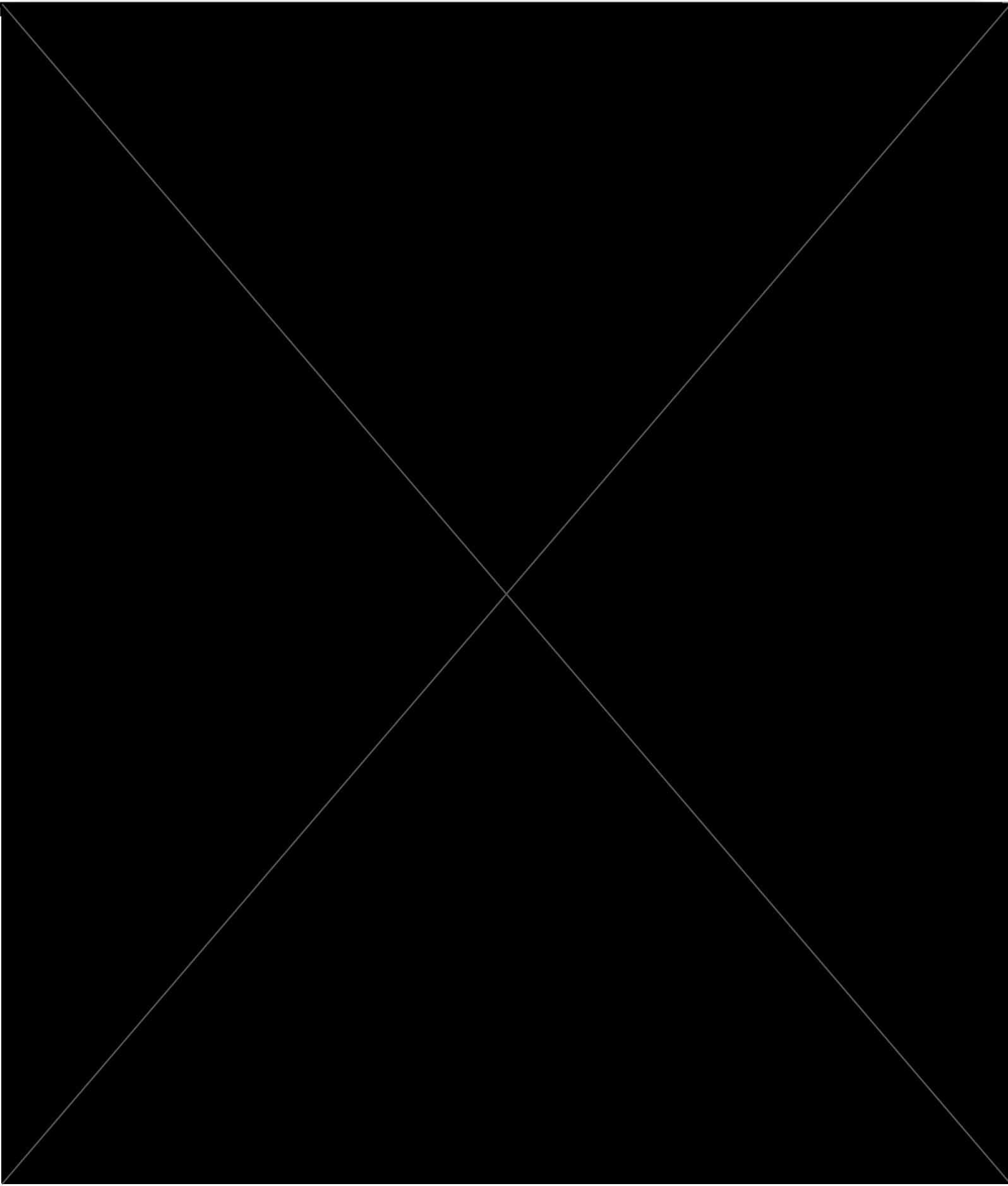


LIVRET CHIMIE



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.....	5
C) Analyser un système par des méthodes chimiques.....	9
TYPE BAC 1.....	13
TYPE BAC 2.....	15
TYPE BAC 3.....	17
TYPE BAC 4.....	19
TYPE BAC 5.....	21
TYPE BAC 6.....	22
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	23
TYPE BAC 7.....	26
TYPE BAC 8.....	28
TYPE BAC 9.....	30
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.....	33
TYPE BAC 10.....	37
TYPE BAC 11.....	38
TYPE BAC 12.....	39
B) Comparer la force des acides et des bases.....	40
TYPE BAC 13.....	44
TYPE BAC 14.....	46
TYPE BAC 15.....	47
TYPE BAC 16.....	48
4. Élaborer des stratégies en synthèse organique	50
TYPE BAC 17.....	53
TYPE BAC 18.....	55
TYPE BAC 19.....	57
TYPE BAC 20.....	59

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 ⁺	Exos
Transformation modélisée par des transferts d'ion hydrogène H ⁺ : acide et base de Brønsted, couple acide-base, réaction acide-base. Identifier, à partir d'observations ou de données expérimentales, un transfert d'ion hydrogène, les couples acide-base mis en jeu et établir l'équation d'une réaction acide-base.	1
	2
	3
	4
Couples acide-base de l'eau, de l'acide carbonique, d'acides carboxyliques, d'amines. Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée d'un acide carboxylique, d'un ion carboxylate, d'une amine et d'un ion ammonium.	5
	6
	7
	8
Espèce amphotère. Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.	

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).

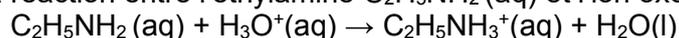
La molécule de formule HCO₂H(aq) réagit avec l'eau pour donner l'ion oxonium et l'ion méthanoate HCO₂⁻(aq).

1. Écrire, en justifiant, le couple acide-base auquel appartient HCO₂H(aq).
2. L'acide formique HCO₂H(aq) réagit avec l'eau selon une transformation non totale. Écrire l'équation.

Exercice 2 : L'éthanoate de sodium est un solide ionique de formule CH₃CO₂Na(s). On le trouve dans les petites chauffeuses 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 ?
3. À quel couple acide-base cet ion appartient-il ?

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

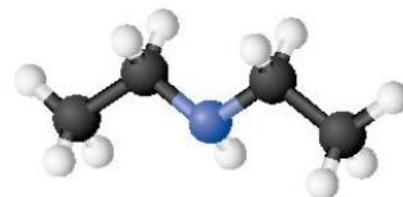


1. L'éthylamine est-elle une base ou un acide ? Justifier.
2. Écrire les couples mis en jeu dans cette réaction.
3. L'ion éthylammonium C₂H₅NH₃⁺(aq) réagit avec l'eau selon une transformation non totale. Écrire l'équation.

Exercice 4 : En mélangeant une solution d'hydrogénocarbonate de sodium Na⁺(aq) + HCO₃⁻(aq) avec du vinaigre (solution contenant de l'acide éthanoïque), une réaction acide-base a lieu. On observe alors une effervescence.

1. Donner la formule chimique de l'acide éthanoïque.
2. Écrire les couples acide-base mis en jeu au cours de la transformation.
3. Deux réactions opposées ont lieu. Écrire l'équation sachant que la transformation est non totale.
4. Justifier l'effervescence observée.

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.
2. Établir la représentation de Lewis de cette molécule.
3. Cette molécule est-elle un acide ou une base selon la définition de Bronsted ? Justifier
4. En déduire la formule de son espèce conjuguée.

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

1. Donner la formule chimique de l'acide éthanóïque.
2. Écrire les couples acide-base mis en jeu au cours de la transformation.
3. Deux réactions opposées ont lieu. Écrire l'équation sachant que la transformation est non totale.
4. Justifier l'effervescence observée.

Exercice 7 :

1. Parmi les couples suivants, identifier les couples acide-base : $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{HSO}_3^-(\text{aq})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$; $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$.
2. Écrire les demi-équations des couples acide-base.
3. L'ion hydrogénéosulfate $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ est une espèce amphotère. Définir ce terme.
4. Écrire les deux couples acide-base formés par l'ion hydrogénéosulfate.
5. Justifier le caractère basique de l'ammoniac à partir du schéma de Lewis de sa molécule.

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.
2. Former les couples acide-base à partir des formules chimiques données ci-dessus.
3. Écrire les demi-équations acide-base associées aux couples formés.
4. Justifier que l'eau est une espèce amphotère.
5. Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée de l'acide éthanóïque en entourant l'hydrogène acide.

B) Analyser un système chimique par des méthodes physiques	
pH et relation $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration standard.	9
Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ions oxonium H_3O^+ , la valeur du pH de la solution et inversement.	10
Capacité mathématique : Utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque.	11
Absorbance ; loi de Beer-Lambert.	12
Exploiter la loi de Beer-Lambert, la loi de Kohlrausch ou l'équation d'état du gaz parfait pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations.	13
	14
Conductance, conductivité ; loi de Kohlrausch.	15
Exploiter la loi de Beer-Lambert, la loi de Kohlrausch ou l'équation d'état du gaz parfait pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations.	16
	17
Spectroscopie UV-visible. Identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques.	18
Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.	19
	20
Spectroscopie infrarouge. Identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques.	21
Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.	22
	23

Liaison	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	Entre 3 590 et 3 650 cm^{-1}	Bande forte et fine
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre 3 200 et 3 600 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison C=O	Entre 1 625 et 1 820 cm^{-1}	Bande forte et de largeur moyenne
Liaison C=O des acides carboxyliques	Entre 1 660 et 1 740 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C-H de CHO (carbone trigonal)	Entre 2 650 et 2 800 cm^{-1}	Bande moyenne
Liaison C-H (carbone tétraédrique)	Entre 2 800 et 3 000 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C-O des alcools	Entre 1 000 et 1 150 cm^{-1}	Bande forte
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre 2 500 et 3 300 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison C-O des acides carboxyliques	Entre 1 200 et 1 320 cm^{-1}	Bande forte

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 ?
2. Quel est le pH de la solution diluée ?
3. Quelle est la solution la plus acide des deux ?

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

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 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

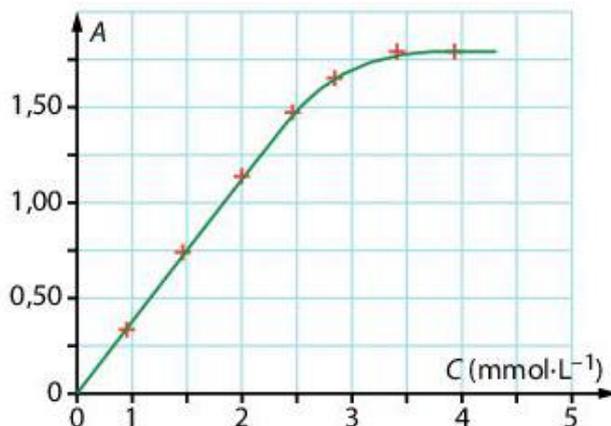
1. L'eau de la piscine analysée peut-elle provoquer des irritations ?
2. Calculer les concentrations en ions oxonium correspondantes à l'intervalle de pH préconisé.
3. Préciser la nature acide ou basique de l'espèce à ajouter pour retrouver une eau de piscine acceptable.

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

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

- Énoncer la loi de Beer-Lambert.
- Dans quel domaine de concentration le graphe traduit-il la loi de Beer-Lambert ? Justifier
- Déterminer la concentration C_S en diiode de la solution S.



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

- Déterminer la concentration C_S en colorant E120 de la solution S.
- Calculer le nombre de chewing-gums qu'un élève de 60 kg devrait consommer pour atteindre la DJA du E120.

Exercice 15 :

- Écrire l'expression littérale de la conductivité σ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$ en fonction des concentrations $[Ag^+]$ et $[NO_3^-]$ et des conductivités molaires ioniques λ_{Ag^+} et $\lambda_{NO_3^-}$.
- Par analyse dimensionnelle, déterminer l'unité dans laquelle doivent être exprimées les concentrations $[Ag^+]$ et $[NO_3^-]$ sachant que σ s'exprime en $S.m^{-1}$ et que λ_{Ag^+} et $\lambda_{NO_3^-}$ s'expriment en $S.m^2.mol^{-1}$.

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

C (mmol.L ⁻¹)	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
σ (mS.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 : $\sigma_S = 2,25 \text{ mS.cm}^{-1}$.

- Tracer la courbe d'étalonnage $\sigma = f(C)$.
- La courbe traduit-elle la loi de Kohlrausch ? Justifier.
- Déterminer les concentrations C_S et C_0 en chlorure de calcium des solutions S et S_0 .
- Justifier la dilution de la solution S_0 .

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.

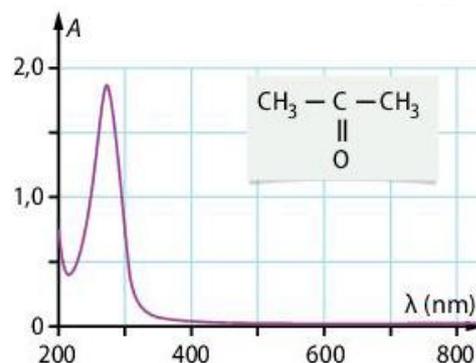
Les réactions électrochimiques qui ont lieu aux électrodes sont d'autant plus efficaces que l'intensité circulant dans le circuit est importante.

Données : Conductivités molaires ioniques : $\lambda_{Na^+} = 5,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{Cl^-} = 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

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 ?
2. Calculer la conductivité d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration en quantité de matière de soluté apporté $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Proposer une solution expérimentale permettant de multiplier par 10 l'intensité sans changer la valeur de la tension imposée aux bornes des électrodes.

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

1. De quel type de spectre s'agit-il ?
2. Dans quel domaine de longueurs d'onde, la propanone absorbe-t-elle ?
3. La propanone est-elle une espèce colorée ? Justifier.

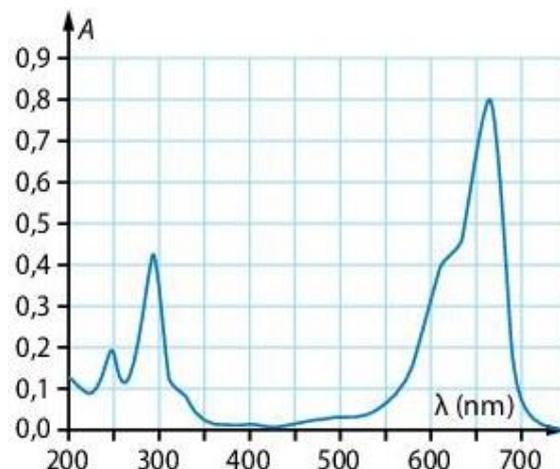


Exercice 19 : Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution contenant un colorant à identifier est donné ci-dessous :

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

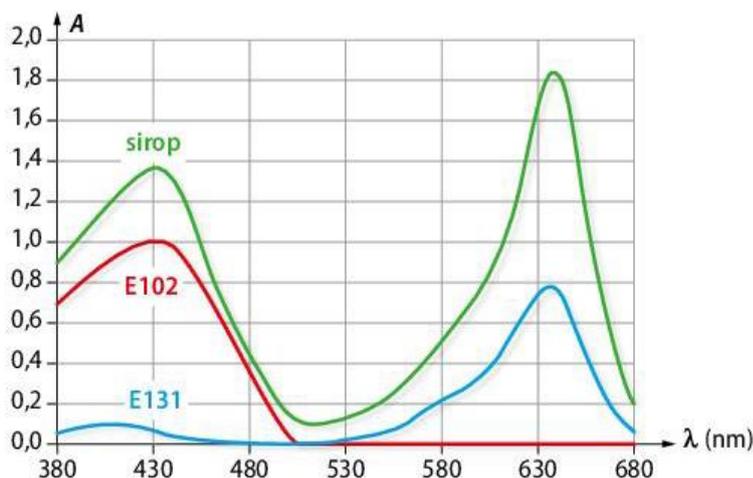
En argumentant, répondre aux questions suivantes :

1. Justifier le nom de spectre « UV-visible » donné à ce spectre.
2. Cette solution est-elle colorée ?
3. Identifier le colorant parmi ceux qui sont cités dans les données.



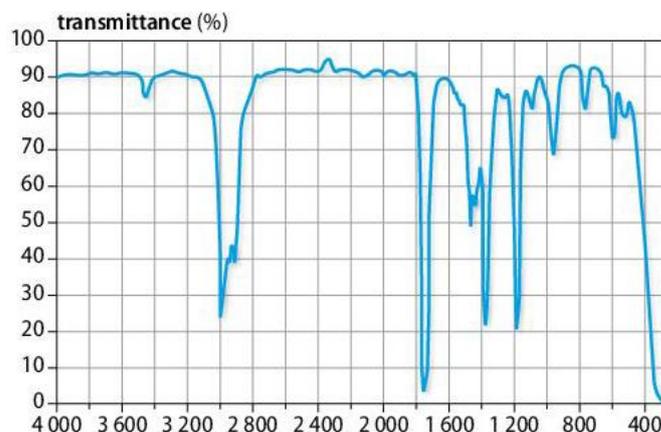
Exercice 20 : On réalise à l'aide d'un spectrophotomètre les spectres d'absorption UV-visible d'un sirop de menthe et de deux colorants alimentaires, les graphiques obtenus sont présentés ci-dessous.

1. Déterminer la (ou les) longueur(s) d'onde au maximum d'absorption de chacun des échantillons dosés.
2. En déduire l'origine de la couleur du sirop de menthe.



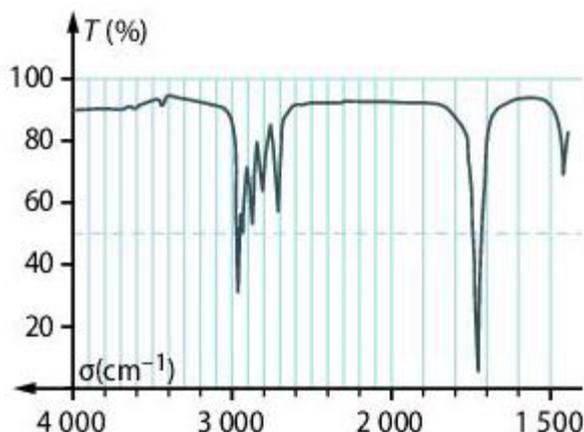
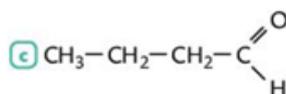
Exercice 21 : On dispose du spectre infrarouge suivant d'un solvant de formule brute C_4H_8O , utilisé dans l'industrie du plastique.

1. Préciser la grandeur et l'unité « représentées » en abscisse du spectre fourni.
2. Attribuer les bandes d'absorption du spectre infrarouge à des groupes caractéristiques d'atomes.
3. En déduire la formule semi-développée et le nom du solvant étudié.

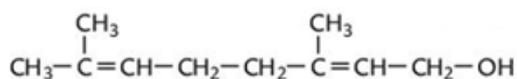


Exercice 22 : Le spectre infrarouge d'une espèce chimique E est donné ci-dessous.

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

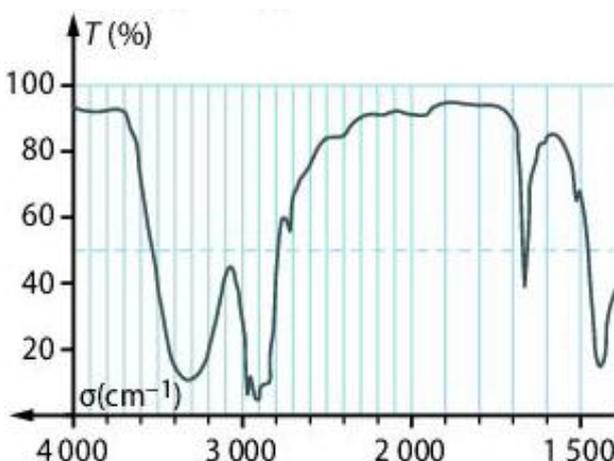


Exercice 23 : L'un des composants de l'huile essentielle d'Ylang-Ylang est le géraniol dont la formule semi-développée est :



Le spectre infrarouge du géraniol est donné ci-contre.

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



C) Analyser un système par des méthodes chimiques	
Titre massique et densité d'une solution.	24
	25
	26
Titrage avec suivi pH-métrique. Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale. Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.	27
	28
	29
Titrage avec suivi conductimétrique. Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale. Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.	30
	31
	32
Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe à l'aide de données sur les conductivités ioniques molaires.	33
	34

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 $w = 95 \%$?
2. Comparer sa teneur en acide à celles utilisées dans les batteries par exemple, et dont le titre massique est $w < 51 \%$.
3. Calculer la densité de la solution du laboratoire sachant que sa concentration en quantité de matière est $17,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 ?
2. On peut lire ces valeurs de la densité et de la masse molaire du soluté : $d = 0,95$ et $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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 ?
2. Calculer la concentration en quantité de matière d'acide nitrique dans cette solution concentrée.
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 ?

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

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

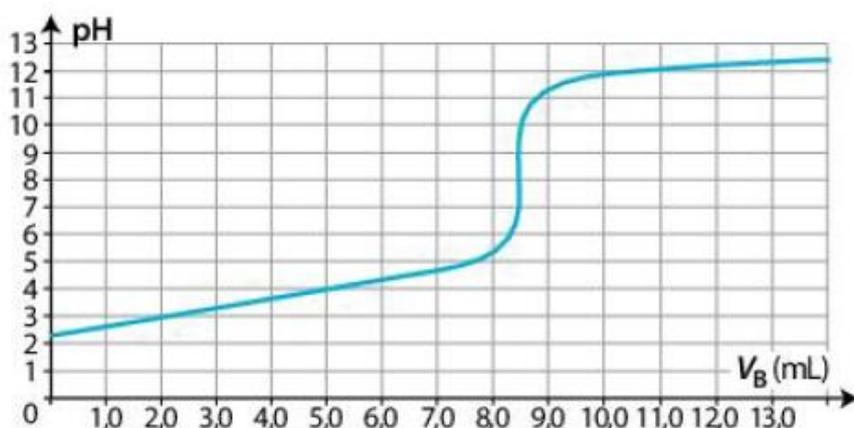
L'équation de la réaction support du titrage est : $C_6H_6O_6(aq) + HO^-(aq) \rightarrow C_6H_7O_6^-(aq) + H_2O(l)$

Donnée : Masse molaire de la vitamine C : $M(C_6H_8O_6) = 176,0 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Déterminer le volume V_E versé à l'équivalence.
2. Déterminer la concentration en quantité de matière en acide ascorbique de la solution S_0 .
3. En déduire la quantité n_0 et la masses de vitamine C contenues dans un comprimé.

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



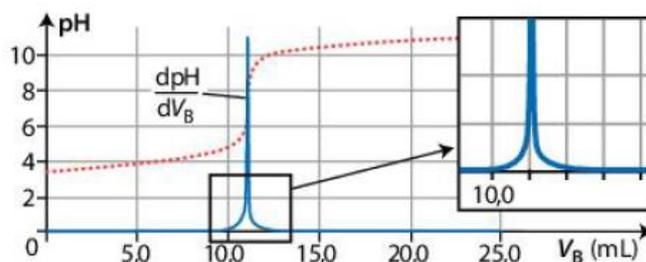
L'équation de la réaction support du titrage est : $AH_2(aq) + 2 HO^-(aq) \rightarrow A^{2-}(aq) + 2 H_2O(l)$

1. Schématiser et légèrer le dispositif expérimental.
2. Déterminer la valeur m_{exp} de la masse d'acide fumarique contenu dans une gélule.

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 %.

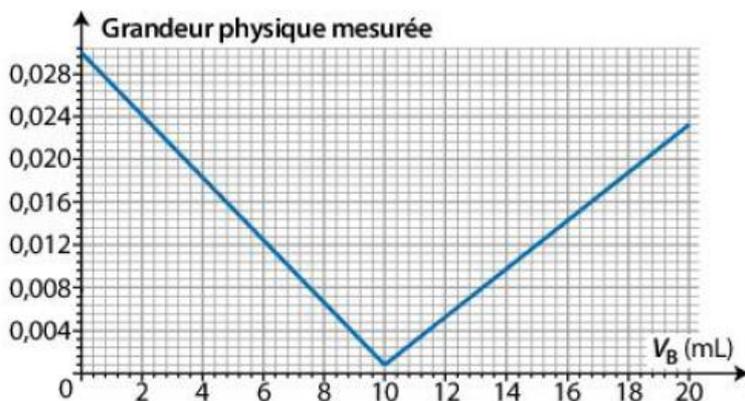
Une solution S est obtenue en dissolvant un cachet d'aspirine dans une fiole jaugée de 500,0 mL. Le titrage d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium telle que $[OH^-] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie et permet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



Données : Masse molaire de l'aspirine AH : $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$
Couples acide-base : $AH(aq)/A^-(aq)$; $H_2O(l)/HO^-(aq)$.

1. Déterminer le volume V_E versé à l'équivalence en expliquant la méthode utilisée.
2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
3. Établir la relation à l'équivalence.
4. En déduire la quantité n_0 et la masse d'aspirine contenue dans un comprimé.
5. Le cachet d'aspirine satisfait-il au contrôle qualité ?

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

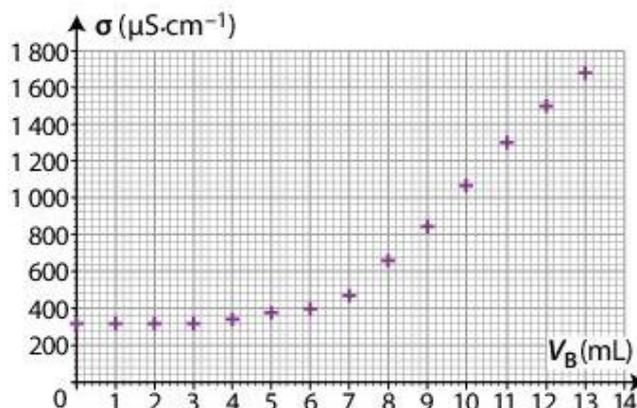


1. Identifier si la grandeur mesurée est le pH ou la conductivité σ de la solution.
2. Indiquer la nature du suivi du titrage.
3. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.

Exercice 31 : Le titrage d'un volume $V_A = 10,0$ mL d'une solution S d'aspirine $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{aq})$ par une solution d'hydroxyde de sodium, telle que $[\text{OH}^-] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est suivi par conductimétrie et permet de reporter les points ci-après.

L'équation de réaction support du titrage est :
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

1. Déterminer le volume versé à l'équivalence V_E en expliquant la méthode utilisée.
2. Calculer la concentration C_A en aspirine de la solution.



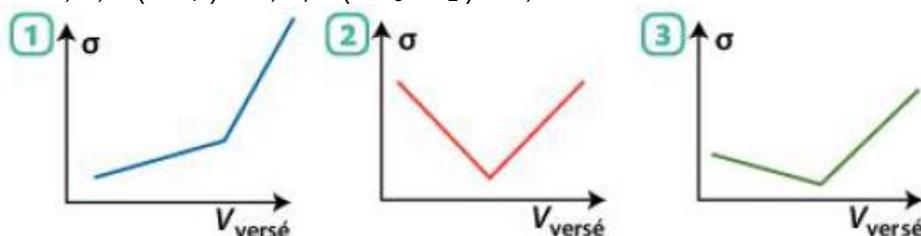
Exercice 32 : À un volume $V_B = 10,0$ mL de solution S d'hydroxyde de sodium est ajouté un volume $V_A = 20,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique telle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions oxonium H_3O^+ . À l'état final, les ions oxonium ont tous été consommés et il reste une quantité d'ions hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$ égale à $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
2. Indiquer si le système se trouve avant, à ou après l'équivalence à l'état final.
3. Déterminer la concentration en ions hydroxyde de la solution S.

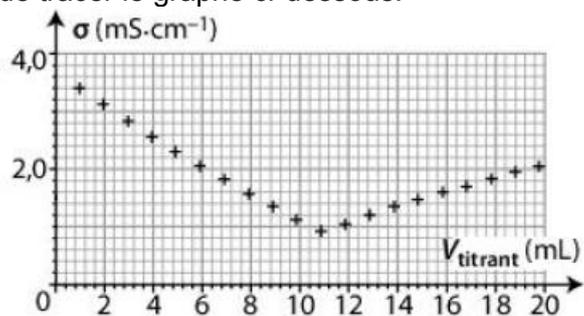
Exercice 33 : Associer à chaque équation un graphe modélisant l'évolution de la conductivité lors de l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium.

- a) $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- c) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Données : Conductivités molaires ioniques λ (en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) à 25°C : $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0$; $\lambda(\text{HO}^-) = 20,0$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{NH}_4^+) = 7,0$; $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,0$.



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 $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) 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.

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.

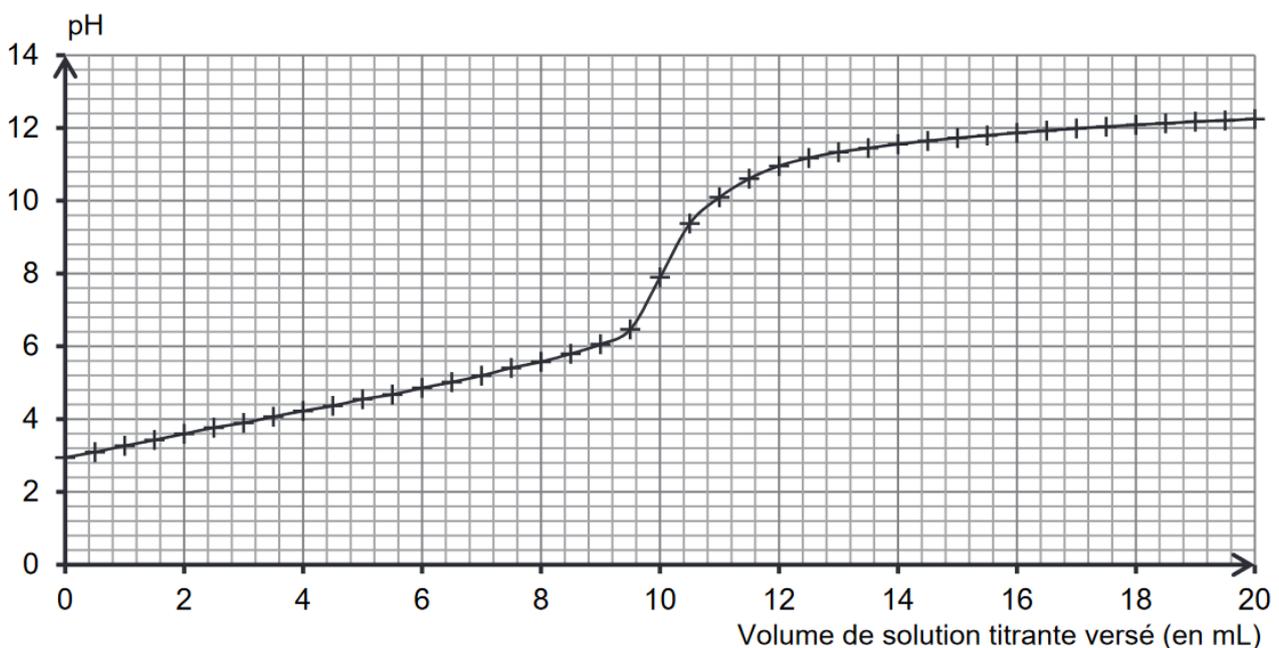


Figure 1. Courbe du titrage du jus de pomelo par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

- 1.1. Déterminer graphiquement la valeur du pH du jus de pomelo frais et filtré. Commenter.
- 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.
- 1.3.2. Préciser le changement de couleur qui peut être observé lors du titrage.

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.

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

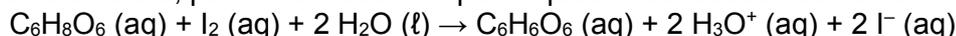
Selon l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), pour couvrir ses besoins journaliers, il est conseillé à un adulte d'ingérer environ 100 mg par jour d'acide ascorbique ou vitamine C.

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.

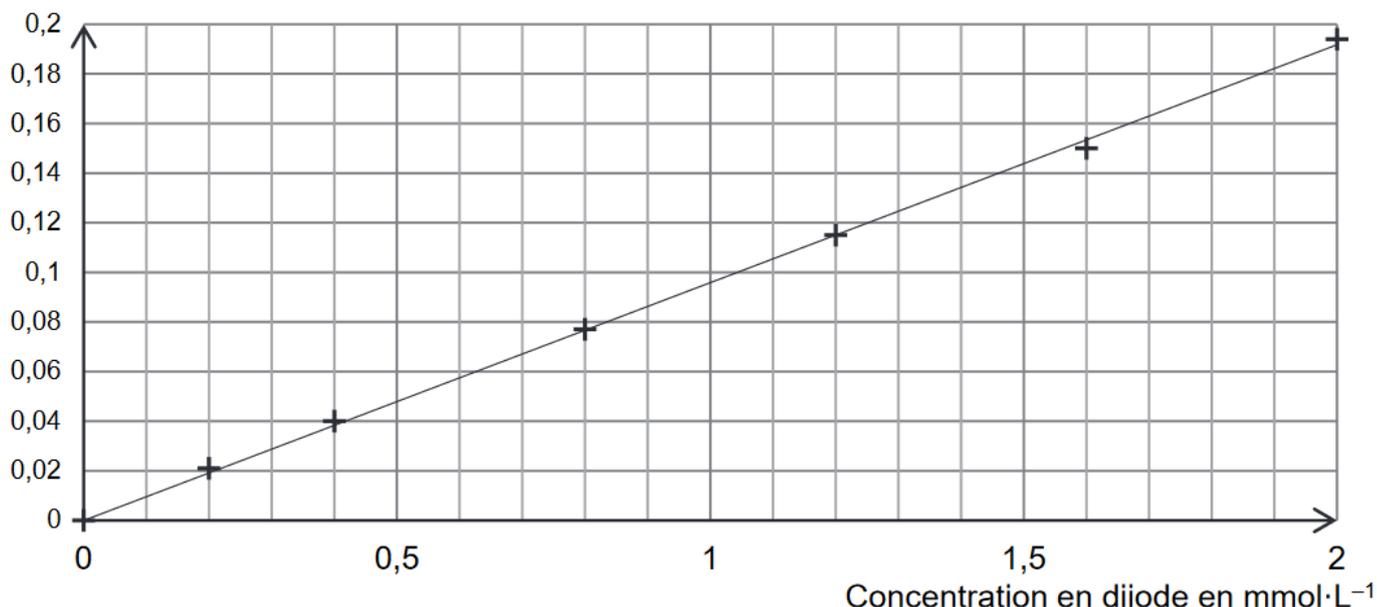
Cette transformation, lente et totale, peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



- 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 $A = 0,11$.

Absorbance



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.

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

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

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

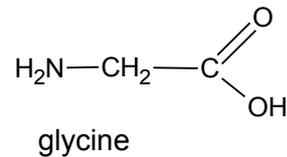
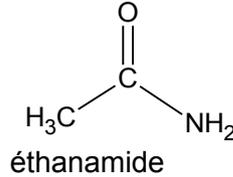
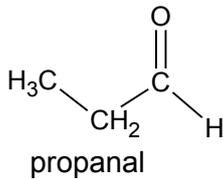
On se propose, dans cet exercice, d'étudier quelques aspects chimiques de la recherche de la vie en dehors de la Terre.

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.

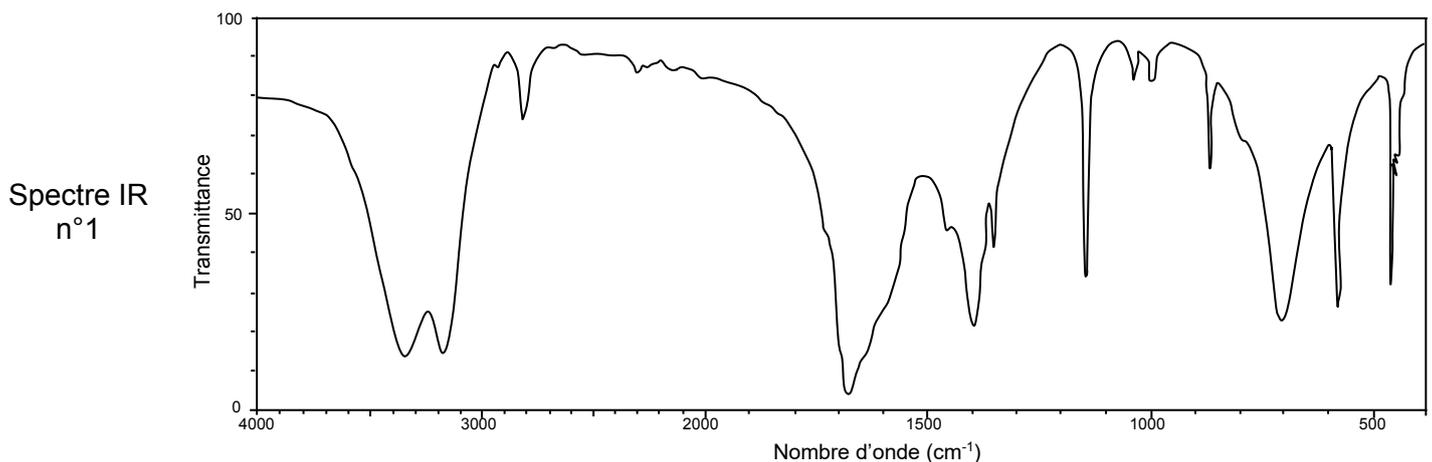
C'est le cas de la glycine, le plus simple des acides aminés, qui se trouve couramment dans les protéines, et du phosphore, un élément clé de l'ADN et des membranes cellulaires.

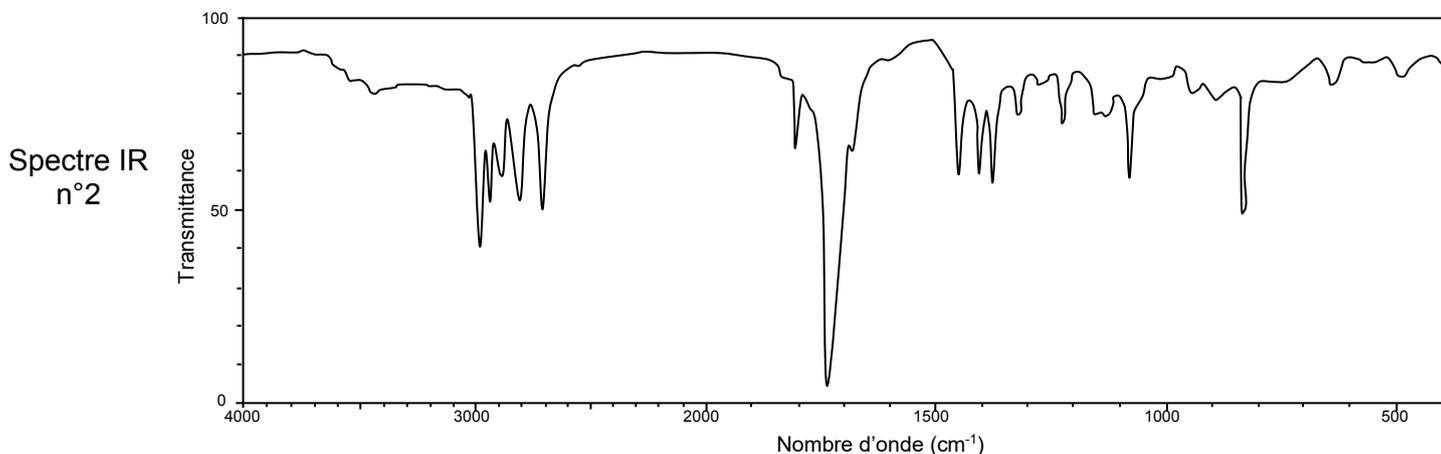
L'atterrisseur de la sonde Rosetta possède un spectromètre infrarouge (VIRTIS) capable de détecter la présence de molécules organiques.

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.

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





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

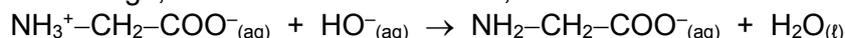
On réalise un titrage afin de déterminer avec précision la concentration molaire d'une solution aqueuse S de glycine. Dans l'eau, la glycine se trouve sous la forme $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-_{(\text{aq})}$.

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

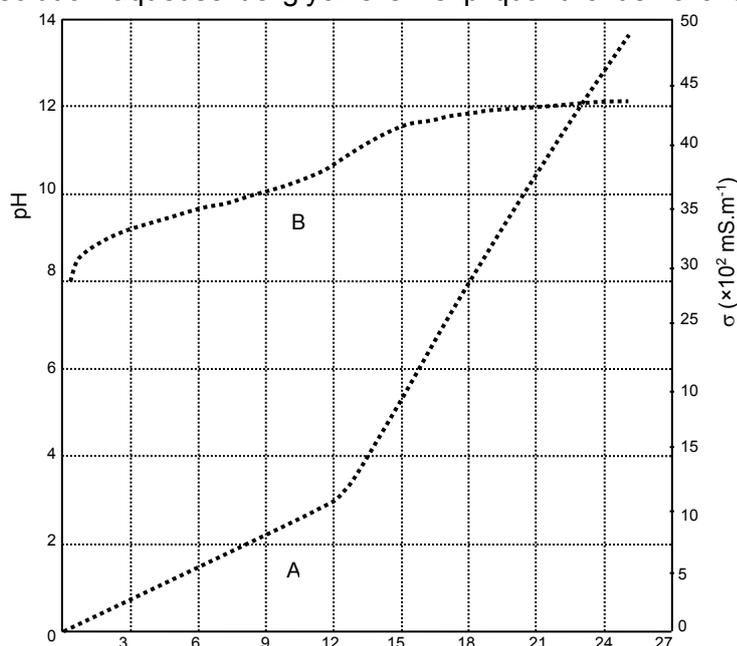
Ion	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-_{(\text{aq})}$
$\lambda \text{ (S.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)}$	$2,0 \times 10^2$	$0,50 \times 10^2$	$0,15 \times 10^2$	0

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

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

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

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 décapier 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 : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

1. 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.

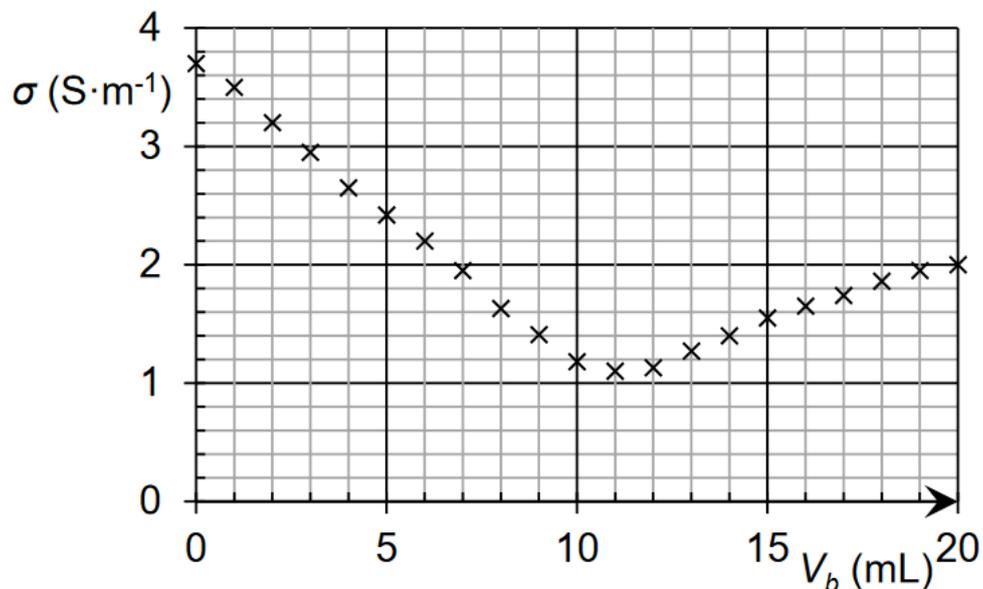
Le chlorure d'hydrogène est assimilé à un gaz parfait et l'expérience se déroule sous une pression atmosphérique de 1 013 hPa et à une température ambiante de 20 °C.

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

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

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 ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	50	76	350	200

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

2. 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.

2.1. 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.

2.2. Déterminer la concentration, notée C, en quantité de matière d'ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de la solution d'acide chlorhydrique à utiliser pour décaper correctement la pièce en aluminium considérée.

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 $1,15 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

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

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 :

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

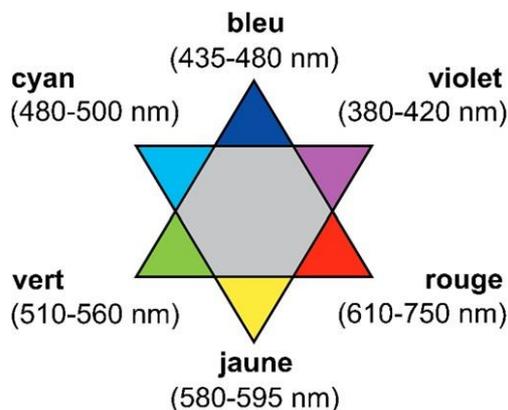
L'analyse quantitative de ce produit s'effectue selon un dosage par étalonnage qui se déroule en trois étapes :

- 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 :



1. 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 S0 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 S0 par dissolution de chlorure de fer III hexahydraté solide de formule ($\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$).

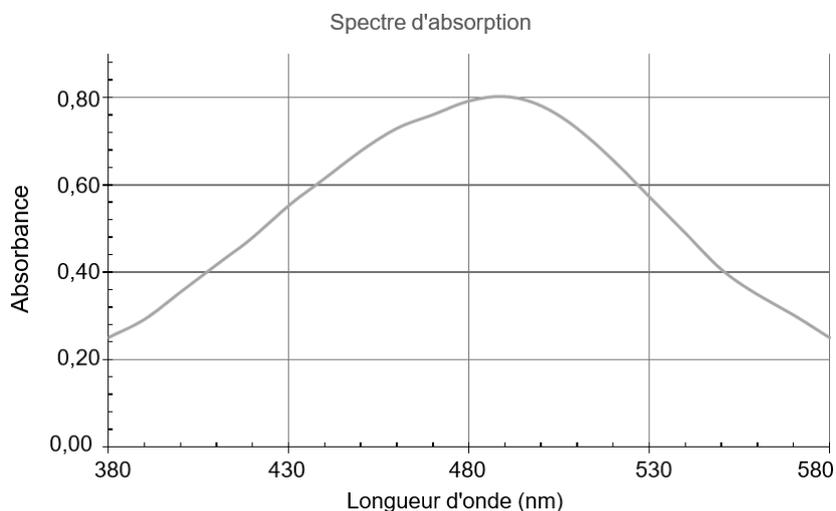
1.1. Écrire l'équation de la dissolution du chlorure de fer III hexahydraté ($\text{FeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$) solide et déterminer la masse de soluté nécessaire à l'obtention de S0.

Pour préparer 50,00 mL de chaque solution Si de la gamme d'étalonnage, on prélève un volume V 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 Ci des ions fer III ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00

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

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.



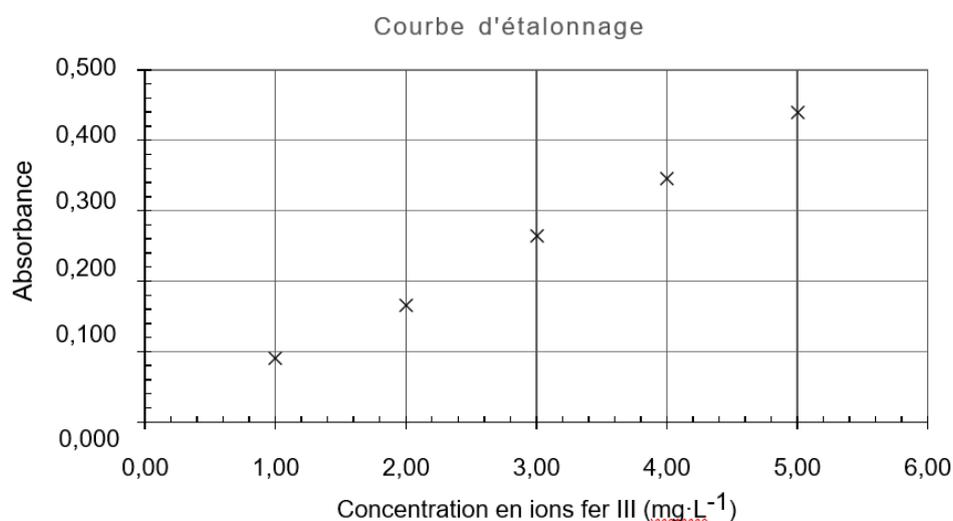
1.3. Déterminer la couleur de la solution. Justifier.

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

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



2.1. Expliquer pourquoi la représentation graphique précédente est compatible avec la loi de Beer-Lambert.

2.2. Établir la relation exprimant l'absorbance en fonction de la concentration en masse d'ions fer III.

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 Fe₂O₃ 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 : $A = 0,313$.

3.1. Expliquer pourquoi il est généralement nécessaire dans ce type de dosage de diluer la solution S.

3.2. 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.

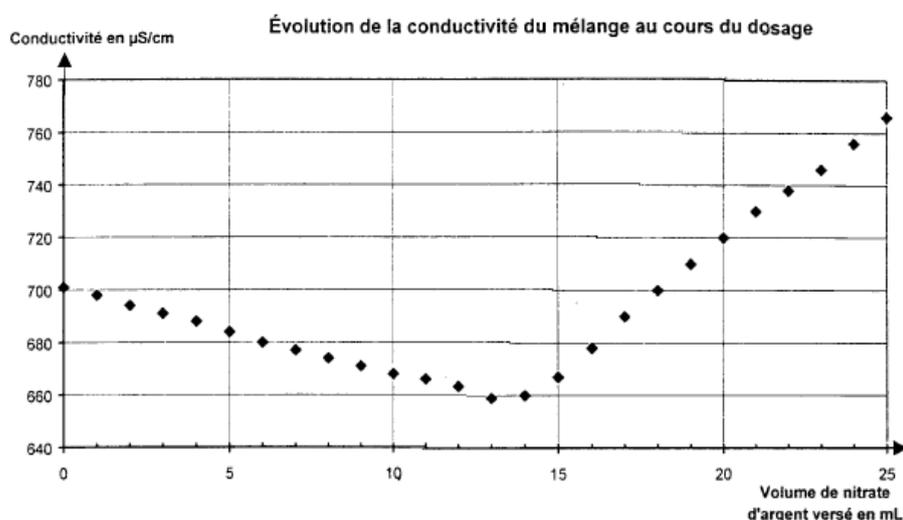
TYPE BAC 5 : TITRAGE DES IONS CHLORURE

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

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.
- 2.2. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_1 = B + D_1$ avec B terme pratiquement constant et D_1 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D_1 ?
- 2.3. En déduire que la conductivité du mélange diminue faiblement avant l'équivalence.

Après l'équivalence :

- 2.4. Exprimer littéralement la conductivité σ_2 du mélange.
- 2.5. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_2 = B + D_2$ avec B terme pratiquement constant et D_2 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D_2 ?
- 2.6. En déduire que la conductivité du mélange augmente nettement après l'équivalence.

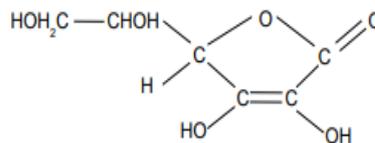
3. Exploitation :

- 3.1. Déterminer sur le graphe donné le volume de la solution nitrate d'argent versé à l'équivalence.
- 3.2. En déduire la concentration des ions chlorure présents dans la solution (S).
- 3.3. En déduire la masse m_{exp} d'ions chlorure dans le sachet.
- 3.4. Comparer votre résultat à celui lu sur l'étiquette m_{lue} en calculant l'erreur relative.

TYPE BAC 6 : VITAMINE C DANS LA ROSE

Le fruit de la rose ou de l'églantier est nommé cynorhodon. Il est très utilisé en phytothérapie pour prévenir la fatigue et renforcer les défenses immunitaires. Il contient des tanins, les vitamines A et B et il est aussi très riche en vitamine C ou acide ascorbique.

On trouve en pharmacie de l'extrait de cynorhodon sous forme de gélules. La formule de l'acide ascorbique est :



Dans la suite de l'exercice, on notera l'acide ascorbique sous la forme AH, acide du couple AH/A⁻. On désire comparer l'apport en vitamine C d'une gélule de cynorhodon, produit naturel, avec celui d'un comprimé de type Laroscorbine 500[®], produit de synthèse.

Pour cela, on détermine par titrage, la quantité d'acide ascorbique présente dans une gélule.

Protocole expérimental

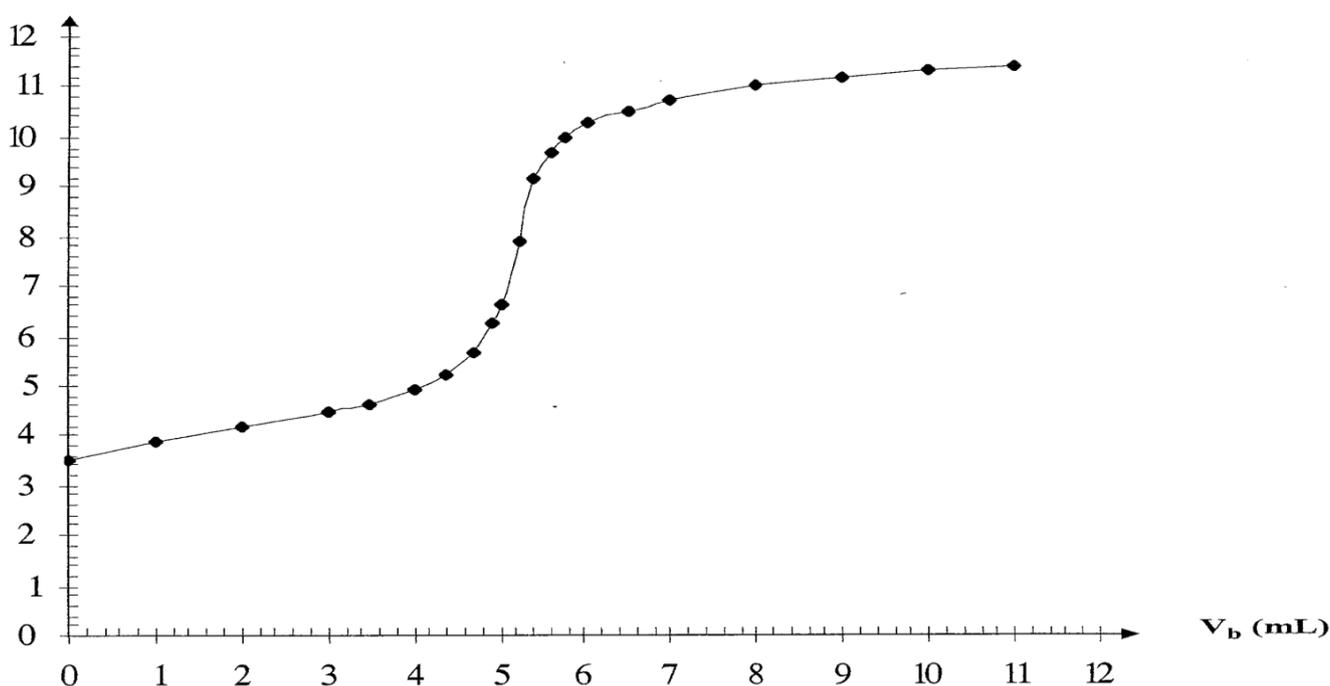
On dissout dans l'eau, le contenu d'une gélule de cynorhodon dans une fiole jaugée de 100,0 mL.

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} .
2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
3. L'équivalence acido-basique.
 - 3.1. Définir par une phrase l'équivalence acido-basique.
 - 3.2. Donner la relation entre les quantités de matière des réactifs introduits à l'équivalence.
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.
 - 4.2. En déduire la quantité de matière en acide ascorbique n_{AH} contenue dans une gélule de cynorhodon.
 - 4.3. En déduire la masse m_{AH} d'acide ascorbique présente dans une gélule.
 - 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 ?

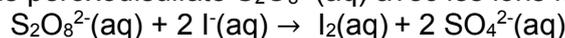
ANNEXE - Évolution du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté



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	Exos
Suivi temporel et modélisation macroscopique	35
Transformations lentes et rapides. Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.	36
Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs. Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.	
Catalyse, catalyseur. Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.	37
Temps de demi-réaction. À partir de données expérimentales, déterminer un temps de demi-réaction.	38
Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit. À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit.	39
Loi de vitesse d'ordre 1. Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.	40
	41
	42
	43

Exercice 35 : La réaction des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}(aq)$ 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	$n(I_2)$ (mmol)	30	23	19
B	$n(I_2)$ (mmol)	45	30	20

1. Montrer le rôle de la concentration des réactifs sur la rapidité d'évolution d'un système.
2. Montrer le rôle de la température sur la cinétique de cette réaction.

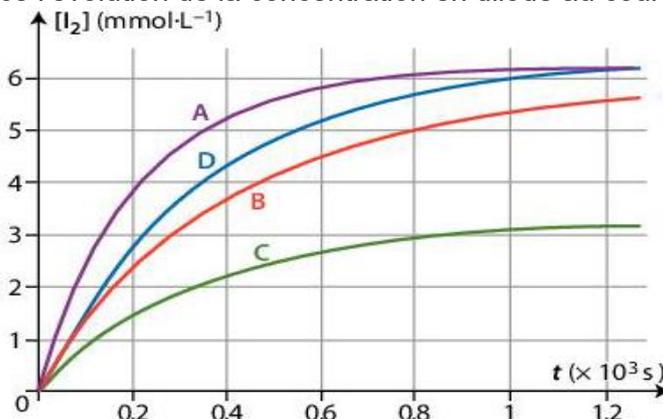
Exercice 36 : On suit l'évolution de la concentration en diiode de quatre mélanges réactionnels (A, B, C et D) lors de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$, les ions iodure $I^-(aq)$ et les ions hydrogène $H^+(aq)$. L'équation s'écrit : $H_2O_2(aq) + 2 I^-(aq) + 2 H^+(aq) \rightarrow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

Le diiode est la seule espèce colorée.

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

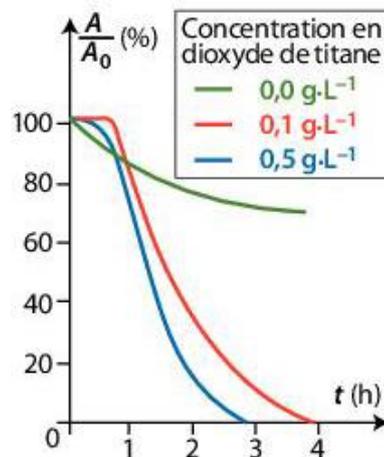
Mélange	A	B	C	D
$n_0(I^-)$ (mmol)	2	1	1	2
$n_0(H_2O_2)$ (mmol)	0,20	0,20	0,10	0,20
$n_0(H^+)$ (mmol)	20	20	20	10

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

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.
- Déterminer l'influence de la concentration en catalyseur sur la cinétique de la réaction.

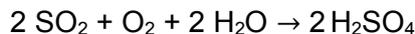
Exercice 38 :

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.

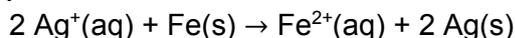
Le procédé des chambres à plomb est le procédé historique de production industrielle de l'acide sulfurique. Introduit par John Roebuck en 1746, il met en œuvre une réaction d'équation :



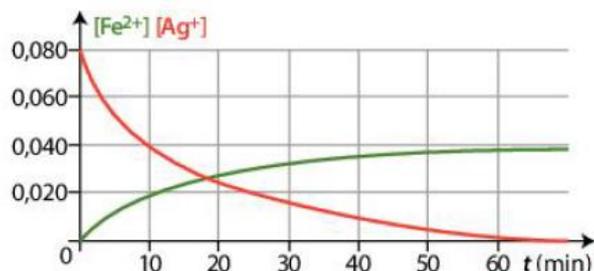
La réaction est plus rapide en présence d'oxydes d'azote. Ces derniers sont continuellement recyclés.

- Extraire deux informations montrant que les oxydes d'azote agissent comme catalyseurs.

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.
- Déterminer, par deux méthodes différentes, le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$.
- Le comparer à la durée de réaction, t_f .

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 (min)	0	5	10	20	30	40	50	60
$[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ (mmol.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 $t_1 = 5$ min.
- Expliquer les écarts éventuels constatés.

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

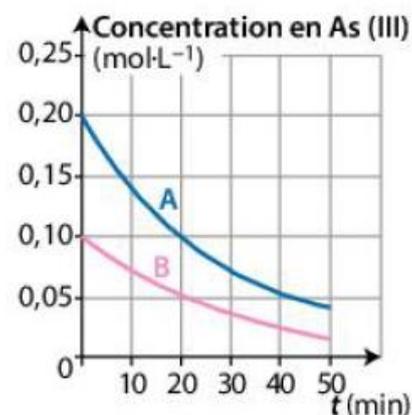
t (min)	0	5	10	20	30	40	50	60
$[N_2O_5]_t$ (mmol.L ⁻¹)	250	210	176	125	89	62	43	31

1. Recopier les données expérimentales dans un tableur, puis calculer la valeur de la vitesse de disparition du pentaoxyde de diazote aux différentes dates du tableau.
2. Tracer le graphe de l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration $[N_2O_5]_t$.
3. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au pentaoxyde de diazote.

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

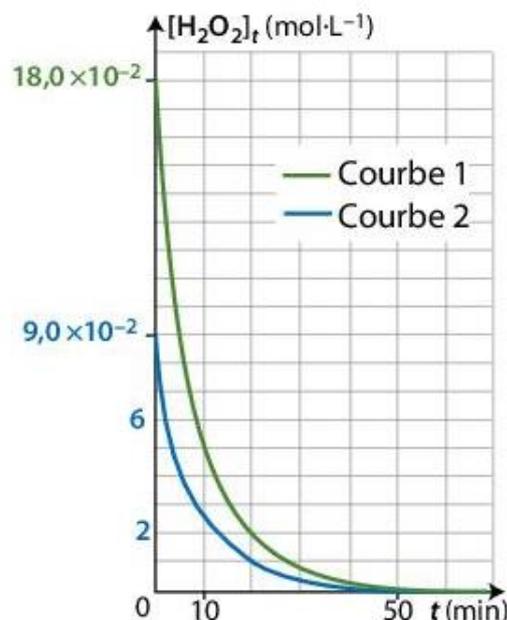
On trace l'évolution temporelle de la concentration en arsenic (III) de deux solutions A et B de concentrations initiales différentes en arsenic (III).

1. Déterminer les temps de demi-réaction.
2. Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'arsenic (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.
2. Déterminer graphiquement la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène à la date $t = 20$ min.



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 :

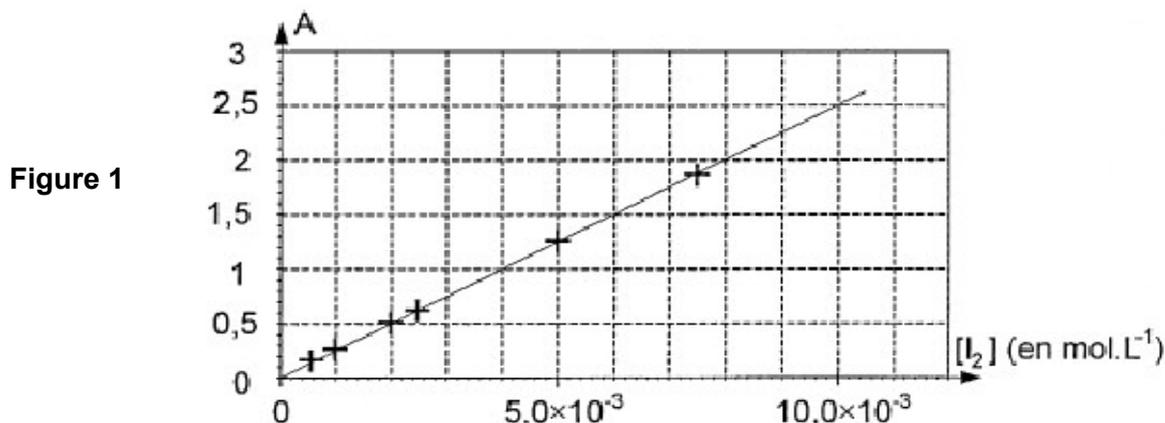
- déterminer le titre de la solution S_0 de Lugol ;
- étudier la cinétique d'une transformation chimique mettant en jeu l'eau oxygénée.

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 $A = k[I_2]$.

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.

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' .

2.2. Sans modifier les réglages du spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de la solution S_0' : $A_{S_0'} = 1,00$.

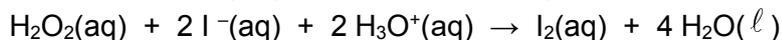
2.2.1. Déterminer graphiquement sur la Figure 1 la concentration molaire apportée en diiode de la solution S_0' . On fera clairement apparaître la méthode graphique utilisée.

2.2.2. En déduire la concentration molaire apportée c_L en diiode du Lugol (solution commerciale S_0)

2.2.3. Pourquoi a-t-il été nécessaire de diluer le Lugol (solution commerciale S_0) ?

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

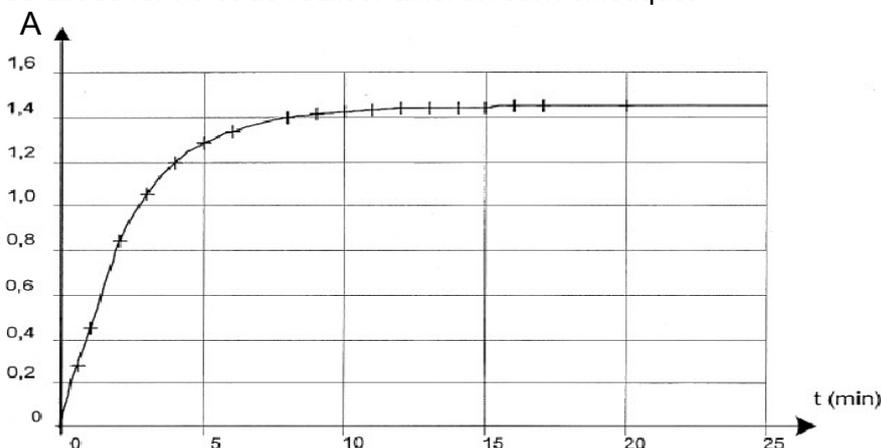
La transformation qui a lieu dans l'étude proposée est modélisée par la réaction dont l'équation d'oxydoréduction s'écrit :



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.

La courbe $A = f(t)$ est donnée sur la Figure 2.

Figure 2



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, $V = 5,0$ mL d'acide sulfurique et $V_3 = 9,0$ mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$;
- à l'instant de date $t_0 = 0$ s, on introduit rapidement, dans ce bécher, un volume $V_2 = 1,0$ mL de la solution S_2 d'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.

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 $\text{I}^-(\text{aq})$ et les ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ sont introduits en excès par rapport à l'eau oxygénée.

3.1. Définir un oxydant.

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

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

3.4. À l'aide de ce tableau, établir l'expression de l'avancement $x(t)$ de la réaction en fonction de $[\text{I}_2](t)$, la concentration molaire en diiode présent dans le milieu réactionnel et de V_{tot} volume du mélange.

3.5. On rappelle que l'absorbance est liée à la concentration molaire volumique du diiode par la relation $A = k \cdot [\text{I}_2]$. Donnez l'expression de la vitesse volumique $v(t)$ d'apparition du diiode puis montrez qu'elle peut se mettre sous la forme : $v(t) = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA(t)}{dt}$.

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

$$v_0 > v_1$$

$$v_0 < v_1$$

$$v_0 = v_1$$

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

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.

TYPE BAC 8 : SUIVI CINÉTIQUE ET TRANSFORMATION

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

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 peroxodisulfate 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.

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 ; $A = 1,70$).

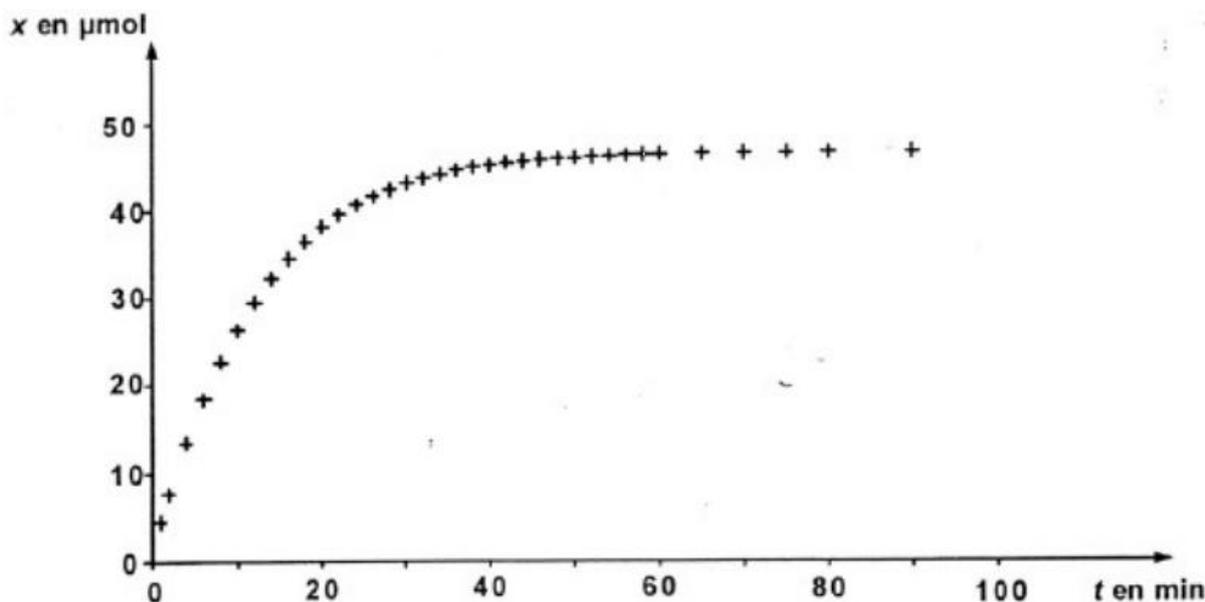
1.2.1. Montrer que la valeur du coefficient de proportionnalité k vaut $3,4 \times 10^2$ et préciser son unité.

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

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

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.

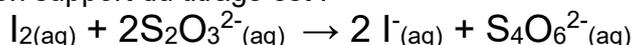
1.3.2. La justifier d'après les connaissances du cours.

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.

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.

2.3. Exploitation du titrage.

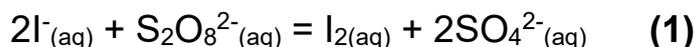
2.3.1. En exploitant le résultat du titrage, exprimer littéralement en fonction de c' et de V'_E la quantité de matière de diiode formé, à l'instant de date $t = 90$ min, dans le mélange réactionnel décrit au début de l'exercice. Le candidat s'il le souhaite, construire un tableau d'avancement.

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

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

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 $\text{I}_{2(aq)} / \text{I}^-_{(aq)}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)} / \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

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.

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

3.3. On appelle écart relatif d'une valeur expérimentale $n_{\text{exp}}(\text{I}_2)$ par rapport à la valeur théorique attendue

$$\frac{|n_{\text{exp}}(\text{I}_2) - n_{\text{th}}(\text{I}_2)|}{n_{\text{th}}(\text{I}_2)}$$

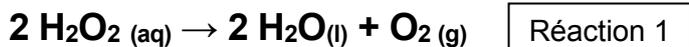
$n_{\text{th}}(\text{I}_2)$ le rapport :

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

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.

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 ?
 - 1.2. Calculer la quantité de dioxygène formé au cours de cette transformation.
 - 1.3. La transformation précédente ayant atteint l'avancement maximal x_{max} , vérifier que la concentration en peroxyde d'hydrogène notée $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}}$ de cette solution commerciale (valeur théoriquement attendue) a pour valeur : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 $C_1 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les couples oxydant-réducteur intervenant au cours du titrage sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Le volume de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 14,6 \text{ mL}$.

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 ?
- 2.2. Quelle relation peut-on écrire entre la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le bécher $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ et la quantité d'ions permanganate introduits dans le bécher à l'équivalence $n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-)$?
- 2.3. Donner l'expression de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}}$ en fonction de C_1 , V_0 et V_{eq} .

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

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 ?

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

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
$[H_2O_2] \text{ mol.L}^{-1}$	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,25 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-2}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$

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 $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

4. En utilisant le tableau d'évolution du système, exprimer l'avancement de la transformation $x(t)$ en fonction de $n_t(H_2O_2)$ quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant t et de $n_0(H_2O_2)$ quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.
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 : $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[H_2O_2]}{dt}$.

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.
7. Comment peut-on expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?
8. Donner la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
9. Montrer que lorsque $t = t_{1/2}$ alors $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$ et en déduire graphiquement la valeur de $t_{1/2}$.
10. Si la transformation chimique étudiée avait été réalisée à une température plus élevée, comment aurait évolué le temps de demi-réaction ? Justifier.

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

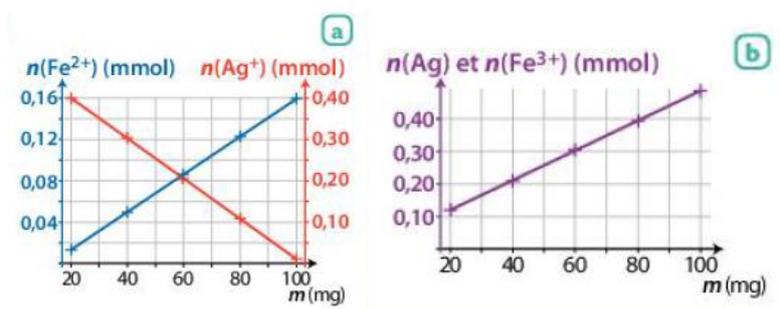
État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique. Modèle de l'équilibre dynamique.	44
Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.	45
Système à l'équilibre chimique : constante d'équilibre $K(T)$.	46
Quotient de réaction Q_r .	47
Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.	48
Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique.	49
Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.	50
	51
Transformation spontanée modélisée par une réaction d'oxydo-réduction.	52
Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.	53
	54
Pile, demi-piles, pont salin ou membrane, tension à vide.	55
Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.	55
Fonctionnement d'une pile ; réactions électrochimiques aux électrodes.	56
Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.	57
Usure d'une pile, capacité électrique d'une pile.	58
Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale	59

Exercice 44 : Déterminer si les phrases suivantes correspondent à des réactions totales ou non totales.

- On utilise une double-flèche dans l'écriture de l'équation chimique.
- Un des réactifs a totalement disparu à la fin.
- À l'état final, il y a coexistence des réactifs et des produits.
- Le taux d'avancement final est $\tau = 72 \%$.
- Les réactifs réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent entre eux, mais les produits ne réagissent pas entre eux.

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.

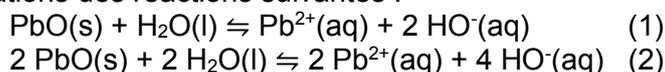
Les graphes (a) et (b) indiquent l'évolution des quantités des différentes espèces en fonction de la masse m introduite.



Données : $M(FeSO_4) = 151,9 \text{ g.mol}^{-1}$, couples : $Ag^+(aq)/Ag(s)$ et $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$.

- Écrire l'équation de la réaction.
- Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.

Exercice 46 : Soient les équations des réactions suivantes :



- Exprimer les quotients de réaction Q_{r1} et Q_{r2} associés aux équations (1) et (2).
- L'expression du quotient de réaction dépend-elle de l'écriture de l'équation de réaction ?

Exercice 47 : À un volume $V = 20 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de plomb (II) telle que $[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est ajouté, sans variation de volume, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 mg de poudre d'étain Sn(s) . À l'état final, $[\text{Sn}^{2+}]_f = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction est égale à $0,33$.

Données : $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$, 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.
2. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial du système considéré.
3. En déduire le sens d'évolution spontanée du système.
4. Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état final du système. Conclure.

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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O(s)}$, une masse $m_2 = 0,87 \text{ g}$ de sulfate de fer (II) heptahydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O(s)}$, une masse $m_3 = 0,64 \text{ g}$ de nitrate d'argent $\text{AgNO}_3(\text{s})$ et de la poudre d'argent 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 : $M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 241,9 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{FeSO}_4) = 151,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{AgNO}_3) = 169,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Calculer le quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$.
2. Sachant que la masse d'argent diminue, comparer la constante d'équilibre K , à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, au quotient de réaction à l'état initial.
3. À $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dans un erlenmeyer, sont ajoutées les solutions suivantes :

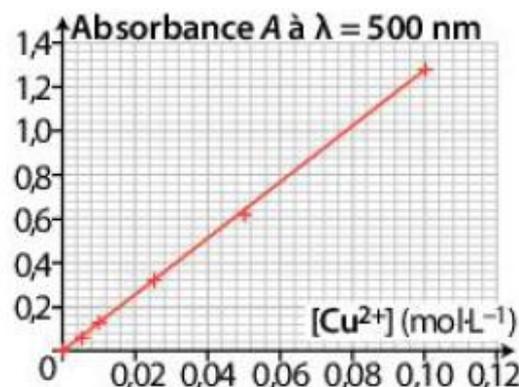
Solutions	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$
C (mol.L⁻¹)	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$
V (mL)	30,0	50,0	20,0

De l'argent Ag(s) se forme. Déterminer un encadrement de la constante d'équilibre K .

Exercice 49 : Un fil de cuivre Cu(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 $[\text{Ag}^+] = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$. 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 $0,47$.

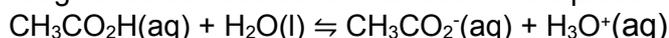
Données : $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}$; $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. À l'aide du taux d'avancement, conclure au caractère total ou non de la transformation.



Exercice 50 : Un volume $V_A = 1,00 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque pur est versé dans une fiole jaugée de volume $V = 500,0 \text{ mL}$. On ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le pH de la solution est égal à $3,1$.

L'acide éthanoïque réagit avec de l'eau suivant la réaction d'équation :



1. Calculer l'avancement maximal de la réaction.
2. Calculer le taux d'avancement final.
3. Conclure quant au caractère total ou non de la transformation.

Acide éthanoïque
 CH_3COOH
 $M = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$
 $d = 1,05$

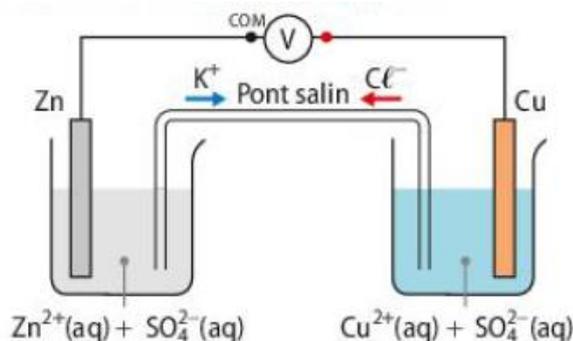
Exercice 51 : Le sulfate de baryum BaSO_4 , opaque aux rayons X, est utilisé en radiologie. À $25\text{ }^\circ\text{C}$, on prépare une solution de volume $V = 2,0\text{ L}$ en introduisant une masse $m = 5,0\text{ g}$ de $\text{BaSO}_4(\text{s})$ dans de l'eau. La dissolution du sulfate de baryum dans 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$: $K = 10^{-9,9}$, $M(\text{BaSO}_4) = 233,4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Montrer, qu'à $25\text{ }^\circ\text{C}$, du sulfate de baryum $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 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.

Exercice 52 : On considère la pile Daniell représentée ci-contre. Branché comme indiqué sur le schéma, le voltmètre indique une tension $U = 1,1\text{ V}$.

1. Identifier les polarités de la pile.
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.
4. En déduire l'équation de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite du courant.



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 ?

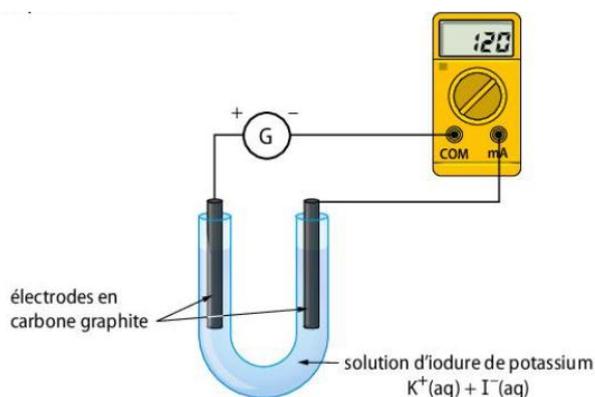
On verse la solution dans un électrolyseur que l'on branche à un générateur délivrant une tension continue.

2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ;
3. Qu'observera-t-on dans l'électrolyseur ?

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 : $\text{K}^+(\text{aq})/\text{K}(\text{s})$; $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

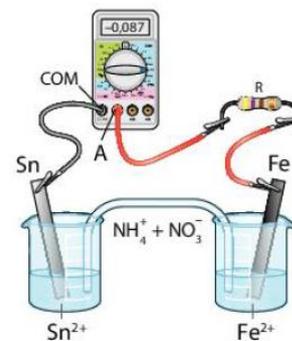
1. Préciser le sens du courant et le sens de circulation des électrons.
2. Quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction susceptibles de se produire :
 - a. À la cathode ?
 - b. À l'anode ?
3. On observe un dégagement gazeux à la cathode, mais pas à l'anode. En déduire la réaction se déroulant effectivement à chaque électrode.



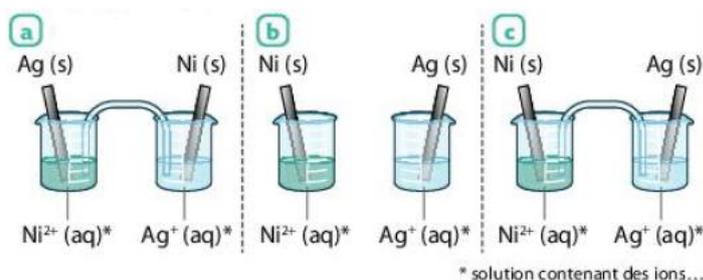
Exercice 55 :

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.
2. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement.
3. Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles.



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 $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$.



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.
3. Déterminer si le transfert d'électrons est direct ou indirect.

Exercice 58 : Une pile est réalisée en associant :

- Une plaque de nickel $\text{Ni}(\text{s})$ de masse $m = 25 \text{ g}$ plongeant dans $50,0 \text{ mL}$ d'une solution sulfate de nickel telle que $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Une plaque d'argent $\text{Ag}(\text{s})$ plongeant dans $50,0 \text{ mL}$ 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 $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.
2. Déterminer la capacité électrique de la pile.

Exercice 59 : La pile décrite dans l'exercice 58 est réalisée et fonctionne pendant $3,0 \text{ heures}$ 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))
 $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

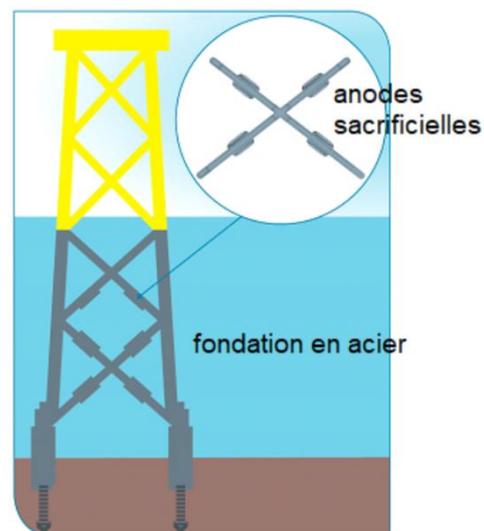
1. Déterminer la quantité d'électricité débitée par la pile pendant $3,0 \text{ heures}$.
2. En déduire la variation de la masse de l'électrode de nickel et celle de la concentration en ion argent $\text{Ag}^+(\text{aq})$ pour cette durée.

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.

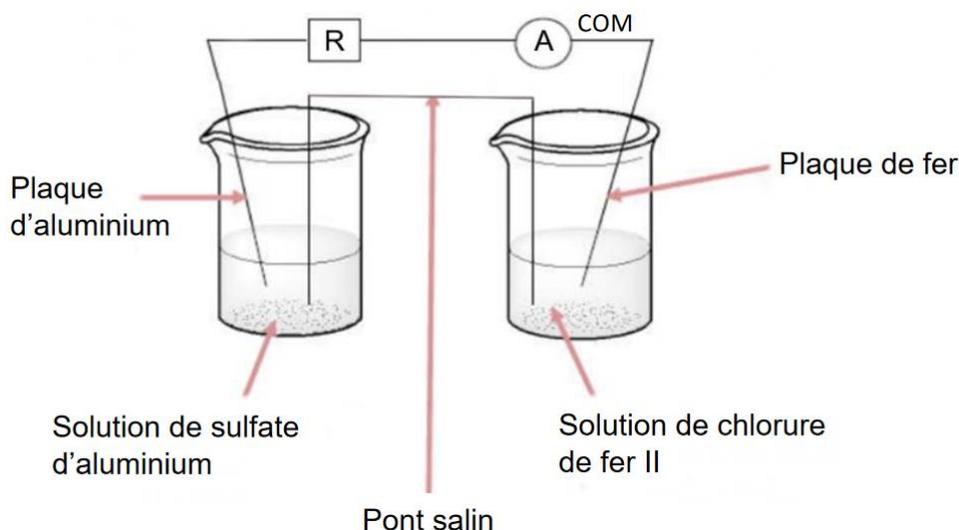
Dans cet exercice, on s'intéresse seulement au processus de protection cathodique.



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+} .

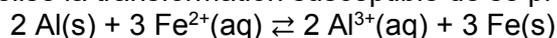
On réalise la pile suivante :



Dans un bécher, on verse un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ 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 $V_2 = 50,0 \text{ mL}$ 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 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est égale à 10^{166} .

1.1. Exprimer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

1.2. Calculer, à l'état initial, la valeur de la concentration en quantité de matière des ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ et celle des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

1.3. Calculer la valeur du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ puis en déduire le sens d'évolution spontanée de la transformation.

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.

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.

1.6. Identifier l'électrode qui joue le rôle d'anode dans la pile.

B. 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 : $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$; $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$
- Demi-équation du couple $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$: $\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- = 4 \text{HO}^-(\text{aq})$
- 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 $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 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.

2.2. En explicitant le raisonnement, calculer la masse d'aluminium nécessaire à la « protection cathodique » pendant une durée de 25 ans.

2.3. Citer au moins un argument expliquant que le constructeur ait finalement renoncé à la protection par anode sacrificielle.

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.

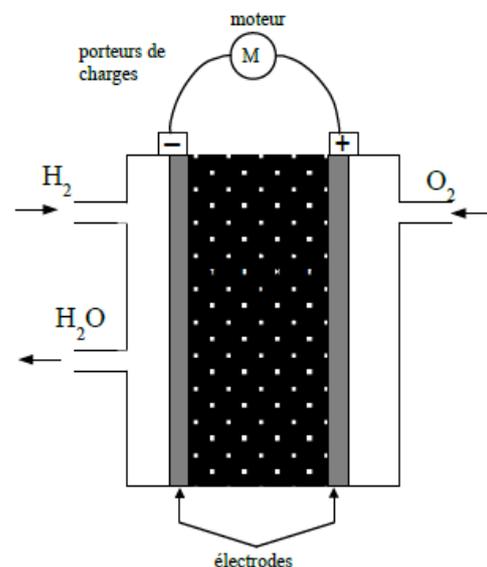
Données:

Masses molaires atomiques : $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

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 : $1 F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$



I – SCHÉMA DE LA PILE À COMBUSTIBLE

1.1. Quelle est la nature des porteurs de charges à l'extérieur de la pile ?

1.2. Recopier et légender 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 : $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$ et $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$

2.1. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

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.

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 ?

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 $n(H_2)$ correspondant à cette masse, puis le volume de dihydrogène $V(H_2)$ en mètre-cube (m^3), dans les conditions où le volume molaire V_m est égal à 24 L.mol^{-1} .

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.

3.3. Rappelons la loi des gaz parfaits : $P.V = n.R.T$

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.

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.

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 $n(H_2)$ de dihydrogène consommée.

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.

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.

2.3. Pourquoi peut-on en déduire que le système évolue spontanément 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 ?

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.

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 $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un bécher contenant un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un fil de cuivre, de masse $m = 1,0 \text{ g}$ et un fil d'argent, bien décapés 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.

2.2. Interpréter alors le fonctionnement de la pile en écrivant les deux demi-équations aux électrodes.

2.3. Le sens de la réaction spontanée est-il en accord avec celui déterminé dans la partie A question 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.

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).

3.2. Quel est le réactif limitant ?

3.3. Quelle est la concentration en ion cuivre (II) en fin de réaction ?

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.

3.5. En déduire la valeur de la capacité c de cette pile exprimée en A.h.

B) Comparer la force des acides et des bases	
Constante d'acidité K_A d'un couple acide-base, produit ionique de l'eau K_e . Associer K_A et K_e aux équations de réactions correspondantes.	60
	61
	62
	63
Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau. Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau. Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté. Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau. Capacité mathématique : Résoudre une équation du second degré.	64
	65
	66
	67
Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base ; espèce prédominante, cas des et des acides alpha-aminés. Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base. Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.	68
	69
	70
	71
Indicateurs colorés Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.	72
	73
	74
Solution tampon. Citer les propriétés d'une solution tampon.	75
	76

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 .
2. Écrire l'équation chimique de l'équilibre dont K_e est la constante.

Exercice 61 : Les « fumeurs noirs » rejettent des solutions contenant entre autres du sulfure d'hydrogène H_2S .

Données : Couple : $H_2S(aq)/HS^-(aq)$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre le sulfure d'hydrogène et l'eau.
2. Exprimer la constante d'acidité K_A associée.
3. Écrire la relation entre K_A et pK_A .

Exercice 62 : La transformation modélisée par la réaction de l'acide lactique avec l'eau $C_3H_6O_3$ n'est pas totale.

Données : $pK_A(C_3H_6O_3(aq)/C_3H_5O_3^-(aq)) = 3,9$

1. Écrire l'équation de la réaction correspondante.
2. Exprimer la constante d'acidité K_A associée.
3. Un état d'équilibre est caractérisé par : $[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.
En déduire la valeur de la concentration $[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}$.

Exercice 63 : L'ammoniac $NH_3(aq)$ 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 $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$.
3. Calculer la valeur de cette constante K_A à 25°C sachant que $pK_A = 9,2$ à cette température.

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.
2. Comment appelle-t-on la solution obtenue ?
3. Calculer la concentration c .
4. Calculer les concentrations effectives $[\text{HCl}(\text{g})]_f$, $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_f$ et $[\text{Cl}^-(\text{aq})]_f$.
5. Quelle est la valeur du pH de la solution obtenue ?

Exercice 65 : On dispose d'une solution aqueuse de concentration $C = 1,0 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ en acide faible AH(aq) apporté.

Données : $\text{p}K_A(\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})) = 3,5$

1. Exprimer la constante d'acidité du couple AH/A⁻.
2. Établir l'équation du second degré vérifiée par $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
3. Calculer le pH.

Exercice 66 : La vitamine C ou acide ascorbique est un acide faible. Une solution aqueuse de vitamine C, de concentration en quantité de matière $c = 2,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et de volume $V = 200$ mL, à un pH de 2,8.

1. Écrire l'équation de la réaction se produisant entre l'acide ascorbique, noté AH, et l'eau et établir un tableau d'avancement.
2. Déduire de la valeur du pH la valeur de l'avancement final x_f .
3. Calculer les concentrations en quantité de matière effectives de l'acide ascorbique $[\text{AH}(\text{aq})]_f$ et de sa base conjuguée $[\text{A}^-(\text{aq})]_f$.

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. Un solution de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en acide benzoïque apporté et de volume $V = 200$ mL a un pH égal à 3,1.

1. Déterminer la composition finale de la solution aqueuse d'acide benzoïque.
2. En déduire le caractère fort ou faible de l'acide benzoïque dans l'eau.

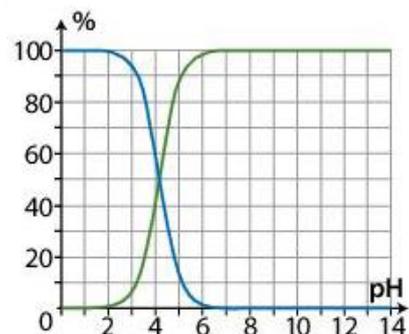
Exercice 68 : Le pH d'une solution aqueuse contenant de l'acide nitreux $\text{HNO}_2(\text{aq})$ est $\text{pH} = 4,5$.

Données : $\text{p}K_A(\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}_2^-(\text{aq})) = 3,3$.

- Identifier, en justifiant, l'espèce prédominante du couple de l'acide nitreux dans la solution.

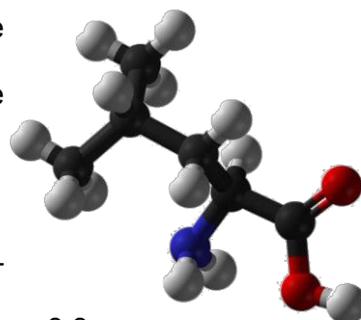
Exercice 69 : Le diagramme de distribution ci-contre représente les pourcentages des espèces acide benzoïque $C_6H_5CO_2H(aq)$ et ions benzoate $C_6H_5CO_2^-(aq)$ d'une solution en fonction de son pH.

1. En justifiant, associer chacune de ces courbes à l'espèce correspondante.
2. Déterminer graphiquement la valeur du pK_A du couple $C_6H_5CO_2H(aq)/C_6H_5CO_2^-(aq)$.



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.
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.
3. L'amphion est une espèce amphotère. Écrire les deux couples acide-base auxquels il appartient.
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.



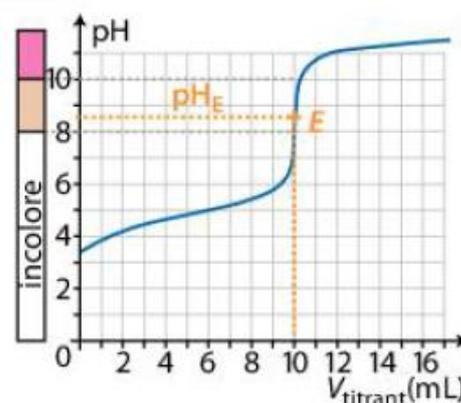
Exercice 71 : L'ion hypochlorite $ClO^-(aq)$, l'hydroxylamine $NH_2OH(aq)$ et l'ammoniac $NH_3(aq)$ sont trois bases faibles dans l'eau. Le pH d'une solution S d'hydroxylamine est égal 9,5.

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.
2. Tracer le diagramme de prédominance, puis identifier l'espèce prédominante dans la solution S.

Exercice 72 : La courbe du suivi pH-métrique du titrage d'une solution d'acide éthanóique 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.
2. Pourquoi la phénolphtaléine est-elle un indicateur coloré adapté à ce titrage ?



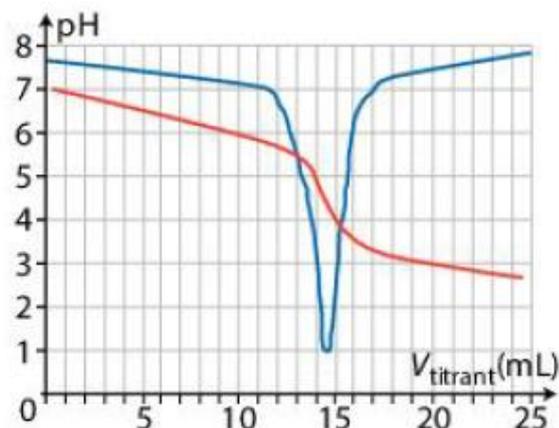
Exercice 73 : À l'équivalence du titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide chlorhydrique : $pH_E = 7,0$.

Données : Liste d'indicateurs colorés ci-contre :

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

1. Choisir l'indicateur coloré adapté à ce titrage.
2. Déterminer le changement de couleur du mélange réactionnel à l'équivalence de ce titrage.

Exercice 74 : La courbe de suivi pH-métrique du titrage des ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ d'une eau minérale par les ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 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

- Déterminer les coordonnées du point E correspondant à l'équivalence du titrage.
- Définir un indicateur coloré.
- Identifier l'indicateur coloré adapté à ce titrage. Justifier.
- Comment repère-t-on visuellement l'équivalence de ce titrage avec l'indicateur coloré choisi ?

Exercice 75 : On dispose de différentes solutions :

- Parmi les solutions S_1 et S_3 , identifier celle qui pourrait être une solution tampon. Justifier.
- Proposer d'autres tests qui permettraient de valider cette hypothèse.

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.

- Citer les propriétés d'une solution tampon.
- 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.

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.

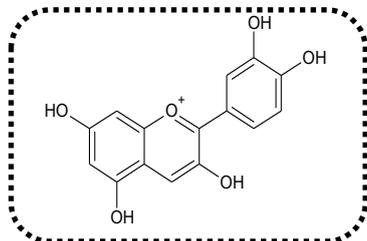
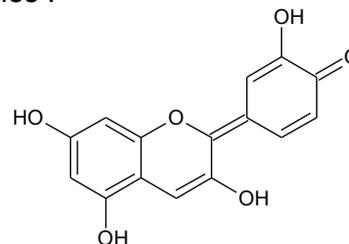
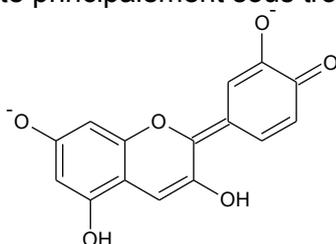
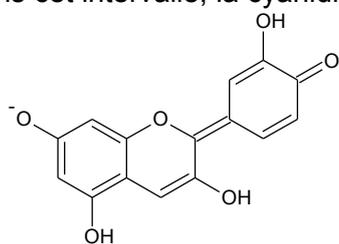


Figure 1. Formule topologique de la cyanidine

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 :

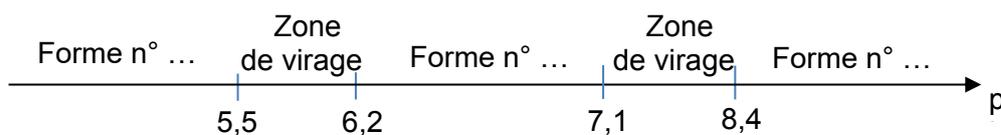


Au laboratoire, on prépare une solution de jus de chou rouge en faisant macérer pendant dix minutes dans de l'eau distillée chaude le quart d'un chou rouge coupé en morceaux. On filtre le mélange et on obtient une solution aqueuse de couleur violet-bleu intense. On fait varier le pH de la solution et 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.

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.

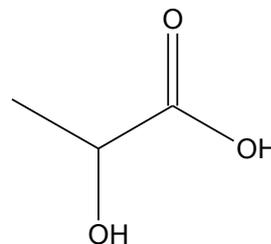


Figure 2. Formule topologique de l'acide lactique

2.1. Représenter le schéma de Lewis de l'ion lactate.

2.2. Justifier que la fermentation du lait contribue à acidifier celui-ci.

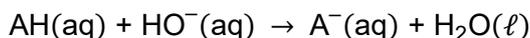
2.3. On veut modéliser la transformation chimique entre l'acide lactique et l'eau du lait. On notera AH l'acide lactique et A⁻ l'ion lactate.

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 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.

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.

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 ?
2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
3. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution S_0 .
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.
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. ?
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.

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) $Na^+_{(\text{aq})}$ + $HO^-_{(\text{aq})}$. 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.
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 .

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 $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$, 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 ($\text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$) 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.
 b) Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.
2. a) Tracer un axe des pH, et placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu.
 b) Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions précédentes.

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.
 - 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.
2. a) Recopier et compléter le tableau d'avancement suivant :

Équation + = +				
État du système chimique	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})$	$n(\text{HCOO}^-_{(\text{aq})})$
État initial	$x = 0$	n_1	n_2		
État intermédiaire	x				
État d'équilibre	$x = x_{\text{éq}}$				

- b) La valeur de l'avancement final, dans cet état d'équilibre est : $x_{\text{éq}} = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre.
 - c) En déduire la valeur de $Q_{r,\text{éq}}$ et la comparer à la valeur obtenue à la question 1. c).
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 $\text{pH}_3 = 4$.

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.

2. L'espèce HIn est un acide.

2.1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted.

2.2. L'équation de la réaction de HIn sur l'eau est : $\text{HIn}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{In}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

Donner les couples acide-base intervenant dans cette équation.

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			Excès				
État intermédiaire	x			Excès				
État final si réaction totale	x = x _{max}			Excès				
État final observé	x = x _f			Excès				

3.2. Calculer l'avancement maximal x_{max}.

3.3. Calculer l'avancement final de la réaction x_f.

3.4. En déduire le taux d'avancement final. Cette réaction est-elle totale ?

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_{HIn} + n_{In⁻} = n₀.

4.2. En déduire la relation qui relie les concentrations molaires effectives des espèces présentes en solution et la concentration C₀.

II – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

On prépare deux solutions à partir de la solution mère S₀.

1) Préparation de la solution S₁ :

À un litre de la solution mère S₀ on ajoute 1,0.10⁻² mol d'ions oxonium H₃O⁺ en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré. L'addition d'acide chlorhydrique se fait sans variation appréciable du volume de la solution.

La solution S₁ obtenue est jaune, de pH = 2,0 et de concentration molaire en bleu de bromophénol apporté C₀ = 3,0.10⁻⁵ mol.L⁻¹.

Préparation de la solution S₂ :

À un litre de la solution mère S₀, on ajoute 1,0.10⁻² 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 S₂ obtenue est bleue, de pH = 12,0 et de concentration en bleu de bromophénol apporté C₀ = 3,0.10⁻⁵ 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 ?
2. De quel paramètre dépend la proportion d'acide et de base conjuguée dans chaque 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^- ?

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 :

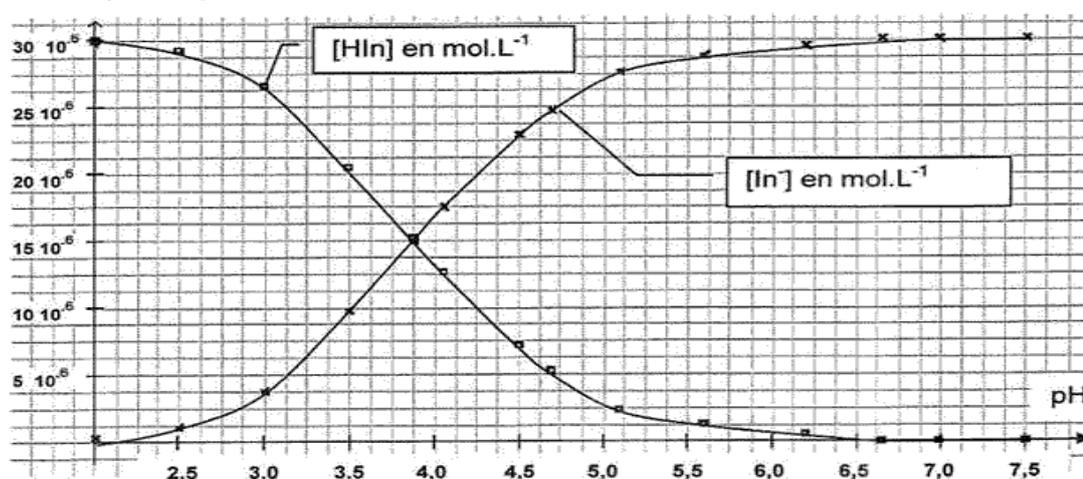
- la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté est $C_0 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- $[HIn] + [In^-] = C_0$.

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 : $A = k \cdot [In^-]$
2. Pour la solution S_2 de $pH = 12,0$ l'absorbance est maximale.
Montrer que l'absorbance maximale A_{max} et la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté C_0 vérifient la relation : $A_{max} = k \cdot C_0$. En déduire la valeur du coefficient k et préciser son unité.
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.
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.

Concentrations (mol.L^{-1})



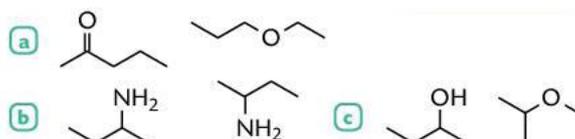
- 4.1. Déterminer à partir de ce graphique les domaines de prédominance des formes acide et basique du bleu de bromophénol.
- 4.2. Donner la relation entre pH , pK_a , $[HIn]$ et $[In^-]$.
- 4.3. En déduire qu'un point particulier de ce graphique permet de déterminer le pK_a du couple étudié. Donner sa valeur.
- 4.4. Vérifier par un calcul que l'hypothèse émise dans la question 3 de la deuxième partie est légitime.

4. Élaborer des stratégies en synthèse organique

Structure et propriétés	77
Squelettes carbonés insaturés, cycliques. Isomérisie de constitution.	78
Représenter des formules topologiques d'isomères de constitution, à partir d'une formule brute ou semi-développée.	79
Formule topologique.	80
Familles fonctionnelles : esters, amines, amides et halogénoalcanes.	81
Exploiter des règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée.	82
Polymères.	83
Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule	84
Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères	85
Optimisation d'une étape de synthèse	86
Optimisation de la vitesse de formation d'un produit et du rendement d'une synthèse	87
Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit.	88
Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.	89

Exercice 77 :

- Pour chaque couple de formules topologiques ci-dessous, identifier si les espèces correspondantes sont isomères de constitution. Justifier.



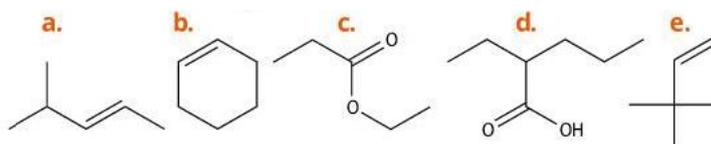
Exercice 78 :

- 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.

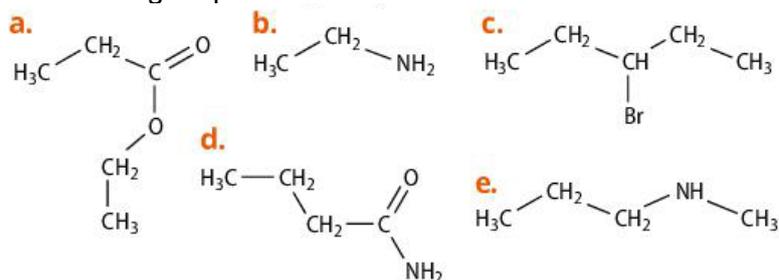


Exercice 79 :

- Repérer l'insaturation ou les insaturations présente(s) dans les molécules ci-après.



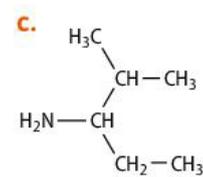
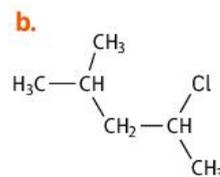
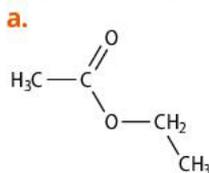
Exercice 80 : Soient les molécules organiques suivantes :



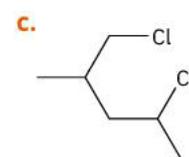
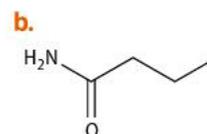
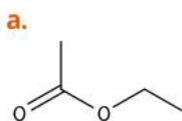
- Recopier chacune de ces molécules et entourer la fonction organique qu'elles portent.
- À quelle famille appartient chacune de ces molécules ?
- Nommer ces molécules.

Exercice 81 :

1. Donner les formules topologiques et nommer les molécules suivantes.



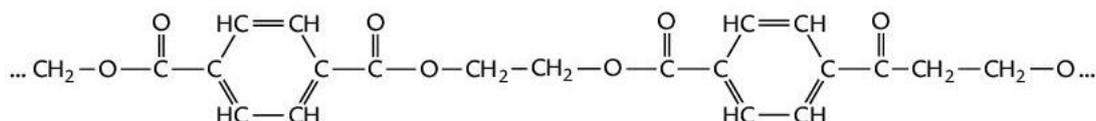
2. Donner les formules semi-développées et nommer ces molécules.

**Exercice 82 :**

- Surligner ou entourer, ci-dessous, les groupes caractéristiques des molécules sauf les deux premières lignes.
- 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.

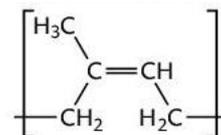
Nom de la molécule	formule semi-développée	formule topologique	Nom du groupe	Nom de la fonction
butane				

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.



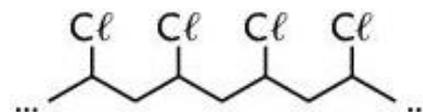
1. Recopier chacune de ces molécules et entourer la fonction organique qu'elles portent.
2. Lors de la synthèse, de l'eau se forme simultanément au PET. Expliquer l'intérêt d'éliminer l'eau, en continu, du milieu réactionnel lors de la synthèse.

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.
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.
2. Représenter le motif du PVC.
3. Nommer un autre polymère synthétique et donner son application.

Exercice 86 : On synthétise l'espèce **C** grâce à une transformation lente modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit : $\text{A}(\text{l}) + \text{B}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{l}) + \text{D}(\text{l})$

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**.
2. Proposer deux méthodes d'optimisation du rendement de cette synthèse. Justifier.

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 :



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.

1. Citer deux raisons qui laissent penser que l'acide sulfurique est un catalyseur de la réaction.
2. Citer deux opérations du protocole ci-dessus permettant 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.
4. Justifier que si on éliminait l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, on augmenterait le rendement.

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.

- 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.

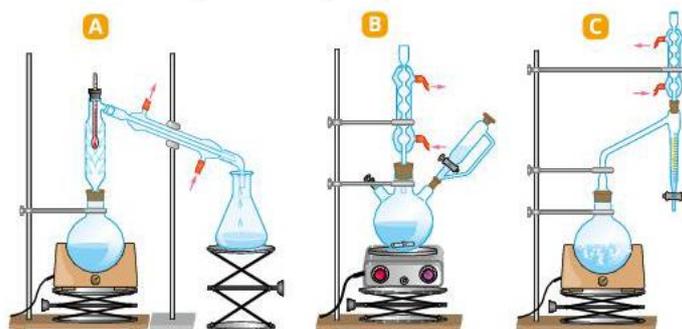
Données :

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

1. Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?
2. Pour quelle raison ajoute-t-on au milieu réactionnel 1 mL d'acide sulfurique ?
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.

Exercice 89 : On réalise une synthèse organique.

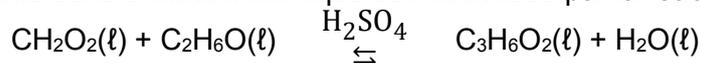
1. Quel(s) dispositif(s) permet(tent) d'améliorer le rendement d'une transformation donnant lieu à un équilibre chimique ?
2. Pour quelle raison et à quelles conditions ?



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.

Montages utilisés

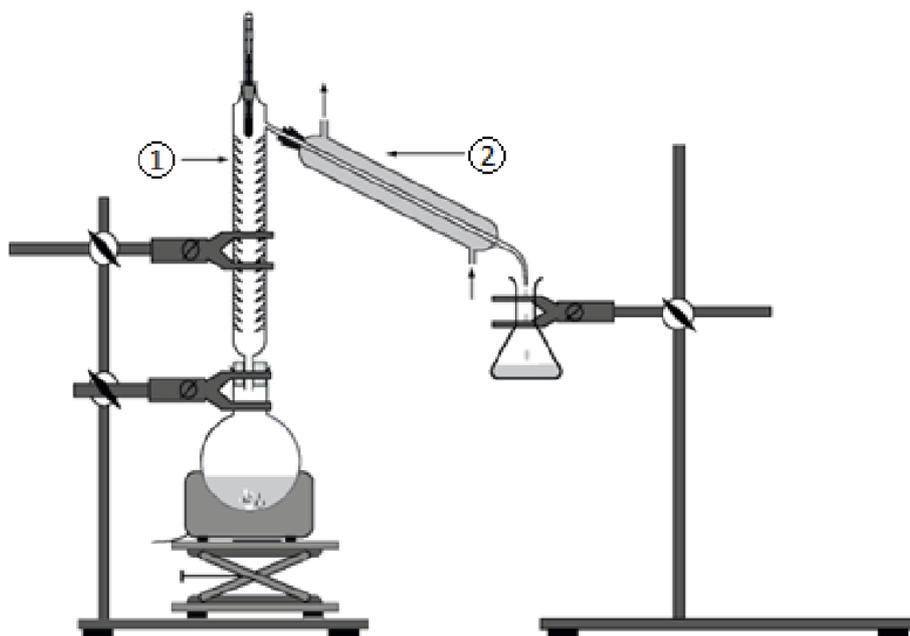


figure 1 : montage d'un des deux protocoles de synthèse.

3. Indiquer auquel des deux protocoles correspond le schéma de la figure 1.
4. Donner les noms des éléments de verrerie numérotés ① et ② sur le montage de la figure 1.

Comparaison des rendements des deux protocoles

À partir du protocole 1 :

5. Justifier, sans calcul, que la synthèse n'est pas une transformation totale.
6. Dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'avancement final x_f .
7. Définir le rendement de la transformation chimique étudiée. Calculer le rendement η_1 pour ce premier protocole.

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 .

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.
10. Déterminer la masse volumique du distillat et discuter le résultat obtenu.

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 :

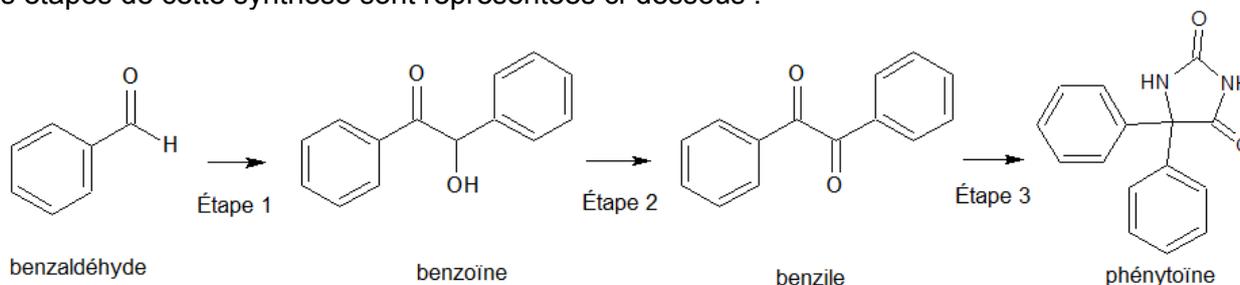


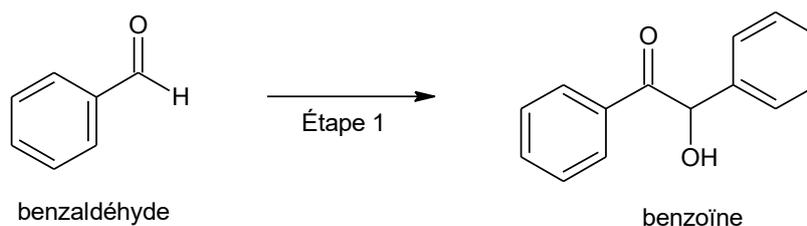
Figure 1. Schéma de synthèse de la phénytoïne

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.

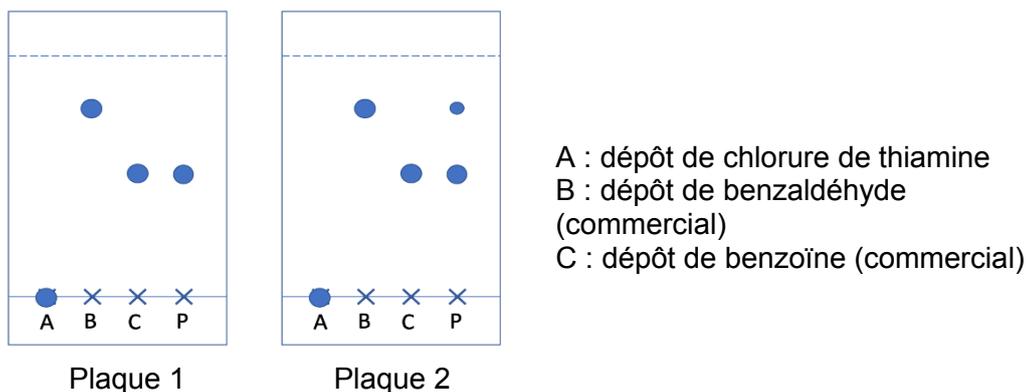
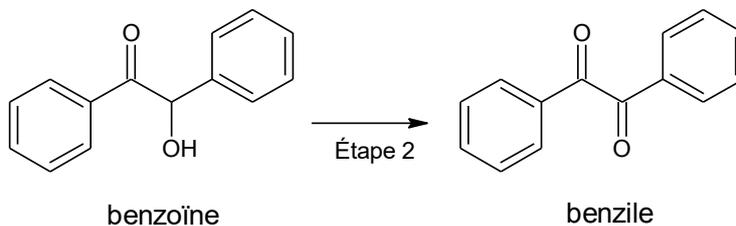


Figure 2. Reproduction des plaques de chromatographie sur couche mince (CCM) avant et après purification

- 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.
- 1.3. Donner l'état physique du produit obtenu à la fin de l'étape c du protocole expérimental.
- 1.4. Indiquer la plaque qui correspond à la CCM effectuée avant la purification. Justifier.
- 1.5. Proposer une autre méthode d'identification du produit obtenu en fin de synthèse.

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.

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.

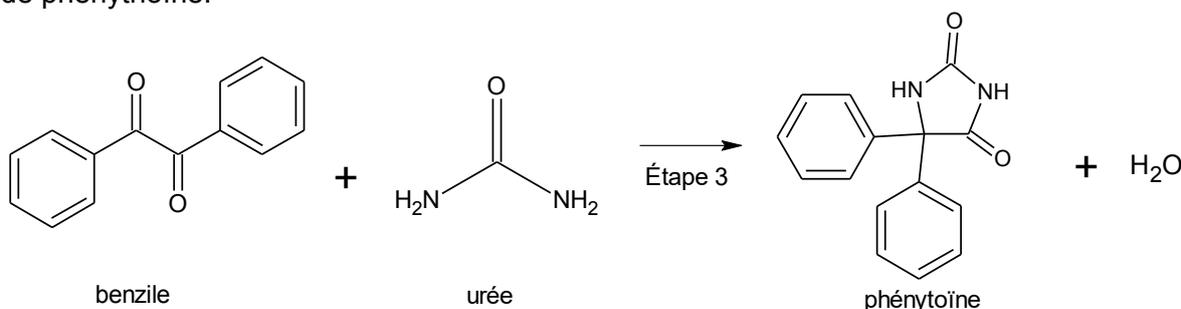


Figure 3. Équation de réaction modélisant l'étape 3 de la synthèse

Calculer le rendement de l'étape 3 de la synthèse de la phénytoïne.

TYPE BAC 19 : PRÉPARATION D'UNE BIÈRE ARÔMATISÉE

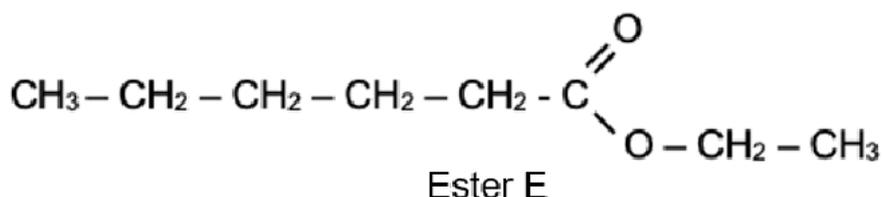
Depuis l'antiquité, les bières sont produites selon le même procédé à partir de quatre constituants : l'eau, le malt, le houblon et les levures. L'origine des ingrédients et les différentes étapes de transformation vont apporter à la bière sa couleur, sa saveur ou encore son amertume.

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.

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.

4. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur lors de cette synthèse. Citer la définition d'un catalyseur.

5. Montrer que les réactifs sont dans des proportions pratiquement stœchiométriques et déterminer la valeur du rendement de cette synthèse.

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

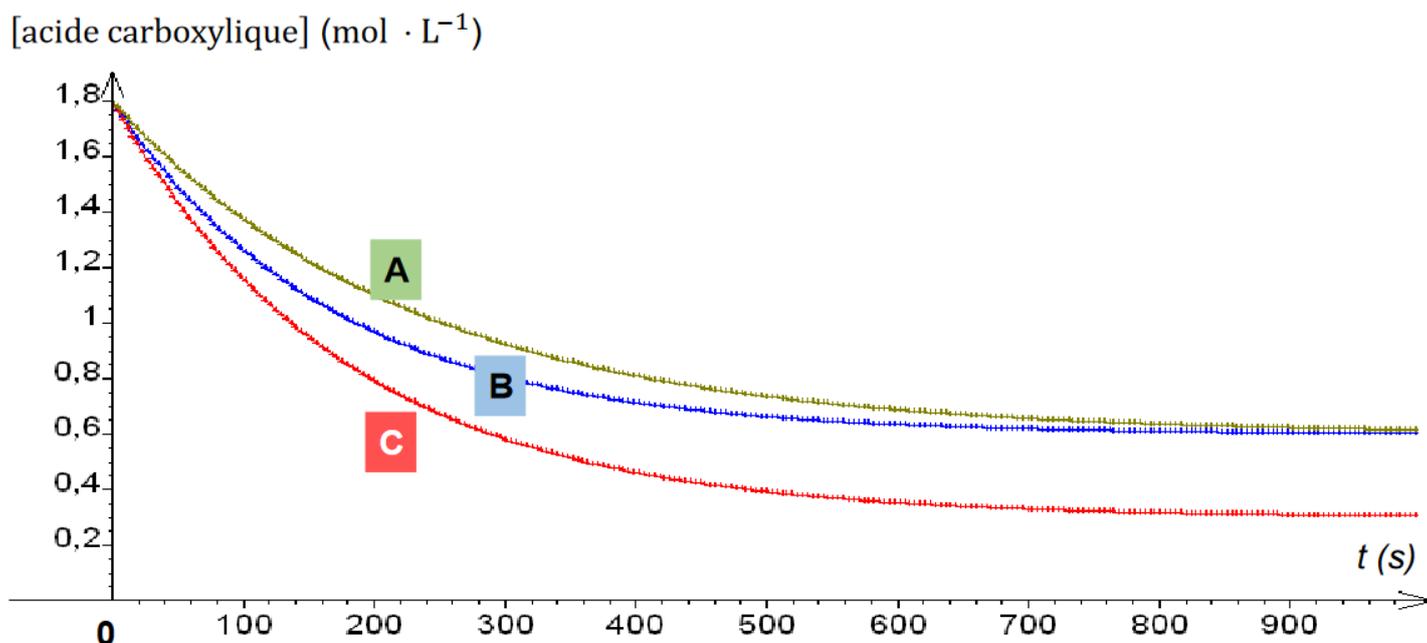


figure 1 : évolutions temporelles de la concentration en acide carboxylique

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.

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.

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°C	122°C	- 26°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°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	Espèce chimique			
	Alcool benzylique	Acide benzoïque	Ion benzoate	Benzaldéhyde
Eau	Insoluble	Peu soluble (solubilité : $2,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C et $1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 0°C)	Très soluble	Insoluble
Éther diéthylique	Soluble	Soluble	Insoluble	Soluble

- pK_A à 25°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 :

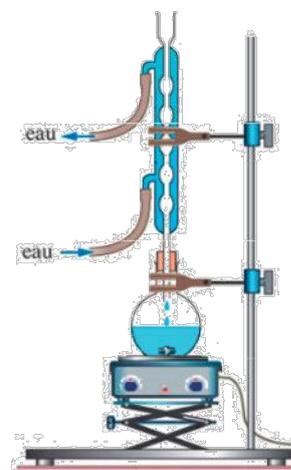


Figure 1. Montage à reflux choisi pour optimiser la synthèse de Cannizzaro

1.1 Recopier la formule topologique du benzaldéhyde, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.

1.2 Justifier, en identifiant les couples oxydant / réducteur, que la réaction modélisant la synthèse de Cannizzaro est 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.

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

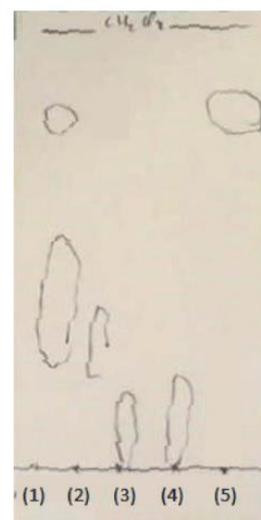


Figure 2. Chromatogramme obtenu

3.1. Effectuer un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant les phases présentes et leurs compositions respectives après décantation.

3.2. Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique pour effectuer la séparation des produits de la synthèse.

3.3. Justifier que l'on veuille obtenir un pH inférieur à 2 pour la phase aqueuse.

3.4. Donner l'intérêt du bain d'eau et de glace.

3.5. Citer une technique permettant d'isoler le produit B de la phase aqueuse.

3.6. En utilisant le chromatogramme, conclure sur l'efficacité de l'étape de séparation des produits obtenus.

3.7. En utilisant le chromatogramme, conclure sur la pureté des produits obtenus.