'ion	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ $M = 241,9 + 9 \times 18 = 403,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ $M = 151,9 + 7 \times 18 = 277,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Quantité n_i (mol)	$3,00 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-3}$
Concentration initiale $\frac{n_i}{V}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,20 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$

Ions	$\text{Ag}^+(\text{aq})$
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ du sel dont provient l'ion	AgNO_3 $M = 169,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Quantité n_i (mol)	$3,77 \times 10^{-3}$
Concentration initiale $\frac{n_i}{V}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,51 \times 10^{-2}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i \times c^0} = 1,57 \times 10^{-2}$$

2. Sachant que la masse d'argent diminue, comparer la constante d'équilibre K , à 25 °C, au quotient de réaction à l'état initial.

Si la masse d'argent diminue au cours de la transformation, c'est donc que la transformation évolue dans le sens direct de l'équation, donc $Q_{r,i} < K$ soit $1,57 \times 10^{-2} < K$.

3. À 25 °C, dans un erlenmeyer, sont ajoutées les solutions suivantes :

Solutions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$
C (mol.L⁻¹)	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
V (mL)	30,0	50,0	20,0

De l'argent $\text{Ag}(\text{s})$ se forme. Déterminer un encadrement de la constante d'équilibre K .

On calcule les concentrations des espèces :

Ions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Ag}^{+}(\text{aq})$
Concentration initiale $\frac{C_i \times V_i}{V_{\text{tot}}} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^{+}]_i \times [\text{Fe}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i \times c^0} = 1,67$$

Puisque de l'argent solide $\text{Ag}(\text{s})$ se forme, c'est donc que la transformation évolue dans le sens indirect de l'équation, donc $Q_{r,i} < K$ soit $K < 1,67$. On en déduit : $1,57 \times 10^{-2} < K < 1,67$.

Exercice 49 : Un fil de cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ de masse $m_{\text{Cu}} = 5,0 \text{ g}$ est plongé dans une solution de volume $V = 100 \text{ mL}$ contenant des ions argent $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$ telle que $[\text{Ag}^{+}] = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution se colore en bleu et un dépôt d'argent se forme sur le cuivre. L'absorbance, à $\lambda = 800 \text{ nm}$, de la solution obtenue est égale à 0,47.

Données : $\text{Ag}^{+}(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$; $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction.

La solution se colore en bleue, des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ se sont formés. Par ailleurs, de l'argent $\text{Ag}(\text{s})$ se dépose sur le cuivre.

L'équation s'écrit : $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$

2. À l'aide du taux d'avancement, conclure au caractère total ou non de la transformation.

L'absorbance A de la solution obtenue est égale à 0,47. En reportant sur la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ soit $[\text{Cu}^{2+}] = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La quantité $n(\text{Cu})$ de cuivre formé est égale : $n(\text{Cu}) = [\text{Cu}^{2+}] \times V = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

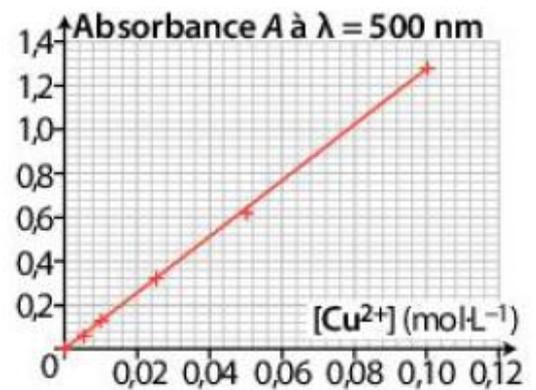
L'avancement final vaut : $x_f = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Les quantités initiales respectives $n(\text{Ag}^{+})$ et $n(\text{Cu})$ d'ions argent et de cuivre sont :

$$n(\text{Ag}^{+}) = [\text{Ag}^{+}] \times V = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol et}$$

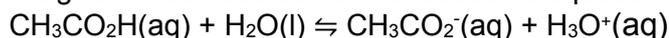
$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = 7,8 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

On a $\frac{n(\text{Cu})}{1} > \frac{n(\text{Ag}^{+})}{2}$ donc les ions Ag^{+} correspondent au réactif limitant. La quantité d'ions cuivre (II) maximale est donc égale à $\frac{n(\text{Ag}^{+})}{2}$ soit un avancement maximal $x_{\text{max}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Le taux d'avancement τ s'exprime par $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1$. La transformation est donc totale.



Exercice 50 : Un volume $V_A = 1,00$ mL d'acide éthanóïque pur est versé dans une fiole jaugée de volume $V = 500,0$ mL. On ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le pH de la solution est égal à 3,1.

L'acide éthanóïque réagit avec de l'eau suivant la réaction d'équation :



Acide éthanóïque

CH_3COOH

$M = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$d = 1,05$




1. Calculer l'avancement maximal de la réaction.

• Masse d'acide éthanóïque apporté : $m = d \times V_A \times \rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 1,05 \times 1 = 1,05$ g.

• Quantité d'acide éthanóïque apportée : $n = \frac{m}{M} = \frac{1,05}{60,0} = 17,5$ mmol.

L'eau est en large excès, donc l'avancement maximal correspond à la quantité d'acide éthanóïque apporté, soit $x_{\text{max}} = 17,5$ mmol.

2. Calculer le taux d'avancement final.

Le pH est égal à 3,1 donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-\text{pH}} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Or $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V}$ donc $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 0,40$ mmol.

3. Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.

Le taux d'avancement final τ est égal à $\frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 2,3$ %. La transformation n'est donc pas totale.

Exercice 51 : Le sulfate de baryum BaSO_4 , opaque aux rayons X, est utilisé en radiologie. À 25 °C, on prépare une solution de volume $V = 2,0$ L en introduisant une masse $m = 5,0$ g de $\text{BaSO}_4(\text{s})$ dans de l'eau. La dissolution du sulfate de baryum dans l'eau a pour équation : $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Données : Constante d'équilibre à 25 °C : $K = 10^{-9,9}$, $M(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Montrer, qu'à 25 °C, du sulfate de baryum $\text{BaSO}_4(\text{s})$ se dissout.

Sachant que $[\text{Ba}^{2+}]_i = [\text{SO}_4^{2-}]_i = 0$, le quotient de réaction à l'état initial est égal à :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_i \times [\text{SO}_4^{2-}]_i}{(C^0)^2} = 0$$

À 25 °C, le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction car $Q_{r,i} < K$. Du sulfate de baryum se dissout.

2. À l'état final, $[\text{Ba}^{2+}]_f = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire que la transformation n'est pas totale.

L'avancement final est égal à :

$$x_f = [\text{Ba}^{2+}]_f \times V = 1,1 \times 10^{-5} \times 2,0 = 2,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

L'avancement maximal est : $x_{\text{max}} = \frac{m}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{5,0}{233,4} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Le taux d'avancement est : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{2,2 \times 10^{-5}}{2,1 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-3}$

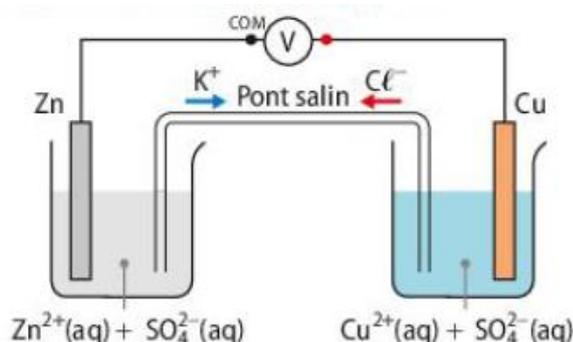
$\tau < 1$: la transformation n'est pas totale.

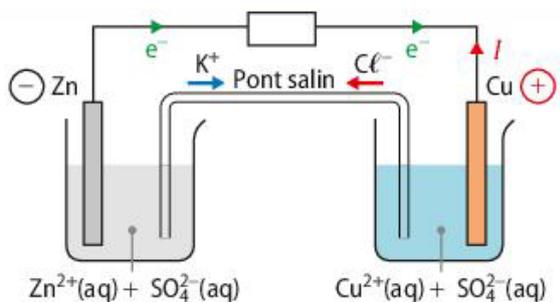
Exercice 52 : On considère la pile Daniell représentée ci-contre. Branché comme indiqué sur le schéma, le voltmètre indique une tension $U = 1,1$ V.

1. Identifier les polarités de la pile.

L'électrode de zinc constitue la borne négative et l'électrode de cuivre constitue la borne positive.

2. Reproduire le schéma de la pile reliée à une résistance, indiquer le sens du courant et des porteurs de charge dans le circuit.





3. Écrire les demi-équations électroniques se produisant à chaque électrode.

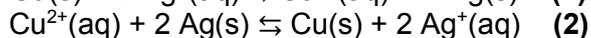
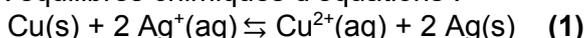
Sur l'électrode de Zinc : $\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Sur l'électrode de Cuivre : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu(s)}$

4. En déduire l'équation de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite du courant.

Il en résulte une équation de fonctionnement de la pile : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

Exercice 53 : On considère deux équilibres chimiques d'équations :



- On verse dans un bécher un même volume $V = 50 \text{ mL}$ de solutions aqueuses de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) et de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$). La solution de sulfate de cuivre est bleue, celle de nitrate d'argent, incolore.
- On plonge ensuite une lame d'argent et une lame de cuivre dans le bécher. Après le mélange, on observe un dépôt gris et une coloration bleue plus intense.

1. Parmi les deux réactions proposées, quelle est celle associée à la transformation chimique observée ?

La coloration bleue correspond à la formation d'ions cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, le métal gris est de l'argent Ag(s) . C'est la réaction 1 qui se produit.

On verse la solution dans un électrolyseur que l'on branche à un générateur délivrant une tension continue.

2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ;

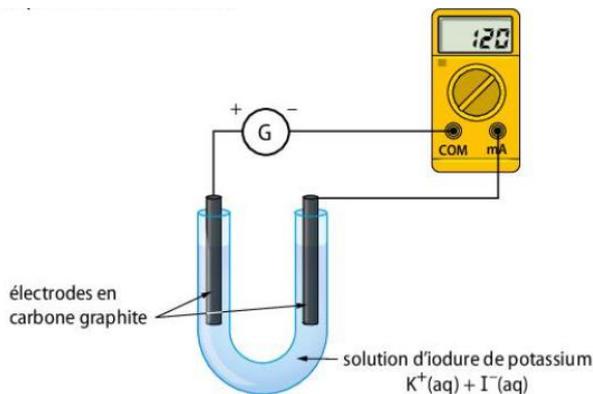
Le générateur permet de forcer la réaction chimique dans le sens inverse de la transformation spontanée. La réaction correspond donc à l'équilibre 2 : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)} \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq})$

3. Qu'observera-t-on dans l'électrolyseur ?

La solution va se décolorer et on aura la formation d'un dépôt métallique orangé de cuivre sur la cathode (électrode reliée à la borne - du générateur).

Exercice 54 : On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{I}^-(\text{aq})$) dans un tube en U dans lequel on place des électrodes de graphite reliées à un générateur de tension continue et un ampèremètre selon le dispositif expérimental fourni ici.

Données : Couples : $\text{K}^+(\text{aq})/\text{K(s)}$; $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$; $\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}_2(\text{g})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}$.



1. Préciser le sens du courant et le sens de circulation des électrons.

Le courant électrique circule de la borne + du générateur, rentre par la borne mA de l'ampèremètre jusqu'à la borne - du générateur. Les électrons circulent donc dans le sens inverse.

2. Quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction susceptibles de se produire :

a. À la cathode ?

La borne - du générateur est reliée à la cathode, qui est le siège d'une réduction, donc on peut avoir les réactions : $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{K(s)}$ ou $2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$.

b. À l'anode ?

La borne + du générateur est reliée à l'anode, qui est le siège d'une oxydation, donc on peut avoir les réactions : $2 \text{I}^- (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ ou $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^-$.

3. On observe un dégagement gazeux à la cathode, mais pas à l'anode. En déduire la réaction se déroulant effectivement à chaque électrode.

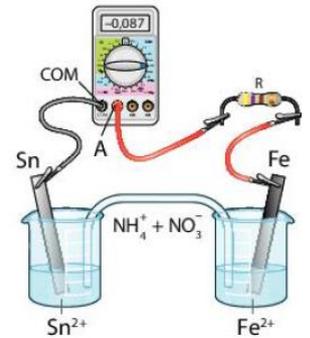
Il y a un dégagement de gaz à la cathode, donc formation de dihydrogène selon la demi-équation : $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$.

Il n'y a pas de dégagement de gaz à l'anode, donc pas de dioxygène formé. On forme du diiode selon la demi-équation : $2 \text{I}^- (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.

Exercice 55 :

Données : Couples : $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(\text{s})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$.

1. Déterminer le sens du courant dans le circuit extérieur de la pile ci-contre. L'intensité du courant électrique est négative donc le courant circule de la borne d'étain vers la borne de fer dans le circuit extérieur.



2. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement.

- Les sens de circulation des électrons est opposé à celui du sens conventionnel du courant.

- L'électrode de fer fournit les électrons au circuit extérieur, le fer s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Fe} (\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

- À l'électrode d'étain, les électrons arrivent et sont captés par les ions étain (II) qui sont réduits.

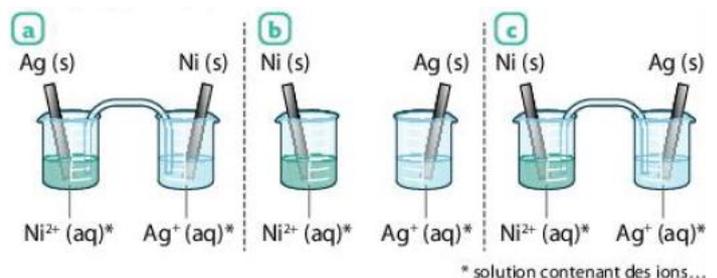
L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn} (\text{s})$

L'équation de fonctionnement s'écrit : $\text{Fe} (\text{s}) + \text{Sn}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Sn} (\text{s}) + \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

3. Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles.

La séparation des réactifs dans deux demi-piles permet d'imposer un transfert indirect d'électrons passant par le circuit extérieur.

Exercice 56 : Parmi les schémas ci-dessous, indiquer celui (ou ceux) qui correspond(ent) à une pile argent-nickel constituée des couples oxydant/réducteur $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$.



- Schéma a : il ne s'agit pas d'une pile car le réducteur et l'oxydant ne sont pas associés.

- Schéma b : il ne s'agit pas d'une pile car il manque le pont-salin.

- Schéma c : il s'agit d'une pile.

Exercice 57 : Une pile mettant en jeu les couples $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})/\text{Cd}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$ permet d'actionner une petite hélice. La tension mesurée est négative si la borne COM du voltmètre est reliée à l'électrode d'argent.

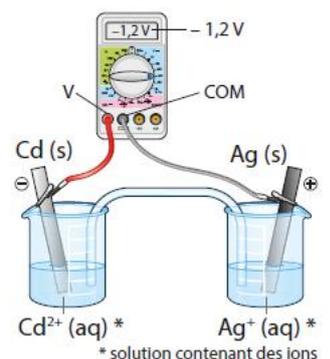
1. Schématiser le montage et préciser les bornes de la pile.



2. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

- L'électrode d'argent est la borne positive de la pile car elle a été branchée à la borne COM du voltmètre et la tension mesurée est négative. Les électrons circulent donc de l'électrode de cadmium vers l'électrode d'argent.

- L'électrode de cadmium fournit les électrons au circuit extérieur, le cadmium s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Cd} (\text{s}) \rightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$



• À l'électrode d'argent, les électrons arrivent et sont captés par les ions argent (I) qui sont réduits. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$

• En combinant les deux équations des réactions électrochimiques, l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit : $\text{Cd} (\text{s}) + 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Ag} (\text{s})$

3. Déterminer si le transfert d'électrons est direct ou indirect.

Le transfert d'électrons se réalise par un circuit extérieur. Le transfert est donc indirect.

Exercice 58 : Une pile est réalisée en associant :

- Une plaque de nickel Ni(s) de masse $m = 25 \text{ g}$ plongeant dans 50,0 mL d'une solution sulfate de nickel telle que $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- Une plaque d'argent Ag(s) plongeant dans 50,0 mL d'une solution de nitrate d'argent telle que $[\text{Ag}^+] = [\text{Ni}^{2+}]$.

Lors du fonctionnement de la pile, les ions argent Ag^+ sont réduits.

Données : $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

Les ions argent (I) sont réduits, donc les électrons arrivent et sont captés par les ions argent (I) au niveau de l'électrode d'argent qui joue donc le rôle de la borne positive. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$

• L'électrode de nickel Ni (s) fournit les électrons au circuit extérieur, le nickel s'oxyde. L'équation de la réaction électrochimique s'écrit : $\text{Ni} (\text{s}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$

• En combinant les deux équations des réactions électrochimiques, l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit : $\text{Ni} (\text{s}) + 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Ag} (\text{s})$

2. Déterminer la capacité électrique de la pile.

Les quantités initiales de réactifs sont : $n_i(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})} = \frac{25}{58,7} = 4,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$

et $n_i(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] \times V = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Les ions argent (I) correspondent au réactif limitant car $\frac{n_i(\text{Ni})}{1} > \frac{n_i(\text{Ag}^+)}{2}$

D'après l'équation de la réaction électrochimique : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$, soit $n(\text{e}^-)_{\text{max}} = n_i(\text{Ag}^+)$
donc $Q_{\text{max}} = n(\text{e}^-)_{\text{max}} \times N_A \times e = n_i(\text{Ag}^+) \times N_A \times e = 4,8 \times 10^2 \text{ C}$.

Exercice 59 : La pile décrite dans l'exercice 58 est réalisée et fonctionne pendant 3,0 heures en débitant un courant d'intensité constante $I = 10 \text{ mA}$.

Données : $Q = I \times \Delta t$ (I l'intensité (en A), Q la quantité d'électricité débitée (en C) et Δt une durée (en s))

$M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

1. Déterminer la quantité d'électricité débitée par la pile pendant 3,0 heures.

$Q = I \times \Delta t = 10 \times 10^{-3} \times 3,0 \times 3\,600 \text{ s} = 108 \text{ C}$.

2. En déduire la variation de la masse de l'électrode de nickel et celle de la concentration en ion argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ pour cette durée.

• $n(\text{e}^-)_{\text{max}} = \frac{Q_{\text{max}}}{(N_A \times e)} = \frac{108}{(6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19})} = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol}$

• $n(\text{e}^-) = n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}$ d'où $n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}} = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

\Rightarrow variation de la concentration en ions Ag^+ : $\Delta[\text{Ag}^+] = \frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}}{V} = 2,24 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\Rightarrow n(\text{Ni})_{\text{consommés}} = \frac{n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}}{2} = 5,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$

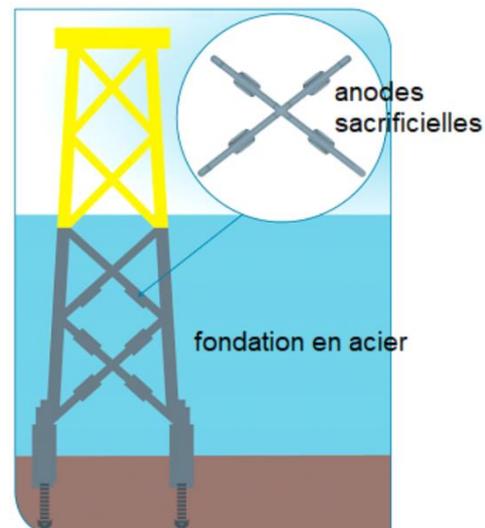
• variation de masse de l'électrode de nickel : $\Delta m = n(\text{Ni})_{\text{consommés}} \times M(\text{Ni}) = 0,033 \text{ g}$.

TYPE BAC 10 : PROTECTION DES FONDATIONS

Un projet de parc éolien en mer, celui des îles d'Yeu et de Noirmoutier, prévoit l'installation de soixante-deux éoliennes. La méthode de protection contre la corrosion des structures immergées de ces éoliennes a été débattue. La « protection cathodique » envisagée initialement consistait à placer des anodes dites « sacrificielles », composées essentiellement d'aluminium, sur les fondations en acier (95 % de fer) des éoliennes. En effet, la réaction des anodes sacrificielles avec le dioxygène dissous dans l'eau permet par transformation électrochimique de protéger le fer de la corrosion.

Finalement, après concertation, le constructeur du parc lui a préféré un système de protection dit « par courant imposé » qui permet d'éviter le rejet de métaux dans l'environnement.

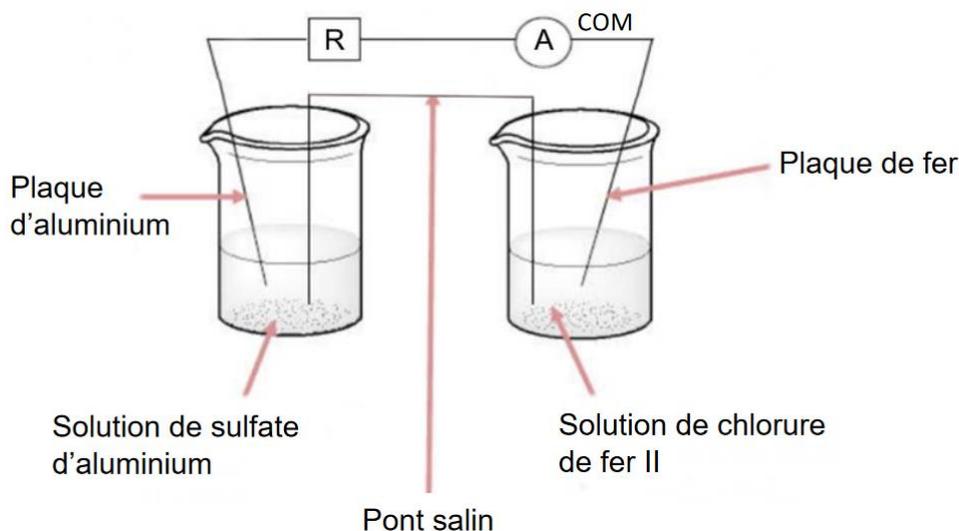
Dans cet exercice, on s'intéresse seulement au processus de protection cathodique.



1. Protection du fer par l'aluminium

On souhaite vérifier qu'en milieu oxydant on peut protéger le fer de l'oxydation en le mettant en contact électrique avec de l'aluminium qui joue alors le rôle d'anode sacrificielle. Par oxydation, le fer métallique donne des ions Fe II (Fe^{2+}) et l'aluminium métallique donne des ions Al^{3+} .

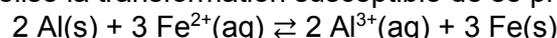
On réalise la pile suivante :



Dans un bécher, on verse un volume $V_1 = 50,0$ mL de solution aqueuse de chlorure de fer II ($\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-$) de concentration apportée en quantité de matière $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis on y plonge une plaque de fer. Dans un second bécher, on verse un volume $V_2 = 50,0$ mL d'une solution de sulfate d'aluminium ($2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration apportée en quantité de matière $C_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis on y plonge une plaque d'aluminium.

Les deux béchers sont reliés par un pont salin et les deux plaques métalliques sont reliées par un ampèremètre et une résistance montés en série.

L'équation de la réaction qui modélise la transformation susceptible de se produire s'écrit :



La constante d'équilibre K associée à cette réaction à 25°C est égale à 10^{166} .

1.1. Exprimer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

Pour l'équation de la réaction donnée,
$$Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{[Al^{3+}]_i}{c^0}\right)^2}{\left(\frac{[Fe^{2+}]_i}{c^0}\right)^3} = \frac{[Al^{3+}]_i^2 \times c^0}{[Fe^{2+}]_i^3}$$

1.2. Calculer, à l'état initial, la valeur de la concentration en quantité de matière des ions $Al^{3+}(aq)$ et celle des ions $Fe^{2+}(aq)$.

Les ions Fe^{2+} proviennent d'une solution aqueuse de chlorure de fer II ($Fe^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$) de concentration apportée en quantité de matière C_1 ; ainsi il y a une mole d'ions Fe^{2+} dissous pour une mole de soluté (chlorure de fer II) apporté : $[Fe^{2+}]_i = C_1$.

Les ions Al^{3+} proviennent d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium ($2 Al^{3+}(aq) + 3 SO_4^{2-}(aq)$) de concentration apportée en quantité de matière C_2 ; ainsi il y a deux moles d'ions Al^{3+} dissous pour une mole de soluté (sulfate d'aluminium) apporté : $[Al^3]_i = 2 C_2$.

Conclusions : $[Fe^{2+}]_i = C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Al^3]_i = 2 C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3. Calculer la valeur du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ puis en déduire le sens d'évolution spontanée de la transformation.

Ainsi,
$$Q_{r,i} = \frac{[Al^{3+}]_i^2 \times c^0}{[Fe^{2+}]_i^3} = \frac{(1,0 \times 10^{-1})^2 \times 1}{(1,0 \times 10^{-1})^3} = 10$$

Cette valeur est très inférieure à la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction : $Q_{r,i} < K$ donc le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation.

1.4. En déduire la réaction se produisant à l'électrode d'aluminium.

L'ampèremètre figurant sur le schéma indique une valeur d'intensité électrique négative.

On en déduit que l'aluminium se transforme en ion aluminium selon la demi-équation :



1.5. Montrer que cette valeur négative est cohérente avec la réponse à la question précédente.

L'anode est l'électrode siège d'une oxydation. La cathode est l'électrode siège d'une réduction.

L'intensité du courant mesurée étant négative, cela signifie que le courant entre dans l'ampèremètre par la borne COM. Les électrons circulent dans le sens opposé du courant, donc les électrons sortent de l'ampèremètre par la borne COM.

Les électrons proviennent de la plaque d'aluminium et vont vers la plaque de fer ce qui est cohérent avec le fait que l'aluminium cède des électrons au circuit suivant l'équation précédente $Al(s) = Al^{3+}(aq) + 3 e^-$

1.6. Identifier l'électrode qui joue le rôle d'anode dans la pile.

À l'anode a lieu une oxydation donc une libération d'électrons : l'anode est donc la plaque d'aluminium d'après la réponse 1.4.

2. Masse d'aluminium nécessaire à la protection de la structure métallique d'une éolienne

Le dioxygène dissous dans l'eau réagit préférentiellement avec l'aluminium de l'anode sacrificielle plutôt qu'avec le fer de la structure immergée de l'éolienne.

On souhaite évaluer la masse d'aluminium nécessaire à la protection de la structure d'une éolienne, c'est-à-dire à la protection cathodique.

Données :

- Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $Al^{3+}(aq)/Al(s)$; $O_2(aq)/HO^-(aq)$
- Demi-équation du couple $O_2(aq)/HO^-(aq)$: $O_2(aq) + 2 H_2O + 4 e^- = 4 HO^-(aq)$
- Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Masse molaire de l'aluminium $M_{Al} = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- La capacité électrique Q d'une pile est reliée à l'intensité I du courant électrique débité et à la durée de fonctionnement Δt par la relation : $Q = I \cdot \Delta t$

2.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de corrosion de l'aluminium par le dioxygène dissous.

L'étude théorique des transferts d'électrons entre l'anode en aluminium et la structure d'une éolienne montre qu'une protection efficace correspond à un courant électrique d'intensité I de l'ordre de 400 A.

En combinant les demi-équations électroniques correspondant à la réaction entre l'aluminium Al(s) et le dioxygène dissous $\text{O}_2(\text{aq})$:



2.2. En explicitant le raisonnement, calculer la masse d'aluminium nécessaire à la « protection cathodique » pendant une durée de 25 ans.

D'après l'énoncé, $Q = I \times \Delta t$ (avec $I = 400 \text{ A}$ et $\Delta t = 25 \text{ ans}$)

Or $Q = n(\text{e}^-) \times e \times N_A = n(\text{e}^-) \times F$ où $n(\text{e}^-)$ est la quantité de matière d'électrons transférés.

D'après l'équation ayant lieu à l'électrode d'aluminium : $\frac{n(\text{e}^-)}{3} = \frac{n(\text{Al})}{1}$ où $n(\text{Al})$ est la quantité de matière d'aluminium consommé.

$$\text{On en déduit que } n(\text{e}^-) = 3 \times n(\text{Al}) = \frac{3 \times m(\text{Al})}{M(\text{Al})}$$

En égalant les deux expressions de Q : $I \times \Delta t = n(\text{e}^-) \times F$

$$\text{Donc } I \times \Delta t = \frac{3 \times m(\text{Al})}{M(\text{Al})} \times F \Leftrightarrow m(\text{Al}) = \frac{I \times \Delta t \times M(\text{Al})}{3 \times F}$$

$$m(\text{Al}) = \frac{400 \times (25 \times 365 \times 24 \times 3600) \times 27,0}{3 \times 96,5 \times 10^3} = 2,9 \times 10^7 \text{ g} = 2,9 \times 10^4 \text{ kg} = 29 \text{ tonnes}$$

2.3. Citer au moins un argument expliquant que le constructeur ait finalement renoncé à la protection par anode sacrificielle.

Le constructeur a renoncé à la protection par anode sacrificielle car :

- la masse d'aluminium à sacrifier est trop importante (environ 29 tonnes !);
- cela évite un rejet de métaux (sous forme ionique) dans l'environnement.

TYPE BAC 11 : PILE À COMBUSTIBLE

Les piles à combustible, type hydrogène-oxygène, présentent deux avantages : faire appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et être non polluantes car libérant de l'eau.

Le principe de fonctionnement est simple : la cellule de réaction est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte (exemple : l'acide phosphorique H_3PO_4). Elle est alimentée en H_2 et en O_2 en continu.

Le fonctionnement de la pile repose sur une réaction d'oxydoréduction au niveau des électrodes.

Données:

Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge électrique élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

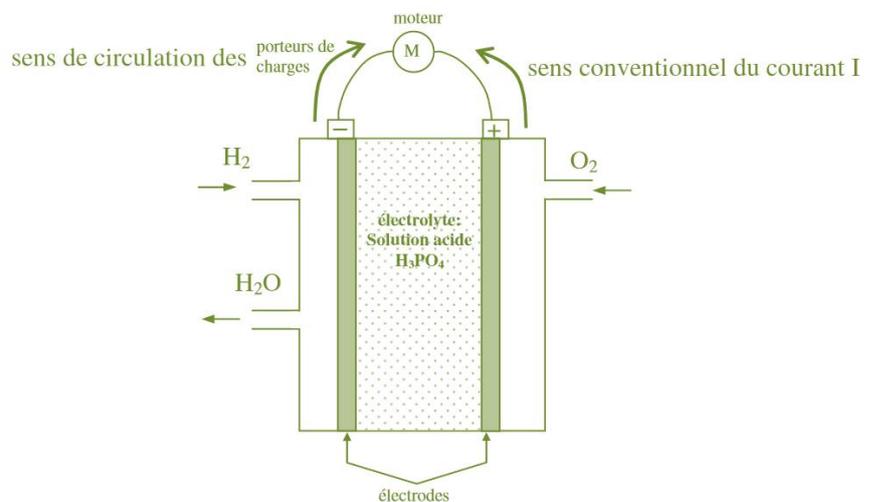
Faraday : $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

I – SCHÉMA DE LA PILE À COMBUSTIBLE

1.1. Quelle est la nature des porteurs de charges à l'extérieur de la pile ?

Les électrons sont les porteurs de charge qui circulent à l'extérieur de la pile.

1.2. Recopier et légénder le schéma de la pile en indiquant le sens conventionnel de circulation du courant électrique et le sens de circulation des porteurs de charges, à l'extérieur de la pile (en ajoutant des flèches bien orientées).



II – RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

2.1. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction



2.2. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.



Le réactif qui est réduit est appelé le "combustible" de la pile.

2.3. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ? Justifier la réponse en définissant la réaction de réduction.

Le combustible est le dihydrogène, il subit une réduction: une espèce appelée oxydant capte un ou plusieurs électrons et se transforme en une espèce appelée réducteur.

2.4. Préciser le nom de l'électrode où se produit la réduction. Cette électrode est-elle le pôle positif ou négatif de la pile ?

La réduction a lieu à la cathode. Cette électrode est le pôle positif de la pile, cette électrode consomme des électrons.

III – VÉHICULE MOTORISÉ

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

3.1. Calculer la quantité de matière de dihydrogène $n(\text{H}_2)$ correspondant à cette masse, puis le volume de dihydrogène $V(\text{H}_2)$ en mètre-cube (m^3), dans les conditions où le volume molaire V_m est égal à $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{1,5 \cdot 10^3}{2,0} = 7,5 \cdot 10^2 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m} \quad V(\text{H}_2) = V_m \times n(\text{H}_2) = 7,5 \cdot 10^2 \times 24 = 18 \cdot 10^3 \text{ L} = 18 \text{ m}^3$$

3.2. Justifier le fait que les piles à combustible ne soient pas encore utilisées dans les voitures, en utilisant la réponse à la question 3.1.

Le volume du gaz dihydrogène est trop important pour être stocké à bord de la voiture.

3.3. Rappelons la loi des gaz parfaits : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Avec : P (pression du gaz); V (volume du gaz); n (quantité de matière de gaz);
 R (constante des gaz parfaits); T (température du gaz) .

Proposer un moyen de réduire l'espace occupé par ce gaz, à température ambiante, pour la quantité de matière n de gaz calculée précédemment. Justifier la réponse à l'aide de la loi précédente.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{soit } V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}, \text{ il faut augmenter la pression du gaz ainsi } V \text{ diminue.}$$

IV – NAVETTE SPATIALE

Dans la navette spatiale, les piles à combustibles débitent un courant d'intensité $I = 200 \text{ A}$.

4.1. Calculer la charge électrique Q libérée en 24 heures.

$$Q = I \cdot \Delta t = 200 \times 24 \times 3600 = 1,7 \cdot 10^7 \text{ C}$$

4.2. En déduire la quantité de matière n_P des porteurs de charge, ayant circulé dans le circuit de la navette, pendant 24 heures et la quantité de matière $n(\text{H}_2)$ de dihydrogène consommée.

$$Q = n_P \cdot F \quad n_P = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F} = 179 \text{ mol d'électrons.}$$

$$n(\text{H}_2) = n_P / 2 = 89,5 \text{ mol de } \text{H}_2 \text{ ont été consommées.}$$

TYPE BAC 12 : PILE CUIVRE-ARGENT

Données :

- Réaction entre le métal cuivre et l'ion argent (I) : $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$
- Constante d'équilibre associée : $K = 2,2 \cdot 10^{15}$
- Couleur des ions en solution :

$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	incolore
$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$	incolore
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	bleue
- Unités : 1 Faraday = $96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 A.h = $3,6 \cdot 10^3 \text{ C}$
- Masse molaire du cuivre : $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- La capacité, noté C , d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir avant d'être utilisée.

I. Étude d'une réaction d'oxydoréduction lorsque les deux réactifs sont directement en contact.

1. Un bécher contient un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ajoute $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions Ag^+ , Cu^{2+} et NO_3^- .

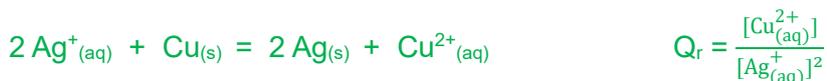
Calculer les concentrations initiales des $[\text{Ag}^+]_i$ et $[\text{Cu}^{2+}]_i$ dans le becher.

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 20}{40} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 20}{40} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre et un fil d'argent bien décapés.

2.1. Écrire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r correspondant à la réaction dont l'équation est écrite dans les données ci-dessus.



2.2. Calculer la valeur notée $Q_{r,i}$ du quotient de réaction dans l'état initial du système.

$$Q_{r,i} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{(5,0 \cdot 10^{-2})^2} = 10$$

2.3. Pourquoi peut-on en déduire que le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ?

D'après le critère d'évolution : $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct de l'équation.

2.4. Quelle observation expérimentale devrait, après quelques minutes, venir confirmer le sens d'évolution de la transformation ?

Au cours de la transformation des ions Cu^{2+} apparaissent, la coloration bleue de la solution devrait se renforcer.

D'autre part, un dépôt gris de métal argent devrait se former sur le fil de cuivre.

2.5. Le cuivre est en excès. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, la concentration en Cu^{2+} est de $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Montrer que les ions Ag^+ sont à l'état de trace en calculant leur concentration.

Conclure sur le caractère de la transformation.

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}^2} \quad \text{soit } [\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{K}}$$

$$[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{15}}} = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut considérer que le réactif limitant, c'est à dire Ag^+ , est totalement consommé.

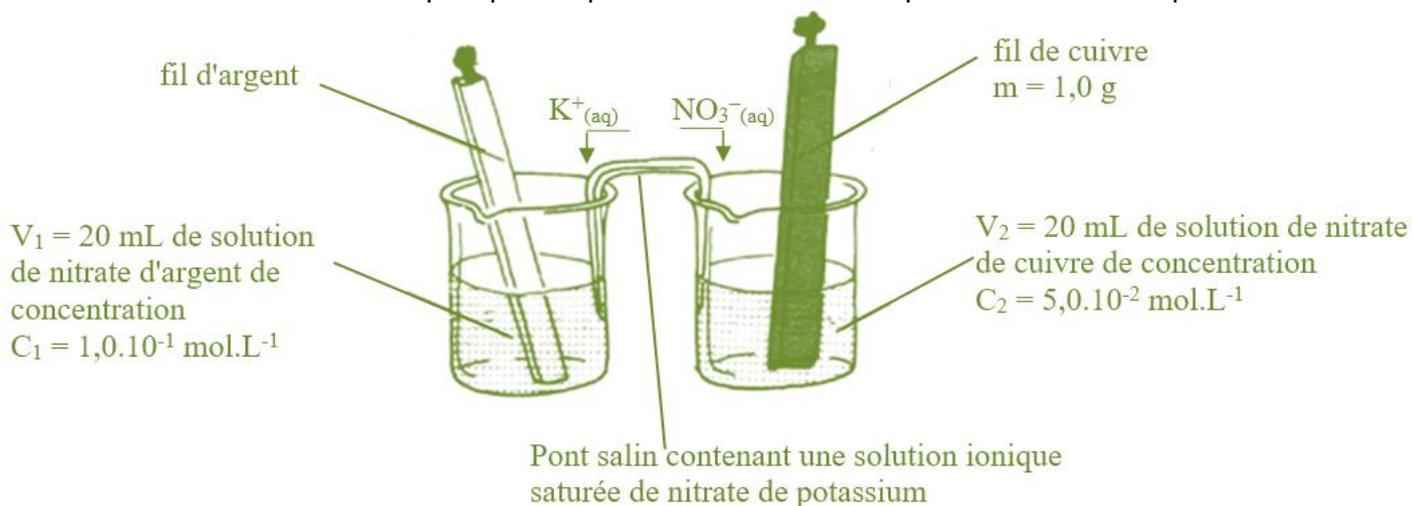
La transformation peut être considérée comme totale.

II. Constitution et étude d'une pile :

On dispose du matériel suivant :

- Un bécher contenant un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un bécher contenant un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un fil de cuivre, de masse $m = 1,0 \text{ g}$ et un fil d'argent, bien découpés et équipés d'un dispositif de connexion électrique.
- Un pont salin contenant une solution ionique saturée de nitrate de potassium.

1. Faire un schéma annoté de la pile qu'il est possible de constituer à partir du matériel disponible.



2. Un ampèremètre en série avec un conducteur ohmique de résistance $R = 100 \text{ W}$ est placé entre les bornes de la pile. Le conducteur est parcouru par un courant de très faible intensité dans le sens de l'argent vers le cuivre.

2.1. En déduire le sens de circulation des électrons dans le conducteur ohmique.

Le courant circulant de l'argent vers le cuivre, les électrons circulent en sens inverse soit du cuivre vers l'argent dans le conducteur ohmique.

2.2. Interpréter alors le fonctionnement de la pile en écrivant les deux demi-équations aux électrodes.

L'électrode de cuivre est donc la borne négative soit l'anode, siège d'une oxydation qui fournit des électrons:



Au niveau de l'électrode d'argent (pôle positif), il se produit une réduction qui consomme des électrons :



2.3. Le sens de la réaction spontanée est-il en accord avec celui déterminé dans la partie A question 2.3. ?

L'équation de la réaction spontanée est donc : $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$

Le sens de la réaction spontanée est en accord avec celui déterminé dans la question A.2.3.

2.4. Quel(s) rôle(s) joue le pont salin ? Indiquer sur votre schéma le mouvement des porteurs de charge dans le pont.

Le pont salin permet:

- de fermer le circuit électrique, il assure le passage du courant entre les 2 solutions, sous forme d'un déplacement d'ions.

- de conserver la neutralité électrique des solutions en leur apportant des ions. D'un côté, il y a consommation d'ions Ag^+ , le pont salin apporte des ions K^+ pour compenser. Dans l'autre becher, il y a formation d'ions Cu^{2+} , le pont salin apporte des ions NO_3^- pour neutraliser. Voir schéma précédent.

3. On laisse fonctionner le système pendant une durée suffisamment longue pour que la pile ne débite plus.

3.1. Construire le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement de la transformation).

On a vu précédemment que cette transformation pouvait être considérée comme étant totale.

Équation chimique		$2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière en mol			
État initial	0	$n_1 = C_1 \cdot V_1$	$n(\text{Cu})_0 = \frac{m}{M}$	$n(\text{Ag})_0$	$n_2 = C_2 \cdot V_2$
En cours	x	$n_1 - 2x$	$n - x$	$n(\text{Ag})_0 + 2x$	$n_2 + x$
État final	x_{max}	$n_1 - 2x_{\text{max}}$	$n - x_{\text{max}}$	$n(\text{Ag})_0 + 2x_{\text{max}}$	$n_2 + x_{\text{max}}$

3.2. Quel est le réactif limitant ?

Si Ag^+ est le réactif limitant, il est totalement consommé soit $n_1 - 2x_{\text{max}} = 0$

$$C_1 \cdot V_1 - 2x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = \frac{C_1 \cdot V_1}{2}$$

$$x_{\text{max}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Si Cu est le réactif limitant, $n(\text{Cu})_0 - x_{\text{max}} = 0$

$$x_{\text{max}} = \frac{m}{M} = \frac{1,0}{63,5} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Ag^+ conduit à la valeur de l'avancement maximal la plus faible, il s'agit donc du réactif limitant et $x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

3.3. Quelle est la concentration en ion cuivre (II) en fin de réaction ?

$$[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_f = \frac{C_2 V_2 + x_{\text{max}}}{V_2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3.4. Déterminer la quantité d'électricité qui a traversé la résistance depuis l'instant où la pile a commencé à débiter jusqu'à l'instant où la pile s'arrête de fonctionner.

La pile cesse de fonctionner lorsque le système chimique atteint l'état d'équilibre. On a vu que pour cette réaction $x_{\text{éq}} = x_{\text{max}}$.

$$Q = n(e^-) \cdot F$$

<p><u>Méthode 1:</u> Niveau microscopique: A chaque fois que la réaction $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ a lieu une fois, ce sont deux électrons qui sont transférés au circuit extérieur.</p> <p>Niveau macroscopique : $n(e^-) = 2 \cdot x_{\text{max}}$</p>	<p><u>Méthode 2:</u> D'après la demi-équation de réduction $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + e^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$, on a $n(\text{Ag}^+)_{\text{conso}} = n(e^-)$.</p> <p>D'après le tableau d'avancement : $n(\text{Ag}^+)_{\text{conso}} = n_1 = 2x_{\text{max}}$, alors $n(e^-) = 2x_{\text{max}}$</p>
---	--

$$\text{Donc } Q = 2 \cdot x_{\text{max}} \cdot F$$

$$Q = 2 \times 1,0 \cdot 10^{-3} \times 96,5 \cdot 10^3$$

$$Q = 193 \text{ C soit } Q = 1,9 \cdot 10^2 \text{ C}$$

3.5. En déduire la valeur de la capacité c de cette pile exprimée en A.h.

Il suffit de convertir Q en A.h.

$$1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$$

$$c = \frac{Q}{3600} = \frac{193}{3600} = 53,6 \cdot 10^{-3} \text{ A.h soit } c = 54 \cdot 10^{-3} \text{ A.h ou } 54 \text{ mA.h}$$

3. Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

B) Comparer la force des acides et des bases

Exercice 60 :

Données : Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25 °C.

1. Donner l'expression du produit ionique de l'eau K_e .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,2 \times 10^{-6}} = 3,1 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

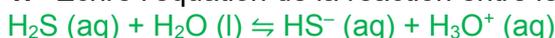
2. Écrire l'équation chimique de l'équilibre dont K_e est la constante.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log (3,1 \times 10^{-9}) = 8,5$$

Exercice 61 : Les « fumeurs noirs » rejettent des solutions contenant entre autres du sulfure d'hydrogène H_2S .

Données : Couple : $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})/\text{HS}^-(\text{aq})$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre le sulfure d'hydrogène et l'eau.



2. Exprimer la constante d'acidité K_A associée.

$$\text{L'écriture simplifiée de la constante d'acidité est : } K_A = \frac{[\text{HS}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{éq}}}$$

3. Écrire la relation entre K_A et $\text{p}K_A$.

$$\text{p}K_A = -\log(K_A) \text{ ou } K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

Exercice 62 : La transformation modélisée par la réaction de l'acide lactique avec l'eau $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ n'est pas totale.

Données : $\text{p}K_A(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq})/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-(\text{aq})) = 3,9$

1. Écrire l'équation de la réaction correspondante.



2. Exprimer la constante d'acidité K_A associée.

$$K_A = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}}}$$

3. Un état d'équilibre est caractérisé par : $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En déduire la valeur de la concentration $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}}$.

$$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{K_A} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{10^{-\text{p}K_A}} = \frac{(2,5 \times 10^{-3})^2}{10^{-3,9}} = 50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Exercice 63 : L'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ est une base faible utilisée dans composition des engrais.

1. Écrire l'équation chimique de l'équilibre dont K_A est la constante.



2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$.

L'expression de la constante d'acidité K_A du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$ est :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$$

3. Calculer la valeur de cette constante K_A à 25°C sachant que $\text{p}K_A = 9,2$ à cette température.

On réalise le calcul en appliquant la formule : $\text{p}K_A = -\log K_A$ soit $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$.

$$K_A = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10}$$

Exercice 64 : On dissout $8,3 \times 10^{-2}$ mol de chlorure d'hydrogène HCl gazeux dans de l'eau afin d'obtenir un volume $V = 5,0$ L de solution d'acide fort de concentration c .

1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation du chlorure d'hydrogène avec l'eau.

L'équation de la réaction est : $\text{HCl (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{Cl}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$.

2. Comment appelle-t-on la solution obtenue ?

Il s'agit d'acide chlorhydrique.

3. Calculer la concentration c .

$$c = \frac{n}{V} = \frac{8,3 \times 10^{-2}}{5,0} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Calculer les concentrations effectives $[\text{HCl(g)}]_f$, $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_f$ et $[\text{Cl}^-(\text{aq})]_f$.

La transformation étant totale, $[\text{HCl(g)}]_f = 0 \text{ mol.L}^{-1}$;

$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_f = [\text{Cl}^-(\text{aq})]_f = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

5. Quelle est la valeur du pH de la solution obtenue ?

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log (1,7 \times 10^{-2}) = 1,8$

Exercice 65 : On dispose d'une solution aqueuse de concentration $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide faible AH(aq) apporté.

Données : $\text{pK}_A(\text{AH(aq)}/\text{A}^-(\text{aq})) = 3,5$

1. Exprimer la constante d'acidité du couple AH/A^- .

La constante d'acidité K_A est : $K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$

2. Établir l'équation du second degré vérifiée par $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

L'équation : $\text{AH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Montre que $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$

De plus, $C = [\text{AH}]_{\text{éq}} + [\text{A}^-]_{\text{éq}}$

Donc, $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$ puis $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 + K_A \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - K_A \times C = 0$;

Soit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 + 10^{-\text{pK}_A} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - K_A \times C = 0$.

3. Calculer le pH.

En posant $x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$, on obtient l'équation du second degré : $x^2 + 10^{-4,2} \cdot x - 10^{-5,2} = 0$

Avec $a = 1$, $b = 10^{-4,2}$ et $c = -10^{-5,2}$.

Le discriminant est : $\Delta = (10^{-4,2})^2 - 4 \times (-10^{-5,2}) = 6,3135... \times 10^6 > 0$

Les deux solutions sont : $x_{1,2} = \frac{-10^{-4,2} \pm \sqrt{\Delta}}{2}$

On ne conserve que la solution positive :

$x_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{-10^{-4,2} + \sqrt{6,3135... \times 10^{-6}}}{2} = 1,224... \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Et $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log (1,224... \times 10^{-3}) = 2,9$

Exercice 66 : La vitamine C ou acide ascorbique est un acide faible. Une solution aqueuse de vitamine C, de concentration en quantité de matière $c = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V = 200 \text{ mL}$, à un pH de 2,8.

- Écrire l'équation de la réaction se produisant entre l'acide ascorbique, noté AH, et l'eau et établir un tableau d'avancement.

État	x	AH (aq)	+ H ₂ O (ℓ)	⇌	A ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)
initial	0	$c \cdot V$	solvant		0	0
en cours	x	$c \cdot V - x$	solvant		x	x
final	$x_f = c \cdot V$	$c \cdot V - x_f$	solvant		x_f	x_f

- Déduire de la valeur du pH la valeur de l'avancement final x_f .

D'après le tableau d'avancement : $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})) = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})] \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V$
 $x_f = 10^{-2,8} \times 200 \times 10^{-3} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

- Calculer les concentrations en quantité de matière effectives de l'acide ascorbique $[\text{AH}(\text{aq})]_f$ et de sa base conjuguée $[\text{A}^-(\text{aq})]_f$.

$$[\text{AH}(\text{aq})]_f = \frac{n_f(\text{AH}(\text{aq}))}{V} = \frac{c \cdot V - x_f}{V} = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3} - 3,2 \times 10^{-4}}{200 \times 10^{-3}} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-(\text{aq})]_f = \frac{n_f(\text{A}^-(\text{aq}))}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{3,2 \times 10^{-4}}{200 \times 10^{-3}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 67 : L'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$ et sa base conjuguée l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq})$ sont des conservateurs présents dans de nombreuses boissons sans alcool. Une solution de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide benzoïque apporté et de volume $V = 200 \text{ mL}$ a un pH égal à 3,1.

- Déterminer la composition finale de la solution aqueuse d'acide benzoïque.

Tableau d'avancement :

Équation	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$	+ H ₂ O (ℓ)	⇌	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq})$	+ H ₃ O ⁺ (aq)
État initial ($x = 0 \text{ mol}$)	$n_i = C \times V$	Solvant		0	0
État final (x_f)	$n_i - x_f$	Solvant		x_f	x_f

L'avancement final est : $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$

Or $\text{pH} = 3,1$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,1} \text{ mol.L}^{-1}$

Donc $x_f = 10^{-3,1} \times 200 \times 10^{-3} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

La composition finale de la solution est :

$n_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = C \cdot V - x_f = 1,0 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3} - 1,6 \times 10^{-4} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = n_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = x_f = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

État final (x_f)	1,8 mmol	Solvant	0,16 mmol	0,16 mmol
----------------------	----------	---------	-----------	-----------

- En déduire le caractère fort ou faible de l'acide benzoïque dans l'eau.

L'avancement maximal x_{max} serait atteint si l'acide benzoïque était totalement consommé, soit si $C \cdot V - x_{\text{max}} = 0$ d'où :

$x_{\text{max}} = C \cdot V = 1,0 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$x_f < x_{\text{max}}$ donc l'acide benzoïque est un acide faible dans l'eau. On peut aussi calculer le taux

d'avancement final : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,6 \times 10^{-4}}{2,0 \times 10^{-3}} = 0,080 < 1$.

Exercice 68 : Le pH d'une solution aqueuse contenant de l'acide nitreux $\text{HNO}_2(\text{aq})$ est $\text{pH} = 4,5$.

Données : $\text{pK}_A(\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}_2^-(\text{aq})) = 3,3$.

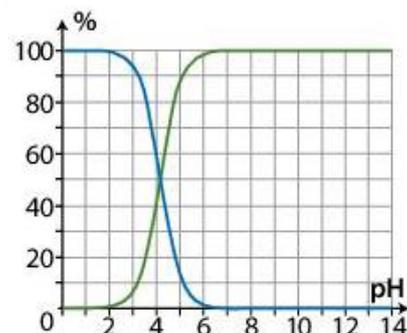
- Identifier, en justifiant, l'espèce prédominante du couple de l'acide nitreux dans la solution.

Comme $\text{pH} > \text{pK}_A$, l'espèce prédominante dans la solution est donc l'ion $\text{NO}_2^- (\text{aq})$.

Diagramme de prédominance



Exercice 69 : Le diagramme de distribution ci-contre représente les pourcentages des espèces acide benzoïque $C_6H_5CO_2H(aq)$ et ions benzoate $C_6H_5CO_2^-(aq)$ d'une solution en fonction de son pH.

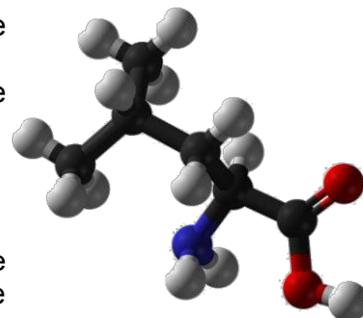


1. En justifiant, associer chacune de ces courbes à l'espèce correspondante.

Lorsque le pH est voisin de 0, l'acide prédomine sur la base du couple. Ainsi, la courbe bleue est celle de l'acide benzoïque et la courbe verte est celle de l'ion benzoate.

2. Déterminer graphiquement la valeur du pK_A du couple $C_6H_5CO_2H(aq)/C_6H_5CO_2^-(aq)$.
On a $pH = pK_A$ à l'intersection des deux courbes. Graphiquement, $pK_A = 4,2$.

Exercice 70 : La leucine est un acide α -aminé dont le modèle est donné ci-contre



1. Identifier les deux groupes caractéristiques présents dans cette molécule.

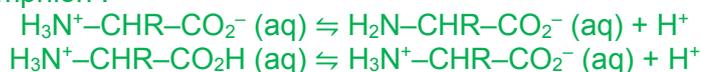
La leucine $H_2N-CHR-CO_2H$ (avec $R = -CH_2-(CH_3)_2$) possède un groupe amine $-NH_2$ et un groupe carboxyle $-CO_2H$.

2. En solution aqueuse, un transfert intramoléculaire d'un ion hydrogène à lieu du groupe carboxyle vers le groupe amine. Écrire la formule de l'amphion formé.

L'amphion formé a pour formule : $H_3N^+-CHR-CO_2^-(aq)$.

3. L'amphion est une espèce amphotère. Écrire les deux couples acide-base auxquels il appartient.

Couples acide-base de l'amphion :



4. La leucine est caractérisée par deux valeurs de pK_A : $pK_{A1} = 2,4$ et $pK_{A2} = 9,9$. Établir le diagramme de prédominance de la leucine.

Diagramme de prédominance de la leucine :



Exercice 71 : L'ion hypochlorite $ClO^-(aq)$, l'hydroxylamine $NH_2OH(aq)$ et l'ammoniac $NH_3(aq)$ sont trois bases faibles dans l'eau. Le pH d'une solution S d'hydroxylamine est égal 9,5.

Données : pK_A de différents couples à 25 °C : $HClO(aq)/ClO^-(aq)$: $pK_{A1} = 10,7$;
 $NH_3OH^+(aq)/NH_2OH(aq)$: $pK_{A2} = 6,0$; NH_4^+/NH_3 : $pK_{A3} = 9,2$.

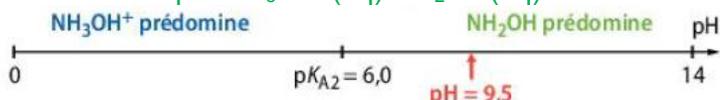
1. Comparer la force de ces trois bases faibles dans l'eau.

On constate que $pK_{A2} < pK_{A3} < pK_{A1}$. Donc :

- L'ion hypochlorite est une base plus forte que l'ammoniac dans l'eau ;
- L'ammoniac est une base plus forte que l'hydroxylamine dans l'eau.

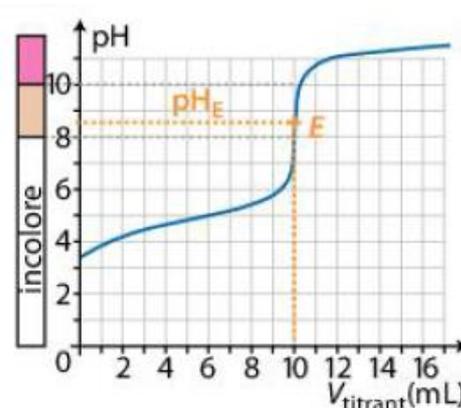
2. Tracer le diagramme de prédominance, puis identifier l'espèce prédominante dans la solution S.

Diagramme de prédominance du couple $NH_3OH^+(aq)/NH_2OH(aq)$:



$pH > pK_{A2}$, l'espèce prédominante dans la solution S est donc l'hydroxylamine NH_2OH .

Exercice 72 : La courbe du suivi pH-métrique du titrage d'une solution d'acide éthanöique par une solution d'hydroxyde de sodium est donnée ci-dessous. Les teintes de l'indicateur coloré phénolphtaléine sont indiquées à côté de l'axe des ordonnées.



1. Définir un indicateur coloré acido-basique.

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont les espèces conjuguées n'ont pas la même teinte.

2. Pourquoi la phénolphtaléine est-elle un indicateur coloré adapté à ce titrage ?

La phénolphtaléine est adaptée à ce titrage car le pH à l'équivalence est compris dans la zone de virage [8,0 – 10,0] de l'indicateur coloré.

Exercice 73 : À l'équivalence du titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide chlorhydrique : $pH_E = 7,0$.

Indicateur	Teinte acide	Zone de virage Teinte sensible	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	Orange 3,1-4,4	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	Vert 6,0-7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	Rose 8,2-10	Pourpre

Données : Liste d'indicateurs colorés ci-contre :

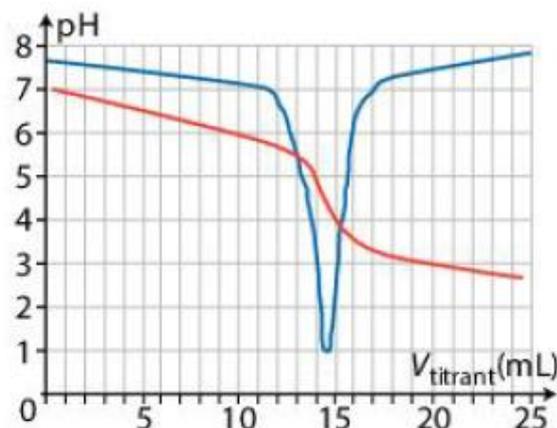
1. Choisir l'indicateur coloré adapté à ce titrage.

L'indicateur coloré adapté à ce titrage doit contenir la valeur $pH_E = 7,0$ dans sa zone de virage. Seul le bleu de bromothymol satisfait à cette condition car sa zone de virage est [6,0 – 7,6].

2. Déterminer le changement de couleur du mélange réactionnel à l'équivalence de ce titrage.

À l'équivalence de ce titrage, la couleur du mélange réactionnel passe du bleu au jaune.

Exercice 74 : La courbe de suivi pH-métrique du titrage des ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-(aq)$ d'une eau minérale par les ions $H_3O^+(aq)$ d'une solution S_A d'acide chlorhydrique est donnée ci-contre.



Données : Liste d'indicateurs colorés ci-dessous :

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage Teinte sensible	Teinte basique
Jaune de méthyle	Rouge	Orange 2,9-4,0	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	Vert 3,8-5,4	Bleu
Pourpre de bromocrésol	Jaune	Violet 5,2-6,8	Pourpre

1. Déterminer les coordonnées du point E correspondant à l'équivalence du titrage.

Coordonnées du point équivalent E : ($V_E = 14,5$ mL ; $pH_E = 4,5$).

2. Définir un indicateur coloré.

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont les espèces conjuguées teintes n'ont pas la même teinte.

3. Identifier l'indicateur coloré adapté à ce titrage. Justifier.

L'indicateur coloré adapté à ce titrage doit contenir la valeur $\text{pH}_E = 4,5$ dans sa zone de virage. Seul le vert de bromocrésol satisfait à cette condition car sa zone de virage est $[3,8 - 5,4]$.

4. Comment repère-t-on visuellement l'équivalence de ce titrage avec l'indicateur coloré choisi ?

À l'équivalence de ce titrage, la couleur du mélange réactionnel passe du bleu au jaune.

Exercice 75 : On dispose de différentes solutions :

1. Parmi les solutions S_1 et S_3 , identifier celle qui pourrait être une solution tampon. Justifier.

La solution S_3 pourrait être une solution tampon car son pH varie très peu lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide.

2. Proposer d'autres tests qui permettraient de valider cette hypothèse.

Il faudrait voir comment évolue son pH lors de l'ajout d'une petite quantité de base ou d'eau.

S_1 : solution de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique	pH = 2,0
S_2 : un volume $V = 200 \text{ mL}$ de solution S_1 à laquelle a été ajoutée $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique sans variation de volume	pH = 2,5
S_3 : solution obtenue par dissolution de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium dans de l'eau distillée	pH = 4,75
S_4 : solution S_3 à laquelle a été ajoutée $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique sans variation de volume	pH = 4,71

Exercice 76 : Les pH-mètres sont étalonnés à l'aide de solutions tampons. Ces solutions sont réutilisées très fréquemment pour refaire les étalonnages.

1. Citer les propriétés d'une solution tampon.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution ou par ajout de petites quantités d'acide ou de base.

2. Expliquer l'intérêt d'utiliser des solutions tampons pour étalonner des pH-mètres plutôt que des solutions de même pH mais qui ne seraient pas des solutions tampons.

Les solutions utilisées pour l'étalonnage des pH-mètres sont utilisées plusieurs fois, par des manipulateurs différents qui risquent d'y ajouter des petites quantités d'eau, d'acides ou de bases en plongeant la sonde du pH-mètre dans le flacon de la solution tampon. Une solution « non » tampon verrait donc son pH varier au fil des utilisations et ne serait rapidement plus utilisable.

TYPE BAC 13 : UN INDICATEUR COLORÉ ISSU DU CHOU ROUGE

Les anthocyanes sont des espèces chimiques responsables de la couleur de nombreux végétaux comme le chou rouge, l'hortensia ou encore l'aubergine. Une des propriétés remarquables des anthocyanes est que leur couleur en solution dépend fortement du pH de la solution.

Dans cet exercice, on se propose de modéliser un indicateur coloré naturel contenant des anthocyanes pour pouvoir l'utiliser lors du titrage d'un lait fermenté.

Données :

- numéros atomiques des éléments hydrogène, carbone et oxygène :

Élément chimique	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8

- constante d'acidité à 20°C du couple acide lactique / ion lactate : $K_A = 10^{-3,9}$;
- masse molaire de l'acide lactique : $M_{AH} = 90,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- l'acidité Dornic d'un lait, exprimée en degré Dornic de symbole °D, est reliée à la concentration en masse d'acide lactique dans ce lait en considérant qu'il est le seul acide présent : 1,0 °D correspond à une concentration en masse en acide lactique égale à $0,10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Modélisation d'un indicateur coloré naturel issu du chou rouge

La couleur du chou rouge est principalement due à la présence d'une vingtaine d'anthocyanes différentes. Pour comprendre l'influence du pH du milieu sur la couleur, on modélise ce mélange complexe d'espèces chimiques par une seule espèce chimique, la cyanidine (figure 1), dont la structure est commune à toutes les anthocyanes.

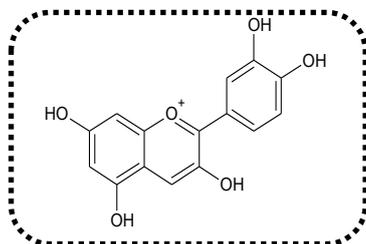
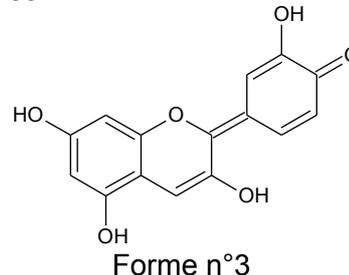
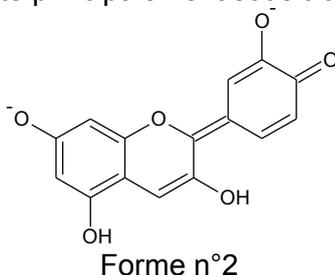
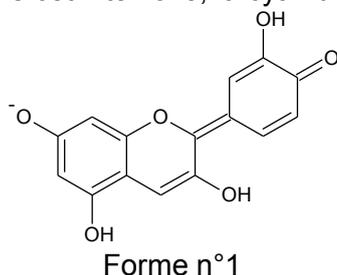


Figure 1. Formule topologique de la cyanidine

On limite la modélisation à des milieux où le pH est compris entre 4,5 et 9,0.

Dans cet intervalle, la cyanidine existe principalement sous trois formes :



Au laboratoire, on prépare une solution de jus de chou rouge en faisant macérer pendant dix minutes dans de l'eau distillée chaude le quart d'un chou rouge coupé en morceaux. On filtre le mélange et on obtient une solution aqueuse de couleur violet-bleu intense. On fait varier le pH de la solution et on note la couleur correspondante :

Couleur	Violet	Violet	Violet-bleu	Violet-bleu	Bleu	Bleu	Bleu-Vert	Bleu-Vert	Vert	Vert
pH	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0

1.1. Justifier que la forme n°1 est une espèce amphotère.

On passe de la forme n°1 à la forme n°2 en cédant un proton H^+ . Donc la forme n°1 est l'acide conjugué de la forme n°2.

On passe de la forme n°1 à la forme n°3 en captant un proton H^+ . Donc la forme n°1 est la base conjuguée de la forme n°3.

La forme n°1 se comporte à la fois comme un acide ou comme une base, il s'agit bien d'une espèce amphotère.

1.2. Recopier puis compléter les pointillés du diagramme de prédominance ci-après pour cet indicateur coloré. Associer une couleur à chaque forme en solution aqueuse.



2. Titrage d'un lait fermenté

Pour préparer des fromages ou des yaourts, il est nécessaire de faire fermenter du lait frais. Des bactéries appelées ferments lactiques sont utilisées pour transformer notamment le lactose du lait frais en acide lactique (figure 2).

Lors de la fabrication des produits laitiers, pour déterminer l'avancement de la fermentation du lait, les techniciens réalisent un titrage acido-basique de l'acide lactique formé afin de déterminer l'acidité Dornic.

L'acidité Dornic d'un lait doit être supérieure à 80 °D pour pouvoir fabriquer un yaourt.

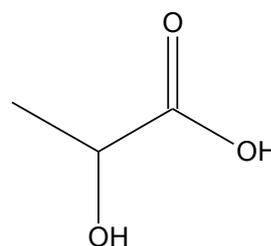
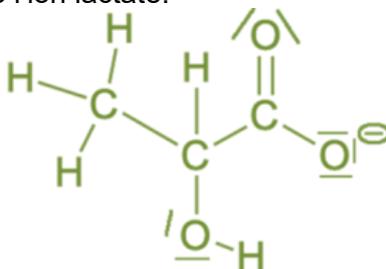


Figure 2. Formule topologique de l'acide lactique

2.1. Représenter le schéma de Lewis de l'ion lactate.



2.2. Justifier que la fermentation du lait contribue à acidifier celui-ci.

Lors de la fermentation, il se forme de l'acide lactique qui contribue à l'acidification du lait.

2.3. On veut modéliser la transformation chimique entre l'acide lactique et l'eau du lait. On notera AH l'acide lactique et A^- l'ion lactate.

2.3.1 Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique.



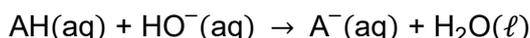
2.3.2 Montrer que cette transformation chimique est spontanée. On admettra que la concentration initiale en ion lactate est nulle.

La transformation est spontanée si $Q_{r,i} < K_A$.

$$Q_{r,i} = \frac{[A^-(aq)]_i \cdot [H_3O^+(aq)]_i}{[AH(aq)]_i} \text{ comme } [A^-(aq)]_i = 0 \text{ alors } Q_{r,i} = 0 < K_A.$$

La méthode Dornic consiste à titrer 10,0 mL de lait par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $C_0 = 1,11 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V_E le volume de solution titrante versée à l'équivalence.

On modélise la transformation chimique mise en jeu lors de ce titrage par une réaction support dont l'équation est la suivante :



On applique la méthode Dornic à un lait en utilisant le chou rouge comme indicateur coloré. Le pH initial vaut 5,9 et le pH à l'équivalence vaut 8,3. Le volume versé à l'équivalence est égal à 2,8 mL.

2.4. Justifier que le jus de chou rouge peut être utilisé pour repérer l'équivalence de ce titrage et préciser le changement de couleur du milieu.

Le pH à l'équivalence est compris dans la zone de virage entre les formes n°1 et 2.

Le milieu passera de la couleur bleue à la couleur verte (un changement de couleur pas évident à repérer).

2.5. En détaillant le raisonnement, déterminer si l'acidité Dornic du lait fermenté testé permet la fabrication d'un yaourt.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

L'acidité Dornic d'un lait doit être supérieure à 80 °D pour pouvoir fabriquer un yaourt.

Il faut déterminer la concentration en masse d'acide lactique à l'aide des résultats du titrage.

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques,

on a $n_{\text{HO}^- \text{ versée}} = n_{\text{AH initiale}}$

$$C_0 \cdot V_E = \frac{m_{\text{AH initiale}}}{M_{\text{AH}}}$$

$m_{\text{AH initiale}} = C_0 \cdot V_E \cdot M_{\text{AH}}$ dans la prise d'essai de 10,0 mL de lait.

Dans un litre de lait la masse sera $\frac{1000}{10,0} = 100$ fois plus grande.

$$C_m = 100 \times C_0 \cdot V_E \cdot M_{\text{AH}}$$

$$C_m = 100 \times 1,11 \times 10^{-1} \times 2,8 \times 10^{-3} \times 90,1 = 2,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

1,0 °D correspond à une concentration en masse en acide lactique égale à 0,10 g·L⁻¹

Le degré vaut $\frac{2,8}{1,0} = 28$ °D.

Cette valeur est inférieure à 80°D, le lait testé ne permet pas la fabrication du yaourt.

TYPE BAC 14 : CONSERVATEUR ALIMENTAIRE

Les conservateurs sont des substances qui prolongent la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations dues aux micro-organismes. La présence d'un conservateur dans les aliments et les boissons est repérée par un code européen (E200 à E297)

L'acide benzoïque C_6H_5-COOH (E210) et le benzoate de sodium $C_6H_5-COONa$ (E211) sont utilisés dans l'industrie comme conservateurs alimentaires pour leurs propriétés fongicides et antibactériennes. Ils sont présents en particulier dans de nombreuses boissons « light ».

Données :

- Propriétés de l'acide benzoïque :
Solide blanc d'aspect soyeux.
Masse molaire : $M(C_6H_5-COOH) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$
- Solubilité dans l'eau (masse maximale que l'on peut dissoudre dans un litre de solution) : $2,4 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C
- Couples acide-base à 25°C : $C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-$ $pK_{A1} = 4,2$
 H_2O / HO^- $pK_{A2} = 14,0$

I – RÉACTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE AVEC L'EAU

On introduit une masse m_0 d'acide benzoïque dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution.

Après dissolution totale, on obtient une solution aqueuse d'acide benzoïque notée S_0 de concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH-mètre indique 3,1 pour le pH de la solution S_0 .

1. Quelle masse m_0 faut-il peser pour préparer la solution S_0 ? La solution est-elle saturée ?

La quantité de matière de solide apportée est égale à la quantité de matière d'acide benzoïque aqueux apporté en solution.

On veut apporter $n_0 = C_0 \cdot V_0$ mol d'acide benzoïque, or $n_0 = \frac{m_0}{M}$ donc $m_0 = n_0 \cdot M = C_0 \cdot V_0 \cdot M$

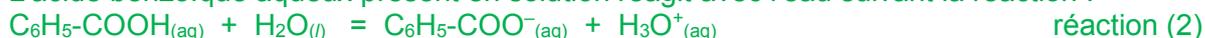
$$m_0 = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,100 \times 122 = 0,12 \text{ g}$$

Calculons sa concentration massique. $C_{m0} = \frac{m_0}{V_0} = \frac{0,12}{0,100} = 1,2 \text{ g.L}^{-1}$

La concentration massique est inférieure à la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, donc la solution n'est pas saturée.

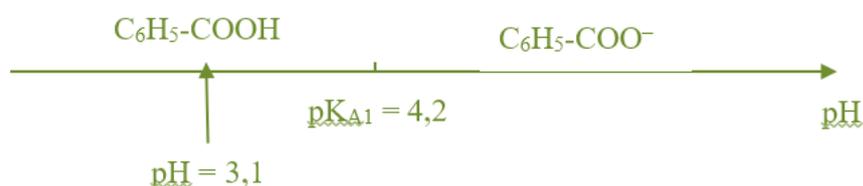
2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

L'acide benzoïque aqueux présent en solution réagit avec l'eau suivant la réaction :



3. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution S_0 .

Diagramme de prédominance :



L'espèce prédominante à $\text{pH} = 3,1 < pK_{A1}$ est l'acide benzoïque.

4. Construire le tableau d'avancement correspondant à cette transformation chimique, en fonction de C_0 , V_0 et $x_{\text{éq}}$, avancement à l'état d'équilibre.

Équation de la réaction		$C_6H_5-COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = C_6H_5-COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
État du système	Avancement en mol	Quantités de matière en mol			
État initial	0	$C_0 \cdot V_0$	Excès	0	0
État final (à l'équilibre)	$x_{\text{éq}}$	$C_0 \cdot V_0 - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

5. Déterminer l'avancement maximal x_{\max} .

Montrer que le taux d'avancement final τ s'écrit : $\tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C_0}$, puis le calculer.

Ce résultat est-il en accord avec la question 3. ?

Si la transformation est totale, l'acide benzoïque est totalement consommé, soit $C_0 \cdot V_0 - x_{\max} = 0$

donc $x_{\max} = C_0 \cdot V_0$.

$$x_{\max} = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,100 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{C_0 \cdot V_0} = \frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}} \cdot V_0}{C_0 \cdot V_0} = \frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}}{C_0}$$

$$\tau = \frac{x_{\max}}{C_0 \cdot V_0} = \frac{10^{-3,1}}{1,0 \times 10^{-2}} = 10^{-1,1} = 7,9 \%$$

La réaction est très limitée, il y a peu d'ions benzoate formés. L'acide benzoïque est donc bien l'espèce prédominante.

6. Donner l'expression du quotient de réaction à l'état d'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ en fonction de $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ et C_0 . Calculer $Q_{r,\text{éq}}$. Retrouver la valeur donnée du pK_{A1} du couple acide benzoïque/ion benzoate.

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[C_6H_5-COO^-(aq)]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}}{[C_6H_5-COOH(aq)]_{\text{éq}}}$$

D'après l'équation chimique $[C_6H_5COO^-(aq)]_{\text{éq}} = [H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}$.

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}^2}{[C_6H_5-COOH(aq)]_{\text{éq}}}$$

D'après la conservation de la matière $[C_6H_5COOH(aq)]_i = C_0 = [C_6H_5COOH(aq)]_{\text{éq}} + [C_6H_5COO^-(aq)]_{\text{éq}}$

donc $[C_6H_5COOH(aq)]_{\text{éq}} = C_0 - [C_6H_5COO^-(aq)]_{\text{éq}} = C_0 - [H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}$.

$$\text{On obtient } Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}^2}{C_0 - [H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-2 \cdot pH}}{C_0 - 10^{-pH}} = \frac{10^{-6,2}}{1,0 \times 10^{-2} - 10^{-3,1}} = 6,9 \times 10^{-5}$$

$$Q_{r,\text{éq}} = K_{A1}$$

$$pK_{A1} = -\log K_{A1} = -\log Q_{r,\text{éq}}$$

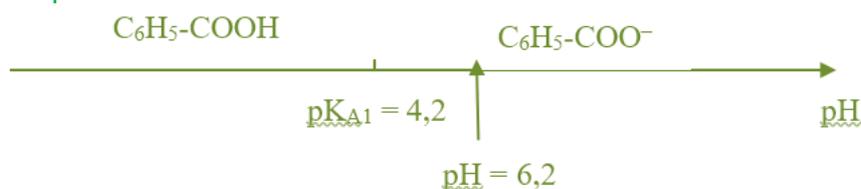
$$pK_{A1} = -\log(6,9 \times 10^{-5}) = 4,2$$

II – RÉACTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE AVEC LA SOUDE

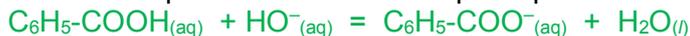
On ajoute à la solution S_0 quelques gouttes d'une solution concentrée de soude (hydroxyde de sodium) $Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$. Le pH-mètre indique alors 6,2.

1. Indiquer sans calcul, quelle est l'espèce du couple acide benzoïque / ion benzoate qui prédomine dans la solution obtenue.

En utilisant le diagramme de prédominance de la question I.3., on peut dire que l'espèce du couple acide benzoïque/ion benzoate prédominante est l'ion benzoate.



2. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde.



3. Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction. Calculer K .

$$K = \frac{[C_6H_5-COO^-(aq)]_{\text{éq}}}{[C_6H_5-COOH(aq)]_{\text{éq}} [HO^-(aq)]_{\text{éq}}}$$

D'autre part considérons la réaction du couple $H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$:



$$K = \frac{[C_6H_5-COO^-(aq)]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[C_6H_5-COOH(aq)]_{\text{éq}} [HO^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}} \quad \begin{matrix} \rightarrow K_{A1} \\ \rightarrow K_{A2} \end{matrix}$$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{14,0 - 4,2} = 10^{9,8} = 6,3 \times 10^9$$

TYPE BAC 15 : pH D'UN MÉLANGE

Dans cet exercice, on se propose de calculer la valeur du pH d'un mélange de deux solutions de pH connus.

Données :
 $pK_{a1}(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,3$
 $pK_{a2}(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,8$
 $pK_e = 14,0$

I – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux $\text{HNO}_{2(aq)}$, de concentration en soluté apporté $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ a pour valeur $\text{pH}_1 = 2,0$; celui d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium ($\text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté $C_2 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ a pour valeur $\text{pH}_2 = 8,7$.

1. a) Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.



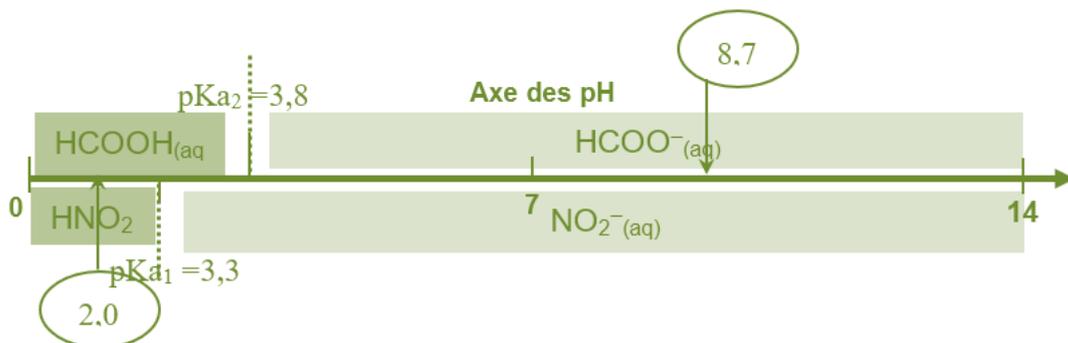
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_2^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_{2(aq)}]_{\text{éq}}}$$

b) Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.



$$K = \frac{[\text{HO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HCOOH}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

2. a) Tracer un axe des pH, et placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu. Pour $\text{pH} < pK_a$ l'acide conjugué du couple prédomine.



b) Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions précédentes.

La solution d'acide nitreux a un pH de 2,0 ; l'espèce prédominante est l'acide nitreux $\text{HNO}_{2(aq)}$.

La solution de méthanoate de sodium a un pH de 8,7 ; l'espèce prédominante est l'ion méthanoate $\text{HCOO}^-_{(aq)}$.

II – ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

1. On mélange un même volume $v = 200 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions précédentes. La quantité de matière d'acide nitreux introduite est $n_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et celle de méthanoate de sodium est $n_2 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate.



b) Exprimer, puis calculer, le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à cette équation, dans l'état initial du système chimique.

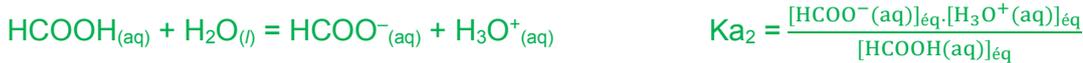
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOOH}_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_2^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HNO}_{2(aq)}]_{\text{éq}}}$$

Dans l'état initial, il n'y a pas encore d'acide méthanoïque et d'ions nitrite NO_2^- de formés, donc $Q_{r,i} = 0$.

c) Exprimer le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ en fonction des constantes d'acidité des couples puis le calculer.

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCOOH}(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{HCOOH}(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}$$

Écrivons l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau :



donc :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{1/K_{a2} \cdot [\text{HCOOH}(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot K_{a1} \cdot [\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}}$$

$$Q_{R,\text{éq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{-pK_{A1} + pK_{A2}}$$

$$Q_{r,\text{éq}} = 10^{-3,3+3,8} = 10^{0,5} = 3,2$$

2. a) Recopier et compléter le tableau d'avancement suivant :

Équation	$\text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} = \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$				
État du système chimique	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})$	$n(\text{HCOO}^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{NO}_2^-_{(\text{aq})})$	$n(\text{HCOOH}_{(\text{aq})})$
État initial	$x = 0$	n_1	n_2	0	0
État intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
État d'équilibre	$x = x_{\text{éq}}$	$n_1 - x_{\text{éq}}$	$n_2 - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

b) La valeur de l'avancement final, dans cet état d'équilibre est : $x_{\text{éq}} = 3,3 \times 10^{-2}$ mol. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre.

$$[\text{HNO}_{2(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{n_1 - x_{\text{éq}}}{2V} = \frac{4,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{n_2 - x_{\text{éq}}}{2V} = \frac{8,0 \times 10^{-2} - 3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 12 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{2V} = \frac{3,3 \times 10^{-2}}{2 \times 0,200} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

c) En déduire la valeur de $Q_{r,\text{éq}}$ et la comparer à la valeur obtenue à la question 1. c).

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCOOH}(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HCOO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{0,0825^2}{0,0175 \times 0,1175} = 3,3 \text{ Les valeurs obtenues sont les mêmes à 3\% près.}$$

3. À l'aide de l'un des couples intervenant dans le mélange, vérifier que la valeur du pH du mélange est proche de la valeur $\text{pH}_3 = 4$.

$$\text{Pour le couple } \text{HNO}_{2(\text{aq})} / \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \text{ on a } K_{a1} = \frac{[\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}}$$

$$\text{Soit } -\log K_{a1} = \text{p}K_{a1} = -\log \left(\frac{[\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}} \right) = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}) - \log \left(\frac{[\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}} \right)$$

$$\text{p}K_{a1} = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}} \right)$$

$$\text{Ou } \text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \left(\frac{[\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2(\text{aq})]_{\text{éq}}} \right) = 3,3 + \log \left(\frac{0,0825}{0,0175} \right) = 4.$$

TYPE BAC 16 : BLEU DE BROMOPHÉNOL

Le bleu de bromophénol est un indicateur coloré dont la forme acide, notée HIn, est jaune et dont la forme basique, notée In⁻, est bleue.

Préparation de la solution mère.

On prépare, dans une fiole jaugée, deux litres d'une solution mère S₀ de bleu de bromophénol de concentration molaire en soluté apporté C₀ = 3,0.10⁻⁵ mol.L⁻¹.

I – ÉTUDE DE LA SOLUTION MÈRE

On considère un volume V = 100 mL de solution S₀ dont le pH est de 4,7.

1. Calculer la quantité de matière de bleu de bromophénol n₀ initialement introduite dans 100 mL de solution S₀.

$$n_0 = C_0 \cdot V = 3,0 \times 10^{-5} \times 0,100 = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol de bleu de bromophénol dans } V = 100 \text{ mL de solution } S_0$$

2. L'espèce HIn est un acide.

2.1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted.

D'après Bronsted, un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H⁺_(aq).

2.2. L'équation de la réaction de HIn sur l'eau est : $\text{HIn}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{In}^{-}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$

Donner les couples acide-base intervenant dans cette équation.

Couples acide-base mis en jeu dans la réaction $\text{HIn}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{In}^{-}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$

couple 1 : $\text{HIn}_{(aq)} / \text{In}^{-}_{(aq)}$

couple 2 : $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

3. Étude de la réaction de HIn sur l'eau

3.1. Recopier et compléter le tableau d'avancement de la réaction, en fonction de n₀, x, x_{max}, x_f.

		HIn _(aq)	+	H ₂ O _(l)	=	In ⁻ _(aq)	+	H ₃ O ⁺ _(aq)
Avancement		Quantités de matière						
État initial	x = 0	n ₀		Excès		0		0
État intermédiaire	x	n ₀ - x		Excès		x		x
État final si réaction totale	x = x _{max}	n ₀ - x _{max} = 0		Excès		x _{max}		x _{max}
État final observé	x = x _f	n ₀ - x _f		Excès		x _f		x _f

3.2. Calculer l'avancement maximal x_{max}.

Le réactif limitant est HIn, l'eau étant introduite en excès.

$$x_{\max} = n_0 = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

3.3. Calculer l'avancement final de la réaction x_f.

D'après le tableau d'avancement $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_f$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V}$. D'autre part $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Ainsi $\frac{x_f}{V} = 10^{-\text{pH}}$, finalement $x_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V = 10^{-4,7} \times 0,100 = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$

3.4. En déduire le taux d'avancement final. Cette réaction est-elle totale ?

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{2,0 \times 10^{-6}}{3,0 \times 10^{-6}} = 0,67 = 67\%$$

$\tau < 100\%$ donc la réaction n'est pas totale, elle est limitée.

4. Relation de conservation de la matière

4.1. En utilisant la ligne décrivant l'état intermédiaire du tableau d'avancement, justifier que pour toute valeur de l'avancement x on a $n_{\text{HIn}} + n_{\text{In}^-} = n_0$.

D'après le tableau $n_{\text{HIn}} = n_0 - x$; $n_{\text{In}^-} = x$, ainsi $n_{\text{HIn}} + n_{\text{In}^-} = n_0 - x + x = n_0$.

4.2. En déduire la relation qui relie les concentrations molaires effectives des espèces présentes en solution et la concentration C₀.

$$n_{\text{HIn}} + n_{\text{In}^-} = n_0$$

en divisant par V on a $\frac{n_{\text{HIn}}}{V} + \frac{n_{\text{In}^-}}{V} = \frac{n_0}{V}$ donc $[\text{HIn}_{(aq)}] + [\text{In}^{-}_{(aq)}] = C_0$

II – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

On prépare deux solutions à partir de la solution mère S_0 .

1) Préparation de la solution S_1 :

À un litre de la solution mère S_0 on ajoute $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions oxonium H_3O^+ en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré. L'addition d'acide chlorhydrique se fait sans variation appréciable du volume de la solution.

La solution S_1 obtenue est jaune, de pH = 2,0 et de concentration molaire en bleu de bromophénol apporté $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Préparation de la solution S_2 :

À un litre de la solution mère S_0 , on ajoute $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions hydroxyde OH^- par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée.

L'addition de la solution d'hydroxyde de sodium se fait sans variation appréciable du volume de la solution.

La solution S_2 obtenue est bleue, de pH = 12,0 et de concentration en bleu de bromophénol apporté $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Pour les deux solutions S_1 et S_2 on admet la relation :

$[HIn] + [In^-] = C_0$ avec $[HIn]$ et $[In^-]$ désignant les concentrations effectives des formes acide et basique.

1. Quelle espèce chimique du couple de l'indicateur coloré prédomine dans la solution S_1 ? dans la solution S_2 ?

La solution S_1 est jaune, la forme acide HIn prédomine en solution.

La solution S_2 est bleue, la base conjuguée In^- prédomine en solution.

2. De quel paramètre dépend la proportion d'acide et de base conjuguée dans chaque solution ?

La proportion d'acide et de base conjuguée dépend du pH de la solution.

3. Pour la solution S_2 , on émet l'hypothèse que la concentration effective de la forme acide HIn est négligeable.

Quelle est alors la valeur de la concentration effective de la forme basique In^- ?

$[HIn_{(aq)}] + [In^-_{(aq)}] = C_0$ si $[HIn_{(aq)}] \ll [In^-_{(aq)}]$ alors $[In^-_{(aq)}] = C_0$

$[In^-_{(aq)}] = 3,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹

Protocole suivi :

Dans un bécher contenant un volume quelconque de la solution S_1 , on ajoute de la solution S_2 de façon à obtenir successivement des solutions dont les pH sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Lorsqu'une solution de pH donné est réalisée, on mesure par spectrophotométrie l'absorbance A du mélange.

À la longueur d'onde λ utilisée par le spectrophotomètre, seule la forme basique In^- absorbe.

On obtient les résultats suivants :

pH	2,0	2,5	3,0	3,5	3,9	4,1	4,5
A	0,02	0,06	0,21	0,54	0,85	1,02	1,22
pH	4,7	5,1	5,6	6,2	6,7	8,0	12
A	1,37	1,53	1,59	1,63	1,66	1,66	1,66

On admet que, pour toutes les solutions obtenues par mélange des solutions S_1 et S_2 en proportions quelconques :

- la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté est $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

- $[HIn] + [In^-] = C_0$.

On rappelle que l'absorbance A d'une solution est liée à la concentration effective $[X]$ en espèce absorbante par : $A = k \cdot [X]$ où k est une constante.

2) Calcul des concentrations des espèces In^- et HIn :

1. Montrer que l'absorbance A d'un mélange quelconque est donnée par : $A = k \cdot [In^-]$

Seule la forme basique In^- absorbe de la lumière, à la longueur d'onde choisie.

De plus l'absorbance est liée à la concentration effective $[X]$ de l'espèce absorbante par $A = k \cdot [X]$.

Alors $A = k \cdot [In^-]$.

2. Pour la solution S₂ de pH = 12,0 l'absorbance est maximale.

Montrer que l'absorbance maximale A_{max} et la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté C₀ vérifient la relation : A_{max} = k.C₀. En déduire la valeur du coefficient k et préciser son unité.

Dans la deuxième partie, au (3.), on a émis l'hypothèse que pour la solution S₂ de pH = 12,0 on avait [In⁻] >> [HIn]. Alors [In⁻(aq)] = C₀, donc A_{max} = k.C₀

$$k = \frac{A_{\max}}{C_0}$$

$$k = \frac{1,66}{3,0 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^4 ; A \text{ est une grandeur sans dimension donc } k \text{ s'exprime en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Dans la deuxième partie, au (3.), on a émis l'hypothèse que pour la solution S₂ de pH = 12,0 on avait [In⁻] >> [HIn]. Alors [In⁻(aq)] = C₀, donc A_{max} = k.C₀

$$k = \frac{A_{\max}}{C_0}$$

$$k = \frac{1,66}{3,0 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^4 ; A \text{ est une grandeur sans dimension donc } k \text{ s'exprime en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. Calculer les concentrations effectives des espèces In⁻ et HIn présentes dans le mélange lorsque l'absorbance A de celui-ci est égale à 0,83.

$$A = k \cdot [\text{In}^-] \text{ avec } k = \frac{A_{\max}}{C_0}$$

$$A = \frac{A_{\max}}{C_0} \cdot [\text{In}^-] \text{ donc } [\text{In}^-] = \frac{A}{A_{\max}} \cdot C_0 = \frac{0,83}{1,66} \times 3,0 \times 10^{-5} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{D'autre part } [\text{HIn}_{(\text{aq})}] + [\text{In}^-_{(\text{aq})}] = C_0$$

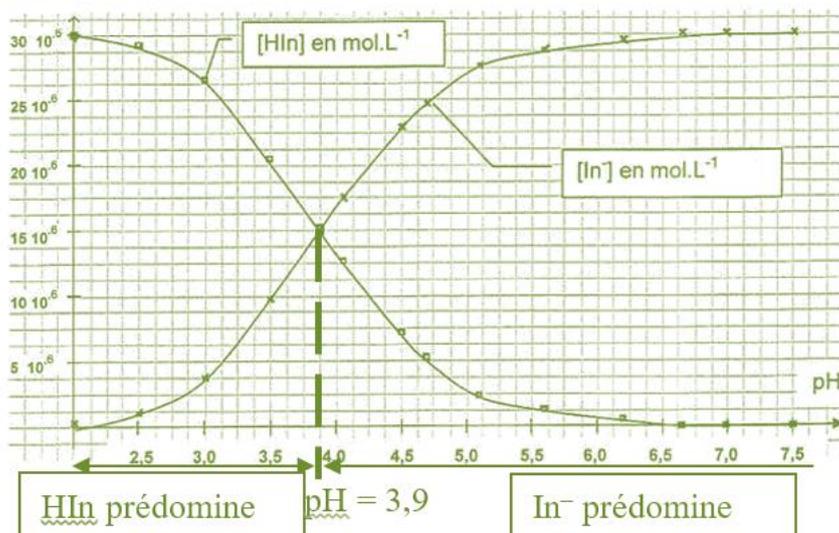
$$[\text{HIn}_{(\text{aq})}] = C_0 - [\text{In}^-_{(\text{aq})}] = C_0 - \frac{A}{A_{\max}} \cdot C_0 = C_0 \left(1 - \frac{A}{A_{\max}}\right) = 3,0 \times 10^{-5} \left(1 - \frac{0,83}{1,66}\right) = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. L'exploitation des données expérimentales a permis de construire le graphique suivant, donnant les concentrations des espèces HIn et In⁻ en fonction du pH.

4.1. Déterminer à partir de ce graphique les domaines de prédominance des formes acide et basique du bleu de bromophénol.

Voir figure ci-contre.

Concentrations (mol.L⁻¹)



4.2. Donner la relation entre pH, pKa, [HIn] et [In⁻].

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

4.3. En déduire qu'un point particulier de ce graphique permet de déterminer le pKa du couple étudié. Donner sa valeur.

$$\text{Pour } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1, \text{ on a } \text{pH} = \text{pKa}.$$

On mesure graphiquement pour [HIn]

4.4. Vérifier par un calcul que l'hypothèse émise dans la question 3 de la deuxième partie est légitime.

Hypothèse : Pour la solution S₂, la concentration effective [HIn] est négligeable.

Le pH de la solution S₂ vaut 12,0.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\text{pH} - \text{pKa} = \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

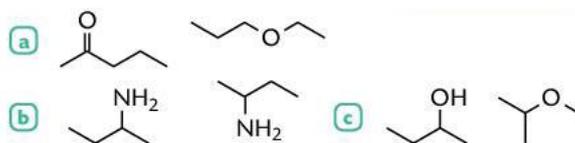
$$10^{\text{pH} - \text{pKa}} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{In}^-] = [\text{HIn}] \cdot 10^{\text{pH} - \text{pKa}} = [\text{HIn}] \cdot 10^{12 - 3,9} = [\text{HIn}] \cdot 10^{8,1} \text{ on vérifie bien que } [\text{In}^-] \gg [\text{HIn}]$$

4. Élaborer des stratégies en synthèse organique

Exercice 77 :

- Pour chaque couple de formules topologiques ci-dessous, identifier si les espèces correspondantes sont isomères de constitution. Justifier.



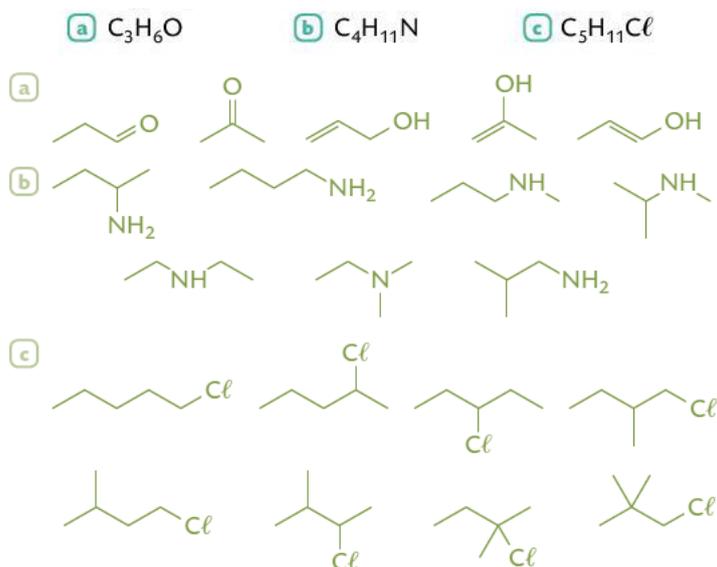
a Les deux molécules n'ont pas la même formule brute : $C_5H_{10}O$ pour la première et $C_5H_{12}O$ pour la deuxième. Les espèces correspondantes ne sont pas isomères de constitution.

b Les deux molécules ont la même formule semi-développée. Les espèces sont identiques.

c Les molécules ont même formule brute et des formules semi-développées différentes : les espèces correspondantes sont isomères de constitution.

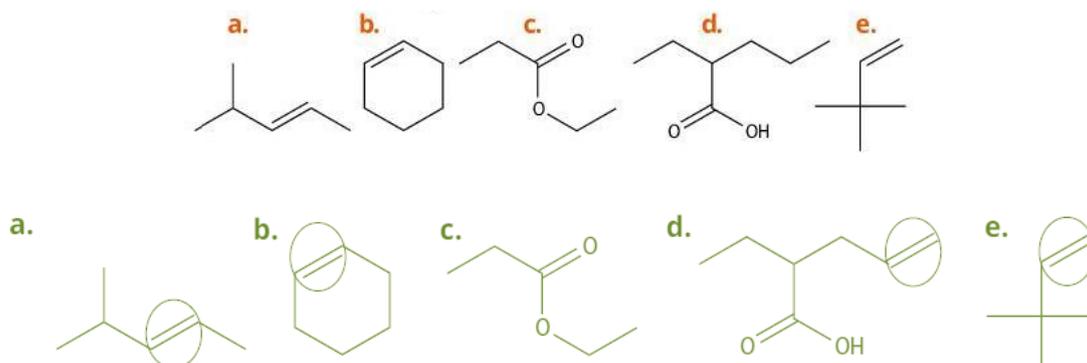
Exercice 78 :

- Pour chaque formule brute ci-dessous, écrire les formules topologiques des molécules de toutes les isomères de constitution correspondants sachant qu'aucune d'elles n'est cyclique.



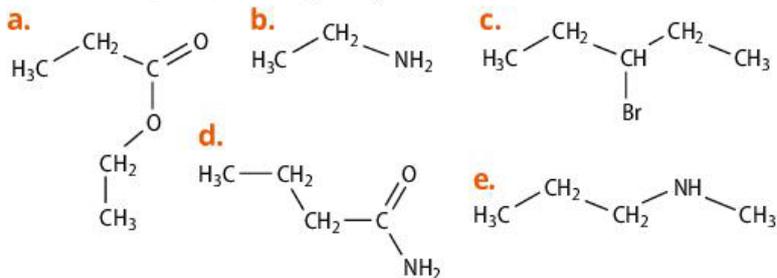
Exercice 79 :

- Repérer l'insaturation ou les insaturations présente(s) dans les molécules ci-après.

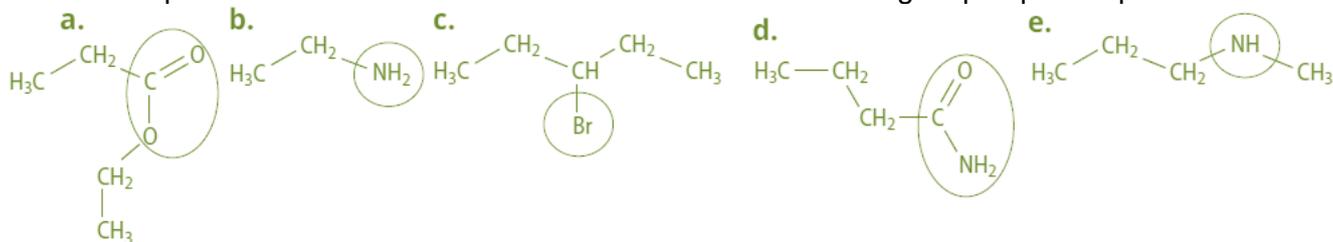


La double liaison C=O n'est pas une insaturation de la chaîne carbonée : elle correspond à une fonction ester dans la molécule c., carboxyle dans la molécule d.

Exercice 80 : Soient les molécules organiques suivantes :



1. Recopier chacune de ces molécules et entourer la fonction organique qu'elles portent.



2. À quelle famille appartient chacune de ces molécules ?

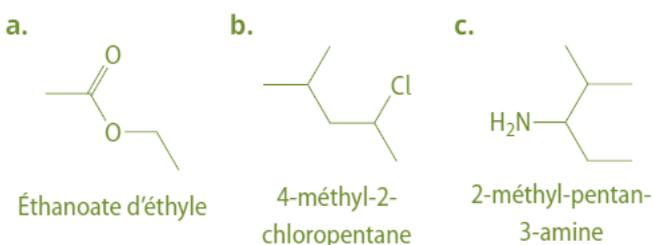
- a.** Esters.
b. Amines.
c. Halogénoalcanes
d. Amines.
e. Amines.

3. Nommer ces molécules.

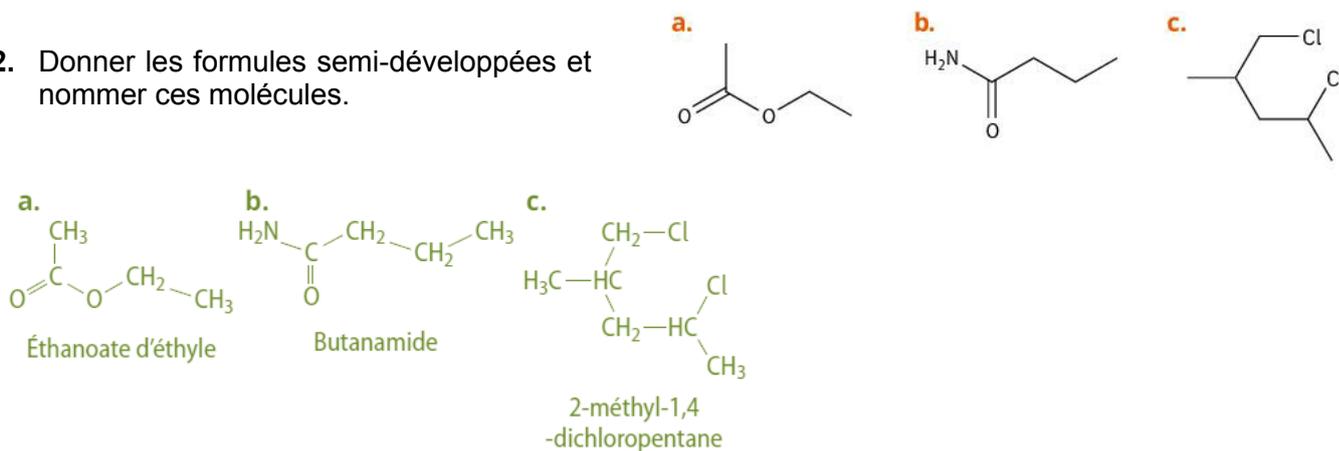
- a.** Propanoate d'éthyle.
b. Éthanamine.
c. 3-bromopentane.
d. Propanamide.
e. N-méthyl-propanamine.

Exercice 81 :

1. Donner les formules topologiques et nommer les molécules suivantes.



2. Donner les formules semi-développées et nommer ces molécules.

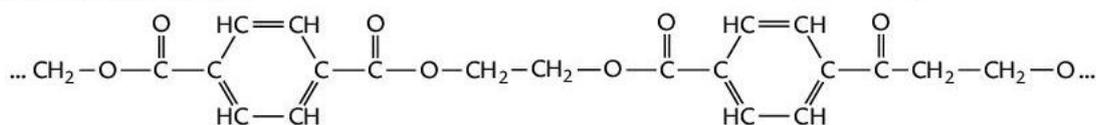


Exercice 82 :

1. **Surligner** ou **entourer**, ci-dessous, les groupes caractéristiques des molécules sauf les deux premières lignes.
2. Compléter le tableau suivant en indiquant le nom, la formule semi-développée, la formule topologique, le nom du groupe caractéristique et la fonction de la molécule organique dans les cases vides non grisées.

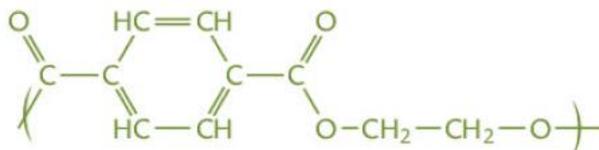
Nom de la molécule	formule semi-développée	formule topologique	Nom du groupe caractéristique	Famille
butane				alcane
(E)-but-2-ène				alcène
butan-2-one			carbonyle	cétone
2-méthylbutan-1-ol			hydroxyle	alcool
acide 2-méthylbutanoïque			carboxyle	acide carboxylique
butanal			carbonyle	aldéhyde
butan-2-amine			Amine	amine
butanoate de méthyle			ester	ester
butanamide			amide	amide

Exercice 83 : Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère synthétique constituant les bouteilles d'eau minérale. Il entre aussi dans la composition de vêtements. On donne ci-dessous une partie de la formule d'une macromolécule de PET.



1. Recopier chacune de ces molécules et entourer la fonction organique qu'elles portent.

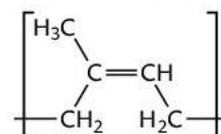
Motif du PET :



2. Lors de la synthèse, de l'eau se forme simultanément au PET. Expliquer l'intérêt d'éliminer l'eau, en continu, du milieu réactionnel lors de la synthèse.

En éliminant l'eau, en continu, du milieu réactionnel, le quotient de réaction Q_r reste inférieur à K . Le système évolue donc dans le sens direct de l'équation, le rendement de la réaction est donc augmenté.

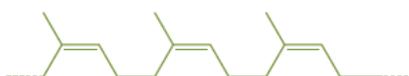
Exercice 84 : Le cis-polyisoprène est le principal constituant du caoutchouc naturel (issu du latex). On donne ci-contre la formule semi-développée de son motif :



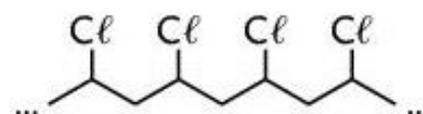
1. Définir le terme motif.

Le motif est l'unité structurale qui se répète dans la macromolécule.

2. Représenter une partie de la formule topologique du cis-polyisoprène schématisant l'enchaînement de quatre motifs.



Exercice 85 : Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère synthétique. Dans le bâtiment, il est utilisé pour la confection des fenêtres et des canalisations. On représente ci-dessous une partie de la formule topologique d'une de ses macromolécules :



1. Définir le terme polymère.

Un polymère est un ensemble de macromolécules.

2. Représenter le motif du PVC.



3. Nommer un autre polymère synthétique et donner son application.

Polyéthylène ou polypropylène pour emballage plastique.

Exercice 86 : On synthétise l'espèce **C** grâce à une transformation lente modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $A(l) + B(l) \rightleftharpoons C(l) + D(l)$

La constante d'équilibre associée à l'équation est notée K .

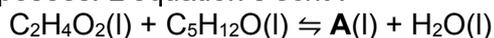
1. Proposer deux opérations permettant d'augmenter la vitesse de formation de l'espèce **C**.

La vitesse de formation de **C** augmente si la température augmente et/ou si on ajoute un catalyseur.

2. Proposer deux méthodes d'optimisation du rendement de cette synthèse. Justifier.

Son rendement augmente si on ajoute en excès l'un des réactifs (le moins coûteux) et/ou si on extrait au fur et à mesure de sa synthèse l'un des produits. En effet, on aura alors $Q_r < K$ et le système évoluera donc dans le sens direct.

Exercice 87 : On synthétise l'éthanoate de 3-méthylbutyle, noté **A**, grâce à une transformation lente modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit :



1. Citer deux raisons qui laissent penser que l'acide sulfurique est un catalyseur de la réaction.

L'acide sulfurique n'apparaît pas dans l'équation et il est introduit en faible quantité, ce qui laisse penser qu'il joue le rôle de catalyseur.

2. Citer deux opérations du protocole ci-dessus permettant d'augmenter la vitesse de formation de **A**.

L'utilisation d'un catalyseur et le chauffage permettent d'augmenter la vitesse de formation de **A**.

3. Citer l'opération du protocole ci-dessus qui permet d'optimiser le rendement de la synthèse.

L'ajout en excès du réactif acide éthanoïque permet d'optimiser le rendement de la synthèse.

4. Justifier que si on éliminait l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, on augmenterait le rendement.

Si on éliminait l'eau (produit), on aurait Q_r , K , ce qui provoquerait une évolution du système dans le sens direct de l'équation.

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Extrait du protocole de la synthèse de l'espèce **A**

- ☑ Dans un ballon, INTRODUIRE 0,18 mol de 3-méthylbutan-1-ol, 0,53 mol d'acide éthanoïque et environ 0,02 mol d'acide sulfurique concentré.
- ☑ AJOUTER trois grains de pierre ponce, ADAPTER un réfrigérant à boules sur le ballon et CHAUFFER à reflux pendant environ 30 min.

Exercice 88 : L'éthanoate d'isoamyle est un ester à saveur et odeur de banane, utilisé pour aromatiser certains sirops. Il peut être obtenu selon le protocole suivant.

Données :

Composé	Acide éthanoïque	Alcool isoamylique	Éthanoate d'isoamyle
Masse molaire (en g.mol ⁻¹)	60	88	130
Masse volumique (en g.L ⁻¹)	1,05	0,81	0,87

- Dans un ballon de 100 mL, on introduit 18,0 g d'alcool isoamylique et 58 mL d'acide éthanoïque pur.
- On ajoute avec précaution 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.
- On adapte un réfrigérant à eau et on chauffe à reflux pendant une heure.
- À l'issue de son extraction et de sa purification, on obtient 28,4 mL d'éthanoate d'isoamyle.

1. Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?

Le montage de chauffage à reflux permet d'augmenter la vitesse volumique d'apparition d'un produit en évitant toute perte de matière.

2. Pour quelle raison ajoute-t-on au milieu réactionnel 1 mL d'acide sulfurique ?

L'acide sulfurique est un catalyseur de réaction, il permet donc d'augmenter la vitesse volumique d'apparition d'un produit.

3. Lorsque l'acide et l'alcool sont introduits dans les proportions stœchiométriques, le rendement de la réaction est de 67 %. Qu'en est-il ici ? Commenter.

$$n(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{18,0}{88,0} = 0,20 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(\text{acide}) = \frac{\rho(\text{acide}) \cdot V(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{1,05 \times 58}{60} = 1,0 \text{ mol}$$

L'acide est introduit en excès, dans ce cas l'avancement final sera augmenté, donc le rendement sera supérieur à 67 %, rendement obtenu dans le cas d'un mélange équimolaire.

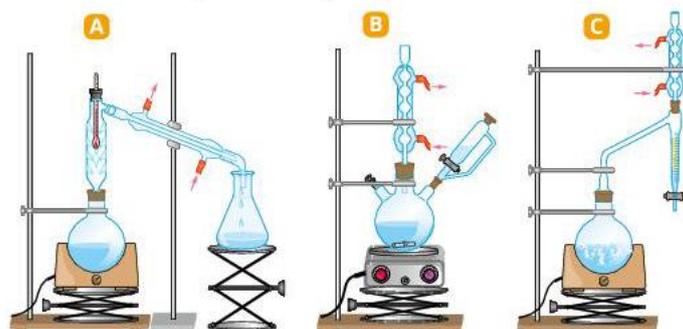
Exercice 89 : On réalise une synthèse organique.

1. Quel(s) dispositif(s) permet(tent) d'améliorer le rendement d'une transformation donnant lieu à un équilibre chimique ?

Les montages **A** et **C** permettent d'améliorer le rendement de la synthèse chimique en éliminant un des produits de la réaction.

2. Pour quelle raison et à quelles conditions ?

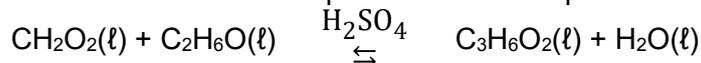
Quel que soit le montage utilisé, il convient que la température d'ébullition d'un des produits de la synthèse envisagée soit plus basse que celles des réactifs de celle-ci, on peut dès lors l'éliminer et donc déplacer l'équilibre chimique dans le sens de sa formation, qui correspond à l'épuisement des réactifs.



TYPE BAC 17 : SYNTHÈSE D'UN ARÔME ALIMENTAIRE

Pour des raisons économiques, l'arôme de rhum des produits industriels est souvent d'origine synthétique.

Le méthanoate d'éthyle est un additif alimentaire à odeur de rhum. Il est obtenu par la réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol. Cette transformation chimique est modélisée par la réaction d'équation suivante :



L'objectif de l'exercice est de comparer deux protocoles permettant de réaliser cette synthèse.

Données :

- Caractéristiques des réactifs et des produits à 25 °C

	Formule brute	Masse volumique (g · cm ⁻³)	Température d'ébullition (°C à P _{atm})	Masse molaire (g · mol ⁻¹)
Acide méthanoïque	CH ₂ O ₂	1,22	100,7	46,0
Ethanol	C ₂ H ₆ O	0,79	78,5	46,0
Méthanoate d'éthyle	C ₃ H ₆ O ₂	0,91	54,3	74,0
Eau	H ₂ O	1,00	100,0	18,0

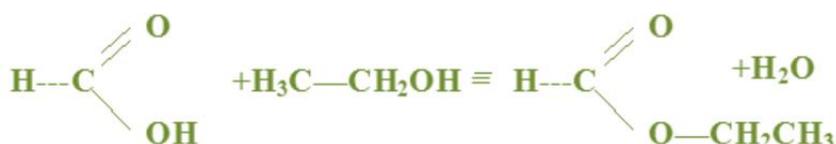
Protocole 1 :

Dans un ballon de 250 mL contenant 1,20 mol d'éthanol, quatre gouttes de solution d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 1,20 mol d'acide méthanoïque. On chauffe à reflux jusqu'à l'obtention de tout l'ester possible. À l'état final, le mélange réactionnel contient 0,40 mol d'acide méthanoïque, 0,40 mol d'éthanol, 0,80 mol de méthanoate d'éthyle et 0,80 mol d'eau.

Protocole 2 :

Dans un ballon, on mélange 37,7 mL d'acide méthanoïque, 29,1 mL d'éthanol et 5 mL d'acide sulfurique concentré. On distille le mélange. La température en tête de colonne augmente tout d'abord puis se stabilise autour de 55 °C. On cesse la récupération du distillat dès que la température amorce une remontée. On obtient un volume de 32 mL de distillat, dont on mesure la masse ; on obtient une valeur de 29,0 g.

1. Écrire les formules développées de l'acide méthanoïque, de l'éthanol et de l'ester impliqués dans la synthèse.



2. Citer deux facteurs mobilisés dans ces deux protocoles pour améliorer la cinétique de la synthèse.

La température et le catalyseur H₂SO₄.

Montages utilisés

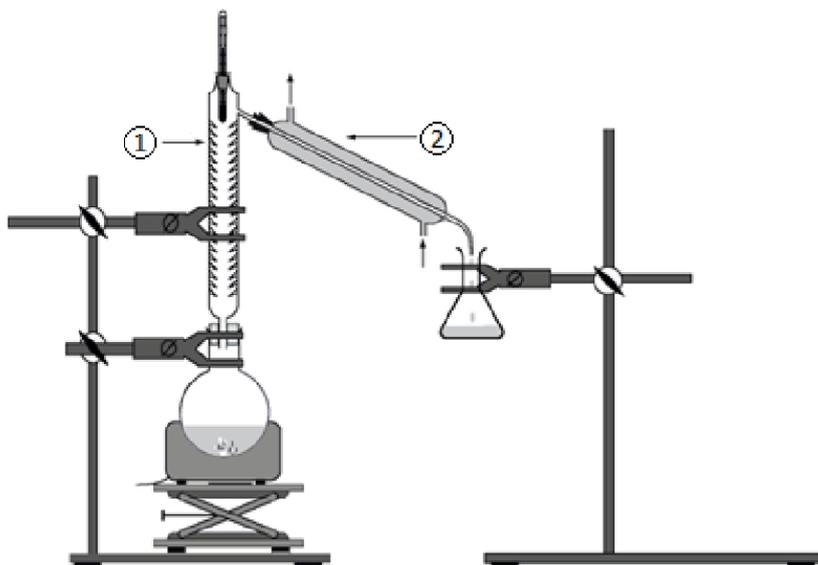


figure 1 : montage d'un des deux protocoles de synthèse.

3. Indiquer auquel des deux protocoles correspond le schéma de la figure 1.

Protocole 2, montage de distillation fractionnée.

4. Donner les noms des éléments de verrerie numérotés ① et ② sur le montage de la figure 1.

1 : colonne vigreux ; 2 : réfrigérant à eau.

Comparaison des rendements des deux protocoles

À partir du protocole 1 :

5. Justifier, sans calcul, que la synthèse n'est pas une transformation totale.

À l'état final, le mélange réactionnel contient 0,40 mol d'acide méthanoïque, 0,40 mol d'éthanol, 0,80 mol de méthanoate d'éthyle et 0,80 mol d'eau.

6. Dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'avancement final x_f .

	avancement (mol)	HCOOH	éthanol	ester	eau
initial	0	1,20	1,20	0	0
en cours	x	1,2-x	1,2-x	x	x
final	$x_f = 0,80$	$1,2-x_f = 0,40$	$1,2-x_f = 0,40$	x_f	x_f

7. Définir le rendement de la transformation chimique étudiée. Calculer le rendement η_1 pour ce premier protocole.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{quantité de matière expérimentale}}{\text{quantité de matière théorique si réaction totale}} = \frac{0,80}{1,20} \sim 0,67 \text{ (67 \%)}.$$

Le rendement du protocole 2 est de 78 %.

Le rendement η_2 du protocole 2 est de 78 %. Il est supérieur à η_1 .

8. Proposer deux arguments pour justifier le fait que η_2 soit supérieur à η_1 .

Acide : $d = 1,22$; $M = 46 \text{ g/mol}$;

$$n = \frac{37,7 \times 1,22}{46} \sim 0,10 \text{ mol.}$$

Ethanol : $d = 0,79$; $M = 46 \text{ g/mol}$;

$$n = \frac{29,1 \times 0,79}{46} \sim 0,50 \text{ mol.}$$

L'un des réactifs est en excès.

Et on élimine l'ester au fur et à mesure de sa formation.

Identification du produit du protocole 2

On souhaite s'assurer que le distillat obtenu dans le protocole 2 est constitué de méthanoate d'éthyle.

9. Relever une observation pendant l'expérience permettant de rendre compte du fait que le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle.

La température en tête de colonne augmente tout d'abord puis se stabilise autour de 55°C , température d'ébullition de l'ester.

10. Déterminer la masse volumique du distillat et discuter le résultat obtenu.

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} = \frac{29,0}{32} \sim 0,91 \text{ g / mL, en accord avec les données.}$$

TYPE BAC 18 : FOUR À MICRO-ONDES POUR SYNTHÈSE ORGANIQUE

Un dispositif de chauffage est nécessaire pour réaliser de nombreuses synthèses organiques. Le montage à reflux est couramment utilisé au laboratoire ou dans l'industrie. Cependant depuis les années 1980, les fours micro-ondes domestiques constituent une alternative.



L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse d'un principe actif utilisé dans le traitement de l'épilepsie : la phénytoïne.

Les trois étapes de cette synthèse sont représentées ci-dessous :

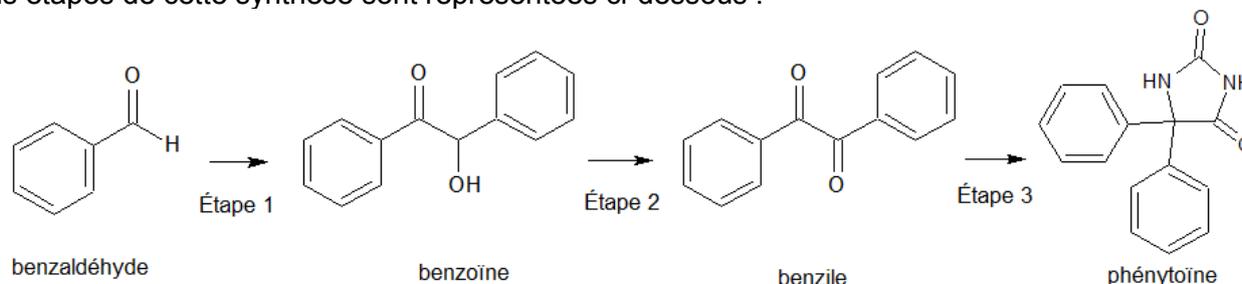


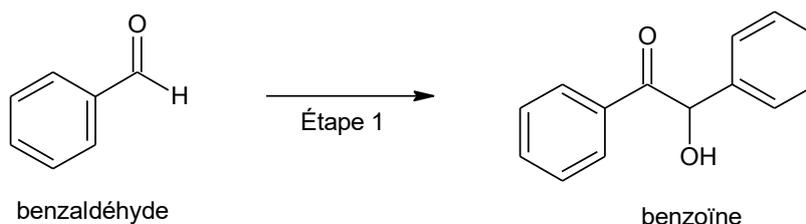
Figure 1. Schéma de synthèse de la phénytoïne

Données :

Espèce chimique	Hydroxyde de potassium	Urée	Benzile	Phénytoïne
Formule brute	KOH	CH ₄ N ₂ O	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂
Masse molaire en g·mol ⁻¹	56,1	60,1	210,2	252,3

1. Préparation de la benzoïne (étape 1)

On utilise un four à micro-ondes pour réaliser l'étape 1 de la synthèse qui est catalysée par le chlorure de thiamine.



Le protocole expérimental simplifié est le suivant :

- dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire 1,35 g de chlorure de thiamine, environ 4 mL d'eau, 15 mL d'éthanol à 95 %, 7,0 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (K⁺(aq) ; HO⁻(aq)) de concentration 1,1 mol·L⁻¹ puis agiter à température ambiante ;
- ajouter 2,0 mL de benzaldéhyde ;
- recouvrir d'un entonnoir et chauffer à l'aide d'un four à micro-ondes pendant 1 min à la puissance de 600 W, sortir du four et laisser cristalliser à température ambiante puis refroidir dans un bain eau-glace ;
- filtrer sur Büchner, laver les cristaux avec de l'eau glacée et les rincer avec un mélange refroidi eau-éthanol ; on obtient des cristaux blancs ;
- purifier le produit à l'aide d'une recristallisation dans l'éthanol.

On réalise deux chromatographies sur couche mince (CCM) des cristaux obtenus : une avant l'étape de recristallisation et une après cette étape. L'éluant utilisé est un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle. La révélation s'effectue sous une lampe UV, et les dépôts proviennent de solutions diluées d'un facteur 100 dans l'acétate d'éthyle.

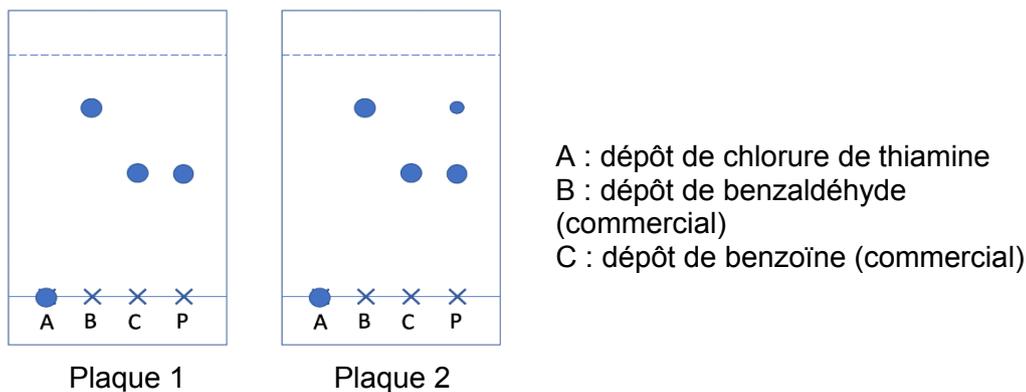
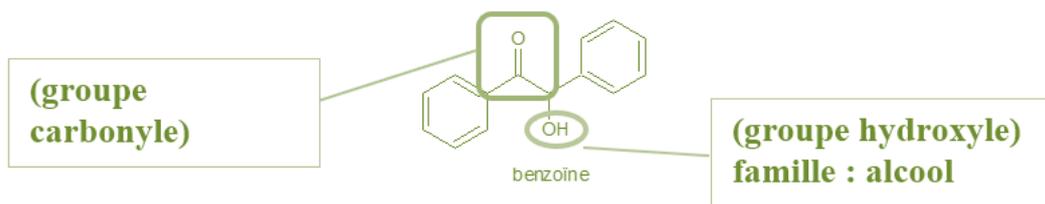


Figure 2. Reproduction des plaques de chromatographie sur couche mince (CCM) avant et après purification

1.1. Recopier la formule topologique de la benzoïne sur la copie. Entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles fonctionnelles correspondantes.



1.2. Déterminer la valeur de la masse d'hydroxyde de potassium solide à prélever pour préparer les 100,0 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium utilisée dans l'étape a.

$$n = \frac{m}{M_{\text{KOH}}} \text{ donc } m = n \cdot M_{\text{KOH}}, \text{ or } n = c \cdot V \text{ donc } m = c \cdot V \cdot M_{\text{KOH}}$$

$$m = 1,1 \times 7,0 \times 10^{-3} \times 56,1 = 0,43 \text{ g de KOH à peser.}$$

1.3. Donner l'état physique du produit obtenu à la fin de l'étape c du protocole expérimental. Il est indiqué qu'il faut laisser cristalliser, ainsi le produit obtenu est solide.

1.4. Indiquer la plaque qui correspond à la CCM effectuée avant la purification. Justifier.

Les plaques 1 et 2 ne diffèrent qu'au niveau du produit P. Sur la plaque 2, celui-ci conduit à l'apparition de 2 taches, ce qui montre que le produit obtenu contient 2 espèces chimiques. Il n'a pas encore été purifié, sinon il apparaîtrait une seule tache comme pour la plaque 1.

Plaque 2 : après purification.

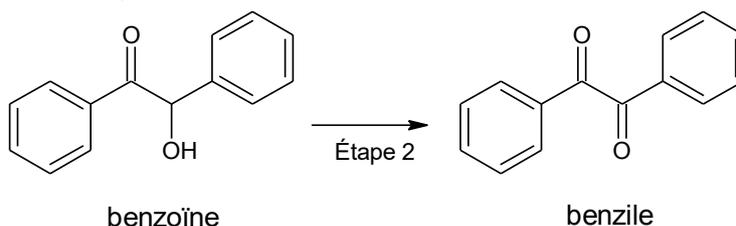
1.5. Proposer une autre méthode d'identification du produit obtenu en fin de synthèse.

On peut utiliser la spectroscopie infra-rouge. Les deux groupes caractéristiques de la benzoïne seront repérables sur un spectre IR.

On peut aussi mesurer la température de fusion du produit obtenu et la comparer avec celle de la benzoïne.

2. Préparation du benzile (étape 2)

L'étape 2 de la synthèse est une oxydation de la benzoïne qui permet de former du benzile.



2.1. Donner la formule brute de la benzoïne.



2.2. Justifier, à partir de la demi-équation électronique associée au couple oxydant / réducteur benzile / benzoïne, que l'étape 2 correspond bien à une oxydation de la benzoïne.

Formule brute du benzile : $C_{14}H_{10}O_2$

Demi-équation d'oxydation de la benzoïne : $C_{14}H_{12}O_2 = C_{14}H_{10}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Le réducteur benzoïne est oxydé en benzile en libérant deux électrons.

3. Préparation de la phénytoïne (étape 3)

L'étape 3 de la synthèse se réalise également à l'aide d'un four à micro-ondes, en milieu basique, en utilisant l'éthanol comme solvant. On introduit 1,00 g de benzile et 0,450 g d'urée. Après réaction, on obtient une masse de 1,11 g de phénytoïne.

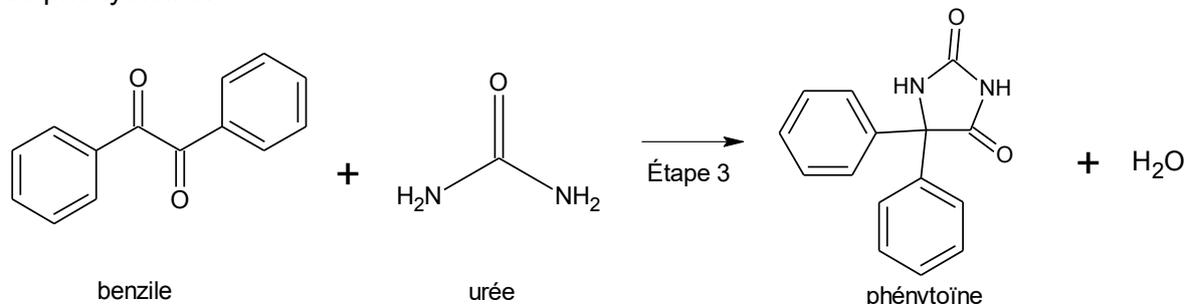


Figure 3. Équation de réaction modélisant l'étape 3 de la synthèse

Calculer le rendement de l'étape 3 de la synthèse de la phénytoïne.

Rendement $\eta = \frac{m_{exp}}{m_{max}}$ où m_{exp} est la masse de produit obtenue expérimentalement, et m_{max} est la masse de produit maximale qu'il était possible d'obtenir avec une transformation totale et sans perte.

On détermine le réactif limitant.

Quantité de matière initiale de benzile :

$$n_b = \frac{m_b}{M_b} = \frac{1,00}{210,2} = 4,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Quantité de matière initiale d'urée :

$$n_u = \frac{m_u}{M_u} = \frac{0,450}{60,1} = 7,49 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Les coefficients stœchiométriques étant égaux à 1, le réactif limitant est celui introduit en plus faible quantité. Il s'agit du benzile.

D'après l'équation chimique, on peut espérer former une quantité de phénytoïne $n_p = n_b$.

$$m_p = n_p \cdot M_p = n_b \cdot M_p = \frac{m_b}{M_b} \cdot m_p$$

$$m_p = \frac{1,00}{210,2} \times 252,3 = 1,20 \text{ g}$$

$$\text{On calcule le rendement : } \eta = \frac{m_{exp}}{m_p} = \frac{1,11}{1,20} = 0,925 = 92,5 \%$$

TYPE BAC 19 : PRÉPARATION D'UNE BIÈRE ARÔMATISÉE

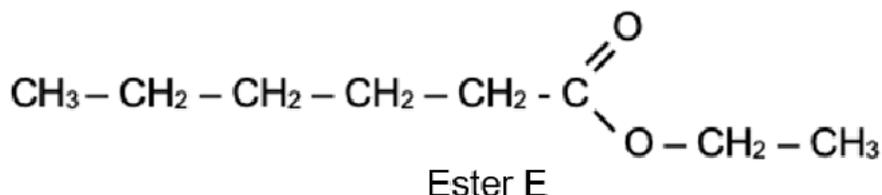
Depuis l'antiquité, les bières sont produites selon le même procédé à partir de quatre constituants : l'eau, le malt, le houblon et les levures. L'origine des ingrédients et les différentes étapes de transformation vont apporter à la bière sa couleur, sa saveur ou encore son amertume.

Entre 250 et 300 espèces chimiques présentes dans la bière proviennent des huiles essentielles du houblon, parmi lesquelles plus de 60 esters différents dont les plus importants sont l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isoamyle, l'acétate d'isobutyle, l'acétate de phényle, l'hexanoate d'éthyle et le caprylate d'éthyle.

Afin d'intensifier la saveur fruitée d'une bière, on peut rajouter, en fin de fabrication, un ester dont la réaction de synthèse va être étudiée dans un premier temps (partie 1). La qualité de l'eau utilisée étant très importante dans la fabrication de la bière, l'analyse d'une eau de brassage sera effectuée dans un second temps (partie 2).

Partie 1 – Synthèse d'un ester au laboratoire

L'ester, noté E, dont la formule semi-développée est représentée ci-après, permet d'obtenir un arôme de fruits rouges qui peut servir pour intensifier le goût d'une bière.



Cet ester peut être synthétisé au laboratoire à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool. La réaction modélisant cette synthèse est appelée réaction d'estérification. L'équation de la réaction d'estérification, écrite dans le cas général avec R et R' chaînes carbonées, est la suivante :



Données

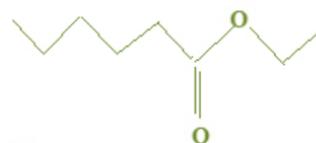
- Masse volumique ρ (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) à 25 °C :
- Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

acide carboxylique A	alcool B
0,930	0,789

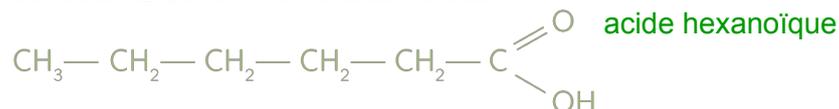
Acide A	Alcool B	Ester noté E
116,2	46,1	144,2

1. Nommer l'ester E et représenter sa formule topologique.

Hexanoate d'éthyle



2. Écrire les formules semi-développées de l'acide carboxylique A et de l'alcool B intervenant dans la synthèse de l'ester E et nommer chacun d'eux.



Pour obtenir l'ester E, on chauffe à reflux un volume d'alcool $V_{\text{alcool}} = 20,0$ mL avec un volume d'acide carboxylique $V_{\text{acide}} = 43,0$ mL, en présence d'acide sulfurique. On obtient, après séparation, rinçage et séchage, une masse $m_E = 33,1$ g d'ester E.

3. Justifier le double intérêt d'un chauffage à reflux.

La température est un facteur cinétique. En travaillant à température modérée, on accélère la réaction en évitant les pertes de matière. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le milieu réactionnel.

4. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur lors de cette synthèse. Citer la définition d'un catalyseur. Un catalyseur augmente la vitesse de la réaction. La composition du mélange à l'équilibre n'est pas modifiée. Le catalyseur intervient lors d'une étape de la réaction et se trouve régénéré lors de la dernière étape.

5. Montrer que les réactifs sont dans des proportions pratiquement stœchiométriques et déterminer la valeur du rendement de cette synthèse.

Acide A : $\rho_{\text{acide}} = 0,930 \text{ g/mL}$.

$m = 0,93 \times 43,0 = 39,99 \text{ g}$.

$M(\text{acide}) = 116,2 \text{ g/mol}$; $n(A) = \frac{39,99}{116,2} \sim 0,344 \text{ mol}$.

Alcool B : $\rho_{\text{alcool}} = 0,789 \text{ g/mL}$.

$m : 0,789 \times 20,0 = 15,78 \text{ g}$.

$M(B) = 46,1 \text{ g/mol}$; $n(B) = \frac{15,78}{46,1} \sim 0,342 \text{ mol}$.

Quantité de matière d'ester si la réaction est totale : 0,34 mol.

$M(E) = 144,2 \text{ g/mol}$.

Masse théorique d'ester = $0,34 \times 144,2 \sim 49,4 \text{ g}$.

Rendement = $\frac{\text{masse réelle}}{\text{masse théorique}} = \frac{33,1}{49,2} \sim 0,67 \text{ (67\%)}$.

Pour améliorer le rendement de la synthèse, on réalise trois synthèses en faisant varier différents paramètres expérimentaux. Pour chaque synthèse, un suivi temporel de la concentration en acide carboxylique est réalisé par titrage. Ce suivi conduit aux tracés des courbes représentant l'évolution de la concentration de l'acide carboxylique en fonction du temps (figure 1).

	Volume d'acide	Volume d'alcool	Catalyseur	Température
Synthèse 1	43 mL	20 mL	Oui	50 °C
Synthèse 2	43 mL	25 mL	Oui	50 °C
Synthèse 3	43 mL	20 mL	Oui	70 °C

[acide carboxylique] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

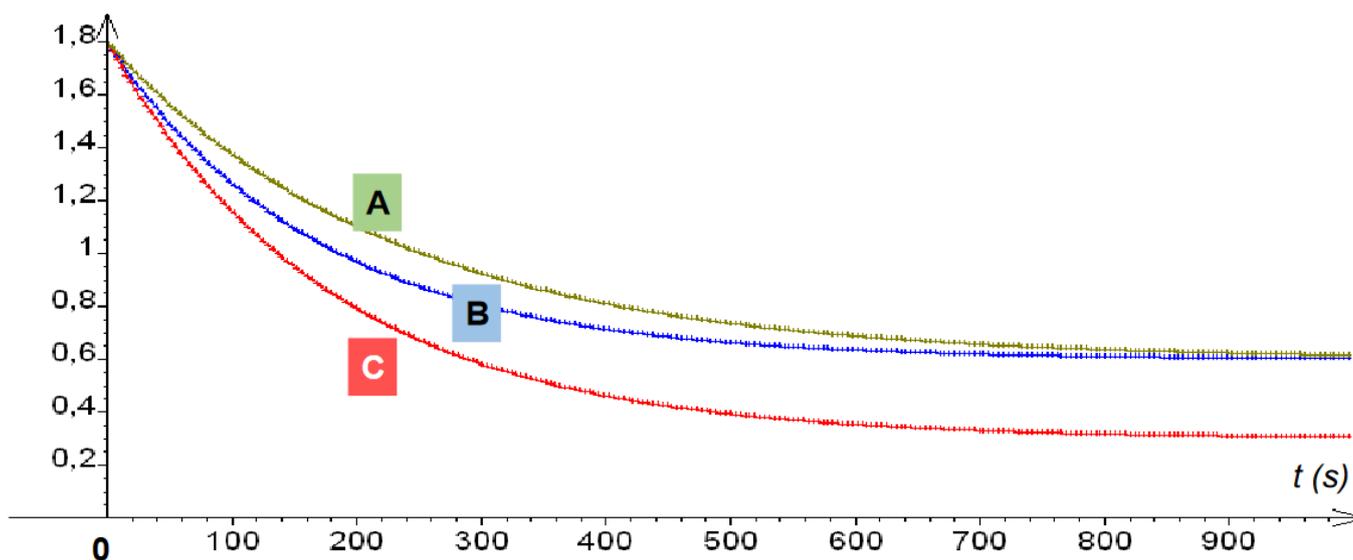


figure 1 : évolutions temporelles de la concentration en acide carboxylique

6. Identifier les conditions expérimentales, en précisant le numéro de la synthèse, pour lesquelles la réaction d'estérification est la plus lente. Préciser la courbe associée.

Courbe A et synthèse 1 : proportions stœchiométriques, catalyseur et température de 50°C.

7. Identifier les conditions expérimentales, en précisant le numéro de la synthèse, pour lesquelles le rendement de la réaction d'estérification est amélioré. Préciser la courbe associée.

Courbe C et synthèse 2 : alcool en excès, catalyseur et température de 50°C. (il reste peu d'acide carboxylique à l'équilibre).

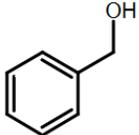
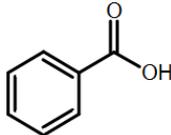
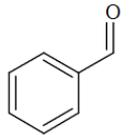
TYPE BAC 20 : SYNTHÈSE DE CANNIZZARO

En 1853, le chimiste italien Stanislao Cannizzaro développe une synthèse qui porte son nom, permettant d'obtenir l'alcool benzylique et l'ion benzoate à partir du benzaldéhyde. L'ion benzoate est transformé en acide benzoïque par acidification. L'acide benzoïque est une espèce chimique utilisée comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire et l'alcool benzylique, quant à lui, est utilisé comme antiseptique dans l'industrie pharmaceutique.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de Cannizzaro, puis les techniques permettant d'isoler et de contrôler la pureté des produits obtenus. Stanislao Cannizzaro

Données :

- espèces chimiques :

Nom	Alcool benzylique	Acide benzoïque	Benzaldéhyde
Formule topologique			
Formule semi-développée	$C_6H_5-CH_2-OH$	C_6H_5-COOH	C_6H_5-CHO
Température de fusion	$-15^\circ C$	$122^\circ C$	$-26^\circ C$

- couples oxydant / réducteur:

- ion benzoate / benzaldéhyde : $C_6H_5-COO^-(aq)$ / $C_6H_5-CHO(aq)$ en milieu basique ;
- benzaldéhyde / alcool benzylique : $C_6H_5-CHO(l)$ / $C_6H_5-CH_2-OH(l)$;

- densité de l'éther diéthylique liquide à $25^\circ C$ par rapport à l'eau liquide : $d_{\text{éther}} = 0,71$;

- solubilité des espèces chimiques dans l'eau et l'éther diéthylique :

Solvant \ Espèce chimique	Alcool benzylique	Acide benzoïque	Ion benzoate	Benzaldéhyde
	Eau	Insoluble	Peu soluble (solubilité : $2,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $20^\circ C$ et $1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $0^\circ C$)	Très soluble
Éther diéthylique	Soluble	Soluble	Insoluble	Soluble

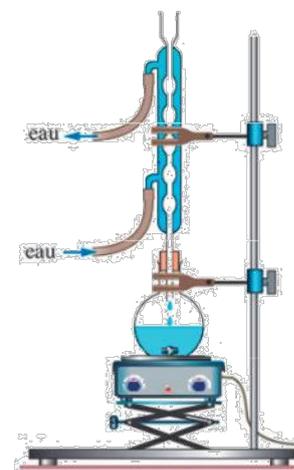
- pK_A à $25^\circ C$ du couple acide benzoïque $C_6H_5-COOH(aq)$ / ion benzoate $C_6H_5-COO^-(aq)$: 4,2.

1. Modélisation de la synthèse de Cannizzaro

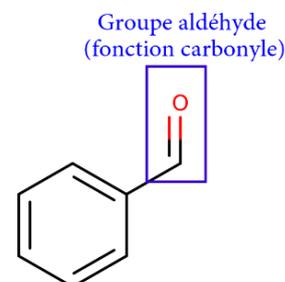
La synthèse de Cannizzaro peut être modélisée par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle un même réactif, le benzaldéhyde, est à la fois l'oxydant et le réducteur ; on parle alors de réaction de dismutation. L'équation de la réaction est la suivante :



Figure 1. Montage à reflux choisi pour optimiser la synthèse de Cannizzaro



1.1 Recopier la formule topologique du benzaldéhyde, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.
On indique, sur la formule topologique du benzaldéhyde, le groupe fonctionnel :



1.2 Justifier, en identifiant les couples oxydant / réducteur, que la réaction modélisant la synthèse de Cannizzaro est une dismutation.

L'équation de réaction est la suivante : $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO} + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$

On reconnaît donc, dans cette réaction, le benzaldéhyde qui s'oxyde pour former des ions benzoate, mais qui est également réduit en alcool benzylique.

Aussi, cette réaction étant à la fois une oxydation et une réduction du benzaldéhyde, il s'agit d'une dismutation.

2. Optimisation de la synthèse de Cannizzaro

Pour réaliser la synthèse de Cannizzaro, on mélange dans un ballon une solution d'hydroxyde de potassium et du benzaldéhyde commercial, puis on agite vigoureusement. On choisit de travailler avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium et d'utiliser le montage de la figure 1.

Justifier ces choix expérimentaux pour optimiser la synthèse.

Les choix expérimentaux ne sont pas anodins.

En effet :

- le montage à reflux permet, en chauffant, d'accélérer la réaction en chauffant, sans perdre de composants du milieu réactionnel (récupération des vapeurs) ;
- la solution concentrée d'hydroxyde de potassium permet de s'assurer d'être en milieu basique, donc thermodynamiquement favorable au sens direct en permettant l'oxydation du benzaldéhyde ;
- l'agitation permet une homogénéisation et donc de meilleures conditions permettant la réaction.

3. Séparation et contrôle de la pureté des produits de la synthèse

En fin de réaction, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on réalise une extraction liquide-liquide en utilisant de l'éther diéthylique comme solvant extracteur. Après décantation, on distingue une phase aqueuse et une phase organique non-miscibles que l'on sépare l'une de l'autre.

La phase organique est traitée ensuite grâce à un dispositif qui permet d'évaporer l'éther diéthylique présent et de récupérer un produit A sous forme liquide.

La phase aqueuse est placée dans un grand béccher placé dans un bain d'eau et de glace. On y verse goutte-à-goutte une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 2. On observe la formation d'un solide correspondant au produit B.

Une chromatographie sur couche mince des produits A et B obtenus est réalisée sous une hotte aspirante. Tous les produits sont dissous à 1 % dans le dichlorométhane. La plaque est révélée à l'aide d'une lampe UV et le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 2.

- (1) : produit A
- (2) : alcool benzylique commercial
- (3) : produit B
- (4) : acide benzoïque commercial
- (5) : benzaldéhyde commercial

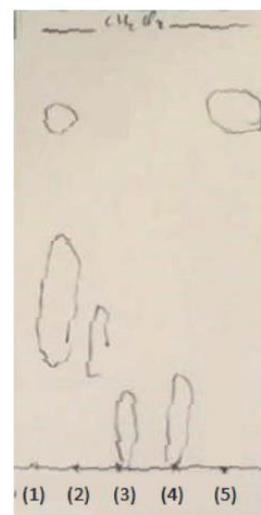
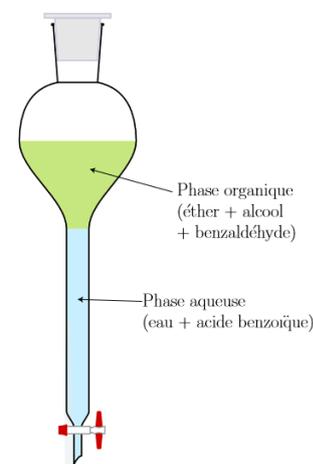


Figure 2. Chromatogramme obtenu

3.1. Effectuer un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant les phases présentes et leurs compositions respectives après décantation.

On a l'ampoule à décanter :



3.2. Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique pour effectuer la séparation des produits de la synthèse.

On remarque que parmi les produits de la synthèse, l'un (l'alcool benzylique) est soluble dans l'éther mais pas dans l'eau, tandis que l'autre (l'ion benzoate) est soluble dans l'eau mais pas dans l'éther. L'utilisation de l'éther pour séparer les produits de réaction est donc toute indiquée.

3.3. Justifier que l'on veuille obtenir un pH inférieur à 2 pour la phase aqueuse.

On souhaite, en fin de réaction, obtenir de l'acide benzoïque. Or, ce dernier est obtenu par passage des ions benzoate en milieu acide. et comme le pKa du couple acide benzoïque / ion benzoate est de 4, 2, passer en milieu très acide permet s'assurer de récupérer un maximum de produit.

3.4. Donner l'intérêt du bain d'eau et de glace.

Le bain d'eau et de glace permet de réduire la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, permettant d'en récupérer un maximum.

3.5. Citer une technique permettant d'isoler le produit B de la phase aqueuse.

Une fois le solide formé, il suffit de le récupérer en éliminant l'eau. Une méthode possible est la filtration sur Büchner.

3.6. En utilisant le chromatogramme, conclure sur l'efficacité de l'étape de séparation des produits obtenus.

En exploitant les résultats de la CCM, on remarque que les produits A et B ne présentent pas de similitudes. Aussi, on peut en conclure que les phases aqueuse et organique ont été correctement séparées.

3.7. En utilisant le chromatogramme, conclure sur la pureté des produits obtenus.

De plus, le chromatogramme permet de remarquer que :

- le produit A n'est pas parfaitement pur et contient encore des molécules de réactif ;
- le produit B est relativement pur, et a donc correctement été isolé.