CHIMIE S

annabac

SUJETS & CORRIGÉS

2007

TOUT EN COULEURS

Chimie S

Obligatoire et Spécialité

- 37 sujets couvrant tout le programme
- Les sujets du bac 2006 et des sujets complémentaires
- Une aide pour traiter chaque sujet, tous les corrigés
- En plus, le guide du bac : conseils de méthode et repères clés

HATIER

www.annabac.com

annabac

SUJETS et CORRIGÉS 2007

Chimie S

Enseignement obligatoire et de spécialité

Julie Bouvry
Professeur à l'IUT de Saint-Denis,
département Science et Génie des Matériaux,
Université Paris XIII

Olivier Bouvry
Professeur au lycée louis-le-Grand
Paris

HATIER

Coordination éditoriale : Brigitte Brisse et Gwenaëlle Ohannessian
assistées de Gaëlle Leguéné et Cloée Triboulet
Maquette de principe : Tout Pour Plaire et Dany Mourain
Coordination maquette : Hatier, Dany Mourain et Isabelle Vacher
Composition et schémas : MCP
Iconographie : Hatier illustration
Correction : Claire-Marie La Sade

Annabac sur Internet : www.annabac.com

© Hatier Paris août 2006 ISSN 1168-3775 ISBN 2-218-92408-0

Toute représentation, traduction, adaptation ou reproduction, même partielle, par tous procédés, en tous pays, faite sans autorisation préalable, est illicite et exposerait le contrevenant à des poursuites judiciaires. Réf. : loi du 11 mars 1957, alinéas 2 et 3 de l'article 41. Une représentation ou reproduction sans autorisation de l'éditeur ou du Centre Français d'Exploitation du Droit de Copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris) constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Pour ce millésime 2007, les Annabac sujets et corrigés font peau neuve! **Tout en couleurs,** ils sont plus faciles et plus agréables à consulter. Ce changement d'apparence va de pair avec une plus grande richesse : en sujets, en conseils de méthode, en aides diverses et variées.

En ce qui concerne ce titre de la collection, nous avons été guidés par le souci de vous fournir **tout ce dont vous avez besoin pour préparer l'épreuve** de chimie, que vous aborderez ainsi plus sereinement le jour du bac.

▶ En premier lieu, l'ouvrage propose **une large sélection de sujets du bac**, classés par thème et couvrant tout le programme de l'enseignement obligatoire et de l'enseignement de spécialité. Les sujets sont décomposés en leurs différents exercices, pour permettre un classement thématique. Un sujet d'épreuve expérimentale vous permet de vous faire une idée plus précise de cette épreuve pratique. Aux sujets de la session 2006 s'ajoutent quelques sujets des années antérieures.

▶ Autre caractéristique : chaque énoncé est accompagné d'une **nouvelle rubrique «Les clés du sujet».** Facilement repérable dans son encadré vert, celle-ci vous aide à mieux décrypter les questions et à construire vos réponses sur des bases solides.

Le corrigé qui suit est rédigé conformément aux attentes des examinateurs. Sa rédaction détaillée vous permet de mieux comprendre les **«secrets de fabrication» d'une bonne copie.**

▶ L'ouvrage propose également une **préparation à l'oral** à travers quelques sujets inédits représentatifs.

▶ Notez pour finir que :

– la première partie de ce volume, **«Comprendre les règles de l'épreuve»,** vous donne le descriptif précis de l'épreuve de chimie ainsi que les conseils généraux indispensables;

– sa dernière partie, **« Maîtriser les repères essentiels »**, comprend à la fois un mémento et un lexique.

Il nous reste à vous souhaiter bon courage à tous!

Sommaire

I. Comprendre les règles de l'épreuve (sommaire détaillé page 9)

II. Préparer l'épreuve écrite (sommaire détaillé ci-dessous)

III. Préparer l'épreuve expérimentale (sommaire détaillé ci-dessous)

IV. Préparer l'épreuve orale (sommaire détaillé ci-dessous)

V. Maîtriser les repères essentiels (sommaire détaillé page 323)

Préparer l'épreuve écrite

Cinétique chimique

1 France métropolitaine *(juin 2006)* Corrosion des gouttières 17
2 Amérique du Sud *(novembre 2005)*
Cinétique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle. 28
3 Nouvelle-Calédonie *(novembre 2005)* Deux antiseptiques 37
4 Polynésie française *(septembre 2005)* Fermentation dans le vin 49
5 Polynésie française *(juin 2006)* Où il est question de lumière. 60

Équilibres chimiques et réactions acido-basiques

6 Pondichéry *(avril 2006)* Quand un acide rencontre une base 68
7 Liban *(juin 2006)* pH d'un mélange 78
8 Guadeloupe, Guyane, Martinique *(septembre 2005)*
À quoi est due la couleur des fleurs d'hortensias ? 84
9 Guadeloupe, Guyane, Martinique *(juin 2006)* Analyse d'un lait 90
10 Polynésie française *(juin 2005)* Étude d'un produit ménager 100
11 France métropolitaine *(juin 2003)* Étude de la vitamine C 107

Piles et électrolyses

12 Polynésie française *(septembre 2003)*
Autour d'une transformation dans le domaine de l'oxydoréduction . . . 117
13 Guadeloupe, Guyane, Martinique *(juin 2003)*
Réalisation d'une pile nickel-zinc 126
14 Afrique *(juin 2004)* Pile et électrolyse avec le cuivre. 136

15 Nouvelle-Calédonie *(mars 2005)*
Le dihydrogène pour la protection de l'environnement 146
16 France métropolitaine *(septembre 2005)*
Traitement de l'eau d'une piscine. 156

Synthèses organiques

17 Polynésie française *(juin 2006)* Hydrolyse d'un ester 166
18 France métropolitaine *(septembre 2003)* L'arôme de banane. 173
19 Asie *(juin 2005)* Hémisynthèse de l'aspirine,
contrôle de la pureté du produit formé 182
20 Guadeloupe, Guyane, Martinique *(juin 2004)*
Contrôle de qualité sur l'aspirine synthétisée au laboratoire 191
21 Asie *(juin 2003)* Fabrication et propriétés d'un savon 199

Spécialité

Extraire et identifier

22 Guadeloupe, Guyane, Martinique *(septembre 2005)*
Séparation des éléments fer et cuivre présents dans une même solution . . . 206

Créer et reproduire

23 Afrique *(juin 2003)* Synthèse du paracétamol 214

Contrôle de qualité

24 Liban *(juin 2006)* Dosages d'une solution d'acide ascorbique 224
25 Polynésie française *(juin 2005)*
Titrage des ions chlorure présents dans un anti-diarrhéique 233
26 Nouvelle-Calédonie *(novembre 2003)* Dosage de la caféine 243
27 Polynésie française *(juin 2003)* Dosage de l'étain dans le fer blanc. . 251

Élaboration d'un produit

28 Polynésie française *(juin 2006)*
Purification du cuivre : principe du raffinage du cuivre 258
29 France métropolitaine *(septembre 2005)*
De la bauxite à l'aluminium. 265

Sujets plurithématiques

30 Amérique du Nord *(juin 2006)* Conservateur et parfum 273
31 Guadeloupe, Guyane, Martinique *(septembre 2005)*
La menthe poivrée 283

Préparer l'épreuve expérimentale

32 Détermination du « degré » d'un vinaigre 295

Préparer l'épreuve orale

33 Sujet d'oral n°1 - Cinétique chimique 305
34 Sujet d'oral n°2 - Équilibres chimiques 308
35 Sujet d'oral n°3 - Piles et électrolyses 312
36 Sujet d'oral n°4 - Synthèses organiques 315
37 Sujet d'oral n°5 - Spécialité 319

Tableau de correspondance

entre *Annabac corrigés* et *Annabac sujets*

Annabac corrigés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Annabac sujets	51	52	53	54	89.2	57	58	59	60	61
Annabac corrigés	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Annabac sujets	62	63	64	65	66	67	69	70	71	72
Annabac corrigés	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Annabac sujets	73	74	75	76	77	78	79	80	81	86
Annabac corrigés	31	32	33	34	35	36	37			
Annabac sujets	88	93	102	103	104	105	106			

1. Comprendre les règles de l'épreuve

Description de l'épreuve 10
Conseils méthodologiques 12

Description de l'épreuve

Le programme

Le programme de sciences physiques de Terminale S a pour fil conducteur l'évolution temporelle des systèmes. Les exemples traités, pris dans différents domaines de la physique et de la chimie, en constituent les motifs.

Chimie

En classes de Seconde et de Première, les transformations étudiées sont rapides et totales. En Terminale, toute la diversité des transformations est abordée.
L'étude de la vitesse des réactions est abordée de manière semi-quantitative, avant de présenter le fait que toutes les transformations ne sont pas totales, et cela dans des domaines aussi variés que les réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction, ou les synthèses organiques. Un système chimique peut donc être en équilibre et il est possible de prévoir son évolution, voire même de la contrôler.
En spécialité, il s'agit d'utiliser les notions du tronc commun sur des situations mises en œuvre dans l'industrie ou les laboratoires : synthèse d'espèces chimiques, extraction, identification, contrôle de qualité, élaboration d'un « produit » à partir de la matière première.

L'épreuve écrite

▶ La durée de l'épreuve est de **3 h 30 min** ; consacrez environ 12 minutes par point et réservez 15 minutes à la relecture.

▶ Pour tous les candidats, **l'épreuve écrite** est notée sur **16 points** et comporte **trois exercices**. Environ 60 % des points concernent la physique.

▶ Pour les candidats ayant choisi la **spécialité** sciences physiques, deux des exercices sont communs avec l'épreuve d'enseignement obligatoire et notés sur 12 points. Le troisième exercice porte sur **l'enseignement de spécialité** et sera noté sur 4 points.

Spécialité autre que les sciences physiques coefficient 6	Spécialité sciences physiques coefficient 8
deux exercices communs (12 points)	
+	
un exercice sur le programme d'enseignement obligatoire (4 points)	un exercice sur le programme d'enseignement de spécialité (4 points)

L'épreuve expérimentale

▶ La durée de l'épreuve est de **1 h**, pendant laquelle vous suivez un protocole expérimental et vous rédigez un compte rendu.

▶ **L'épreuve expérimentale** de sciences physiques est notée sur **20 points**. Entre 12 et 14 points portent sur l'évaluation de vos **capacités expérimentales**, le reste concerne votre **compte rendu**.

▶ Un **tirage au sort** vous attribue un sujet de **physique ou de chimie** portant sur l'enseignement obligatoire ou/et de spécialité pour les élèves ayant choisi la spécialité sciences physiques. Pour les autres spécialités, les sujets proposés ne portent, évidemment, que sur l'enseignement obligatoire.

▶ La note finale N, sur 20 points, de l'épreuve de sciences physiques au baccalauréat est obtenue en tenant compte de la note N_1 obtenue à l'épreuve écrite, et de la note N_2 obtenue lors de l'épreuve expérimentale :

$$N = \frac{5N_1 + N_2}{5}.$$

L'épreuve orale de rattrapage

▶ Vous disposez de **20 minutes de préparation**.
La durée de l'interrogation orale est de **20 minutes**.

▶ L'épreuve comporte la résolution d'**un exercice de physique** et d'**un exercice de chimie**. Si vous avez choisi la spécialité sciences physiques, un des deux exercices porte sur le programme de spécialité.

▶ L'épreuve a lieu dans une salle comportant du matériel de physique et de chimie afin que **des questions puissent vous être posées sur le matériel expérimental et son utilisation**, sans que vous soyez conduit à manipuler.

▶ Après avoir résolu les deux exercices, vous pouvez être amené à répondre à des **questions complémentaires** aux exercices précédents mais également des questions pouvant porter sur l'ensemble du programme de sciences physiques.

▶ **L'usage de la calculatrice est interdit** pour l'ensemble de l'épreuve.

Conseils méthodologiques

L'épreuve écrite

▸ Pour bien réussir l'épreuve écrite, il faut vous préparer tout au long de l'année en axant vos efforts sur les exercices.

Se préparer tout au long de l'année

▸ Le premier exercice à faire à propos d'un chapitre de physique est d'apprendre le cours correspondant.

▸ Faites les exercices au fur et à mesure de l'avancement du cours sans attendre le contrôle ou, pire, la fin de l'année...

▸ Lorsque vous voulez traiter un exercice, commencez par lire très attentivement son énoncé dans sa totalité. Il contient des données, des définitions, voire des indications, qui pourront vous mettre sur la voie de sa résolution. La réponse à une question se trouve parfois dans la suite du texte...
N'hésitez pas à surligner au marqueur ce qui vous paraît important dans l'énoncé.

▸ Commencez toujours par chercher vous-même l'exercice, puis une fois que vous l'avez résolu, étudiez attentivement le corrigé que nous vous proposons.

▸ Un corrigé ne se lit pas : il s'étudie. Il faut donc le travailler avec une feuille de papier et un stylo à la main.

▸ Ayez, à propos du corrigé d'un exercice trois niveaux de travail :
– le premier concerne, évidemment, la solution proprement dite, les calculs, les résultats ;
– le deuxième consiste à en faire ressortir la méthode de résolution pour pouvoir l'utiliser à nouveau dans d'autres exercices ;
– le troisième, enfin, qui est loin d'être négligeable, concerne la rédaction de la solution. Dans ce but, nous nous sommes toujours efforcés de privilégier une rédaction structurée et argumentée, plutôt qu'une rédaction style télégraphique.

Comment bien rédiger un exercice

▸ Ne recopiez ni l'énoncé, ni les questions.

▸ Utilisez la numérotation de l'énoncé et écrivez lisiblement.

▸ Faites aussi souvent que possible des schémas soignés qui vous faciliteront la résolution des exercices. Ne négligez pas l'emploi de la couleur.

▸ Utilisez les notations de l'énoncé, et précisez celles que vous employez si elles ne sont pas imposées par le texte.

▸ Rédigez votre réponse, sans faire une paraphrase de l'énoncé, en détaillant votre raisonnement.

▸ Essayez de mener les calculs littéralement, puis faites l'application numérique. Encadrez l'expression littérale finale et soulignez le résultat numérique.

▸ Évitez les calculs intermédiaires s'ils ne sont pas nécessaires et, le cas échéant, reprenez une valeur non arrondie conservée dans votre calculatrice pour faire le calcul suivant.

▸ Arrondissez vos résultats en conservant autant de chiffres significatifs que la donnée la moins précise.

▸ Ayez l'esprit critique, et interrogez-vous toujours sur la vraisemblance de vos résultats numériques.

▸ Faites attention aux unités : c'est un bon moyen pour éviter de trouver un résultat numérique faux, et n'oubliez pas de toujours bien préciser l'unité d'un résultat (quand il en a une).

▸ Enfin, n'hésitez pas à mettre en avant vos connaissances personnelles et votre sens du concret.

Le jour de l'épreuve écrite

▸ Munissez-vous de votre calculatrice ainsi que de votre matériel de dessin (règle, compas, etc.).

▸ Consacrez une nouvelle copie à chacun des exercices.

L'épreuve expérimentale

▸ Afin de bien vous préparer à l'épreuve expérimentale, portez une grande attention aux séances de **travaux pratiques**.

Se préparer tout au long de l'année

▸ Investissez-vous activement lors de chaque séance de travaux pratiques, il faut absolument **manipuler tous les matériels**. Ce sont les mêmes que vous aurez à utiliser en fin d'année.

▸ Repérez les **savoir-faire expérimentaux** mis en œuvre dans chaque séance de TP, et apprenez à les exécuter avec **soin**.

▸ Ne négligez pas la rédaction des **comptes rendus**, qui consignent vos résultats, et sont là pour vous amener à raisonner sur les expériences réalisées et les conclusions à en tirer.

▸ N'oubliez pas que certains exercices de l'épreuve écrite peuvent aussi faire appel à des connaissances d'ordre expérimental.

Comment bien rédiger un compte rendu

▸ Notez vos **observations** de façon précise.

▸ Pensez à relever les valeurs des grandeurs que vous mesurez avec la plus **grande précision** possible, compte tenu de l'instrument utilisé, sans en oublier **l'unité**.

▸ Vos **conclusions** doivent explicitement s'appuyer sur les résultats de vos expériences.

Le jour de l'épreuve expérimentale

▸ Munissez vous de **votre blouse**, de votre calculatrice ainsi que de votre matériel de dessin (règle, compas, etc.).

L'épreuve orale

▸ Si vous devez passer l'oral de rattrapage, ayez bien conscience que vous ne disposez que de très peu de temps pour réviser. Cependant, l'épreuve écrite ayant eu lieu quelques semaines auparavant, vous devez avoir des souvenirs encore frais.

▸ Revoyez surtout les parties sur lesquelles vous n'êtes toujours pas très à l'aise.

▸ Maîtrisez parfaitement l'ensemble des définitions de votre cours.

Le jour de l'épreuve orale

▸ Munissez-vous de votre matériel de dessin (règle, compas, etc). En revanche, la blouse est inutile et la calculatrice interdite.

▸ Rédigez rapidement **au brouillon** les réponses aux questions des exercices. Ceci vous permettra d'avoir les grandes lignes du raisonnement sous les yeux pendant votre présentation orale.

▸ Notez cependant **soigneusement** les définitions, si certaines vous sont demandées.

▸ Pendant votre préparation l'examinateur interroge un autre candidat. Vous ne pouvez donc pas, *a priori*, lui poser une question. Faites-le dès le début de votre interrogation.

II. Préparer l'épreuve écrite

Corrosion des gouttières

Document

Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige ou sous forme de dépôts secs.
Très souvent, les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc.

Données

- Masse molaire atomique du zinc : $M(\text{Zn}) = 65{,}4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$
- Couples acide/base :

$H_3O^+/H_2O_{(\ell)}$
$H_2O_{(\ell)}/HO^-_{(aq)}$
$CO_2, H_2O_{(\ell)}/HCO^-_{3(aq)}$

- Le zinc est un métal qui réagit en milieu acide selon la réaction d'équation :

$$Zn_{(s)} + 2\,H_3O^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(\ell)}$$

1. SUIVI CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION

Pour étudier cette transformation, considérée comme totale, on réalise l'expérience dont le schéma simplifié est représenté **figure 1** ci-après.
À l'instant de date $t = 0$ s, on verse rapidement, sur 0,50 g de poudre de zinc, 75,0 mL de solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium H_3O^+ égale à $0{,}40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

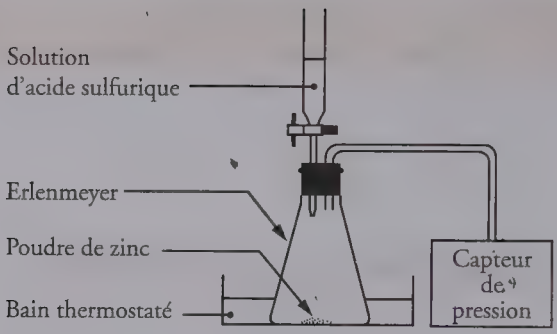


Figure 1

La pression mesurée à cet instant par le capteur est $P_i = 1\ 020$ hPa.
La formation de dihydrogène crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent.
Les valeurs de la pression, mesurée à différentes dates pàr le capteur de pression, sont reportées dans le **tableau** ci-dessous.

t (min)	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
P (hPa)	1 020	1 030	1 060	1 082	1 101	1 120	1 138	1 172	1 215	1 259	1 296	1 335

t (min)	45,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	110,0	140,0	160,0	190,0	240,0	300,0
P (hPa)	1 413	1 452	1 513	1 565	1 608	1 641	1 697	1 744	1 749	1 757	1 757	1 757

1 Compléter le **tableau** d'évolution du système en **annexe** (à rendre avec la copie).

2 En déduire la valeur de l'avancement maximal x_{max}. Quel est le réactif limitant ?

3 On considère que le dihydrogène libéré par la réaction est un gaz parfait. À chaque instant, la surpression $(P - P_i)$ est proportionnelle à la quantité $n(H_2)$ de dihydrogène formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans l'erlenmeyer :

$$(P - P_i)V_{gaz} = n(H_2)RT$$

où P_i représente la pression mesurée à la date $t = 0$ s, P la pression mesurée par le capteur et T la température du milieu (maintenue constante pendant l'expérience).

1. Quelle est la relation donnant l'avancement x de la réaction en fonction de $(P - P_i)$, V_{gaz}, R et T ?

2. On note P_{max} la pression mesurée à l'état final.
Écrire la relation donnant l'avancement x_{max} en fonction de P_{max}, P_i, V_{gaz}, R et T. En déduire la relation donnant l'avancement x :

$$x = x_{max}\left(\frac{P - P_i}{P_{max} - P_i}\right).$$

La **courbe** donnant l'évolution de l'avancement x en fonction du temps est représentée en **annexe** (à rendre avec la copie).

3. Vérifier à l'aide de la courbe la valeur x_{max} trouvée au **2**.

4. À l'aide du tableau des résultats, déterminer la valeur de l'avancement à la date $t = 50{,}0$ min. Vérifier cette valeur sur la courbe.

4 Comment peut-on déduire de la **courbe** en **annexe** l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours de la transformation chimique étudiée ? Décrire qualitativement cette évolution.
On rappelle l'expression de la vitesse volumique de la réaction :

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

V est le volume de la solution, supposé constant durant l'expérience.

2. FACTEURS CINÉTIQUES

1 Influence de la concentration en ions oxonium

On reprend le montage précédent (**figure 1**) et on réalise les trois expériences suivantes.

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	poudre	poudre
Volume de la solution d'acide sulfurique versée	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol · L^{-1}	0,25 mol · L^{-1}	0,40 mol · L^{-1}

Pour chacune des expériences 1, 2 et 3, on a tracé sur la **figure 3** ci-dessous les trois courbes (a), (b) et (c) représentant l'avancement de la réaction lors des 50 premières minutes.

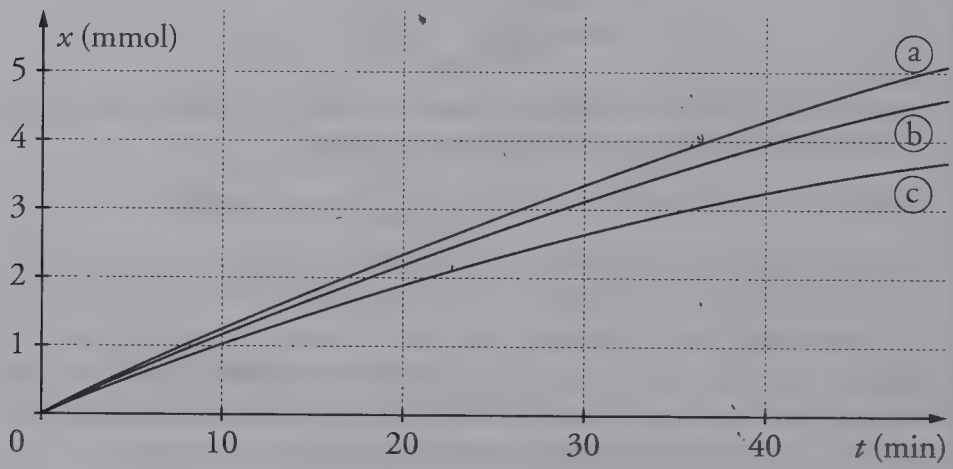


Figure 2

Associer à chacune des courbes de la **figure 2** le numéro de l'expérience 1, 2 ou 3 correspondante. Justifier.

2 Influence de l'état de surface et de la division du zinc

On reprend le montage de la **figure 1** et on réalise trois nouvelles expériences :
– avec de la poudre de zinc ;
– avec de la grenaille de zinc récemment fabriquée ;
– avec de la grenaille de zinc de fabrication ancienne.

	Expérience 4	Expérience 5	Expérience 6
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	grenaille	grenaille de zinc de fabrication ancienne recouverte d'une couche de carbonate de zinc
Volume de la solution d'acide sulfurique versé	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol · L^{-1}	0,50 mol · L^{-1}	0,50 mol · L^{-1}

On trace les courbes $x = f(t)$ pour les trois expériences et on obtient la **figure 3** ci-dessous.

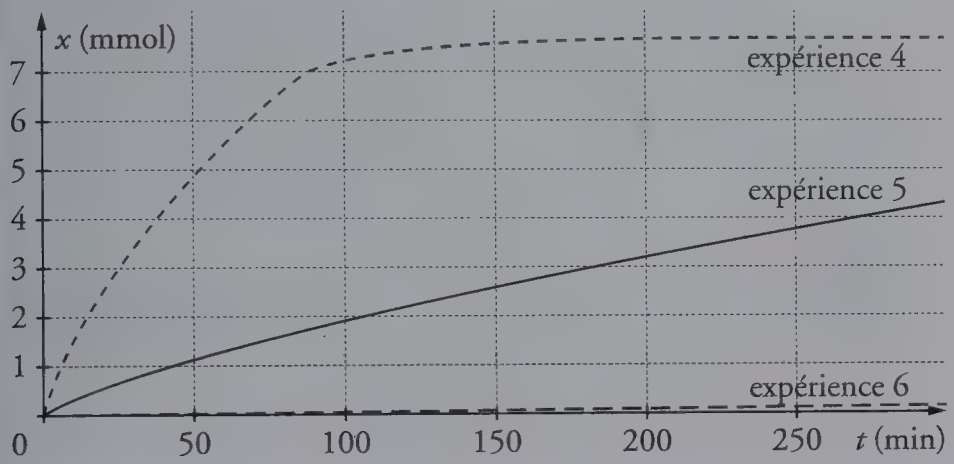


Figure 3

1. À partir des courbes obtenues lors des expériences 4 et 5, indiquer quelle est l'influence de la surface du zinc en contact avec la solution sur la vitesse de réaction.

2. En milieu humide, le zinc se couvre d'une mince couche de carbonate de zinc qui lui donne un aspect patiné.
À partir des courbes obtenues, indiquer quelle est l'influence de cette couche de carbonate de zinc sur la vitesse de réaction.

3. PLUIES ACIDES ET GOUTTIÈRES

Les précipitations naturelles et non polluées ont un pH acide. Leur acidité est due au dioxyde de carbone qui se dissout dans l'eau.
L'équation entre l'eau et le dioxyde de carbone s'écrit :

$$CO_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(\ell)} = HCO_{3(aq)}^{-} + H_3O^{+}$$

En France, le pH moyen annuel des eaux de pluie est de l'ordre de 5.

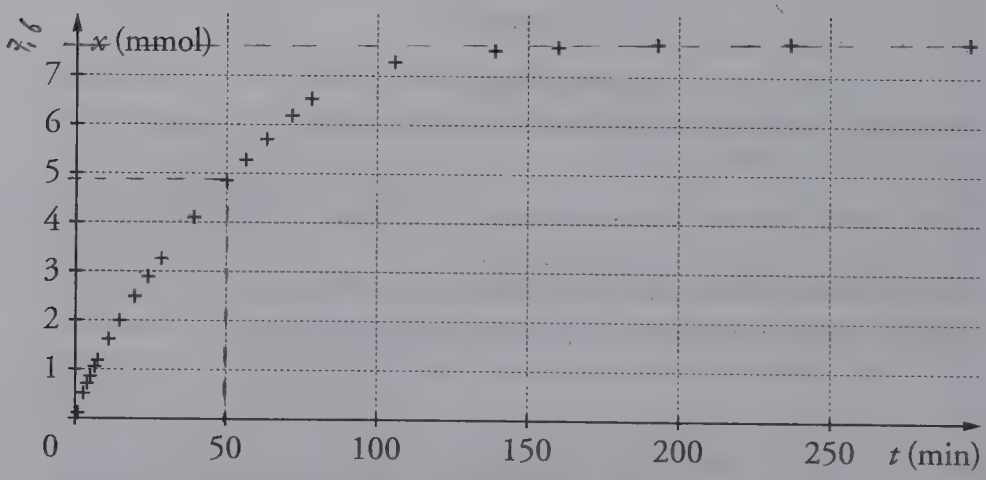
1 À partir de la valeur du pH citée ci-dessus, déterminer la valeur moyenne de la concentration en ions oxonium H_3O^+ rencontrés dans les eaux de pluie.

2 Les trois facteurs cinétiques étudiés dans la partie **2** permettent-ils d'expliquer la longévité des gouttières en zinc dans les habitations ?

Annexe

Équation chimique		$Zn_{(s)} + 2\,H_3O^+ = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(\ell)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	$n(Zn)_i$	$n(H_3O^+)_i$	0	0	en excès
État en cours de transformation	x					en excès
État final	x_{max}					en excès

Tableau



Courbe

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Exploiter des résultats expérimentaux.
– Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide d'une courbe d'évolution tracée.

Conseils du correcteur

Partie 1

3 **2.** Exprimez le produit RT en fonction de x_{max} puis remplacez-le dans l'expression de x.

Partie 2

2 **1.** La grenaille de zinc se présente sous forme de grains grossiers.

CORRIGÉ

1. SUIVI CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION

1 Complétons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$Zn_{(s)}$ +	$2\,H_3O^+_{(aq)}$ =	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2(g)}$ +	$2\,H_2O_{(\ell)}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	$n(Zn)_i$	$n(H_3O^+)_i$	0	0	en excès
État en cours de transformation	x	$n(Zn)_i - x$	$n(H_3O^+)_i - 2x$	x	x	en excès
État final	x_{max}	$n(Zn)_i - x_{max}$	$n(H_3O^+)_i - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	en excès

2 Quel que soit l'état du système les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles, alors :

$$n(Zn)_i - x \geqslant 0 \quad \text{donc} \quad x \leqslant n(Zn)_i = \frac{m(Zn)_i}{M(Zn)}$$

et $$n(H_3O^+)_i - 2x \geqslant 0 \quad \text{donc} \quad x \leqslant \frac{n(H_3O^+)_i}{2} = \frac{[H_3O^+]_i V}{2}$$

Numériquement, avec $m(\mathrm{Zn})_i = 0{,}50$ g, $M(\mathrm{Zn}) = 65{,}4$ g · mol^{-1}, $[\mathrm{H_3O^+}]_i = 0{,}40$ mol · L^{-1} et $V = 75{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous aboutissons aux inéquations :

$$x \leqslant 7{,}6 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad x \leqslant 1{,}5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Les quantités de matière des réactifs sont donc simultanément positives ou nulles tant que $x \leqslant 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol, donc l'avançement maximal est tel que :

$$\boxed{x_{max} = 7{,}6 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Le réactif limitant est alors le **zinc** dont la quantité de matière est nulle dans l'état final.

3 **1.** Le sujet nous indique que :

$$(P - P_i) V_{gaz} = n(\mathrm{H_2}) RT$$

or, d'après le tableau d'évolution, nous lisons :

$$n(\mathrm{H_2}) = x \quad \text{donc} \quad (P - P_i) V_{gaz} = xRT$$

soit : $$\boxed{x = \frac{(P - P_i) V_{gaz}}{RT}}$$

2. Lorsque l'avancement maximal est atteint, la pression dans l'erlenmeyer est P_{max}, d'où :

$$\boxed{x_{max} = \frac{(P_{max} - P_i) V_{gaz}}{RT}}$$

Cette expression permet d'écrire :

$$RT = \frac{(P_{max} - P_i) V_{gaz}}{x_{max}}$$

En remplaçant le produit RT par cette relation dans l'expression de x obtenue au **1**, nous obtenons :

$$x = \frac{(P - P_i) V_{gaz}}{\dfrac{(P_{max} - P_i) V_{gaz}}{x_{max}}}$$

donc : $$\boxed{x = x_{max} \left(\frac{P - P_i}{P_{max} - P_i} \right)}$$

qui est bien la relation donnée dans le sujet.

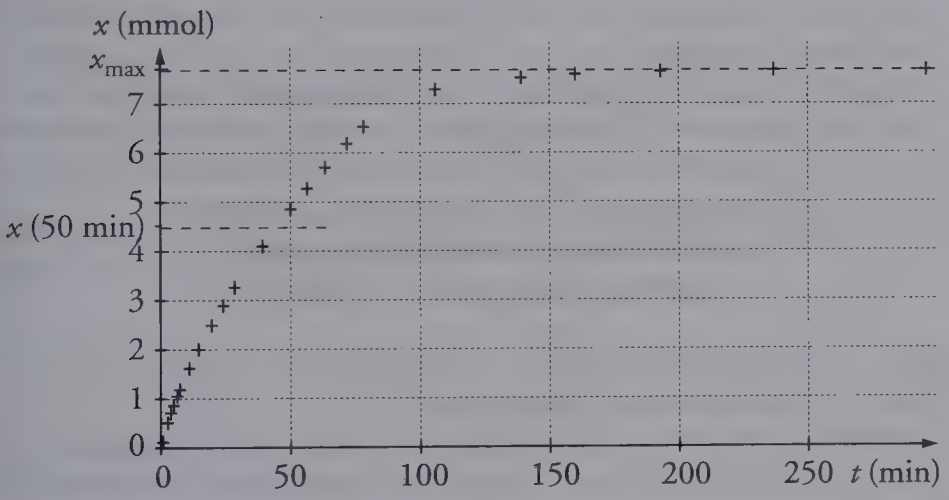
3. Par lecture graphique nous obtenons :

$$x_{max} = 7{,}6 \text{ mmol} = 7{,}6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

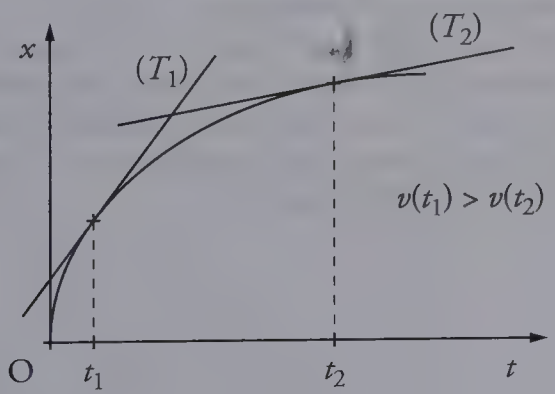
4. À l'instant de date $t = 50{,}0$ min, nous calculons la valeur de l'avancement $x(50{,}0 \text{ min})$, sachant que $P = 1\ 452 \times 10^2$ Pa, $P_i = 1\ 020 \times 10^2$ Pa, $P_{max} = 1\ 757 \times 10^2$ Pa et $x_{max} = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol :

$$x(50{,}0 \text{ min}) = 4{,}5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4{,}5 \text{ mmol}$$

Là encore cette valeur calculée est identique à celle déterminée sur la courbe.



4 L'expression de la vitesse volumique de réaction montre que celle-ci est proportionnelle, au facteur $\frac{1}{V}$ près, au coefficient directeur $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ de la tangente à la courbe $x = f(t)$ en tout point de celle-ci.



Les tangentes à la courbe $x = f(t)$ étant de moins en moins inclinées par rapport à l'horizontale au cours du temps, nous en déduisons que la vitesse volumique de réaction décroît au cours du temps (voir courbe précédente).

2. FACTEURS CINÉTIQUES

1 Les conditions initiales de chaque expérience ne diffèrent que par la concentration initiale en ions oxonium. Or la concentration des réactifs est un facteur cinétique dont l'augmentation conduit à une augmentation de la vitesse de réaction.
Nous observons que l'avancement de la réaction augmente plus vite au cours du temps, d'où une plus grande vitesse de réaction, pour la courbe (a), que pour la courbe (b) et que pour la courbe (c). Ainsi :

à l'expérience 1 est associée la courbe (a)
à l'expérience 2 est associée la courbe (c)
à l'expérience 3 est associée la courbe (b)

2 1. L'avancement de la réaction lors de l'expérience 4 croît plus vite au cours du temps que lors de l'expérience 5.
La vitesse de réaction lors de l'expérience 4 où le zinc est en poudre est donc supérieure à celle lors de l'expérience 5 où le zinc est sous forme de grenaille.
Ainsi, plus la surface de zinc en contact avec la solution est importante, plus la vitesse de réaction l'est aussi.

2. L'avancement de la réaction lors de l'expérience 5 croît plus vite au cours du temps que lors de l'expérience 6.
La vitesse de réaction lors de l'expérience 5 où le zinc est sous forme de grenaille est donc supérieure à celle lors de l'expérience 6 où le zinc est sous forme de grenaille recouverte d'une couche de carbonate de zinc.
La couche de carbonate de zinc empêche le contact du zinc avec les ions oxonium en solution, si bien qu'il n'y a pratiquement aucune transformation notable du système chimique.

3. PLUIES ACIDES ET GOUTTIÈRES

1 Par définition :

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ donc } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Numériquement, avec $pH = 5$, nous obtenons :

$$\boxed{[H_3O^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

2 Lorsqu'il pleut, les gouttières en zinc se trouvent au contact d'une solution peu concentrée en ions oxonium, ce qui limite leur corrosion. Par ailleurs, ces gouttières sont naturellement recouvertes, en milieu humide, d'une couche de carbonate de zinc qui les protège et empêche leur oxydation. Enfin, la surface de contact offerte aux eaux de pluie est faible en regard de la masse de zinc constituant la gouttière, ce qui limite là encore sa corrosion.

Ainsi les trois facteurs étudiés permettent d'expliquer la longévité des gouttières en zinc des habitations.

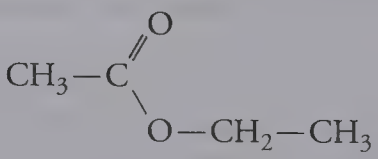
2 AMÉRIQUE DU SUD — 6,5 POINTS
NOVEMBRE 2005

Cinétique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

1. L'ÉTHANOATE D'ÉTHYLE

L'éthanoate d'éthyle ($C_4H_8O_2$) est un liquide incolore de formule semi-développée :



1. Recopier la formule semi-développée sur la copie et entourer le groupement fonctionnel.

2. À quelle famille de composés organiques l'éthanoate d'éthyle appartient-il ?

2. SAPONIFICATION DE L'ÉTHANOATE D'ÉTHYLE

C'est la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et une solution de soude (par exemple).
L'équation chimique associée à la réaction s'écrit :

$$C_4H_8O_{2(aq)} + Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = Na^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} + B_{(aq)}.$$

1. Écrire la formule semi-développée de l'espèce chimique A^-. Donner son nom.

2. La réaction est-elle limitée ou totale ?

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA SAPONIFICATION PAR CONDUCTIMÉTRIE

À un instant choisi comme date $t = 0$, on introduit de l'éthanoate d'éthyle dans un becher contenant une solution de soude. On obtient un volume $V = 100{,}0$ mL de solution où les concentrations de toutes les espèces chimiques valent $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} = 10 mol · m^{-3}. La température est maintenue égale à 30 °C. On plonge dans le mélange la sonde d'un conductimètre qui permet de mesurer à chaque instant la conductivité σ de la solution.
Le tableau ci-dessous regroupe quelques valeurs.

t en min	0	5	9	13	20	27	∞
σ en S · m^{-1}	0,250	0,210	0,192	0,178	0,160	0,148	0,091

1 Évolution de la transformation

Soit $x(t)$ l'avancement de la transformation à un instant t.
Compléter le tableau fourni en **annexe** (à rendre avec la copie).
Dans ce tableau, $t = \infty$ correspond à un instant de date très grande où la transformation chimique est supposée terminée.

2 La conductimétrie

1. Quelles sont les espèces chimiques responsables du caractère conducteur de la solution ?

2. Pourquoi la conductivité de la solution diminue-t-elle ?

Données
Conductivités molaires ioniques λ en S · m^2 · mol^{-1}
ion $Na^+_{(aq)}$: $\lambda_{Na^+} = 5{,}0 \times 10^{-3}$; ion $HO^-_{(aq)}$: $\lambda_{HO^-} = 2{,}0 \times 10^{-2}$; ion $A^-_{(aq)}$: $\lambda_{A^-} = 4{,}1 \times 10^{-3}$.

3. Exprimer σ_t, valeur de la conductivité de la solution à un instant t en fonction de c_0, V, $x(t)$ et des conductivités molaires ioniques.

4. Les expressions de σ_0 et σ_∞, valeurs de la conductivité de la solution à l'instant $t = 0$ et au bout d'une durée très grande, sont :

$$\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c_0 \; ; \quad \sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-})c_0 .$$

Justifier ces expressions.

5. Montrer que l'avancement $x(t)$ peut être calculé par l'expression :

$$x(t) = c_0 V \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} .$$

3 Étude cinétique

La relation trouvée au 2 **5** permet de calculer les valeurs de l'avancement $x(t)$ à chaque instant. Le graphe fourni en **annexe** représente l'évolution de l'avancement $x(t)$ en fonction du temps.

1. Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en précisant les unités.

2. Expliquer la méthode permettant d'évaluer graphiquement cette vitesse à un instant donné.

3. Comment évolue cette vitesse au cours de la transformation chimique ? Quel est le facteur cinétique mis en jeu ?

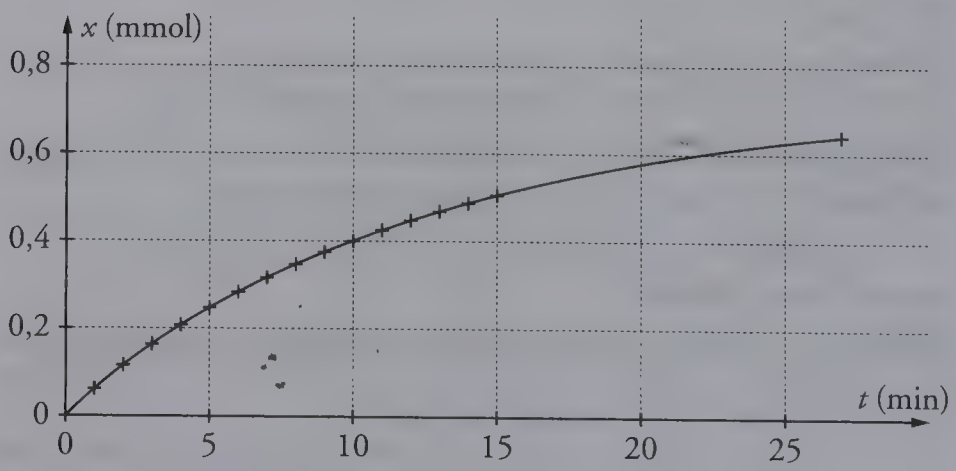
4. Calculer l'avancement maximal.

5. Définir le temps de demi-réaction. Trouver sa valeur à partir du graphe fourni en **annexe.**

6. On reproduit la même expérience à une température de 20 °C. Tracer, sur ce graphe, l'allure de la courbe obtenue. On justifiera le tracé.

Annexe

Réaction		$C_4H_8O_2 + Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = Na_{(aq)} + A^-_{(aq)} + B$					
Instant	Avancement	Quantités de matière					
0	0	c_0V	c_0V	c_0V	c_0V	0	0
t	$x(t)$	$C_0V - x$	c_0V	$C_0V - x$	c_0V	$x(t)$	$x(t)$
∞	x_{max}	$C_0V - x_{MAX}$	c_0V	$C_0V - x_{max}$	c_0V	x_{max}	x_{max}



LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Hydrolyse basique des esters.
- Suivi cinétique par conductimétrie.
- Avancement d'une réaction.
- Vitesse volumique de réaction, méthode d'évaluation.
- Facteurs cinétiques et temps de demi-réaction.

Conseils du correcteur

Partie 3

2 **3.** Pensez bien à prendre en compte la concentration molaire de tous les ions en solution dans l'expression de la conductivité, même celle des ions « spectateurs » comme Na^+.

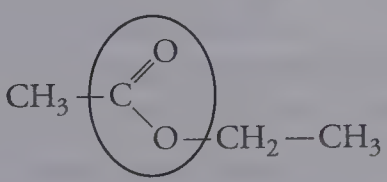
5. Remplacez σ_0, σ_t et σ_∞ par leur expression dans la relation donnée et menez le calcul littéralement pour montrer que le terme de droite de la relation est bien égal à $x(t)$.

3 **4.** L'avancement est maximal lorsque $t \to +\infty$ car la transformation est totale, soit $x(\infty) = x_{max}$. Remplacez donc σ_t par σ_∞ dans la relation du **2** **5** pour obtenir $x(\infty)$.

CORRIGÉ

1. L'ÉTHANOATE D'ÉTHYLE

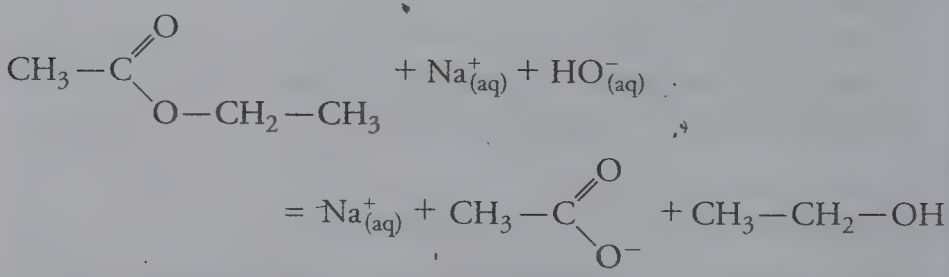
1 L'éthanoate d'éthyle possède le groupe caractéristique **carboxyle** —O—CO— entouré ci-dessous :



2 Lorsque, dans une molécule comme l'éthanoate d'éthyle, l'atome d'oxygène du groupe carboxyle est lié à un atome de carbone, la molécule appartient à la famille **des esters**.

2. SAPONIFICATION DE L'ÉTHANOATE D'ÉTHYLE

1 En utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction s'écrit :



où l'espèce chimique $A^-_{(aq)}$ est **l'ion éthanoate**.

2 La réaction évoquée ici est une réaction de saponification (ou hydrolyse basique) qui est associée à une transformation **totale**.

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA SAPONIFICATION PAR CONDUCTIMÉTRIE

1 Complétons le tableau d'évolution du système chimique fourni.

Équation chimique		$C_4H_8O_2 + Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = Na^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} + B$					
Instant	Avancement						
0	0	c_0V	c_0V	c_0V	c_0V	0	0
t	$x(t)$	$c_0V - x(t)$	c_0V	$c_0V - x(t)$	c_0V	$x(t)$	$x(t)$
∞	x_{max}	$c_0V - x_{max}$	c_0V	$c_0V - x_{max}$	c_0V	x_{max}	x_{max}

2 1. Seules les espèces chimiques **ioniques** sont responsables du caractère conducteur de la solution. Ici il s'agit des ions Na^+, HO^- et A^-.

2. La conductivité σ de la solution est liée aux concentrations molaires des différentes espèces chimiques ioniques en solution et à leur conductivité :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i}[X_i].$$

Lors de la réaction de saponification, nous assistons au remplacement en solution des ions hydroxyde par des ions éthanoate dans le rapport 1/1 au cours du temps. La concentration molaire des ions sodium reste constante. Or, la conductivité des ions éthanoate étant bien plus faible que celle des ions hydroxyde :

$\lambda_{A^-} = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} < \lambda_{HO^-} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La conductivité du mélange réactionnel **diminue** au cours du temps.

3. À un instant de date t, la conductivité σ_t de la solution s'exprime par :

$$\sigma_t = \lambda_{Na^+}[Na^+]_t + \lambda_{HO^-}[HO^-]_t + \lambda_{A^-}[A^-]_t$$

$$\sigma_t = \lambda_{Na^+} \cdot \frac{n(Na^+)_t}{V} + \lambda_{HO^-} \cdot \frac{n(HO^-)_t}{V} + \lambda_{A^-} \cdot \frac{n(A^-)_t}{V}$$

$$\sigma_t = \lambda_{Na^+} \cdot \frac{c_0 V}{V} + \lambda_{HO^-} \cdot \frac{c_0 V - x(t)}{V} + \lambda_{A^-} \cdot \frac{x(t)}{V}$$

donc finalement :

$$\boxed{\sigma_t = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c_0 + \frac{x(t)}{V}(\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})}$$

Remarque. Avec $(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c_0 = \text{cte}$, nous pouvons donc écrire :

$$\sigma_t = \text{cte} + \frac{x(t)}{V}(\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}).$$

Or puisque $x(t)$ augmente au cours du temps et que $(\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}) < 0$, nous retrouvons bien le fait que σ_t diminue au cours du temps.

4. À l'instant de date $t = 0$, l'avancement de la réaction est nul, soit $x(t = 0) = 0$ mol, donc :

$$\boxed{\sigma(t = 0) = \sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c_0}$$

Au bout d'une durée très grande, et puisque la transformation est totale, l'avancement maximal est atteint. L'expression de σ_t devient :

$$\sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c_0 + \frac{x_{max}}{V}(\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}).$$

Or dans cette situation nous avons :

$$x_\infty = x_{max} = c_0 V$$

donc :

$$\sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c_0 + \frac{c_0 V}{V}(\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})$$

$$\sigma_\infty = c_0(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-} + \lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})$$

soit finalement :

$$\boxed{\sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-})c_0}$$

5. Montrons que l'expression proposée est bien égale à $x(t)$:

$$c_0 V\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}\right) = c_0 V \cdot \frac{\sigma_0 - \left[\sigma_0 + \frac{x(t)}{V}(\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})\right]}{(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c_0 - (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-})c_0}$$

$$c_0 V\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}\right) = c_0 V \cdot \frac{-\frac{x(t)}{V}(\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})}{(\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-})c_0}$$

$$c_0 V\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}\right) = \frac{c_0 V}{c_0 V} \cdot \frac{(\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-})}{(\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-})} \cdot x(t)$$

donc :

$$\boxed{c_0 V\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}\right) = x(t)}$$

3 1. Par définition, la vitesse volumique de réaction $v(t)$ s'exprime par :

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

où le volume du mélange réactionnel V est usuellement exprimé en **litre**, l'avancement x en **mole** et la durée t en **seconde**, ce qui donne une vitesse volumique de réaction exprimée en **mole par litre et par seconde**.

2. À un instant de date t_i, la vitesse volumique de réaction $v(t_i)$ est donc égale au coefficient directeur $\left(\frac{dx(t)}{dt}\right)_{t_i}$ de la tangente (T_i) à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_i divisé par le volume V du mélange réactionnel.

3. En traçant plusieurs tangentes à la courbe $x = f(t)$, nous observons que celles-ci sont de moins en moins inclinées par rapport à l'horizontale.

Les différents coefficients directeurs diminuent donc au cours du temps, il en est donc de même pour la vitesse de réaction.
Le facteur cinétique responsable de cette évolution est la **concentration des réactifs** qui, lorsqu'elle diminue au cours du temps, entraîne une diminution de la vitesse de réaction.

4. Calculons l'avancement maximal :

$$x_{max} = c_0 V.$$

Numériquement, avec $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}
et $V = 100{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous obtenons :

$$x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 100{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1{,}0 \text{ mmol}}$$

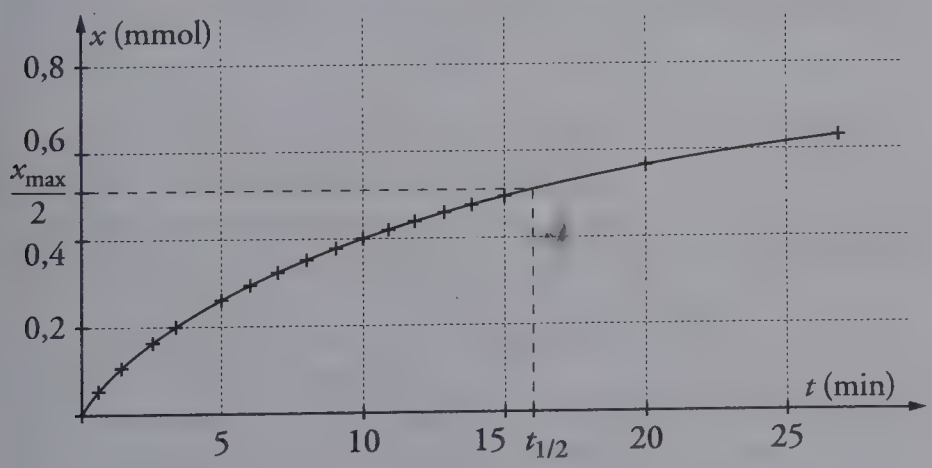
5. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de l'avancement final, d'où :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

soit ici où $x_f = x_{max}$:

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} = \frac{1{,}0}{2} = 0{,}50 \text{ mmol}$$

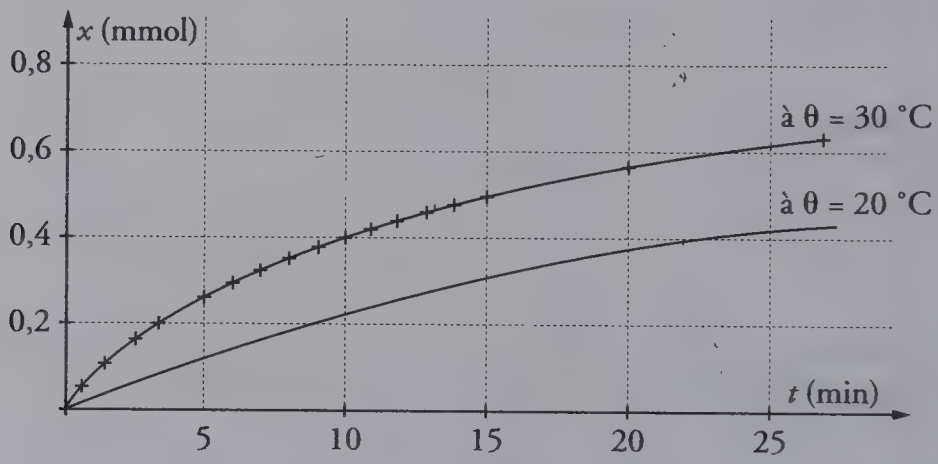
$t_{1/2}$ est donc l'abscisse du point de la courbe $x = f(t)$ dont l'ordonnée vaut 0,50 mmol (voir courbe ci-dessous).



Nous déterminons graphiquement :

$$\boxed{t_{1/2} = 16 \text{ min}}$$

6. La température est un facteur cinétique telle que, lorsque sa valeur diminue, la vitesse de la réaction diminue.
Ici le fait de réaliser la même expérience à 20 °C au lieu de 30 °C entraîne donc une variation plus faible de l'avancement de la réaction au cours du temps, donc le système atteindra moins vite l'état final.



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 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.
*Les **parties 2 et 3** sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.*

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** de l'**annexe** (à rendre avec la copie).

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

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** de l'**annexe**.

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.

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

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

1. Déterminer graphiquement sur la **figure 1** de l'**annexe** la concentration molaire apportée en diiode de la solution S_0'. On fera clairement apparaître la méthode graphique utilisée.

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

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 :

$$H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)}$$

La mesure de l'absorbance du diiode présent dans le milieu réactionnel, à la 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** de l'**annexe**.
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 becher, $V = 5{,}0$ mL d'acide sulfurique et $V_3 = 9{,}0$ mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium, $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$;
– à l'instant de date $t_0 = 0$ s, on introduit rapidement, dans le becher, un volume $V_2 = 1{,}0$ mL de la solution S_2 d'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$.
Un échantillon du milieu réactionnel est versé dans une cuve que l'on introduit dans le spectrophotomètre.
Dans les conditions de l'expérience, les ions iodure $I^-_{(aq)}$ et les ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ sont introduits en excès par rapport à l'eau oxygénée.

1 Définir un oxydant.

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

3 Compléter littéralement, en utilisant les notations de l'énoncé, le tableau descriptif de l'évolution du système donné sur la **figure 3** de l'**annexe**.

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

5 On rappelle que l'absorbance est liée à la concentration molaire volumique du diiode par la relation $A = k[I_2]$.
Sachant que la vitesse volumique $v(t)$ de réaction est définie par la relation $v(t) = \frac{1}{V_{tot}} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$, où V_{tot} est le volume du mélange réactionnel, montrer que $v(t) = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA(t)}{dt}$.

6 On note v_0 la vitesse volumique de réaction à l'instant de date $t_0 = 0$ min et v_1 celle à l'instant de date $t_1 = 5{,}0$ min.

1. Parmi les relations données ci-dessous, choisir celle qui convient, en justifiant graphiquement à partir de la **figure 2** de l'**annexe**.

$$v_0 > v_1 \qquad v_0 < v_1 \qquad v_0 = v_1 .$$

2. En faisant appel aux connaissances de cours, dire pourquoi $v(t)$ subit cette évolution.

7 Transformation totale ou limitée

Une détermination précise de la valeur de k (constante de proportionnalité intervenant dans la relation de la question 1 de la **partie 1**) donne :

$$k = 246 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Le volume de la solution est $V_{tot} = V_1 + V_2 + V_3 = 15{,}0 \text{ mL}$.

1. À partir des résultats expérimentaux donnés sur la **figure 2**, déterminer la valeur de l'avancement final x_f de la transformation étudiée.

2. On admet qu'une solution commerciale d'eau oxygénée titrée à « 10 volumes » a une concentration molaire apportée en eau oxygénée $c_1 = 0{,}89 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ de la transformation. Conclure.

8 Temps de demi-réaction

Définir puis déterminer graphiquement la valeur le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en faisant apparaître clairement la méthode utilisée sur la **figure 2** de l'**annexe**.

9 Conclusion

Déduire des réponses précédentes si la transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :

$$H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)}$$

peut servir de support à un titrage direct (c'est-à-dire sans faire intervenir une autre réaction) de l'eau oxygénée. Justifier la réponse.

Annexe

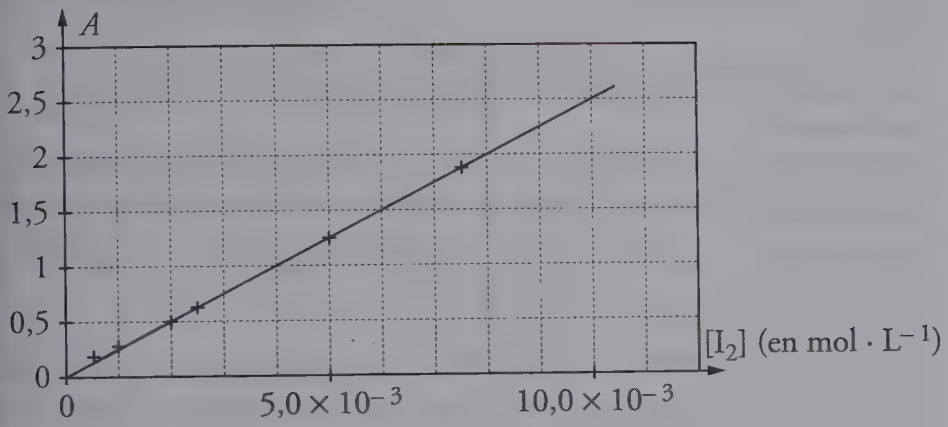


Figure 1

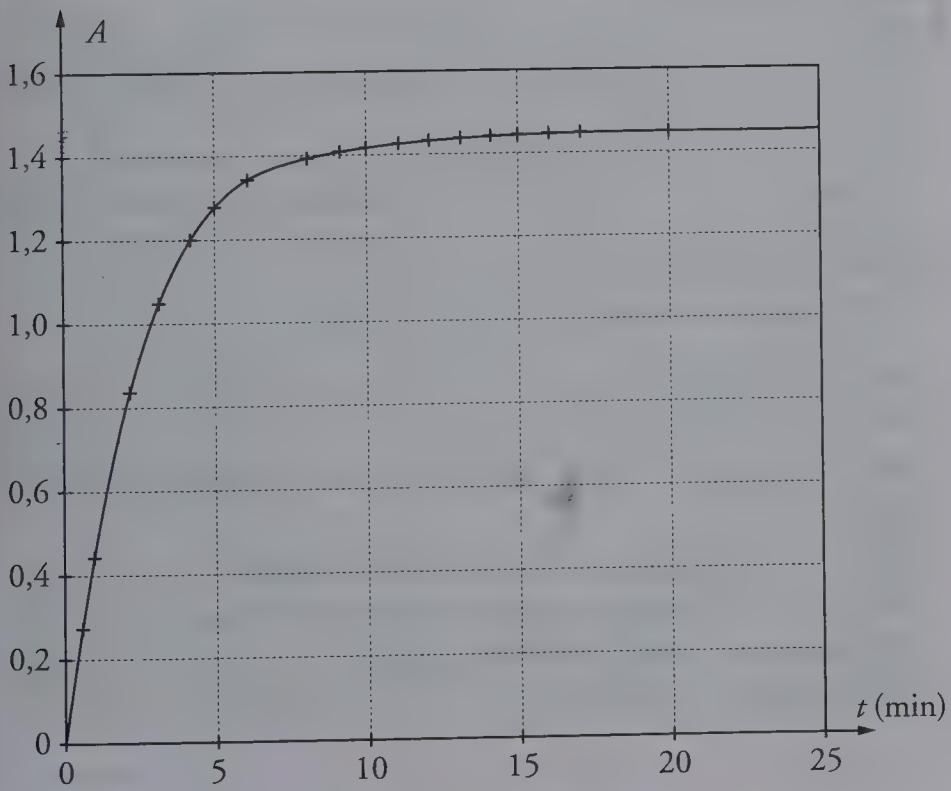


Figure 2

Relation stœchiométrique	$H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)}$					
État du système	Avancement	Bilan de matière en mol				
Étal initial	0		excès	excès		solvant
Au cours de la transformation	x		excès	excès		solvant
État final	x_f		excès	excès		solvant
État final si la transformation est totale	x_{max}		excès	excès		solvant

Figure 3

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Spectrophotométrie, relation entre l'absorbance et la concentration d'une espèce en solution.
- Couples oxydant/réducteur, demi-équations d'oxydoréduction.
- Évaluation d'une vitesse volumique de réaction à partir d'une courbe $A = f(t)$.
- Taux d'avancement final.
- Temps de demi-réaction.

Conseils du correcteur

Partie 2

2 **3.** Revoyez la gamme de mesure admise par ce spectrophotomètre.

Partie 3

5 Exprimez l'avancement x en fonction de l'absorbance A puis introduisez cette relation dans l'expression de la vitesse volumique de réaction.

9 Remémorez-vous qu'une réaction peut servir de support à un titrage si elle est rapide, totale et unique.

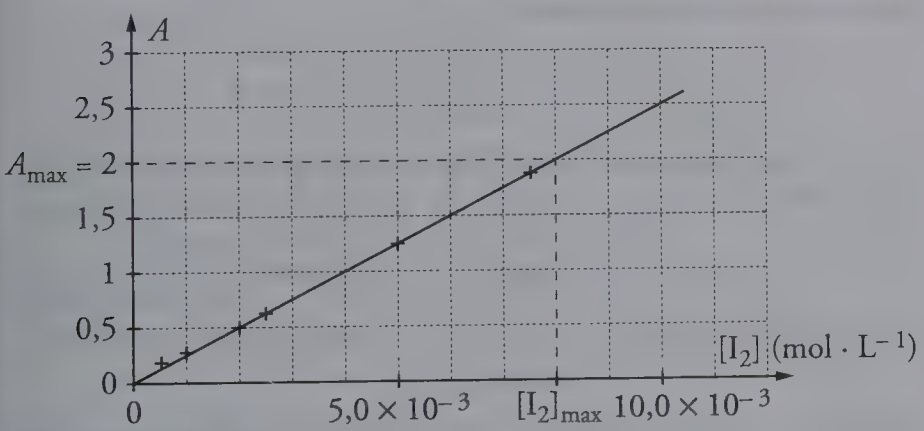
CORRIGÉ

1. COURBE D'ÉTALONNAGE DU SPECTROPHOTOMÈTRE

1 La courbe d'étalonnage $A = f([I_2])$ obtenue est une **droite passant par l'origine**, ce qui traduit une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration en diiode de la forme :

$$A = k[I_2] .$$

2 Le spectrophotomètre peut mesurer des absorbances jusqu'à la valeur maximale $A_{max} = 2{,}00$. La concentration molaire maximale $[I_2]_{max}$ d'une solution conduisant à une absorbance mesurable correspond donc à l'abscisse du point d'ordonnée $A_{max} = 2{,}00$ de la courbe d'étalonnage.



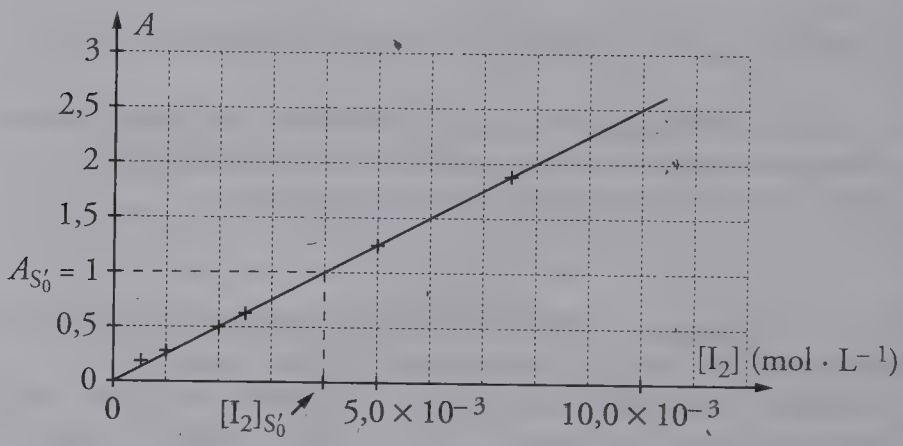
Graphiquement nous lisons :

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

2. TITRE DU LUGOL

1 Il faut un becher de 50 mL à partir duquel prélever la solution S_0 avec une pipette jaugée de 10,0 mL, munie d'une poire à pipeter, et une fiole jaugée de 100,0 mL pour recevoir ce prélèvement. La dilution se fera avec de l'eau distillée contenue dans une pissette.

2 1. Par analogie avec ce que nous avons fait au **2** de la **partie 1** nous cherchons à présent l'abscisse du point de la courbe d'étalonnage dont l'ordonnée vaut $A_{S_0'} = 1{,}00$.



Graphiquement nous obtenons :

$$[I_2]_{S_0'} = 4{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4{,}0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. La solution commerciale ayant été diluée dix fois pour obtenir la solution S_0', nous avons alors $c_L = 10[I_2]_{S_0'}$ qui conduit numériquement à :

$$c_L = 4{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La concentration molaire c_L du Lugol en diiode apporté est telle que :

$$c_L > [I_2]_{max}.$$

Nous ne pouvons donc pas mesurer directement l'absorbance du Lugol avec le spectrophotomètre car l'absorbance mesurée serait hors de sa gamme de mesure. Il faut donc diluer le Lugol de manière à diminuer la concentration molaire en diiode et pouvoir mesurer l'absorbance de la solution résultante.

3. ÉTUDE CINÉTIQUE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE METTANT EN JEU L'EAU OXYGÉNÉE ET LIBÉRANT DU DIIODE

1 Un oxydant est une espèce chimique capable de **gagner** un ou plusieurs **électrons**.

2 Écrivons les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction étudiée ainsi que les demi-équations d'oxydoréduction (ou électroniques) correspondantes :

$$\boxed{I_2/I^- : I_2 + 2e^- = 2\,I^-}$$

$$\boxed{H_2O_2/H_2O : H_2O_2 + 2\,H_3O^+ + 2e^- = 4\,H_2O}$$

Remarque. La demi-équation d'oxydoréduction pour le couple H_2O_2/H_2O peut aussi s'écrire : $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2e^- = 2\,H_2O$.

3 Le tableau d'évolution du système chimique est le suivant.

Relation stœchiométrique		$H_2O_{2(aq)}$	$+\ 2\,I^-_{(aq)}$	$+\ 2\,H_3O^+$	$= I_{2(aq)}$	$+\ 4\,H_2O_{(\ell)}$
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**				
État initial	0	c_2V_2	excès	excès	0	solvant
Au cours de la transformation	x	$c_2V_2 - x$	excès	excès	x	solvant
État final	x_f	$c_2V_2 - x_f$	excès	excès	x_f	solvant
État final si la transformation est totale	x_{max}	$c_2V_2 - x_{max}$	excès	excès	x_{max}	solvant

4 Le tableau d'évolution du système chimique montre que la quantité de matière de diiode à un instant de date t est telle que :

$$n(I_2)(t) = x(t)$$

or :

$$[I_2](t) = \frac{n(I_2)(t)}{V_{tot}} \quad \text{donc} \quad [I_2](t) = \frac{x(t)}{V_{tot}}$$

soit :

$$\boxed{x(t) = [I_2](t) \cdot V_{tot}}$$

5 Par définition, la vitesse volumique de réaction est exprimée en fonction de l'avancement de la réaction étudiée. Or nous devons ici exprimer cette vitesse en fonction de l'absorbance de la solution. Il nous faut donc exprimer l'avancement de la réaction en fonction de l'absorbance.

Or $A(t) = k[I_2](t)$ soit avec $[I_2](t) = \dfrac{x(t)}{V_{tot}}$ nous obtenons :

$$A(t) = k\,\frac{x(t)}{V_{tot}}$$

alors :

$$\boxed{x(t) = \frac{A(t)\,V_{tot}}{k}}$$

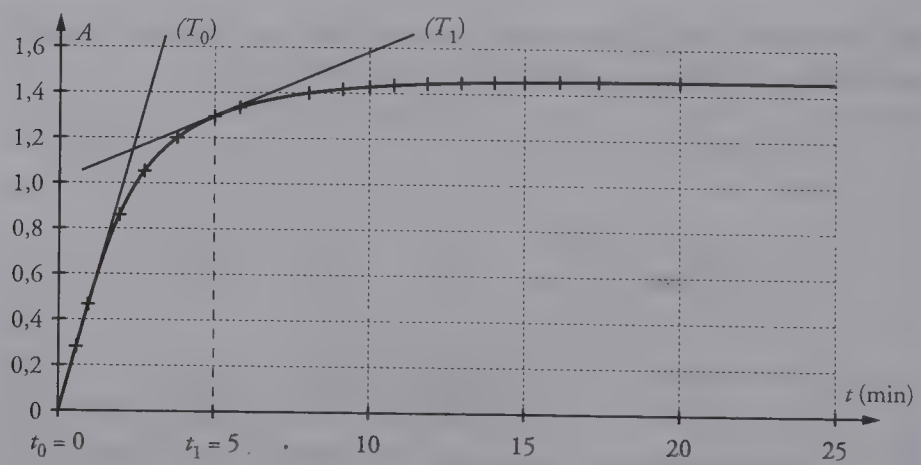
En remplaçant $x(t)$ par cette relation dans l'expression de la vitesse volumique nous aboutissons à :

$$v(t) = \frac{1}{V_{tot}} \cdot \frac{d}{dt}\left[\frac{A(t)\,V_{tot}}{k}\right] = \frac{V_{tot}}{kV_{tot}} \cdot \frac{dA(t)}{dt}$$

car V_{tot} est constant, donc :

$$\boxed{v(t) = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA(t)}{dt}}$$

6 1. Compte tenu de l'expression de la vitesse volumique de réaction, celle-ci est proportionnelle, à un instant de date t_i donné, au coefficient directeur de la tangente (T_i) à la courbe $A = f(t)$ au point d'abscisse t_i. Pour comparer les vitesses v_0 et v_1 il suffit donc de comparer les coefficients directeurs des tangentes (T_0) et (T_1) à la courbe $A = f(t)$ aux points d'abscisse $t_0 = 0$ min et $t_1 = 5{,}0$ min.



Nous en déduisons donc que :

$$\boxed{v_0 > v_1}$$

2. La concentration molaire des réactifs est un facteur cinétique dont la diminution entraîne une diminution de la vitesse de réaction. Ici la concentration de la solution en diiode diminue notablement au cours du temps, ce qui explique la diminution observée de la vitesse de la réaction.

7 **1.** L'avancement final x_f de la réaction est liée à l'absorbance finale A_f du mélange réactionnel d'après la relation établie au **5** :

$$x_f = \frac{A_f V_{tot}}{k}.$$

Numériquement, avec $k = 246\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{tot} = 15{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$ et $A_f = 1{,}46$ obtenu graphiquement, nous calculons :

$$\boxed{x_f = 8{,}90 \times 10^{-5}\ \text{mol} = 89{,}0\ \mu\text{mol}}$$

2. Exprimons l'avancement maximal qui serait atteint dans le cas d'une transformation totale où l'eau oxygénée est le réactif limitant :

$$n(H_2O_2)_f = c_2 V_2 - x_{max} = 0\ \text{mol} \quad \text{donc} \quad x_{max} = c_2 V_2.$$

Or la solution S_2 étant dix fois moins concentrée que la solution S_1, nous avons :

$$c_2 = \frac{c_1}{10} \quad \text{alors} \quad x_{max} = \frac{c_1 V_2}{10}.$$

Nous pouvons alors calculer le taux d'avancement final de la réaction étudiée :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10 x_f}{c_1 V_2}.$$

Numériquement, avec $V_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$ et $c_1 = 0{,}89\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous obtenons :

$$\boxed{\tau = 1{,}0}$$

Nous en déduisons que la transformation étudiée est **totale**.

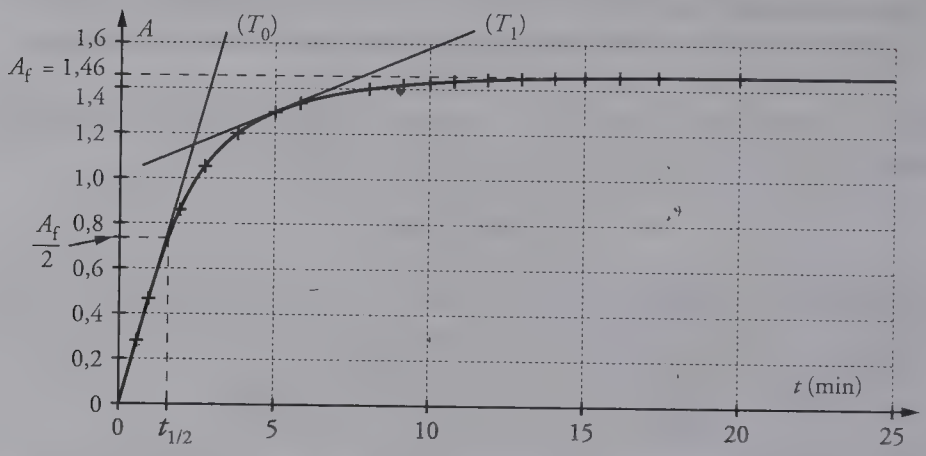
8 Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction atteigne la moitié de l'avancement final, soit :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} \quad \text{or puisque} \quad A(t) = k \frac{x(t)}{V_{tot}}$$

alors :

$$A(t_{1/2}) = k \frac{x(t_{1/2})}{V_{tot}} = k \frac{x_f}{2 V_{tot}} = \frac{A_f}{2}.$$

$t_{1/2}$ est donc l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $\frac{A_f}{2}$.



Graphiquement nous déterminons :

$$t_{1/2} = 1{,}5 \text{ min}$$

9 Une transformation chimique doit être rapide, totale et unique afin de pouvoir servir à réaliser un titrage direct. Le premier de ces trois points n'est pas vérifié par la transformation étudiée ici puisqu'il faut environ vingt minutes au système pour atteindre l'état final. Cette réaction ne peut donc servir de support à un titrage direct.

Fermentation dans le vin

« Le vin est une boisson provenant exclusivement de la fermentation du raisin frais ou du jus de raisin frais ».

Telle est la définition légale du vin mais derrière le terme « fermentation » se cachent des transformations que les chimistes ont mis des années à découvrir.

Dans les années 1960, on commença à s'intéresser à une autre fermentation qui se produit généralement après la fermentation alcoolique et à laquelle on n'attachait pas trop d'importance jusqu'alors car on pensait qu'il s'agissait d'un achèvement de la fermentation alcoolique.

Il s'agit de la fermentation malolactique qui consiste en une transformation totale de l'acide malique présent dans le jus de raisin en acide lactique sous l'action de bactéries.

Cette fermentation, longtemps ignorée, a une influence reconnue sur la qualité gustative de certains vins à condition de la conduire convenablement.

Les techniques actuelles de suivi de ces fermentations se font par dosage enzymatique ; elles consistent essentiellement à doser l'alcool contenu dans le vin.

Principe du dosage

Étape 1. On effectue une distillation du vin de telle façon que l'on recueille une solution incolore contenant tout l'éthanol présent dans le vin.

Étape 2. L'éthanol est oxydé par la nicotinamide-adénine-dinucléotide (NAD^+) dans une réaction catalysée par une enzyme spécifique. La réaction produit de la nicotinamide-adénine-dinucléotide réduite (NADH) en quantité de matière égale à celle de l'éthanol dosé selon l'équation :

$$CH_3CH_2OH + NAD^+ = CH_3CHO + NADH + H^+ \qquad (1)$$

Étape 3. On mesure l'absorbance de la NADH par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 340 nm lors du dosage.

1. DÉTERMINATION DU DEGRÉ ALCOOLIQUE D'UN VIN

« On appelle degré alcoolique d'une boisson alcoolisée, le volume (exprimé en mL) d'éthanol contenu dans 100 *mL de cette boisson, les volumes étant mesurés à* 20 °C. » On l'exprime en % vol.

1 Questions préliminaires

1. Montrer que la réaction **(1)** est bien une réaction d'oxydoréduction en faisant apparaître le transfert d'électrons entre les deux couples donnés.
Couples d'oxydoréduction :

$$CH_3CHO/CH_3CH_2OH \qquad NAD^+/NADH\,.$$

2. Quel est le rôle du catalyseur ?

2 Étalonnage du spectrophotomètre

On réalise une gamme de quatre solutions étalons ; chaque solution étalon contient :
– NAD^+ en excès,
– le catalyseur,
– une solution de concentration massique connue en éthanol.
On mesure l'absorbance de chaque solution étalon et on obtient les résultats suivants :

Solution étalon	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration massique C_m en éthanol en $mg \cdot L^{-1}$	50	100	200	300
Absorbance A	0,08	0,16	0,32	0,48

1. Lors du réglage initial, quelle valeur doit-on donner à l'absorbance de la solution de référence avant toute mesure ?

2. Tracer la courbe A en fonction de la concentration massique.

3. Montrer que la représentation graphique est en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = kC_m$. Déterminer la valeur de k en $L \cdot mg^{-1}$.

3 Préparation et dosage de l'éthanol contenu dans le vin

On distille 20 mL de vin ; le distillat est ensuite ajusté à 200 mL avec de l'eau distillée pour obtenir une solution appelée D.
On prépare l'échantillon à doser par spectrophotométrie en introduisant :
– 1 mL de solution D,
– le catalyseur,

– NAD^+ en excès,
dans une fiole jaugée de 50 mL que l'on complète avec de l'eau distillée. L'absorbance mesurée pour cet échantillon vaut $A_e = 0{,}30$.

1. Montrer que l'échantillon préparé correspond à une dilution au 1/50e de la solution D.

2. Par une méthode de votre choix à préciser, déterminer à partir de l'absorbance mesurée A_e la concentration massique en éthanol de l'échantillon étudié.

3. En déduire la concentration massique en éthanol :
a) de la solution D ;
b) du vin.

4. Déterminer alors le degré alcoolique du vin.

Donnée
Masse volumique de l'éthanol supposée constante dans le domaine de concentration considéré : $0{,}80\ kg \cdot L^{-1}$.

2. CINÉTIQUE DE LA FERMENTATION MALOLACTIQUE

L'équation de la fermentation malolactique est :

$$\underset{\text{acide malique}}{COOH{-}CH_2{-}CHOH{-}COOH} = \underset{\text{acide lactique}}{CH_3{-}CHOH{-}COOH} + CO_2$$

Le dosage enzymatique de l'acide malique restant dans le vin a donné les résultats suivants pour une température de fermentation maintenue à 20 °C.

Concentration massique $C_m(t)$ en acide malique ($g \cdot L^{-1}$)	3,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,27	0
Date t (en jours)	0	4	8	12	16	20	28

1 Montrer que la concentration molaire en acide malique restant dans le vin à l'instant t s'exprime par $[\text{acide malique}](t) = \dfrac{C_m(t)}{134}$.
En déduire la quantité de matière d'acide malique $n_{\text{acide malique}}(t=0)$ initiale dans un litre de vin.

2 À l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution de la réaction, montrer que l'avancement à l'instant t de cette réaction pour un litre de vin se met sous la forme :

$$x(t) = 2{,}6 \times 10^{-2} - n_{\text{acide malique}}(t) .$$

3 La courbe représentant les variations de x en fonction du temps t est donnée en **annexe** (à rendre avec la copie).

a) Comment peut-on, à partir du graphe, évaluer la vitesse volumique de réaction à l'instant t ? (Aucun calcul n'est demandé.)

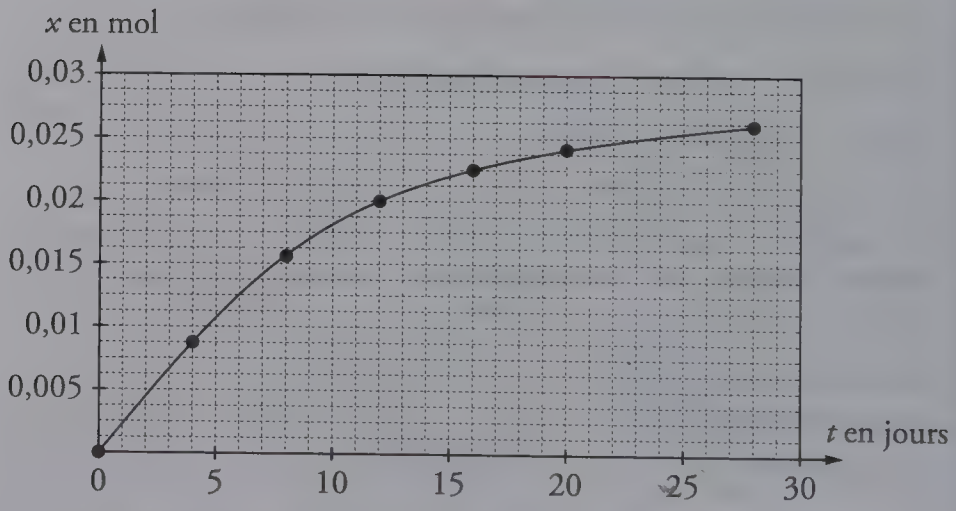
b) Commenter l'évolution de la vitesse volumique de la réaction au cours du temps.

4 Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

Données

• $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; • $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; • $M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Annexe



Évolution de l'avancement en fonction du temps : $x = f(t)$

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Notion de catalyseur.
– Spectrophotométrie, relation entre l'absorbance et la concentration d'une espèce en solution.
– Couples oxydant/réducteur, demi-équations d'oxydoréduction.
– Dilutions.
– Évaluation d'une vitesse volumique de réaction à partir d'une courbe $x = f(t)$.
– Temps de demi-réaction.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 **1.** Souvenez vous que l'oxydant, écrit à gauche du couple, gagne des électrons. Pensez aussi à faire intervenir des ions H^+ dans les demi-équations d'oxydoréduction associées aux couples donnés afin d'assurer la conservation des éléments.

3 **1.** Exprimez la conservation de la masse d'éthanol prélevée lors de la dilution.

4. Ne confondez pas le volume de vin et le volume d'alcool qu'il contient. La concentration massique en éthanol dans le vin permet d'exprimer la masse d'éthanol pur dans un certain volume de vin, alors que la masse volumique de l'éthanol permet d'exprimer le volume d'éthanol correspondant à un certain volume d'éthanol pur.

Partie 2

1 Utilisez les unités pour retrouver le lien entre la concentration molaire, la concentration massique et la masse molaire d'une espèce chimique.

CORRIGÉ

1. DÉTERMINATION DU DEGRÉ ALCOOLIQUE D'UN VIN

1 1. Écrivons les demi-équations d'oxydoréduction associées à chaque couple pour retrouver l'équation de la réaction (1) :

CH_3CHO/CH_3CH_2OH $\quad CH_3CH_2OH = CH_3CHO + 2e^- + 2H^+$

$NAD^+/NADH$ $\quad NAD^+ + 2e^- + H^+ = NADH$

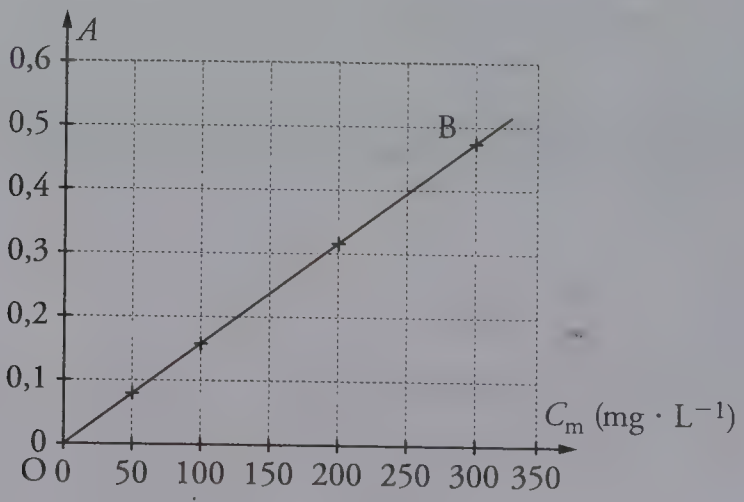
$$CH_3CH_2OH + NAD^+ = CH_3CHO + NADH + H^+$$

La réaction (1) est bien une réaction d'oxydoréduction car elle met en œuvre un **transfert d'électrons** de l'éthanol vers l'ion NAD^+.

2. Le catalyseur est une espèce chimique qui permet d'**augmenter la vitesse de la réaction** mais il n'apparaît pas dans son équation car il n'est pas consommé au cours de la transformation. Ici le catalyseur est une enzyme.

2 1. Lors du réglage initial nous devons régler l'absorbance **à zéro** pour la solution de référence car elle ne contient pas l'espèce absorbante NADH.

2. Traçons la courbe demandée.



3. La représentation graphique de $A = f(C_m)$ est une **droite passant par l'origine**, ce qui implique une relation de proportionnalité entre A et C_m telle que :

$$\boxed{A = kC_m}$$

Utilisons les coordonnées de deux points $O(0\ mg \cdot L^{-1} ; 0)$ et $B(300\ mg \cdot L^{-1} ; 0{,}48)$ appartenant à la droite pour déterminer son coefficient directeur k :

$$k = \frac{A_B - A_O}{C_{mB} - C_{mO}}.$$

Numériquement, nous calculons :

$$\boxed{k = 1{,}6 \times 10^{-3}\ L \cdot mg^{-1}}$$

3 1. Lors de la dilution de la solution D de concentration massique C_{mD} en éthanol, la masse d'alcool prélevée dans le volume $V_{pD} = 1$ mL se conserve dans l'échantillon de concentration massique C_{me} en éthanol, et de volume $V_e = 50$ mL, donc :

$$m(C_2H_5OH)_{pD} = m(C_2H_5OH)_e$$

$$C_{mD} V_{pD} = C_{me} V_e$$

donc :

$$C_{me} = \frac{V_{pD}}{V_e} C_{mD}$$

ce qui conduit numériquement à :

$$\boxed{C_{me} = \frac{1}{50} C_{mD}}$$

La concentration massique de l'éthanol dans l'échantillon est bien cinquante fois plus faible que celle de la solution D. Une dilution au 1/50e de la solution D a donc bien été réalisée.

2. L'absorbance A_e mesurée pour l'échantillon est proportionnelle à la concentration massique C_{me} en éthanol de celui-ci, ainsi :

$$A_e = kC_{me} \quad \text{alors} \quad C_{me} = \frac{A_e}{k}.$$

Numériquement, avec $A_e = 0{,}30$ et la valeur de k obtenue précédemment, nous trouvons :

$$\boxed{C_{me} = 1{,}9 \times 10^2\ mg \cdot L^{-1}}$$

3. a) La concentration massique en éthanol dans la solution D, notée C_{mD}, est cinquante fois plus importante que dans l'échantillon, soit :

$$C_{mD} = 50\,C_{me}$$

ce qui conduit numériquement à :

$$\boxed{C_{mD} = 9{,}4 \times 10^{3}\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 9{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Remarque. Utilisez la valeur non arrondie de C_{me} stockée en mémoire dans votre calculatrice.

b) Le distillat du vin contenait tout l'éthanol présent dans les $V_v = 20$ mL de vin. La dilution du distillat de vin avec l'eau distillée pour obtenir la solution D est équivalente à la dilution du vin lui-même.

Nous avons obtenu au final $V_D = 200$ mL de la solution D qui contient alors tout l'éthanol contenu dans le vin, soit :

$$m(C_2H_5OH)_v = m(C_2H_5OH)_D$$

$$C_{mv} V_v = C_{mD} V_D$$

$$C_{mv} = \frac{V_D}{V_v} C_{mD} = 10\,C_{mD}\,.$$

Ceci nous donne numériquement, avec la valeur de C_{mD} obtenue au **3. a)** :

$$\boxed{C_{mv} = 94\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

4. Connaissant la concentration massique en éthanol dans le vin, nous pouvons en déduire la masse d'éthanol dans $V_v = 100$ mL de vin :

$$m(C_2H_5OH) = C_{mv} V_v$$

ainsi que le volume d'éthanol que cela représente dans ces 100 mL de vin :

$$V(C_2H_5OH) = \frac{m(C_2H_5OH)}{\mu(C_2H_5OH)} = \frac{C_{mv} V_v}{\mu(C_2H_5OH)}\,.$$

Numériquement, avec $\mu(C_2H_5OH) = 0{,}80 \times 10^{3}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_v = 100 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$V(C_2H_5OH) = 1{,}2 \times 10^{-2}\ \text{L} = 12\ \text{mL}\,.$$

Ce vin contient donc 12 mL d'éthanol dans 100 mL de vin, le degré alcoolique de celui-ci est donc de **12 % vol**.

2. CINÉTIQUE DE LA FERMENTATION MALOLACTIQUE

1 La concentration molaire en acide malique dans le vin est liée à sa concentration massique :

$$[\text{acide malique}](t) = \frac{C_m(t)}{M(\text{acide malique})}.$$

Or, $M(\text{acide malique}) = 4M_C + 6M_H + 5M_O$, ce qui conduit numériquement à :

$$\boxed{[\text{acide malique}](t) = \frac{C_m(t)}{134}}$$

La quantité de matière initiale d'acide malique dans un volume V_v de vin s'exprime alors :

$$n(\text{acide malique})(t=0) = [\text{acide malique}](t=0) \cdot V_v = \frac{C_m(t=0)}{134} \cdot V_v.$$

Numériquement, avec $C_m(t=0) = 3{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_v = 1{,}0\ \text{L}$, nous calculons :

$$\boxed{n(\text{acide malique})(t=0) = 2{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} = 26\ \text{mmol}}$$

2 Dressons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$HOOC{-}CH_2{-}CHOH{-}COOH = CH_3{-}CHOH{-}COOH + CO_2$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$ mol	$2{,}6 \times 10^{-2}$	0	0
État intermédiaire	x	$2{,}6 \times 10^{-2} - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$

La quantité de matière d'acide malique à un instant de date t s'exprime donc :

$$n(\text{acide malique})(t) = 2{,}6 \times 10^{-2} - x(t)$$

alors :

$$\boxed{x(t) = 2{,}6 \times 10^{-2} - n(\text{acide malique})(t)}$$

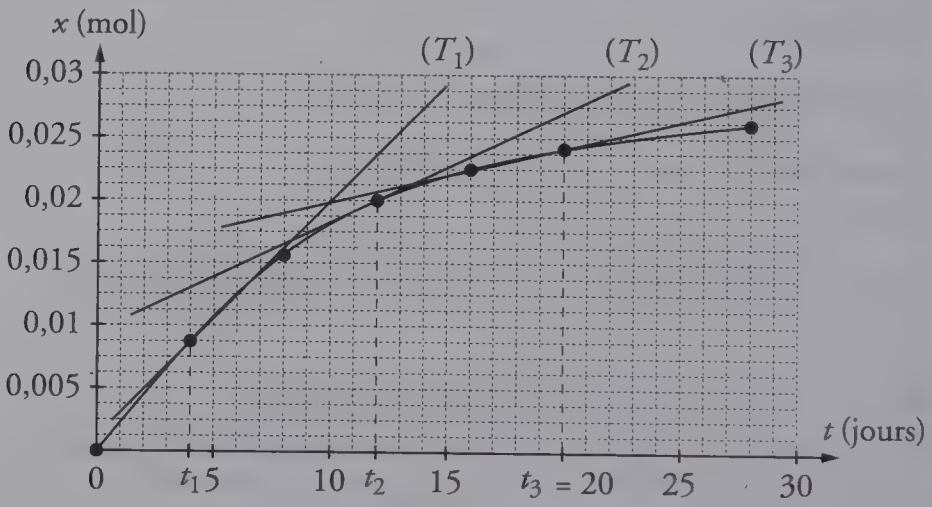
3 a) La vitesse volumique de réaction $v(t)$ est définie par la relation :

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

où V est le volume du mélange réactionnel.

Cette vitesse $v(t_i)$ est donc égale, à un instant de date t_i, à la valeur du coefficient directeur $\left(\frac{dx(t)}{dt}\right)_{t_i}$ de la tangente (T_i) à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_i divisée par le volume V.

b) Si nous traçons plusieurs tangentes à la courbe $x = f(t)$, nous constatons que celles-ci sont de moins en moins inclinées par rapport à l'horizontale (voir figure ci-dessous).



Le coefficient directeur de ces tangentes est donc de plus en plus faible au cours du temps, ainsi la **vitesse volumique de réaction décroît au cours du temps :**

$$v(t_1) > v(t_2) > v(t_3).$$

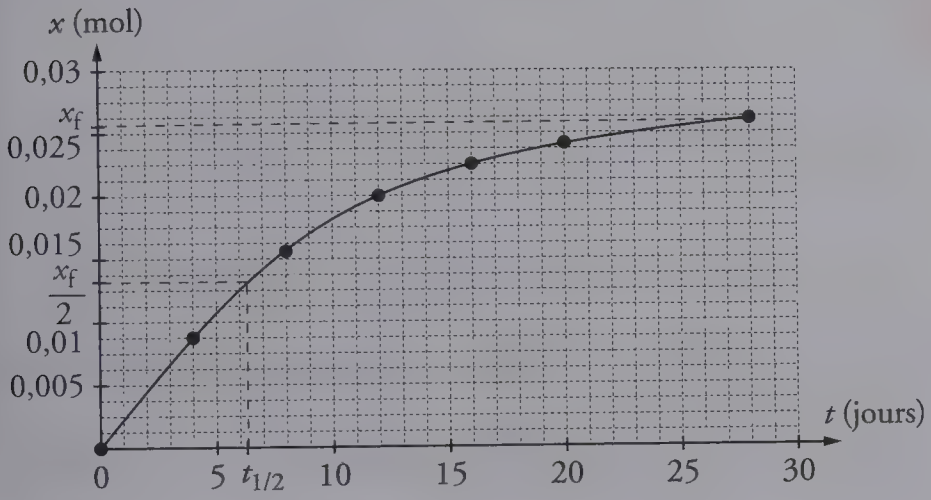
4 Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur finale, soit :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

avec ici $x_f = x(t = 28 \text{ jours}) = 2{,}6 \times 10^{-2}$ mol.

Nous déterminons graphiquement (voir figure ci-dessous) :

$$t_{1/2} = 6{,}1 \text{ jours}$$



Où il est question de lumière...

2. SUIVI CINÉTIQUE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

On étudie la cinétique de la réaction, en solution aqueuse, entre les ions permanganate, de formule $MnO_{4(aq)}^-$, et l'acide éthanedioïque, ou acide oxalique de formule $H_2C_2O_{4(aq)}$.

L'équation associée à la réaction, considérée comme totale, modélisant la transformation chimique étudiée s'écrit :

$$2\,MnO_{4(aq)}^- + 5\,H_2C_2O_{4(aq)} + 6\,H_3O_{(aq)}^+ = 2\,Mn_{(aq)}^{2+} + 10\,CO_{2(aq)} + 14\,H_2O_{(\ell)}$$

On suit l'évolution du système chimique par spectrophotométrie.

En solution aqueuse, les ions permanganate absorbent une partie des radiations du spectre visible, contrairement à toutes les autres espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel qui n'interagissent pas avec la lumière visible.

Le spectrophotomètre est réglé sur la longueur d'onde λ dans l'air de l'une des radiations absorbées par les ions permanganate. Il permet de mesurer l'absorbance A_λ de la solution du milieu réactionnel.

L'absorbance A_λ de la solution est une grandeur qui est proportionnelle à la concentration effective des ions permanganate, soit :

$$A_\lambda(t) = k \cdot [MnO_{4(aq)}^-](t).$$

1 Radiation lumineuse et suivi spectrophotométrique

Le spectre d'absorption $A = f(\lambda)$ d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration :

$$[MnO_{4(aq)}^-] = 5{,}0 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

en ions effectivement présents en solution est donné **figure 5** de l'**annexe**.

1. Dans quel intervalle de longueurs d'onde l'absorbance est-elle significative ? Quelle est la couleur de la solution ?

2. Un laser de longueur d'onde 540 nm serait-il adapté pour l'étude spectrophotométrique de la transformation ?

On introduit, dans la cuve du spectrophotomètre, un volume $V_1 = 1{,}0$ mL d'une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium de concentration effective en ions permanganate :

$$[MnO_{4(aq)}^-] = 5{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À la date $t_0 = 0$ min, on ajoute un volume $V_2 = 1{,}0$ mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration effective en acide oxalique $[H_2C_2O_{4(aq)}] = 12{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le spectrophotomètre mesure l'absorbance du milieu réactionnel en fonction du temps (**figure 6, annexe**).

2 Absorbance et cinétique chimique

1. En regard de la transformation chimique réalisée et de la réaction qui la modélise, justifier l'évolution de l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps.

2. Déterminer les quantités de matière initiales des ions permanganate et d'acide oxalique.

3. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement maximal en supposant les ions $H_3O_{(aq)}^+$ en large excès.

Le graphe donnant l'évolution de l'avancement au cours du temps se trouve dans la **figure 7** de l'**annexe**.

4. On rappelle que la vitesse volumique de la réaction est donnée par l'expression :

$$v(t) = \frac{1}{V_{mel}} \times \frac{dx}{dt}$$

où V_{mel} représente le volume du mélange réactionnel.

a) Comment peut-on évaluer la vitesse volumique à une date t ?

b) Comment évolue la vitesse volumique de cette transformation ?

5. Définir le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

6. Déterminer graphiquement $t_{1/2}$.

Annexe

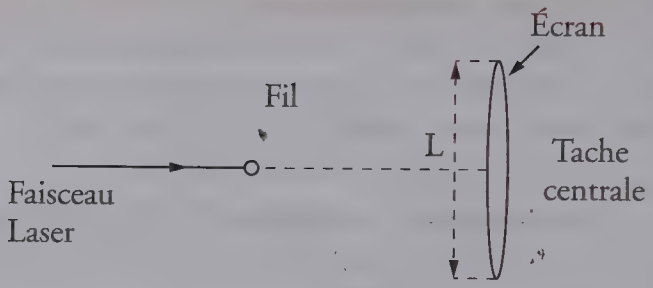


Figure 2. Vue de dessus : le fil est perpendiculaire au plan de la figure

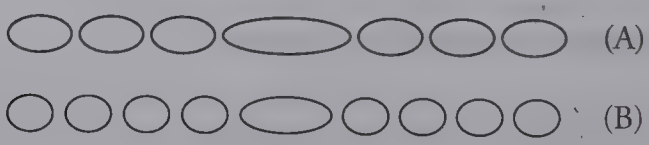


Figure 3

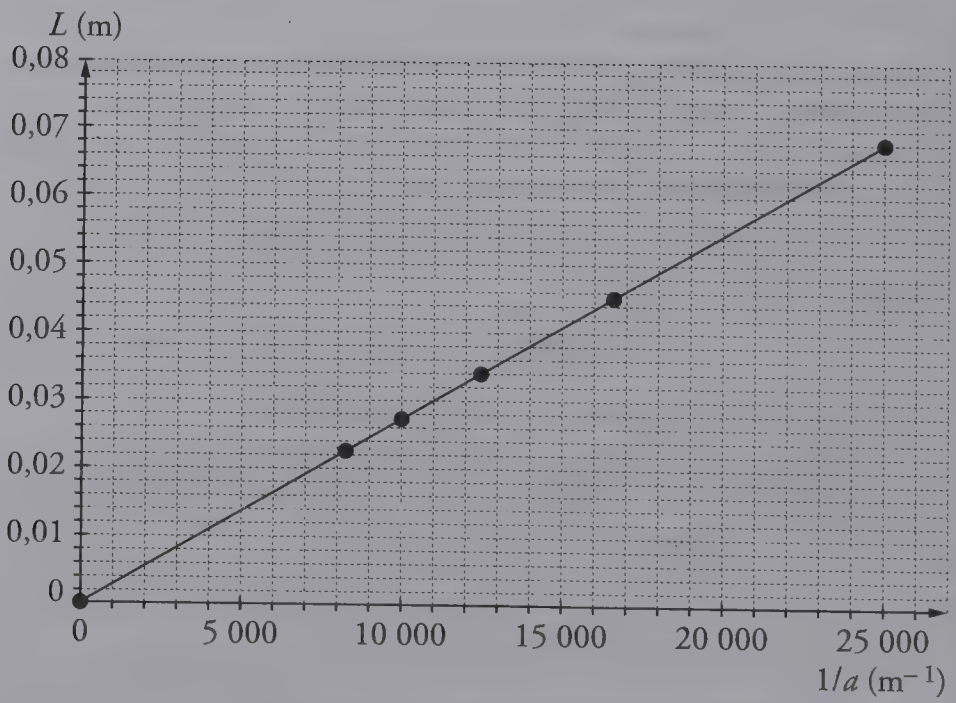


Figure 4. $L = f(1/a)$

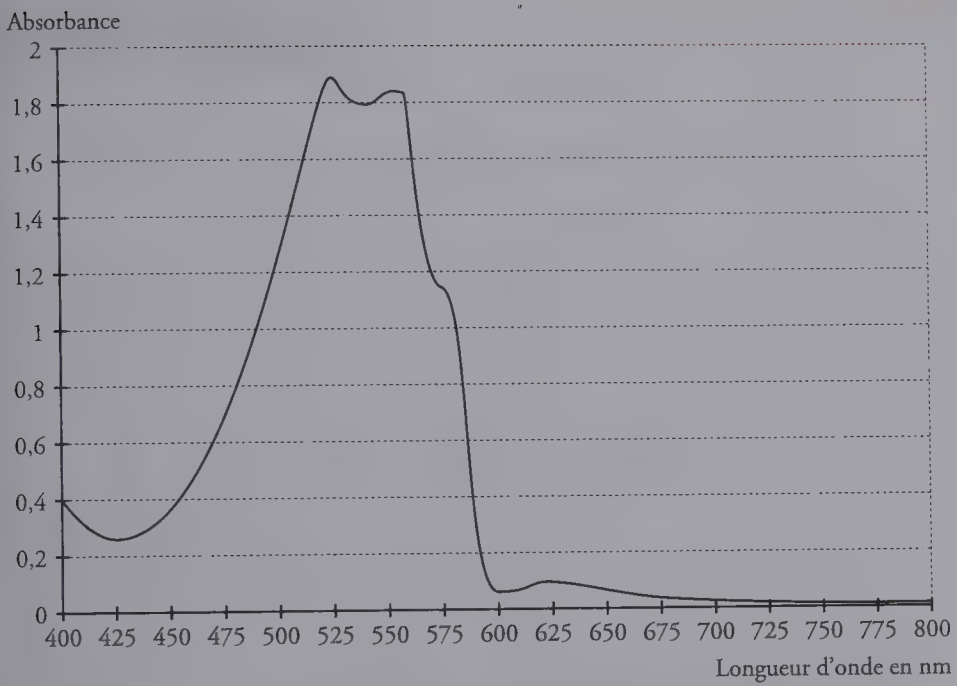


Figure 5. Courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium à la concentration de 0,5 mmol · L^{-1}

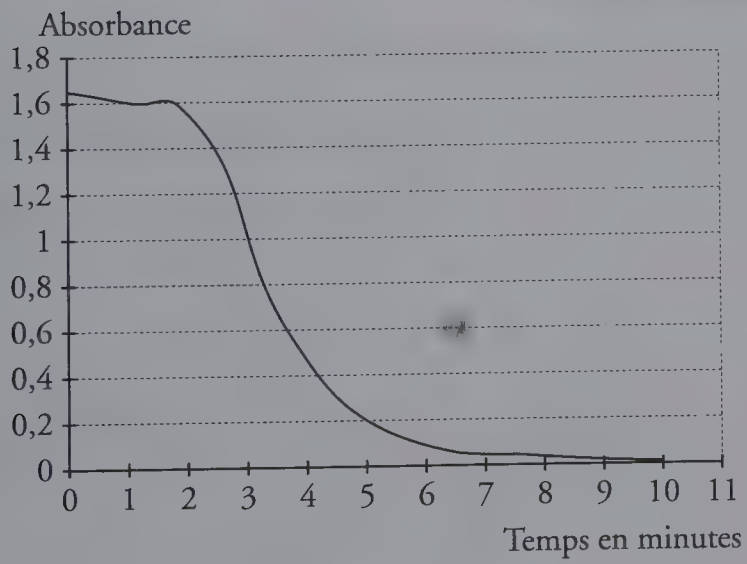


Figure 6. Évolution de l'absorbance au cours du temps

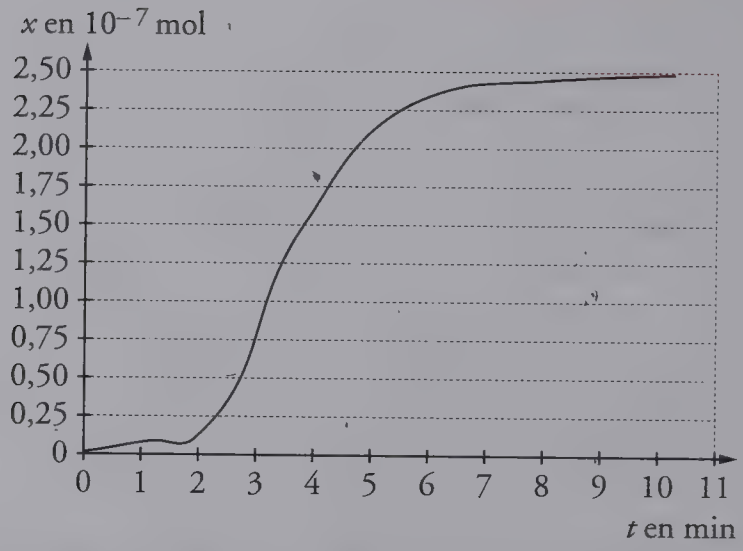


Figure 7. Évolution de l'avancement au cours du temps

Voir l'*Annabac 2007 Corrigés Physique S*, sujet 4, pour la partie **1** de cet exercice.

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Spectrophotométrie.
– Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide d'une courbe d'évolution tracée.
– Définition du temps de demi-réaction, détermination à partir de résultats expérimentaux.

Conseils du correcteur

Partie 2

2 **1.** L'absorbance est proportionnelle à la concentration molaire des ions permanganate. Ces deux grandeurs évoluent donc de la même manière au cours du temps.

4. a) Le terme $\left(\frac{dx}{dt}\right)$, dans l'expression de la vitesse volumique, représente la valeur du coefficient directeur d'une tangente à la courbe $x = f(t)$ en un point donné.

CORRIGÉ

2. SUIVI CINÉTIQUE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

1 1. L'absorbance de la solution aqueuse de permanganate est significative, c'est-à-dire importante, **entre 510 nm et 560 nm** environ. La solution absorbe donc dans le domaine du vert-jaune et laisse passer la lumière dans le bleu-rouge. Elle nous apparaît donc **violette**.

2. Pour réaliser une étude spectroscopique, il faut que la longueur d'onde utilisée soit comprise dans le domaine où l'absorbance de la solution est importante. Ici un laser de longueur d'onde 540 nm, comprise entre 510 nm et 560 nm, est donc adapté à l'étude d'une solution contenant des ions permanganate.

2 1. L'équation de la réaction montre que les ions permanganate MnO_4^- disparaissent au cours de la transformation. Leur concentration diminue donc au cours du temps, tout comme l'absorbance qui est proportionnelle à cette concentration. C'est effectivement ce que nous observons sur la **figure 6**.

2. Les quantités de matière initiales des ions permanganate et d'acide oxalique s'expriment par :

$$n(MnO_4^-)_i = [MnO_4^-]_i V_1 \text{ et } n(H_2C_2O_4)_i = [H_2C_2O_4]_i V_2$$

soit numériquement, avec $[MnO_4^-]_i = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}, $V_1 = V_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ L et $[H_2C_2O_4]_i = 12{,}5 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{n(MnO_4^-)_i = 5{,}0 \times 10^{-7} \text{ mol et } n(H_2C_2O_4)_i = 1{,}3 \times 10^{-6} \text{ mol}}$$

3. Dressons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$2\,MnO_{4(aq)}^- + 5\,H_2C_2O_{4(aq)} + 6\,H_3O^+ = 2\,Mn_{(aq)}^{2+} + 10\,CO_{2(aq)} + 14\,H_2O_{(\ell)}$					
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**					
État initial	$x = 0$ mol	$n(MnO_4^-)_i$	$n(H_2C_2O_4)_i$	excès	0	0	solvant
État intermédiaire	x	$n(MnO_4^-)_i - 2x$	$n(H_2C_2O_4)_i - 5x$	excès	$2x$	$10x$	solvant
État final	$x_f = x_{max}$	$n(MnO_4^-)_i - 2x_{max}$	$n(H_2C_2O_4)_i - 5x_{max}$	excès	$2x_{max}$	$10x_{max}$	solvant

Quel que soit l'état du système, les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles, soit :

$$n(MnO_4^-) = n(MnO_4^-)_i - 2x \geqslant 0$$

donc $$x \leqslant \frac{n(MnO_4^-)_i}{2} = 2{,}5 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

et $$n(H_2C_2O_4) = n(H_2C_2O_4)_i - 5x \geqslant 0$$

donc $$x \leqslant \frac{n(H_2C_2O_4)_i}{5} = 2{,}5 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

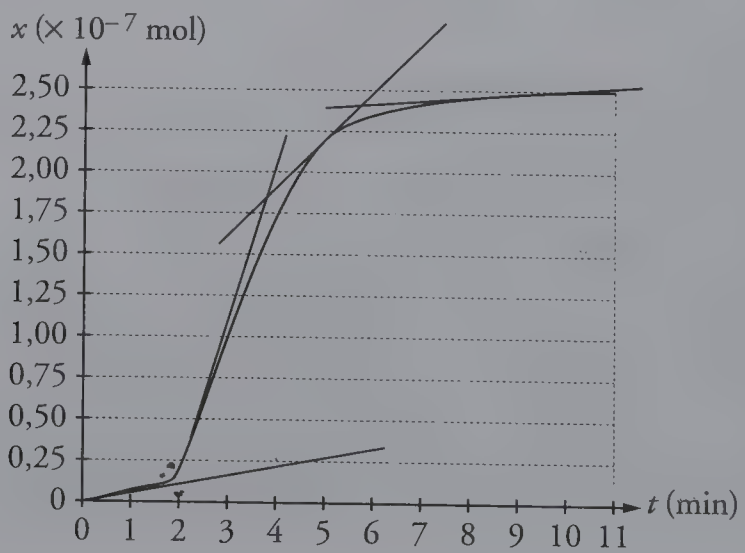
Les deux inégalités sont simultanément vérifiées tant que $x \leqslant 2{,}5 \times 10^{-7}$ mol, donc l'avancement maximal de la réaction vaut :

$$\boxed{x_{max} = 2{,}5 \times 10^{-7} \text{ mol}}$$

Remarque. Le mélange initial est stœchiométrique.

4. a) La vitesse volumique de réaction $v(t_i)$ à un instant de date t_i, est proportionnelle au coefficient directeur $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_i}$ de la tangente (T_i) à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_i. Le calcul de ce coefficient directeur permet donc d'évaluer $v(t_i)$ puisque $v(t_i) = \frac{1}{V_{mél}}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_i}$.

b) La vitesse de la réaction évolue au cours du temps comme les coefficients directeurs des tangentes à la courbe $x = f(t)$.



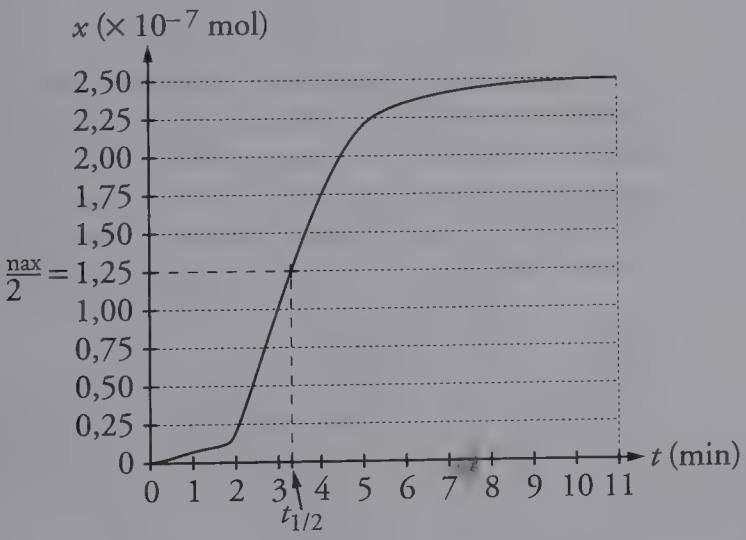
Or ces coefficients directeurs, initialement quasi nuls, commencent à augmenter jusque vers $t = 3{,}5$ min puis diminuent au-delà pour redevenir pratiquement nuls à partir de $t = 7$ min. Il en est donc de même pour la vitesse de la réaction.

Remarque. L'évolution de la vitesse de réaction au cours du temps peut vous surprendre car elle ne fait pas que diminuer comme c'est généralement le cas. Il s'agit ici d'une réaction un peu particulière car elle s'autocatalyse lors de la formation des ions manganèse(II) Mn^{2+}.

5. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de l'avancement final :

$$\boxed{x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}}$$

6. Dans le cas de la transformation totale que nous étudions, $x_f = x_{max}$. Nous cherchons donc l'abscisse $t_{1/2}$ du point de la courbe $x = f(t)$ dont l'ordonnée vaut $\frac{x_{max}}{2} = 1{,}25 \times 10^{-7}$ mol.



Nous lisons :

$$\boxed{t_{1/2} = 3{,}3 \text{ min}}$$

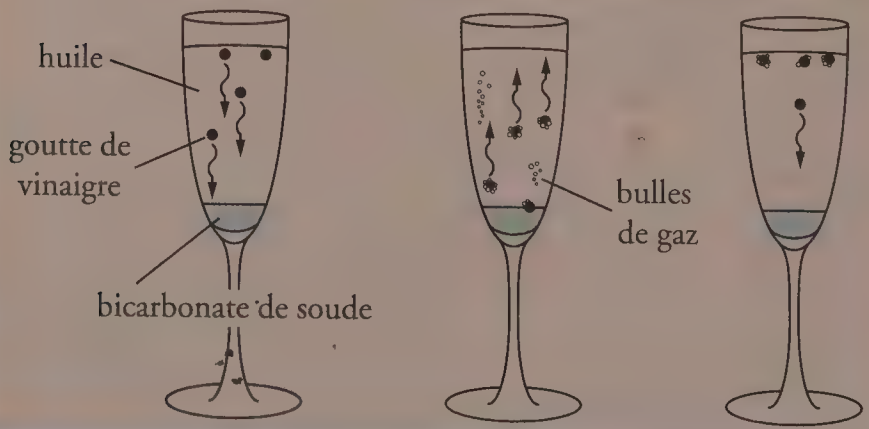
Quand un acide rencontre une base...

*Les **parties 1, 2 et 3** sont indépendantes.*

Document

[...] le vinaigre pénètre dans l'huile en formant des gouttelettes qui descendent au fond du verre. Puis, à peine touchent-elles le fond qu'elles remontent jusqu'à la surface, avant de redescendre à nouveau... Il faut attendre cinq bonnes minutes avant que cette danse ne s'arrête !... »
« ... Au bout du voyage, les gouttes entrent en contact avec le bicarbonate de soude. Cela provoque une réaction chimique qui conduit à une émission de dioxyde de carbone. Rapidement, le gaz ainsi créé s'agrège en bulles qui s'accrochent sur les gouttelettes de vinaigre. Le volume de ces bulles augmente jusqu'à ce qu'elles remontent, entraînant avec elles les gouttelettes. Une fois arrivées à la surface, les bulles éclatent. Résultat : débarrassées des bulles les petites gouttes de vinaigre redescendent dans l'huile. Et le manège recommence, jusqu'à disparition du vinaigre.

D'après **Alain Schuhl** dans *Science et Vie junior*, N° 165, juin 2003.



L'expérience instructive, très simple à réaliser, dont parle le **document** précédent, consiste à disposer du bicarbonate de soude au fond d'une flûte à champagne, puis à y ajouter délicatement de l'huile végétale claire et, au-dessus, du vinaigre (voir le texte et le schéma du **document** pour la description de l'expérience).

L'étude de la transformation chimique entre le bicarbonate de soude et le vinaigre fait l'objet cet exercice.

1. ÉTUDE DE L'HUILE

L'acide oléique a pour formule semi-développée :

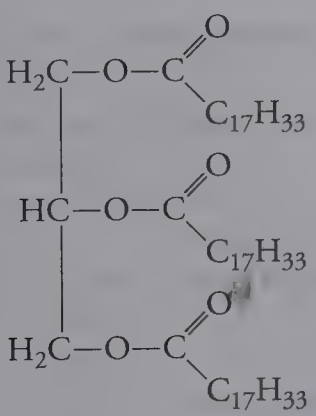
$$H_3C—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$

On le notera simplement $C_{17}H_{33}COOH$.

On considère que l'huile alimentaire utilisée dans l'expérience est composée uniquement de triester de l'acide oléique et du propan-1,2,3-triol, de formule semi-développée $HOCH_2—CHOH—CH_2OH$.

1 Donner l'autre nom du propan-1,2,3-triol.

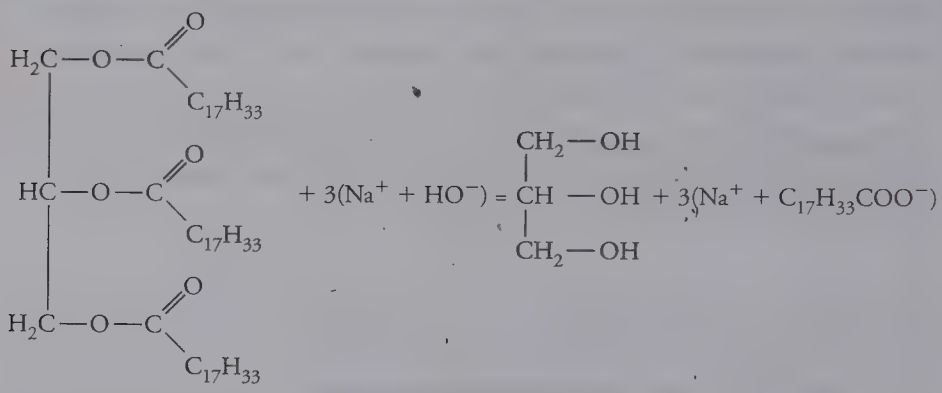
2 Recopier la formule du triester ci-dessous et entourer la (ou les) fonction(s) caractéristique(s).



3 En milieu très basique (soude concentrée) et à chaud, l'huile subit une hydrolyse basique.

Quel est l'autre nom donné à cette transformation chimique ?

4 L'équation de la réaction chimique associée à cette transformation s'écrit :



Nommer les produits obtenus.

2. ÉTUDE DU VINAIGRE

Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide acétique de formule CH_3COOH. On mesure le pH d'une solution diluée. Le pH vaut 3,40 et la concentration de la solution diluée est $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

Données

• Pour le couple acido-basique CH_3COOH/CH_3COO^-, $pK_a = 4{,}75$.

• On admet que la conductivité σ d'une solution ionique est fonction des concentrations molaires $[M^+]$ et $[X^-]$ en ions M^+ et X^- et de leurs conductivités molaires ioniques $\lambda(M^+)$ et $\lambda(X^-)$ selon la loi : $\sigma = \lambda(M^+) \cdot [M^+] + \lambda(X^-) \cdot [X^-]$.
Les unités sont celles du système SI : conductivité en S · m^{-1} ; concentrations molaires en mol · m^{-3} et conductivités molaires ioniques en S · m^2 · mol^{-1}.

• Valeurs des conductivités molaires ioniques :
$\lambda(H_3O^+) = 35{,}0 \times 10^{-3}$ S · m^2 · mol^{-1} ;
$\lambda(CH_3COO^-) = 4{,}09 \times 10^{-3}$ · S · m^2 · mol^{-1}.

1 Écrire l'équation modélisant la réaction chimique entre l'acide acétique et l'eau.

2 Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre associée à cette réaction.
Calculer sa valeur numérique.

3 Établir le tableau d'avancement de la réaction. Calculer le taux d'avancement de celle-ci.
Conclure.

4 On mesure la conductivité de la solution diluée d'acide acétique et on trouve $\sigma = 15{,}5 \times 10^{-3} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.
Retrouver la valeur de son pH.

3. ÉTUDE DE LA RÉACTION

Données et rappels

• Température absolue T. Elle se mesure en kelvins (K) et vaut $T = 273 + \theta$, θ étant la température exprimée en degrés Celsius (°C).

• Loi des gaz parfaits. La pression p, le volume V et la température absolue T d'une quantité de matière n de gaz sont liés par la relation $pV = nRT$. Dans le système international, la constante R vaut :

$$R = 8{,}31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• Couples acido-basiques
On rappelle que le pK_a du couple acide acétique/ion acétate vaut $pK_a = 4{,}75$.
Celui du couple $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$ vaut $pK_a = 6{,}35$.

• On donne les masses molaires :
$M(NaHCO_3) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(CH_3COOH) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

On considère la réaction chimique correspondant à la transformation qui a lieu lorsque la gouttelette de vinaigre touche le bicarbonate de soude solide se trouvant au fond du verre.
Le « bicarbonate de soude » du commerce est en réalité de l'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_{3(s)}$. Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide acétique $CH_3COOH_{(aq)}$.

1 Écrire l'équation de la réaction chimique étudiée.

2 Calculer la quantité de matière à l'état initial correspondant à 1,00 g d'hydrogénocarbonate de sodium.

3 La quantité de matière d'acide acétique à l'état initial contenue dans une goutte de vinaigre, de volume $V = 3{,}7 \times 10^{-2} \cdot \text{cm}^3$, est égale à $3{,}7 \times 10^{-5} \cdot \text{mol}$.
Établir le tableau d'avancement de la réaction. En déduire l'avancement maximal et le réactif limitant.

4 Dans les conditions de l'expérience, la pression est $p = 1\ 020$ hPa et $\theta = 25\ °\text{C}$. Le volume total de gaz dégagé par la réaction, dans les conditions de l'expérience, vaut 0,89 mL.
Déterminer la valeur numérique de l'avancement final x_f de cette réaction.

5 Calculer le taux d'avancement final τ de cette transformation et conclure.

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Saponification d'un corps gras.
- Conductimétrie.
- Réactions acido-basiques.
- Constante d'équilibre, taux d'avancement final, notion de pH.

Conseils du correcteur

Partie 2

2 La constante d'acidité K_a est une constante d'équilibre associée à la réaction d'un acide avec l'eau.

4 Déterminez l'expression de la concentration molaire des ions oxonium H_3O^+ en fonction de la conductivité σ pour calculer le pH de la solution sachant que $\text{pH} = -\log [H_3O^+]$. Attention, dans cette dernière relation, la concentration des ions oxonium doit être exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ alors qu'elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ dans l'expression de la conductivité.

Partie 3

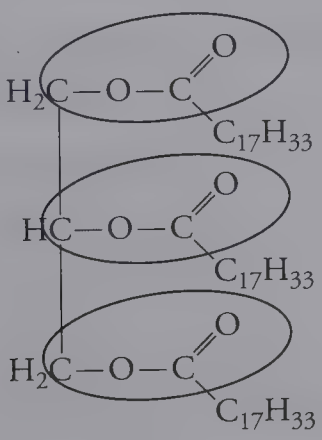
4 Utilisez l'équation d'état des gaz parfaits où le volume du gaz est exprimé en m^3 ($1\ \text{mL} = 1 \times 10^{-6}\ \text{m}^3$).

CORRIGÉ

1. ÉTUDE DE L'HUILE

1. Le propan-1,2,3-triol a pour nom usuel **glycérol.**

2. Le triester possède, comme son nom l'indique, trois fonctions **ester** entourées ci-dessous :



3. L'hydrolyse basique porte aussi le nom de **saponification.**

4. Parmi les produits obtenus nous reconnaissons le **propan-1,2,3-triol** de formule $HOCH_2—CH(OH)—CH_2OH$ et l'**oléate de sodium** en solution noté $(Na^+ + C_{17}H_{33}COO^-)$.

2. ÉTUDE DU VINAIGRE

1. Équation de la réaction entre l'acide acétique (ou acide éthanoïque) et l'eau :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$$

2 La constante d'équilibre associée à cette réaction n'est autre que la constante d'acidité K_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- :

$$K = K_a = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$$

Sachant que $K_a = 10^{-pK_a}$ et avec $pK_a = 4{,}75$, nous calculons :

$$K = K_a = 1{,}78 \times 10^{-5}$$

3 Établissons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n(CH_3COOH)_i$	solvant	0	0
État intermédiaire	x	$n(CH_3COOH)_i - x$	solvant	x	x
État final	$x_f = x_{éq}$	$n(CH_3COOH)_i - x_{éq}$	solvant	$x_{éq}$	$x_{éq}$

Le taux d'avancement final de la réaction s'exprime par :

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}}$$

Si nous considérons un volume V de solution de concentration molaire $c = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} en acide acétique apporté, nous pouvons écrire :

$$x_{éq} = n(H_3O^+)_{éq} = [H_3O^+]_{éq} V = 10^{-pH} V$$

L'expression de l'avancement maximal s'obtient en considérant la transformation totale, où l'acide acétique est le réactif limitant :

$$n(CH_3COOH)_f = n(CH_3COOH)_i - x_{max} = cV - x_{max} = 0 \text{ mol}$$

donc :

$$x_{max} = cV$$

Nous aboutissons alors à l'expression de τ suivante :

$$\tau = \frac{10^{-pH} V}{cV} = \frac{10^{-pH}}{c}$$

Numériquement, avec $pH = 3{,}40$ et $c = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$, nous trouvons :

$$\boxed{\tau = 3{,}98 \times 10^{-2}}$$

Nous avons donc $\tau \ll 1$ ce qui implique que **la transformation est limitée** (ou partielle).

4 À température constante, la conductivité σ de la solution ne dépend que des concentrations molaires des espèces ioniques en solution, d'où :

$$\sigma = \lambda(CH_3COO^-)[CH_3COO^-]_{éq} + \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]_{éq}$$

Or d'après le tableau d'évolution du système chimique :

$$n(CH_3COO^-)_{éq} = n(H_3O^+)_{éq} = x_{éq}$$

alors :

$$[CH_3COO^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq}$$

donc :

$$\sigma = (\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)) \cdot [H_3O^+]_{éq}$$

et :

$$[H_3O^+]_{éq} = \frac{\sigma}{\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

Pour que cette concentration molaire soit exprimée en $mol \cdot L^{-1}$ nous devons écrire :

$$[H_3O^+]_{éq} = \frac{\sigma}{\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)} \times 10^{-3}$$

Nous en tirons alors l'expression du pH de la solution :

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log \left[\frac{\sigma}{\lambda(CH_3COO^-) + \lambda(H_3O^+)} \times 10^{-3}\right]$$

Et nous calculons, avec $\sigma = 15{,}5 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$,
$\lambda(CH_3COO^-) = 4{,}09 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
et $\lambda(H_3O^+) = 35{,}0 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$:

$$\boxed{pH = 3{,}40}$$

qui est bien la valeur donnée dans l'énoncé.

3. ÉTUDE DE LA RÉACTION

1 L'équation de la réaction étudiée s'écrit :

$$NaHCO_{3(s)} + CH_3COOH_{(aq)} = CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} + Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

2 La quantité de matière d'hydrogénocarbonate de sodium à l'état initial s'exprime par :

$$n(NaHCO_3)_i = \frac{m(NaHCO_3)_i}{M(NaHCO_3)}$$

Numériquement, avec $m(NaHCO_3)_i = 1{,}00$ g et $M(NaHCO_3) = 84$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$n(NaHCO_3)_i = 1{,}2 \times 10^{-2} \text{ mol} = 12 \text{ mmol}$$

3 Établissons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$NaHCO_{3(s)}$	+ $CH_3COOH_{(aq)}$	= $CO_{2(g)}$	+ $CH_3COO^-_{(aq)}$	+ $Na^+_{(aq)}$	+ $H_2O_{(\ell)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
État initial	$x = 0$ mol	$1{,}2 \times 10^{-2}$	$3{,}7 \times 10^{-5}$	0	0	0	solvant
État intermédiaire	x	$1{,}2 \times 10^{-2} - x$	$3{,}7 \times 10^{-5} - x$	x	x	x	solvant
État final	x_f	$1{,}2 \times 10^{-2} - x_f$	$3{,}7 \times 10^{-5} - x_f$	x_f	x_f	x_f	solvant

Quel que soit l'état du système, les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles, soit :

$$n(NaHCO_3) = 1{,}2 \times 10^{-2} - x \geqslant 0 \text{ donc } x \leqslant 1{,}2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(CH_3COOH) = 3{,}7 \times 10^{-5} - x \geqslant 0 \text{ donc } x \leqslant 3{,}7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Les deux inégalités sont simultanément vérifiées tant que $x \leqslant 3{,}7 \times 10^{-5}$ mol, ce qui implique comme valeur de l'avancement maximal :

$$x_{max} = 3{,}7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

La quantité de matière d'acide acétique est alors nulle dans l'état final de la transformation supposée totale ($x_f = x_{max}$). Le réactif limitant est donc **l'acide acétique**.

4 En considérant le dioxyde de carbone comme un gaz parfait, son volume s'exprime par :

$$V(CO_2)_f = \frac{n(CO_2)_f RT}{p(CO_2)_f}$$

Ce volume est lié à l'avancement final car $n(CO_2)_f = x_f$, donc :

$$V(CO_2)_f = \frac{x_f RT}{p(CO_2)_f}$$

alors :

$$x_f = \frac{p(CO_2)_f V(CO_2)_f}{RT}$$

Numériquement avec $p(CO_2)_f = 1\ 020 \times 10^2$ Pa, $V(CO_2) = 0{,}89 \times 10^{-6}$ m^3, $T = \theta + 273 = 298$ K et $R = 8{,}31$ J · K^{-1} · mol^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{x_f = 3{,}7 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$

5 Le taux d'avancement final τ s'exprime par :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

En utilisant la valeur de x_f obtenue précédemment et, avec $x_{max} = 3{,}7 \times 10^{-5}$ mol, nous obtenons :

$$\boxed{\tau = 0{,}99}$$

La transformation étudiée peut donc être considérée **totale** car $\tau \approx 1$.

7 LIBAN JUIN 2006 4 POINTS

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

- $pK_{a1}(HNO_2/NO_2^-) = 3{,}3$
- $pK_{a2}(HCOOH/HCOO^-) = 3{,}8$
- $pK_e = 14{,}0$

1. ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux $HNO_{2(aq)}$, de concentration en soluté apporté $C_1 = 0{,}20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a pour valeur $pH_1 = 1{,}3$. Celui d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium $(HCOO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)})$ de concentration en soluté apporté $C_2 = 0{,}40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a pour valeur $pH_2 = 8{,}7$.

1 1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.

2. Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.

2 1. Sur l'axe des pH, donné en **annexe** (à rendre avec la copie), placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu.

2. Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions précédentes.

2. ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

1 On mélange un même volume $v = 200$ mL de chacune des deux solutions précédentes. La quantité de matière d'acide nitreux introduite dans le mélange est $n_1 = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol et celle de méthanoate de sodium est $n_2 = 8{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate.

2. Exprimer, puis calculer, le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à cette équation, dans l'état initial du système chimique.

3. Exprimer le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,éq}$ en fonction des constantes d'acidité des couples, puis la calculer.

4. Conclure sur le sens d'évolution de la réaction écrite en **1.**

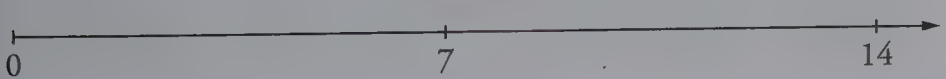
2 **1.** Compléter le tableau d'avancement, donné en **annexe.**
La valeur de l'avancement final, dans l'état d'équilibre, est $x_{éq} = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol.

2. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre.

3. En déduire la valeur de $Q_{r,éq}$ et la comparer à la valeur obtenue à la question **1** **3.**

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 $pH_3 = 4$.

Annexe



Axe des pH

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

Tableau d'avancement de la transformation entre l'acide nitreux et le méthanoate de sodium

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Écriture de l'équation d'une réaction associée à une transformation acido-basique et de sa constante d'équilibre.
– Diagramme de prédominance, notion de pH.
– Expression littérale du quotient de réaction dans différents états du système.
– Critère d'évolution spontanée.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 **1.** et **2.** La concentration de l'eau n'intervient pas dans l'expression de la constante d'équilibre car c'est ici le solvant.

2 **1.** L'acide HA d'un couple acide/base, noté HA/A^-, prédomine en solution si $[HA] > [A^-]$, soit si $pH < pK_a$.

Partie 2

1 **2.** Considérez nulle la concentration molaire de chacune des espèces acido-basiques dès lors qu'elle ne prédomine pas en solution.

3 Utilisez le fait que, quel que soit le couple acide/base HA/A^- considéré en solution, le pH de la solution vérifie toujours $pH = pK_a(HA/A^-) + \log \dfrac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$.

CORRIGÉ

1. ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

1 **1.** L'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau s'écrit :

$$HNO_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)} = H_3O^+ + NO_{2(aq)}^-$$

La constante d'équilibre associée à cette équation s'exprime :

$$K_1 = K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [NO_2^-]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}}$$

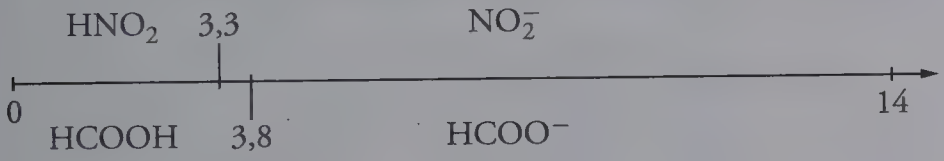
2. L'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau s'écrit :

$$\boxed{HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

La constante d'équilibre associée à cette équation s'exprime :

$$\boxed{K_2 = \frac{[HCOOH]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}{[HCOO^-]_{éq}}}$$

2 1. L'acide d'un couple prédomine en solution devant sa base conjuguée lorsque le pH de celle-ci est inférieur au pK_a du couple acide/base considéré, comme on le voit sur l'axe des pH ci-dessous.



Axe des pH

2. Dans la solution d'acide nitreux dont le pH vaut 1,3 c'est l'**acide nitreux HNO_2** qui prédomine car $pH_1 < pK_{a1}$.
Dans la solution de méthanoate de sodium dont le pH vaut 8,7 c'est l'**ion méthanoate $HCOO^-$** qui prédomine car $pH_2 > pK_{a2}$.

2. ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

1 1. La réaction acido-basique qui a lieu entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate s'écrit :

$$\boxed{HNO_{2(aq)} + HCOO^-_{(aq)} = NO^-_{2(aq)} + HCOOH_{(aq)}}.$$

2. Le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ associé à cette équation s'écrit :

$$\boxed{Q_{r,i} = \frac{[NO_2^-]_i \cdot [HCOOH]_i}{[HNO_2]_i \cdot [HCOO^-]_i}}$$

Nous faisons l'approximation que :

$$[NO_2^-]_i = [HCOOH]_i \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

donc : $\boxed{Q_{r,i} \approx 0}$

Remarque. Le calcul rigoureux peut être réalisé en utilisant la relation $pH_i = pK_a + \log \frac{[A^-]_i}{[HA]_i}$ qui nous donne alors $\frac{[NO_2^-]_i}{[HNO_2]_i} = 10^{pH_1 - pK_{a1}}$ et $\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = 10^{pH_2 - pK_{a2}}$. Dans la mesure où le mélange ne modifie pas initialement le rapport des concentrations entre l'acide et sa base conjuguée nous aboutissons à :

$$Q_{r,i} = \frac{10^{pH_1 - pK_{a1}}}{10^{pH_2 - pK_{a2}}} = \frac{10^{1,3-3,3}}{10^{8,7-3,8}} = 10^{-6,9} = 1,3 \times 10^{-7} \approx 0$$

3. Le quotient de réaction dans l'état d'équilibre s'écrit :

$$Q_{r,éq} = \frac{[NO_2^-]_{éq} \cdot [HCOOH]_{éq}}{[HNO_2]_{éq} \cdot [HCOO^-]_{éq}}$$

$$= \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [NO_2^-]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}} \times \frac{[HCOOH]_{éq}}{[H_3O^+]_{éq} \cdot [HCOO^-]_{éq}}$$

soit : $\boxed{Q_{r,éq} = K_{a1} \times \frac{1}{K_{a2}}}$

Numériquement, avec :

$$K_{a1} = 10^{-pK_{a1}} = 10^{-3,3} \quad \text{et} \quad K_{a2} = 10^{-pK_{a2}} = 10^{-3,8},$$

nous calculons : $\boxed{Q_{r,éq} = 3,2}$

4. Le système chimique est dans un état tel que $Q_{r,i} < Q_{r,éq}$, il va donc évoluer spontanément dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction.

2 1. Complétons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation		$HNO_{2(aq)} + HCOO^-_{(aq)} = NO^-_{2(aq)} + HCOOH_{(aq)}$			
État du système chimique	**Avancement (mol)**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$	n_1	n_2	0	0
État intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
État d'équilibre	$x = x_{éq}$	$n_1 - x_{éq}$	$n_2 - x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

2. Exprimons les concentrations molaires des différentes espèces chimiques, autres que le solvant, présentes à l'équilibre :

$$[NO_2^-]_{éq} = [HCOOH]_{éq} = \frac{x_{éq}}{2v}, \quad [HNO_2]_{éq} = \frac{n_1 - x_{éq}}{2v}$$

et $$[HCOO^-]_{éq} = \frac{n_2 - x_{éq}}{2v}.$$

Numériquement, avec $x_{éq} = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol, $v = 200 \times 10^{-3}$ L, $n_1 = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_2 = 8{,}0 \times 10^{-2}$ mol, nous calculons :

$$\boxed{[NO_2^-]_{éq} = [HCOOH]_{éq} = 8{,}3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{[HNO_2]_{éq} = 1{,}8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{[HCOO^-]_{éq} = 0{,}12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

3. En utilisant les valeurs non arrondies des concentrations molaires calculées à la question précédente nous obtenons :

$$\boxed{Q_{r,éq} = 3{,}3}$$

En comparant à la valeur obtenue au ❶ **3**, nous retrouvons bien la même valeur pour le quotient de réaction à l'équilibre.

❸ De l'expression de la constante d'acidité K_{a1} du couple HNO_2/NO_2^-, $K_{a1} = \dfrac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [NO_2^-]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}}$, nous tirons :

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[NO_2^-]_{éq}}{[HNO_2]_{éq}}$$

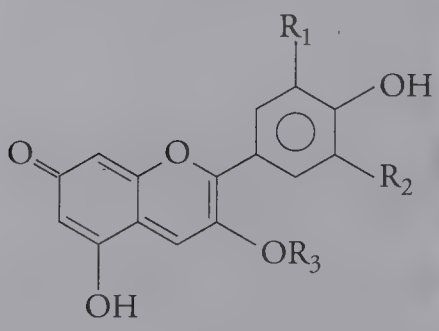
Numériquement, avec $pK_{a1} = 3{,}3$ et les valeurs des concentrations molaires des espèces HNO_2 et NO_2^- à l'équilibre dans le mélange, nous calculons :

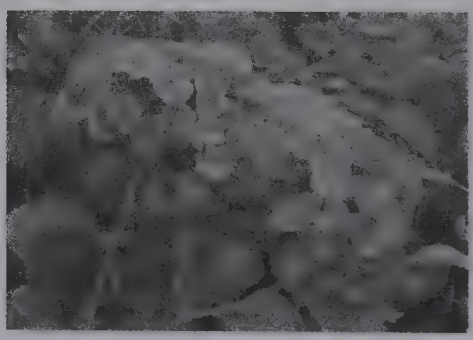
$$\boxed{pH = 4{,}0}$$

qui est bien la valeur fournie dans le sujet.

À quoi est due la couleur des fleurs d'hortensias ?

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels.
Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales.
La couleur violette est due à la molécule suivante que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.





© M. Alexander/BIOS

1. INTRODUCTION

HA peut appartenir à deux couples H_2A^+/HA de $pK_{a1} = 4{,}3$ et HA/A^- de $pK_{a2} = 7$.
L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue.
On rappelle que $pK_e = 14$.

1. Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

2. Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.

2. COMPORTEMENT DE HA EN TANT QU'ACIDE

1. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.

2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.

3. Le pH d'une solution contenant HA est de 10.
À partir de l'expression de K, évaluer littéralement puis calculer le rapport $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$.

4. En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

3. COMPORTEMENT DE HA EN TANT QUE BASE

1. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.

2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{a_1} et K' ?

4. CONCLUSION : COULEUR DES HORTENSIAS

1. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+, HA et A^- suivant les valeurs du pH.

2. Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elle changer de couleur suivant la nature du sol ?

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Acide de Brönsted et notion de couple acide/base.
– Constante d'acidité K_A, notion de pH et diagramme de prédominance.
– Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique.

Conseils du correcteur

Partie 3

2 Multipliez le numérateur et le dénominateur de l'expression de K' par $[H_3O^+]_{éq}$ pour faire apparaître le produit ionique de l'eau K_e et la constante d'acidité K_{a1}.

Partie 4

1 Remémorez-vous que l'acide d'un couple prédomine devant sa base conjuguée lorsque $pH < pK_A$, et non pas lorsque $pH < 7$!

CORRIGÉ

1. INTRODUCTION

1 Un acide selon Brönsted est une espèce chimique susceptible de **donner un proton H^+**.

2 Dans le couple H_2A^+/HA, c'est l'espèce H_2A^+ qui est la forme acide et l'espèce HA qui est la forme basique.
Dans le couple HA/A^-, c'est l'espèce HA qui est la forme acide et l'espèce A^- qui est la forme basique.

Remarque. L'espèce HA est donc la base d'un couple et l'acide d'un autre couple. Il s'agit d'une espèce amphotère comme l'eau.

2. COMPORTEMENT DE HA EN TANT QU'ACIDE

1 Écrivons l'équation de la réaction de l'acide HA avec l'eau :

$$\boxed{HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+}$$

2 La constante d'équilibre K de cette réaction s'écrit :

$$\boxed{K = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}}$$

Il s'agit de la **constante d'acidité** du couple HA/A^- qui vaut :

$$K = K_{a2} = 10^{-pK_{a2}}$$

$$\boxed{K = 1{,}0 \times 10^{-7}}$$

3 Exprimons le rapport $\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$ à partir de l'expression de K :

$$\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = \frac{K}{[H_3O^+]_{éq}}.$$

Or puisque $K = K_{a2} = 10^{-pK_{a2}}$ et que, par définition, $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH}$, nous aboutissons à :

$$\boxed{\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_{a2}}}$$

Numériquement, avec $pK_{a2} = 7$ et $pH = 10$, nous calculons :

$$\boxed{\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = 1{,}0 \times 10^3}$$

4 Dans la solution de $pH = 10$ nous venons d'établir que $\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} > 1$, soit $[A^-]_{éq} > [HA]_{éq}$, c'est donc la forme basique qui prédomine en solution. En conséquence, nous en déduisons que c'est la teinte de la forme basique qui donnera sa couleur à la solution : le **bleu**.

3. COMPORTEMENT DE HA EN TANT QUE BASE

1 Si HA réagit en tant que base avec l'eau, cette espèce chimique gagne alors un proton H^+, d'où l'équation de la réaction :

$$\boxed{HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = H_2A^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

2 La constante d'équilibre K' de cette réaction s'écrit :

$$\boxed{K' = \frac{[H_2A^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$ nous obtenons :

$$K' = \frac{[H_2A^+]_{éq}[HO^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} \cdot \frac{[H_3O^+]_{éq}}{[H_3O^+]_{éq}} = \frac{[H_2A^+]_{éq}}{[HA]_{éq}[H_3O^+]_{éq}} \cdot [HO^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}$$

où nous reconnaissons les expressions littérales de K_e et K_{a1}, soit :

$$\boxed{K' = \frac{1}{K_{a1}} \times K_e}$$

4. CONCLUSION : COULEUR DES HORTENSIAS

1 Pour le couple HA/A^- la transformation de l'expression de la constante d'acidité K_{a2} conduit à :

$$\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]_{éq}} = \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_{a2}}$$

soit :

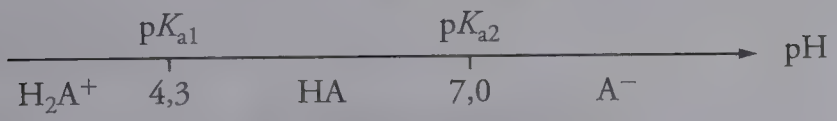
$$\log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = pH - pK_{a2} \quad \text{ainsi} \quad pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}.$$

En solution, A^- prédomine devant HA lorsque $pH > pK_{a2}$ alors que HA prédomine devant A^- lorsque $pH < pK_{a2}$. Un raisonnement analogue pour le couple H_2A^+/HA conduit à :

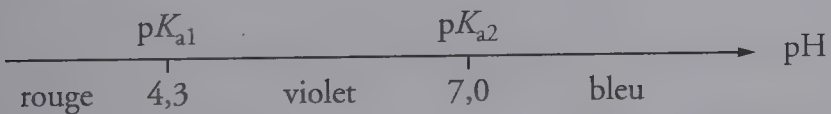
$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HA]_{éq}}{[H_2A^+]_{éq}}$$

En solution, HA prédomine devant H_2A^+ lorsque $pH > pK_{a1}$ alors que H_2A^+ prédomine devant HA lorsque $pH < pK_{a1}$.

Ceci conduit au diagramme de prédominance suivant :



2 Les espèces H_2A^+, HA et A^- étant de couleurs différentes, elles confèrent aux fleurs d'hortensias des couleurs différentes selon la nature acido-basique des sols où elles se trouvent. En effet, les sols imposent le pH de la solution aqueuse que les fleurs absorbent par leurs racines et qui se retrouvent dans les pétales.
Nous avons donc :



9 GUADELOUPE, GUYANE, MARTINIQUE 6,5 POINTS

Analyse d'un lait

*Les **parties 1 et 2** de cet exercice sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.*

On se propose de déterminer les masses en ions chlorure et en acide lactique présents dans un lait.

1. DOSAGE PAR CONDUCTIMÉTRIE

1 On prélève un volume $V_0 = 20{,}0$ mL de lait (solution S_0) et on les introduit dans une fiole jaugée de volume $V_S = 100{,}0$ mL.
On complète avec de l'eau distillée et on homogénéise pour obtenir une solution S, de concentration C_S. Quel rapport existe entre la concentration C_0 de la solution S_0 et la concentration C_S de la solution S ?

2 On verse un volume $V_1 = 10{,}0$ mL de la solution S dans un becher et on y ajoute environ 250 mL d'eau distillée. Indiquer précisément le protocole à suivre pour prélever les 10,0 mL de solution S (matériel utilisé, manipulations à effectuer).

3 On plonge ensuite dans le becher une cellule conductimétrique.
Initialement et après chaque ajout, mL par mL, d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $(Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)})$ de concentration $C_2 = 5{,}00 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} on détermine la conductivité du milieu réactionnel.
Indiquer, sur un schéma annoté, le dispositif expérimental à mettre en place.
Le suivi conductimétrique du dosage permet d'obtenir la courbe d'évolution de la conductivité σ du milieu réactionnel en fonction du volume V_2 de la solution de nitrate d'argent versé (**figure** donnée en **annexe**).

La transformation chimique, rapide, met uniquement en jeu les ions chlorure et les ions argent selon l'équation de réaction :

$$Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)}$$

Rappel. Le chlorure d'argent AgCl est un solide blanc, pratiquement insoluble dans l'eau, qui noircit à la lumière.

4 Quelle est l'origine de la conductivité initiale de la solution ?

5 En utilisant les valeurs des conductivités molaires ioniques données ci-dessous, interpréter la variation de la valeur de la conductivité σ du milieu réactionnel au cours du dosage.
À 25 °C :

- $\lambda(Cl^-_{(aq)}) = 76{,}3 \times 10^{-4}\ m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}$
- $\lambda(NO^-_{3(aq)}) = 71{,}4 \times 10^{-4}\ m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}$
- $\lambda(Ag^+_{(aq)}) = 61{,}9 \times 10^{-4}\ m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}$.

6 Quel événement correspond au point particulier apparaissant sur la courbe $\sigma = f(V_2)$?

7 Déterminer, en utilisant cette courbe, le volume V_{2E} de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

8 Quelle est, à l'équivalence, la relation entre la quantité de matière en ions argent introduits et la quantité de matière en ions chlorure initialement présents ?

9 En déduire la concentration molaire C_S en ions chlorure initialement présents dans la solution S, puis C_0, celle du lait.

10 La masse d'ions chlorure présents dans un litre de lait doit être comprise entre 1,0 g et 2,0 g. Calculer la masse d'ions chlorure présents dans le lait étudié et conclure.

Donnée
Masse molaire des ions chlorure : $M(Cl^-) = 35{,}5\ g \cdot mol^{-1}$.

2. DOSAGE DE L'ACIDE LACTIQUE

Un lait frais ne contient pas d'acide lactique. En vieillissant, le lactose présent dans le lait se transforme en acide lactique, noté par la suite HA.
On dose l'acide lactique, considéré comme le seul acide présent dans le lait étudié, par une solution d'hydroxyde de sodium :

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

de concentration $C_B = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}
On prélève un volume $V_A = 20{,}0$ mL de lait que l'on place dans un bécher et on suit l'évolution du pH en fonction du volume V_B de soude versé.

1 Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange. Quelles caractéristiques doit présenter cette réaction pour être adaptée à un dosage ?

2 Exprimer puis calculer la constante de réaction K correspondante. Conclure.

Données
- Couple acide/base $H_2O/HO^-_{(aq)}$: $pK_{A1} = 14{,}0$
- Couple acide/base H_3O^+/H_2O : $pK_{A2} = 0{,}0$
- Couple acide/base $HA_{(aq)}/A^-_{(aq)}$: $pK_A = 3{,}9$

On obtient les valeurs données dans le tableau suivant.

V_B (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	2,9	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	4,9	6,3	8,0	10,7	11,0	11,3	11,5

3 En utilisant un diagramme de prédominance, déterminer quelle est, entre $HA_{(aq)}$ et $A^-_{(aq)}$, l'espèce chimique prédominante au début du dosage.

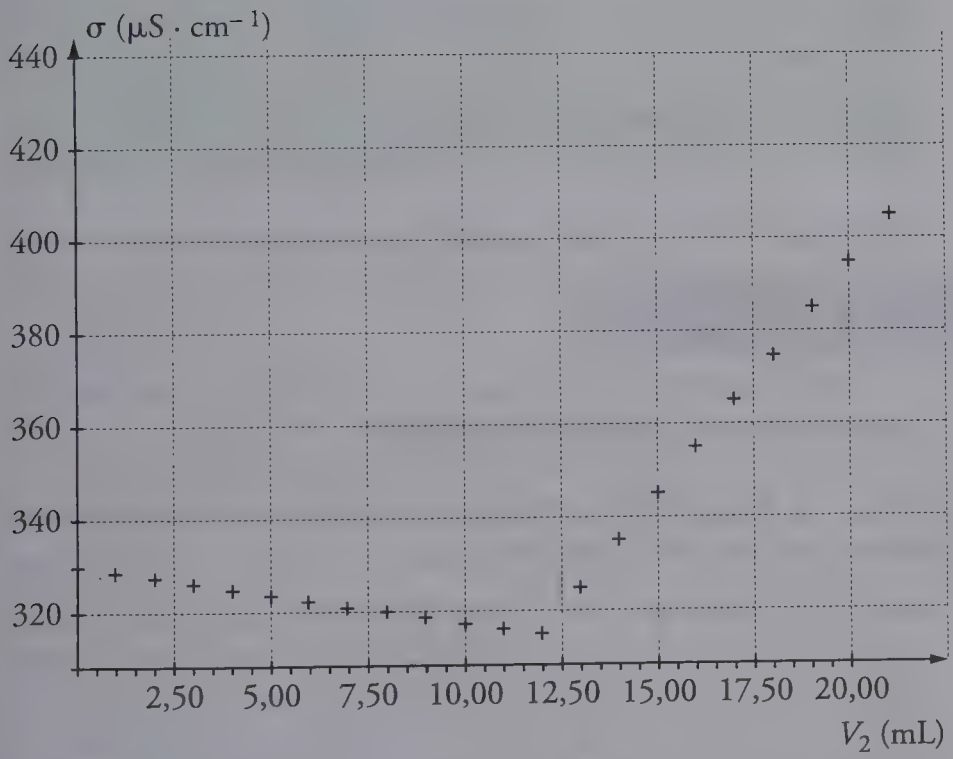
4 Pour quel volume de soude versé, $HA_{(aq)}$ et $A^-_{(aq)}$ sont-elles présentes en quantités égales ?

5 Le tracé du graphe représentant l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé montre que l'équivalence acide/base est atteinte pour un volume de soude $V_B = 12{,}0$ mL.
En déduire la quantité de matière d'acide lactique présente dans le volume V_A de lait.

6 On considère qu'un lait frais a une concentration massique en acide lactique inférieure à 1,8 $g \cdot L^{-1}$.
Quelle est la masse d'acide lactique présente dans un litre de lait ?
Conclure.

Donnée
Masse molaire moléculaire de l'acide lactique : $M(HA) = 90\ g \cdot mol^{-1}$.

Annexe



Courbe d'évolution de la conductivité σ de la solution de lait en fonction du volume V_2 de la solution de nitrate d'argent versé.

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

– Dilution d'une solution.
– Titrages conductimétrique et pH-métrique.
– Constante d'acidité K_A, diagramme de prédominance, produit ionique de l'eau K_e.

Conseils du correcteur

Partie 1

5 Déterminez qualitativement, avant et après l'équivalence, comment évoluent les concentrations molaires de tous les ions en solution.

9 Les ions chlorure initialement présents proviennent du volume V_1 de solution S donc $C_S = \dfrac{n(Cl^-)_i}{V_1}$.

Partie 2

2 Faites apparaître la concentration des ions oxonium $[H_3O^+]_{éq}$ dans l'expression de K.

4 Dans cette situation $\dfrac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = 1$.

CORRIGÉ

1. DOSAGE PAR CONDUCTIMÉTRIE

1 Lors de l'opération de dilution la quantité de matière des ions chlorure, par exemple, est conservée, soit :

$$n(Cl^-)_{prélevé} = n(Cl^-)_S \quad \text{d'où} \quad C_0 V_0 = C_S V_S$$

donc :

$$\boxed{\frac{C_0}{C_S} = \frac{V_S}{V_0}}$$

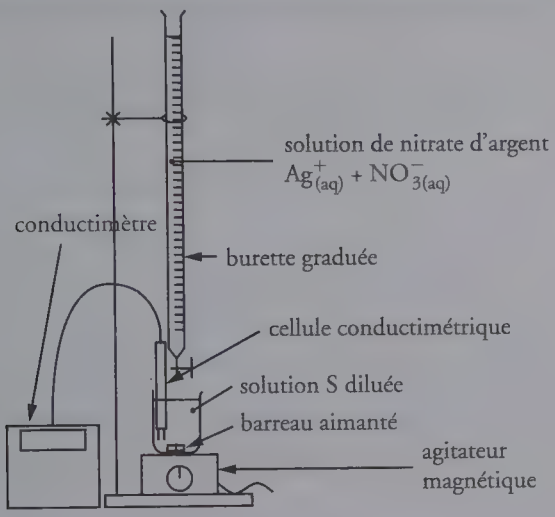
Numériquement, avec $V_0 = 20{,}0 \times 10^{-3}$ L et $V_S = 100{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous obtenons :

$$\boxed{\frac{C_0}{C_S} = 5{,}00}$$

La solution S est cinq fois moins concentrée que la solution S_0.

2 Nous versons un peu plus de 10 mL, de solution S dans un becher et nous en prélevons 10,0 mL à l'aide d'**une pipette jaugée de 10 mL**, préalablement rincée avec la solution S, munie d'**une poire à pipeter**. Ce prélèvement est alors versé dans un deuxième becher.

3 Le dispositif expérimental est schématisé ci-dessous :



4 La conductivité initiale de la solution est due à la **présence d'ions** dans le lait, entre autres les ions chlorure, que nous retrouvons dans la solution S diluée.

5 • **Avant l'équivalence**, lors de l'ajout de la solution titrante de nitrate d'argent $(Ag^+ + NO_3^-)$, tout se passe dans le milieu réactionnel comme si les ions chlorure étaient peu à peu remplacés par des ions nitrate, spectateurs, dont la conductivité molaire est inférieure :

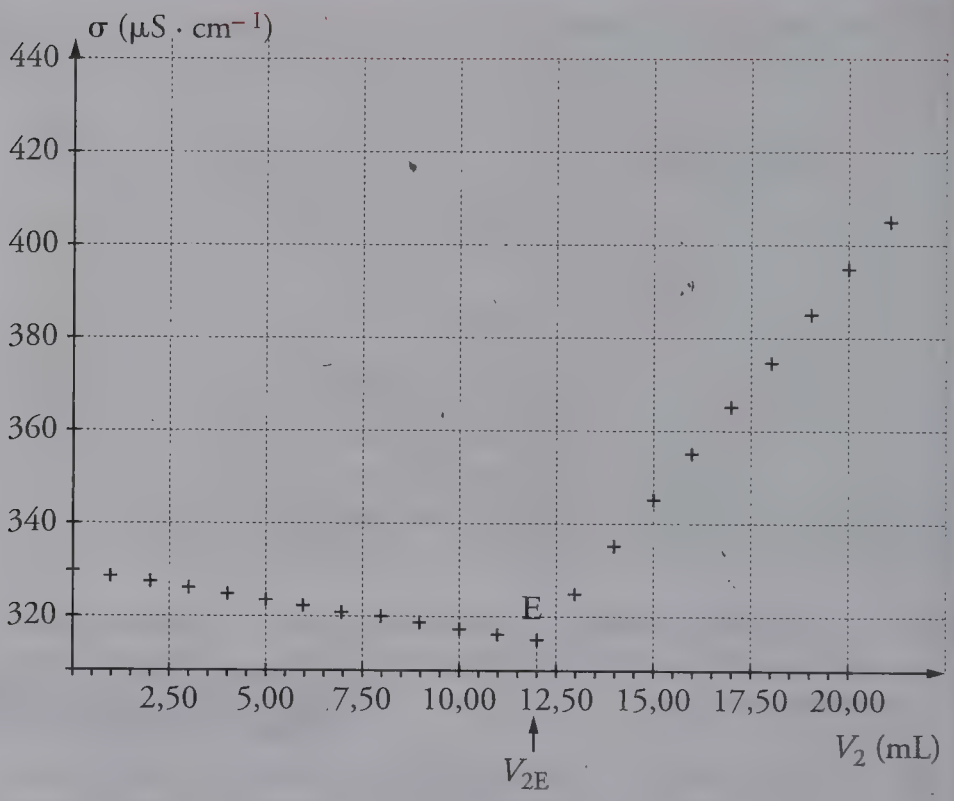
$(\lambda(NO_3^-) = 71{,}4 \times 10^{-4}\ m^2 \cdot S \cdot mol^{-1} < \lambda(Cl^-) = 76{,}3 \times 10^{-4}\ m^2 \cdot S \cdot mol^{-1})$

Ainsi, en négligeant l'effet de la dilution, **la conductivité du mélange diminue** légèrement au début du dosage.

• **Après l'équivalence**, l'ajout de la solution de nitrate d'argent se poursuit. Les ions nitrate, et maintenant également les ions argent, s'accumulent en solution, ce qui conduit à **une nette augmentation de la conductivité** du mélange.

6 Le point correspondant à l'intersection des deux segments de droite sur la courbe $\sigma = f(V_2)$ est le point équivalent E. Le système chimique a atteint **l'état d'équivalence** à ce stade du titrage.

7 Le volume équivalent V_{2E} correspond à l'abscisse du point équivalent E comme nous le voyons sur le graphe à la page suivante.



Graphiquement nous déterminons :

$$\boxed{V_{2E} = 12{,}0 \text{ mL}}$$

Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du titrage.

Équation chimique		$Ag^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$ = $AgCl_{(s)}$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$ mol	$n(Ag^+)_{introduit}$	$n(Cl^-)_i$	0
État à l'équivalence	x_E	$n(Ag^+)_{introduit} - x_E$	$n(Cl^-)_i - x_E$	x_E

À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles, alors :

$n(Ag^+)_E = n(Ag^+)_{introduit} - x_E = 0$ mol donc $x_E = n(Ag^+)_{introduit}$

et $n(Cl^-)_E = n(Cl^-)_i - x_E = 0$ mol donc $x_E = n(Cl^-)_i$.

Nous en déduisons alors qu'à l'équivalence :

$$\boxed{n(Ag^+)_{introduit} = n(Cl^-)_i}$$

9 La quantité de matière d'ions chlorure initialement présents dans le volume V_1 de la solution S introduit dans le becher s'exprime par :

$$n(Cl^-)_i = n(Ag^+)_{introduit} = C_2 V_{2E}$$

d'où la concentration molaire C_S de la solution S en ions chlorure :

$$C_S = \frac{n(Cl^-)_i}{V_1} = \frac{C_2 V_{2E}}{V_1}$$

Numériquement, avec $C_2 = 5{,}00 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}, $V_{2E} = 12{,}0 \times 10^{-3}$ L et $V_1 = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous trouvons :

$$\boxed{C_S = 6{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6{,}00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Nous pouvons alors calculer la valeur de la concentration molaire C_0 de la solution S_0 en ions chlorure, puisque d'après la réponse **1** de la partie **1** :

$$C_0 = 5{,}00\, C_S$$

soit : $\boxed{C_0 = 30{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 30{,}0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$

10 Exprimons la masse m_0 d'ions chlorure contenus dans un volume $V = 1{,}00$ L de lait :

$$m_0 = n(Cl^-)_0 M(Cl) = C_0 V M(Cl)$$

Numériquement, avec $C_0 = 30{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}, $V = 1{,}00$ L et $M(Cl) = 35{,}5$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{m_0 = 1{,}07 \text{ g}}$$

La masse d'ions chlorure obtenue est bien comprise entre 1,0 g et 2,0 g.

2. DOSAGE DE L'ACIDE LACTIQUE

1 Lors du dosage, il se produit la réaction d'équation :

$$HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

Cette transformation doit être **unique**, **rapide** et **totale** pour qu'elle puisse être utilisée lors d'un titrage.

2 La constante d'équilibre K associée à cette réaction s'écrit :

$$K = \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}$$

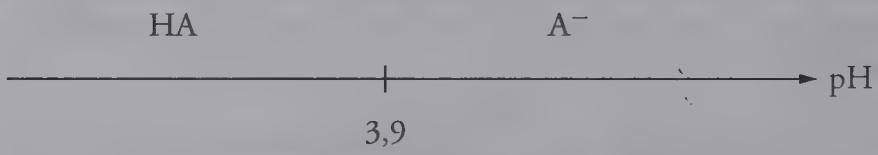
qui conduit, après multiplication du numérateur et du dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$ à :

$$K = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} \times \frac{1}{[H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}} = K_A \times \frac{1}{K_{A1}}$$

Numériquement, avec $K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-3,9}$ et $K_{A1} = 10^{-pK_{A1}} = 10^{-14,0}$, nous calculons :

$$\boxed{K = 1,3 \times 10^{10}}$$

3 Le diagramme de prédominance des espèces du couple acide/base HA/A^- est tel que dessiné ci-dessous.



Nous en déduisons qu'au début du dosage, où le pH du milieu réactionnel est de 2,9, c'est-à-dire inférieur au $pK_A = 3,9$, c'est l'acide lactique qui prédomine en solution.

4 L'expression de la constante d'acidité K_A du couple HA/A^- conduit à la relation :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

Lorsque les espèces HA et A^- sont présentes en quantités égales, alors $[A^-]_{éq} = [HA]_{éq}$, donc $pH = pK_A = 3,9$.
D'après le tableau de mesures, cette condition est réalisée pour un volume de soude versé tel que :

$$\boxed{V_B = 6,0 \text{ mL}}$$

5 Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du titrage.

Équation chimique		$HA_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$ = $A^-_{(aq)}$ + $H_2O_{(\ell)}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n(HA)_i$	$C_B V_{BE}$	0	solvant
État à l'équivalence	x_E	$n(HA)_i - x_E$	$C_B V_{BE} - x_E$	x_E	solvant

À l'état d'équivalence les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles alors :

$$n(\mathrm{HA})_E = n(\mathrm{HA})_i - x_E = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_E = n(\mathrm{HA})_i$$

et $n(\mathrm{HO}^-)_E = C_B V_{BE} - x_E = 0$ mol donc $x_E = C_B V_{BE}$.

L'égalisation de ces deux expressions nous conduit à :

$$n(\mathrm{HA})_i = C_B V_{BE}$$

Numériquement, avec $C_B = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $V_{BE} = 12{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{n(\mathrm{HA})_i = 6{,}00 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

qui est la quantité de matière d'acide lactique présente dans un volume $V_A = 20{,}0$ mL de lait.

6 Soit C_A la concentration molaire en acide lactique du lait étudié, alors :

$$C_A = \frac{n(\mathrm{HA})_i}{V_A}$$

Nous pouvons alors exprimer la masse d'acide lactique $m(\mathrm{HA})_0$ présente dans un volume $V = 1{,}0$ L de lait :

$$m(\mathrm{HA})_0 = n(\mathrm{HA})_0 M(\mathrm{HA}) = C_A V M(\mathrm{HA}) = \frac{n(\mathrm{HA})_i V M(\mathrm{HA})}{V_A}$$

Numériquement, avec $n(\mathrm{HA})_i = 6{,}00 \times 10^{-4}$ mol, $V = 1{,}0$ L, $V_A = 20{,}0 \times 10^{-3}$ L et $M(\mathrm{HA}) = 90$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{m(\mathrm{HA})_0 = 2{,}7 \text{ g}}$$

Puisque la masse d'acide lactique contenue dans un litre de lait est telle que $m(\mathrm{HA})_0 > 1{,}8$ g, nous en déduisons que **le lait étudié n'est pas frais.**

10 POLYNÉSIE FRANÇAISE 4 POINTS
JUIN 2005

Étude d'un produit ménager

L'ammoniac, NH_3, est un gaz qui, dissous dans l'eau, donne une solution basique d'ammoniaque.
Des solutions d'ammoniaque sont vendues dans le commerce.
Ces solutions, après dilution, sont utilisées comme produit nettoyant et détachant.
On se propose d'étudier quelques propriétés de l'ammoniac dissous, puis de déterminer sa concentration dans un de ces produits.

Données

- Masse molaire de l'ammoniac : $M_{NH_3} = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac à 25 °C :

$$K_{A1} = 6{,}3 \times 10^{-10}.$$

- Constante d'acidité du couple H_2O/HO^- à 25 °C :

$$K_{A2} = 1{,}0 \times 10^{-14}.$$

1. L'AMMONIAC DISSOUS $NH_{3(aq)}$

1 L'ammoniac est une base en solution aqueuse.

1. Donner la définition d'une base selon Brönsted.
2. Écrire l'équation de réaction entre l'ammoniac et l'eau.
3. Exprimer et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

2 On dissout dans un volume d'eau V égal à 250 mL une quantité de matière n d'ammoniac égale à $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol. Le pH de la solution S obtenue vaut 10,6.

1. Calculer la concentration c en soluté ammoniac apporté.
2. Calculer la concentration en ion oxonium, H_3O^+, dans la solution.

3. En déduire la concentration en ion hydroxyde, HO^-, dans la solution.

4. Montrer que le taux d'avancement final τ peut s'écrire $\tau = \dfrac{[HO^-]_f}{c}$ puis le calculer. (On pourra utiliser un tableau descriptif de l'évolution du système.)

5. Que peut-on dire de la transformation ?

2. DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAC DE LA SOLUTION COMMERCIALE

1 Dilution de la solution commerciale

Afin de déterminer la concentration c_0 de la solution commerciale, on propose de réaliser un titrage acido-basique de la solution commerciale. Celle-ci étant très concentrée, on fabrique, par dilution, une solution S_1 de concentration c_1 mille fois plus petite.
Parmi les lots de verrerie proposés, choisir, en justifiant, celui que l'on doit utiliser pour réaliser au mieux cette dilution.

Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4
Pipette jaugée 1 mL Becher 100 mL Becher 50 mL	Pipette graduée 10 mL Fiole jaugée 1 L Becher 50 mL	Pipette jaugée 1 mL Fiole jaugée 1 L Becher 50 mL	Pipette jaugée 10 mL Fiole jaugée 1 L Becher 50 mL

2 Titrage acido-basique de la solution diluée

On réalise un titrage pH-métrique de $V_1 = 20{,}0$ mL de solution diluée S_1 par une solution d'acide chlorhydrique $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ de concentration $c_A = 1{,}50 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.
L'équation support du titrage est :

$$NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)}.$$

Pour obtenir l'équivalence il a fallu verser un volume $V_{AE} = 14{,}3$ mL d'acide chlorhydrique.
On note que le pH à l'équivalence vaut 5,7.

1. Définir l'équivalence d'un titrage.

2. Établir la relation à l'équivalence entre c_1, c_A, V_1, V_{AE} où V_{AE} est le volume de solution acide versé à l'équivalence. (On pourra utiliser un tableau descriptif de l'évolution du système chimique.)

3. En déduire c_1, puis c_0.

4. Parmi les indicateurs colorés suivants, choisir, en justifiant, celui qui pourrait être utilisé pour réaliser ce titrage de façon colorimétrique.

Indicateur coloré	Couleur forme acide	Zone de virage	Couleur forme basique
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Rouge de chlorophénol	jaune	5,2 – 6,8	rouge
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Phénolphtaléïne	incolore	8,2 – 10	rouge violacé

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Constante d'équilibre K associée à une réaction acido-basique, produit ionique de l'eau K_e et constante d'acidité K_a.
– pH et taux d'avancement final d'une réaction.
– Titrage pH-métrique, choix d'un indicateur coloré.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 **3.** Exprimez littéralement les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} et faites-en le rapport pour retrouver la constante d'équilibre K.

2 **3.** La concentration molaire des ions hydroxyde HO^- en solution aqueuse est toujours liée à celle des ions oxonium H_3O^+ par le produit ionique de l'eau : $K_e = K_{a2} = [HO^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}$.

Partie 2

2 **2.** Utilisez le fait qu'à l'équivalence les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles.

CORRIGÉ

1. L'AMMONIAC $NH_{3\,(aq)}$

1 1. Une base selon Brönsted est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+.

2. L'ammoniac est une base dont l'équation de la réaction avec l'eau s'écrit :

$$\boxed{NH_{3\,(aq)} + H_2O_{(\ell)} = NH_{4\,(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-}$$

3. **Remarque.** La constante K_{a2} n'est autre que K_e.
La constante d'équilibre K associée à cette réaction, où l'eau est aussi le solvant, s'exprime par :

$$\boxed{K = \frac{[NH_4^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}{[NH_3]_{éq}}}$$

soit aussi :

$$K = \frac{[NH_4^+]_{éq}}{[NH_3]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}} \cdot [HO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}.$$

Numériquement, avec $K_{a1} = 6{,}3 \times 10^{-10}$ et $K_{a2} = 1{,}0 \times 10^{-14}$, nous calculons :

$$\boxed{K = 1{,}6 \times 10^{-5}}$$

2 1. La concentration molaire c de la solution en ammoniac apporté s'exprime par :

$$c = \frac{n}{V}$$

Soit, avec $n = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol et $V = 250 \times 10^{-3}$ L, nous obtenons :

$$\boxed{c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2. Le pH de la solution est lié à la concentration molaire des ions oxonium en solution suivant :

$$pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$$

soit :

$$[H_3O^-]_{éq} = 10^{-pH}.$$

Numériquement, avec pH = 10,6, nous calculons :

$$[H_3O^+]_{éq} = 2{,}5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La concentration molaire des ions hydroxyde est toujours liée à celle des ions oxonium par le produit ionique de l'eau :

$$K_e = K_{a2} = [H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}$$

soit :

$$[HO^-]_{éq} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]_{éq}}.$$

À 25 °C, avec :

$K_{a2} = 1{,}0 \times 10^{-14}$ et $[H_3O^+]_{éq} = 2{,}5 \times 10^{-11}$ mol · L^{-1},

nous trouvons :

$$[HO^-]_{éq} = 4{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. **Remarque.** Ici l'état d'équilibre est l'état final du système.
Dressons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$NH_{3\,(aq)}$ +	$H_2O_{(\ell)}$ =	$NH_{4\,(aq)}^+$ +	$HO_{(aq)}^-$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	cV	excès	0	0
État intermédiaire	x	$cV - x$	excès	x	x
État final	x_f	$cV - x_f$	excès	x_f	x_f

Le taux d'avancement final τ de la réaction s'exprime par définition :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}.$$

En considérant la transformation totale, l'ammoniac étant le réactif en défaut, nous pouvons déterminer l'expression de l'avancement maximal x_{max} :

$$n(NH_3)_f = 0 \text{ mol} = cV - x_{max} \quad \text{donc} \quad x_{max} = cV.$$

Par conséquent, le taux d'avancement final de la réaction s'exprime par :

$$\tau = \frac{x_f}{cV} = \frac{n(OH^-)_f}{cV} \quad \text{et puisque} \quad [HO^-]_f = \frac{n(HO^-)_f}{V}$$

alors :

$$\tau = \frac{[OH^-]_f}{c}$$

Numériquement, avec $c = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $[HO^-]_{éq} = [HO^-]_f = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{\tau = 4{,}0 \times 10^{-2} \text{ soit } 4{,}0\ \%}$$

5. Le taux d'avancement final étant très inférieur à 1 ($\tau \ll 1$), nous en déduisons que la transformation est **partielle** (ou limitée).

2. DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAC DE LA SOLUTION COMMERCIALE

1 La solution S_1 à préparer est telle que $\dfrac{c_0}{c_1} = 1\ 000$. La quantité de matière d'ammoniac dans le volume V de la solution S_1 provient du volume V_0 prélevé dans la solution mère, soit :

$$n(NH_3) = c_1 V = c_0 V_0 \quad \text{donc} \quad \frac{c_0}{c_1} = \frac{V}{V_0} = 1\ 000.$$

Le volume de la fiole jaugée doit être 1 000 fois plus élevé que le volume de la pipette jaugée utilisée. C'est donc le **lot 3** que nous utiliserons.

2 1. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les mêmes proportions que celles définies par les nombres stoechiométriques de l'équation de la réaction. Il y a changement de réactif limitant.

2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du titrage.

Équation chimique		$NH_{3\,(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$ =	$NH^+_{4\,(aq)}$ +	$H_2O_{(\ell)}$
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$ mol	$c_1 V_1$	$c_A V_{AE}$	0	solvant
État à l'équivalence	$x_f = x_E$	$c_1 V_1 - x_E$	$c_A V_{AE} - x_E$	x_E	solvant

Les quantités de matière des réactifs sont nulles dans l'état d'équivalence, donc :

$$n(NH_3)_E = c_1 V_1 - x_E = 0 \quad \text{soit} \quad x_E = c_1 V_1$$
$$n(H_3O^+)_E = c_A V_{AE} - x_E = 0 \quad \text{soit} \quad x_E = c_A V_{AE}.$$

L'égalisation des deux expressions nous donne la relation attendue :

$$\boxed{c_1 V_1 = c_A V_{AE}}$$

3. L'expression précédente nous donne :

$$c_1 = \frac{c_A V_{AE}}{V_1}.$$

Or : $c_A = 1{,}50 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$V_{AE} = 14{,}3 \times 10^{-3}\ \text{L}$ et $V_1 = 20{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$,

donc : $\boxed{c_1 = 1{,}07 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Par ailleurs, sachant que $c_0 = 1\ 000 c_1$, nous calculons :

$$\boxed{c_0 = 10{,}7\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Remarque. La solution commerciale est effectivement très concentrée !

4. L'indicateur coloré à utiliser doit être tel que sa zone de virage contienne le pH_E du point d'équivalence, soit ici $pH_E = 5{,}7$. Nous pourrions donc utiliser le **rouge de chlorophénol** pour ce titrage puisque sa zone de virage s'étend de 5,2 à 6,8.

Étude de la vitamine C

L'acide ascorbique, couramment dénommé vitamine C, est un réducteur naturel que l'on qualifie usuellement d'antioxydant. On le trouve dans de nombreux fruits et légumes. Une carence prolongée en vitamine C favorise le scorbut. On a montré que la vitamine C peut prévenir des petits maux quotidiens tels que le rhume ainsi qu'aider dans le traitement de certains cancers.
En pharmacie il est possible de trouver l'acide ascorbique, par exemple sous forme de comprimés « de vitamine C 500 ».

1. ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE ASCORBIQUE ET UNE SOLUTION AQUEUSE D'HYDROXYDE DE SODIUM (OU SOUDE)

Pour simplifier, l'acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$, sera désigné par HA dans la suite de l'exercice.
Dans cette étude, on envisage la réaction très rapide entre une solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté $C_A = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté égale à $C_B = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.
Le volume initial de la solution aqueuse d'acide ascorbique est $V_A = 20{,}0$ mL et on note V_B le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

1 Écrire l'équation traduisant cette réaction.

2 On étudie le mélange, à 25 °C, lorsque l'on a versé $V_B = 5{,}0$ mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

1. Le pH du mélange est alors égal à 4,0. En déduire la concentration en ions oxonium H_3O^+ dans ce mélange.

2. Calculer la concentration en ions hydroxyde dans ce mélange. En déduire la quantité $n_f(HO^-)$ d'ions hydroxyde présents à l'état final dans ce mélange.
On donne le produit ionique de l'eau à 25 °C :

$$K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}.$$

3. Compléter le **tableau** descriptif ci-dessous de la réaction chimique entre l'acide ascorbique et les ions hydroxyde. En déduire la valeur numérique de l'avancement final x_f.

Équation de la réaction		HA + ... = ... + ...			
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière en mol			
État initial	0	$n_0(HA) =$			
État final	x_f	$n_f(HA) =$			

4. La transformation est-elle totale ? La réaction associée à cette transformation peut-elle servir de support au dosage d'une solution aqueuse d'acide ascorbique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ?

2. DOSAGE COLORIMÉTRIQUE D'UN COMPRIMÉ DE VITAMINE C

On écrase un comprimé de « vitamine C 500 » dans un mortier. On dissout la poudre dans un peu d'eau distillée et l'on introduit l'ensemble dans une fiole jaugée de 100,0 mL ; on complète avec de l'eau distillée. Après homogénéisation, on obtient la solution S.
On prélève un volume $V_A = 10{,}0$ mL de la solution S que l'on dose avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} en présence d'un indicateur coloré convenablement choisi. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $V_{BE} = 14{,}4$ mL.

1 Représenter un schéma annoté du dispositif pour réaliser ce titrage.

2 Quel indicateur coloré doit-on choisir parmi les trois proposés ci-après ? On pourra s'aider de la courbe $pH = f(V_B)$ donnée sur la **figure** de l'**annexe** (à rendre avec la copie) pour justifier la réponse à cette question. Cette courbe a été obtenue à partir d'un logiciel de simulation, indépendamment des quantités dosées dans l'exercice.

On donne la zone de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Zone de virage
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2
Bleu de bromophénol	3,0 – 4,6
Rouge de crésol	7,2 – 8,8

3 Définir l'équivalence.

4 Calculer la quantité d'acide ascorbique dans les 10,0 mL de solution titrée en utilisant les données introductives de la **partie 2**.

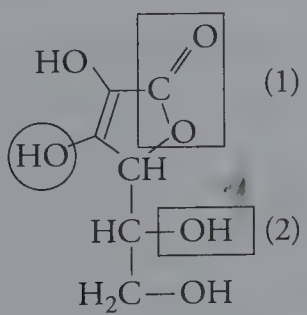
5 En déduire la masse m, en mg, d'acide ascorbique contenu dans un comprimé.
Expliquer l'indication du fabricant « vitamine C 500 ».

Données
Masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$:

$$M(C) = 12{,}0 \ ; \ M(H) = 1{,}0 \ ; \ M(O) = 16{,}0.$$

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE L'ACIDE ASCORBIQUE

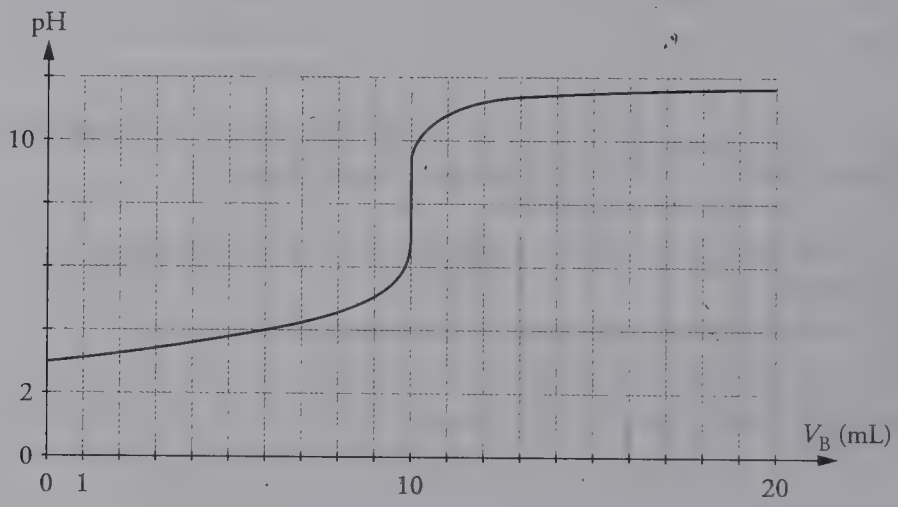
La formule semi-développée de l'acide ascorbique est la suivante :



Les propriétés acido-basiques de cette molécule sont dues à l'hydrogène du groupe caractéristique (ou fonctionnel) entouré par un cercle. Cette molécule possède d'autres groupes caractéristiques.
À quelle famille de composés correspondent respectivement les groupes caractéristiques (ou fonctionnels) encadrés dans la formule de l'acide ascorbique et notés (1) et (2) ?

Annexe

Évolution du pH au cours de la réaction entre un volume $V_A = 20{,}0$ mL de solution aqueuse d'acide ascorbique de concentration molaire en soluté apporté $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et un volume V_B de solution aqueuse de soude de concentration molaire en soluté apporté $2{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.



LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Définitions du pH et du produit ionique de l'eau K_e.
- Titrage acido-basique.
- Taux d'avancement final d'une réaction.
- Choix d'un indicateur coloré.

Conseils du correcteur

Partie 1

2. **2.** La concentration des ions hydroxyde est toujours liée à celle des ions oxonium par le produit ionique de l'eau K_e. N'oubliez pas que le volume du mélange est égal à $V_A + V_B$.

4. Calculez le taux d'avancement final τ de la réaction, si $\tau = 1$ la transformation est totale.

Partie 2

5 Notez bien que la concentration en vitamine C est la même dans la solution S que dans la prise d'essai de 10 mL, mais la masse de vitamine C dissoute dans la solution S est dix fois plus importante que celle dissoute dans la prise d'essai.

CORRIGÉ

1. ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE D'ACIDE ASCORBIQUE ET UNE SOLUTION AQUEUSE D'HYDROXYDE DE SODIUM (OU SOUDE)

1 La réaction entre l'acide ascorbique HA et l'ion hydroxyde de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est une réaction acido-basique dont l'équation s'écrit :

$$\boxed{HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

2 1. La concentration molaire des ions oxonium H_3O^+ dans ce mélange se calcule à partir de la valeur du pH, car :

$$pH = -\log[H_3O^+]_{éq}$$

donc :

$$[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH}$$

Avec $pH = 4{,}0$, nous obtenons :

$$\boxed{[H_3O^+]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}}$$

2. En solution aqueuse la réaction d'autoprotolyse de l'eau a toujours lieu, donc le produit ionique de l'eau est toujours vérifié, soit :

$$K_e = [H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}$$

d'où :

$$[HO^-]_{éq} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{éq}}.$$

Avec $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ et $[H_3O^+]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{[HO^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Nous en déduisons alors la quantité de matière $n(HO^-)_f = n(HO^-)_{éq}$ d'ions hydroxyde à l'état final dans ce mélange, qui est aussi un état d'équilibre :

$$n(HO^-)_f = [HO^-]_{éq} V_{mélange} \quad \text{or} \quad V_{mélange} = V_A + V_B$$

donc : $$n(HO^-)_f = [HO^-]_{éq}(V_A + V_B).$$

Avec $[HO^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-10}$ mol · L^{-1}, $V_A = 20{,}0 \times 10^{-3}$ L et $V_B = 5{,}0 \times 10^{-3}$ L, ceci conduit à :

$$\boxed{n(HO^-)_f = 2{,}5 \times 10^{-12} \text{ mol}}$$

3. Nous devons commencer par calculer les quantités de matière des réactifs dans l'état initial, soit :

$$n(HA)_0 = C_A V_A \quad \text{et} \quad n(HO^-)_0 = C_B V_B$$

donc, avec :

$$C_A = 1{,}00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad V_A = 20{,}0 \times 10^{-3} \text{ L},$$
$$C_B = 2{,}00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad V_B = 5{,}0 \times 10^{-3} \text{ L},$$

nous obtenons :

$$n(HA)_0 = 2{,}00 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(HO^-)_0 = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Complétons alors le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$HA_{(aq)}$ +	$HO^-_{(aq)}$ =	$A^-_{(aq)}$ +	$H_2O_{(\ell)}$
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$ mol	$n(HA)_0$ = $2{,}00 \times 10^{-4}$	$n(HO^-)_0$ = $1{,}0 \times 10^{-4}$	0	solvant
État final	x_f	$n(HA)_f$ = $2{,}00 \times 10^{-4} - x_f$	$n(HO^-)_f$ = $1{,}0 \times 10^{-4} - x_f$	x_f	solvant

Or nous avons déterminé la quantité de matière d'ions hydroxyde dans l'état final du système au **2.** Ceci nous permet de calculer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction :

$n(HO^-)_f = n(HO^-)_0 - x_f$ donc $x_f = n(HO^-)_0 - n(HO^-)_f$

Avec $n(HO^-)_0 = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol et $n(HO^-)_f = 2{,}5 \times 10^{-12}$ mol, nous obtenons :

$$\boxed{x_f = 10 \times 10^{-5} \text{ mol} = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

4. Nous devons calculer le taux d'avancement final τ de la réaction considérée :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

et donc déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

Or les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs nécessairement positives ou nulles, d'où :

$n(HA) = 2{,}00 \times 10^{-4} - x \geqslant 0$ mol donc $x \leqslant 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol

et $n(HO^-) = 1{,}0 \times 10^{-4} - x \geqslant 0$ mol donc $x \leqslant 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

Les deux inégalités sont satisfaites simultanément si $x \leqslant 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol, ce qui implique $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

Sachant que $x_f = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol, nous obtenons :

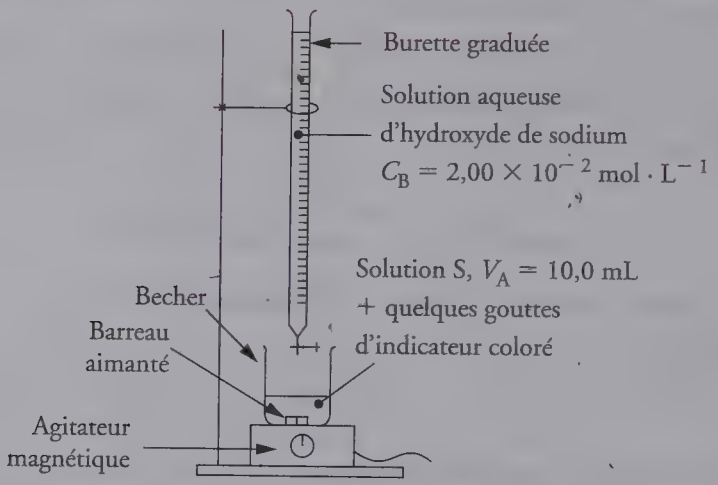
$$\boxed{\tau = 1, \text{ la transformation étudiée est donc totale.}}$$

Remarque. Il reste en réalité des ions hydroxyde dans l'état final du système du fait de l'autoprotolyse de l'eau, mais cette quantité de matière est tellement faible qu'elle conduit à $x_f \approx x_{max}$ et donc $\tau \approx 1$.

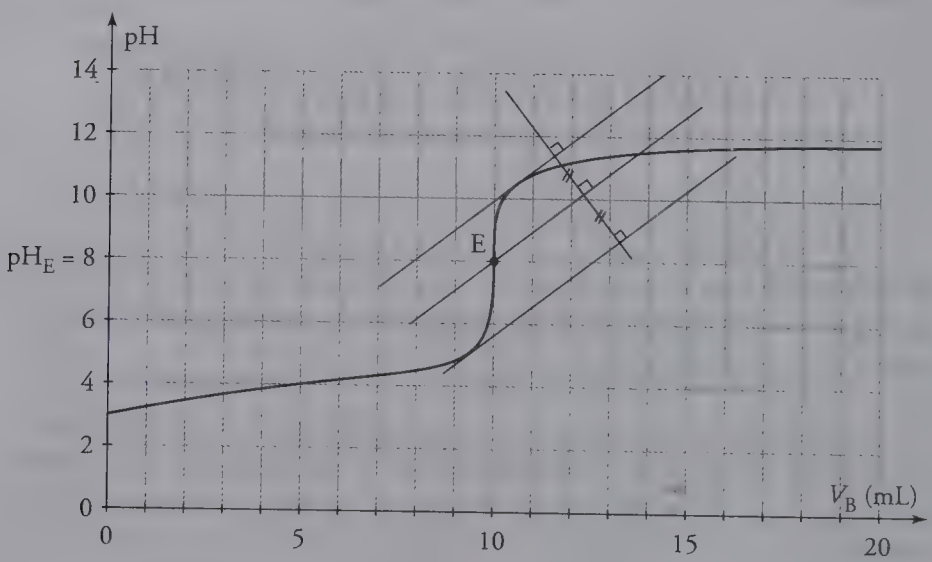
La transformation étudiée est totale, rapide comme nous le précise l'énoncé et, de surcroît, la réaction associée est unique. Cette réaction peut donc servir de support au dosage de l'acide ascorbique par l'ion hydroxyde.

2. DOSAGE COLORIMÉTRIQUE D'UN COMPRIMÉ DE VITAMINE C

1



2 Pour permettre de repérer l'équivalence, l'indicateur coloré doit être choisi de manière à ce que sa zone de virage contienne la valeur du pH à l'équivalence.



Sur la courbe $pH = f(V_B)$ fournie dans l'énoncé, nous repérons le point équivalent E du dosage simulé en utilisant la méthode des tangentes parallèles (voir figure complétée ci-dessus).

Nous déterminons alors la valeur du pH_E à l'équivalence : $pH_E = 8{,}0$. Il faut donc choisir le rouge de crésol pour repérer l'équivalence de ce dosage.

Remarque. Attention, dans ce type de dosage le pH à l'équivalence dépend de la concentration initiale en acide dosé. Mais cette variation est relativement faible et ne va pas influer sur le choix de l'indicateur coloré. La simulation utilisée est donc applicable pour notre expérience.

3 Lors d'un dosage, l'équivalence est l'état du système atteint lorsque les réactifs ont été introduits dans les mêmes proportions que celles définies par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction servant de support au dosage.

Remarque. Nous pouvons aussi écrire que l'équivalence est atteinte lors du changement de réactif limitant.

4 Dressons le tableau d'évolution du système chimique conduisant à l'état d'équivalence à partir d'un état initial fictif.

Équation chimique		$HA_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$ = $A^-_{(aq)}$ + $H_2O_{(\ell)}$			
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$ mol	$n(HA)_i$	$C_B V_{BE}$	0	solvant
État à l'équivalence	x_E	$n(HA)_i - x_E$	$C_B V_{BE} - x_E$	x_E	solvant

À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs sont nulles, d'où :

$$n(HA)_E = 0 \text{ mol} = n(HA)_i - x_E \quad \text{donc} \quad x_E = n(HA)_i$$

et $$n(HO^-)_E = 0 \text{ mol} = C_B V_{BE} - x_E \quad \text{donc} \quad x_E = C_B V_{BE}.$$

En égalisant les deux relations nous obtenons $n(HA)_i = C_B V_{BE}$.

Avec $C_B = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $V_{BE} = 14{,}4 \times 10^{-3}$ L,

nous calculons la quantité de matière d'acide ascorbique dans les 10,0 mL de solution S :

$$\boxed{n(HA)_i = 2{,}88 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

5 La concentration molaire C_{HA} en acide ascorbique apporté est la même dans la solution S que dans les 10,0 mL de la prise d'essai utilisée pour le dosage, soit $C_{HA} = \dfrac{n(HA)_i}{V_A}$.

La quantité de matière totale $n(HA)_S$ d'acide ascorbique contenu dans le volume V_S de la solution S s'exprime par :

$$n(HA)_S = C_{HA} V_S = \frac{n(HA)_i V_S}{V_A}.$$

Nous pouvons alors exprimer la masse $m(HA)_S$ d'acide ascorbique dissous dans la solution S, c'est-à-dire présent dans le comprimé de « vitamine C 500 » :

$$m(HA)_S = n(HA)_S M(HA) = \frac{n(HA)_i V_S M(HA)}{V_A}.$$

Numériquement, avec :

$n(HA)_i = 2{,}88 \times 10^{-4}$ mol, $V_S = 100{,}0 \times 10^{-3}$ L, $V_A = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L et $M(HA) = 6 \times M(C) + 8 \times M(H) + 6 \times M(O) = 176$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{m(HA)_S = 0{,}507 \text{ g} = 507 \text{ mg}}$$

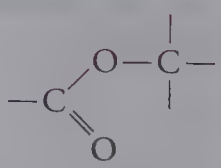
Dans l'indication du fabricant « vitamine C 500 », le nombre 500 représente donc la valeur de la masse, exprimée en milligramme, d'acide ascorbique contenu dans le comprimé.

Le résultat expérimental obtenu est en très bon accord avec cette indication puisqu'il n'y a qu'un écart relatif de 1,4 % entre ces deux valeurs.

3. ÉTUDE DE LA MOLÉCULE DE L'ACIDE ASCORBIQUE

Les composés possédant le groupe caractéristique —OH (encadré 2), lié à un atome de carbone tétragonal, appartiennent à la famille des alcools.

Les composés possédant le groupe caractéristique (encadré 1, voir ci-contre) appartiennent à la famille des esters.



Remarque. Attention, l'encadré (1) ne contient que l'enchaînement d'atomes —COO— que nous trouvons également dans les acides carboxyliques. Il faut donc aller « plus loin » dans l'enchaînement pour confirmer la présence de la fonction ester dans la molécule.

Autour d'une transformation dans le domaine de l'oxydoréduction

Données

• Réaction entre le métal cuivre et l'ion argent (I)

Équation : $2Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} = 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$

Constante d'équilibre associée : $K = 2{,}2 \times 10^{15}$

• Couleur des ions en solution : $Ag^+_{(aq)}$ incolore

$NO^-_{3\,(aq)}$ incolore

$Cu^{2+}_{(aq)}$ bleue

• Unités : 1 faraday $(F) = 96{,}5 \times 10^3$ C · mol^{-1}.

1 A · h $= 3{,}6 \times 10^3$ C.

• Masse molaire du cuivre : 63,5 g · mol^{-1}.

• Définition : La capacité, notée χ, d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir avant d'être usée.

1. ÉTUDE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION LORSQUE LES DEUX RÉACTIFS SONT DIRECTEMENT EN CONTACT

1 Un becher contient un volume $V_1 = 20$ mL de solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}.

On ajoute $V_2 = 20$ mL de solution de nitrate de cuivre de concentration $c_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions Ag^+, Cu^{2+} et NO^-_3.

Calculer les concentrations initiales des $[Ag^+]_i$ et $[Cu^{2+}]_i$ dans le becher.

2 On plonge ensuite dans le becher un fil de cuivre et un fil d'argent bien décapés.

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. Calculer la valeur notée $Q_{r,i}$ du quotient de réaction dans l'état initial du système.

3. Pourquoi peut-on en déduire que le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation ?

4. Quelle observation expérimentale devrait, après quelques minutes, venir confirmer le sens d'évolution de la transformation ?

5. Le cuivre est en excès. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, la concentration en Cu^{2+} est de $5{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}. Montrer que les ions Ag^+ sont à l'état de trace en calculant leur concentration. Conclure sur le caractère de la transformation.

2. CONSTITUTION ET ÉTUDE D'UNE PILE

On dispose du matériel suivant :
– un petit becher contenant un volume $V_1 = 20$ mL de solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ;
– un petit becher contenant un volume $V_1 = 20$ mL de solution de nitrate de cuivre de concentration $c_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ;
– un fil de cuivre, de masse $m = 1{,}0$ 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 $R = 100\ \Omega$ est placé entre les bornes de la pile. Le conducteur ohmique est parcouru par un courant de très faible intensité dans le sens de l'argent vers le cuivre.

1. En déduire le sens de circulation des électrons dans le conducteur ohmique.

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

3. Le sens de la réaction spontanée est-il en accord avec celui déterminé dans la question ❷ **3** de la **partie 1** ?

4. Quel(s) rôle(s) joue le pont salin ? Indiquer sur votre schéma le mouvement des porteurs de charge dans le pont.

❸ On laisse évoluer le système pendant une durée suffisamment longue pour que la pile ne débite plus.

1. Construire le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement de la transformation).

2. Quel est le réactif limitant ?

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

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.

5. En déduire la valeur de la capacité χ de cette pile exprimée en A · h.

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Quotient de réaction.
– Critère d'évolution spontanée.
– Interpréter le fonctionnement d'une pile.
– Calculer les quantités de matière des espèces formées lorsqu'une pile est usée.

Conseils du correcteur

Partie 1

❷ **3.** Comparez la valeur de $Q_{r,i}$ à K, si $Q_{r,i} < K$ le système évolue spontanément dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction chimique.

Partie 2

3 **4.** Le courant électrique ne circule que dans un circuit fermé. Pensez par ailleurs que des cations apparaissent dans l'une des demi-piles alors que des cations disparaissent dans l'autre, or l'électroneutralité de chacune des solutions doit être conservée.

2 **5.** La capacité d'une pile est une quantité d'électricité, elle peut donc s'exprimer en coulomb.

CORRIGÉ

1. ÉTUDE D'UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION LORSQUE LES DEUX RÉACTIFS SONT DIRECTEMENT EN CONTACT

1 Commençons par exprimer les quantités de matière des ions argent(I) et cuivre(II) dans le becher :

$$n(Ag^+)_i = C_1 V_1 \quad \text{et} \quad n(Cu^{2+})_i = C_2 V_2 .$$

Nous en déduisons alors leur concentration molaire dans le volume total $V = V_1 + V_2$ de solution :

$$\boxed{[Ag^+]_i = \frac{n(Ag^+)_i}{V} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}} \quad \text{et} \quad \boxed{[Cu^{2+}]_i = \frac{n(Cu^{2+})_i}{V} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}}$$

Numériquement, avec $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, $C_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, $V_1 = 20 \times 10^{-3}$ L et $V_2 = 20 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{[Ag^+]_i = 5{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [Cu^{2+}]_i = 2{,}5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2 1. **Remarque.** N'oubliez pas les puissances...

Le quotient de réaction Q_r, associé à l'équation de réaction fournie, s'écrit :

$$\therefore \quad \boxed{Q_r = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}}$$

Il ne fait intervenir que les espèces dissoutes en solution.

2. Le quotient de réaction est calculable dans tout état du système, en particulier dans l'état initial où :

$$Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}]_i}{[Ag^+]_i^2}.$$

Numériquement, avec $[Ag^+]_i = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}
et $[Cu^{2+}]_i = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{Q_{r,i} = 10}$$

3. La comparaison du quotient de réaction initial avec la constante d'équilibre K montre que :

$$Q_{r,i} < K.$$

Nous en déduisons donc que le système chimique doit évoluer spontanément dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction fournie, de manière à ce que Q_r tende vers K.

4. Compte tenu du sens dans lequel doit évoluer le système nous nous attendons à voir apparaître de l'argent métallique dans le becher sous forme d'un solide gris. Le transfert d'électrons a donc lieu du cuivre métallique vers les ions argent(I), or les électrons n'existant pas en solution aqueuse, c'est à la surface du fil de cuivre que va apparaître l'argent métallique.
Par ailleurs la solution doit aussi progressivement prendre une coloration bleue due à l'apparition d'ions cuivre(II) en solution, résultant de l'oxydation du cuivre métallique.

5. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, nous avons :

$$Q_{r,éq} = K = \frac{[Cu^{2+}]_{éq}}{[Ag^+]_{éq}^2} \quad \text{d'où} \quad [Ag^+]_{éq} = \sqrt{\frac{[Cu^{2+}]_{éq}}{K}}$$

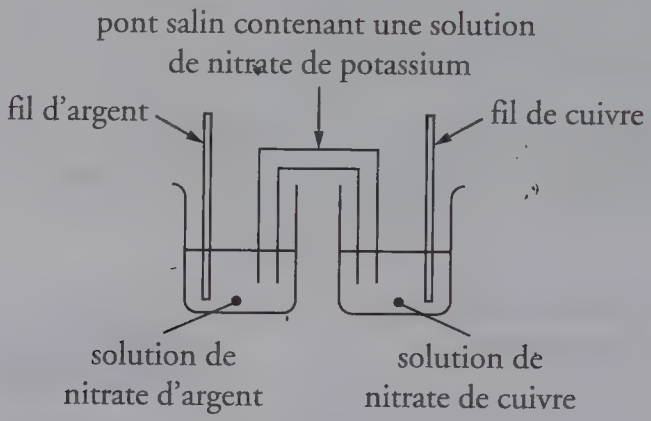
Numériquement, avec $[Cu^{2+}]_{éq} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}
et $K = 2{,}2 \times 10^{15}$, nous calculons :

$$\boxed{[Ag^+]_{éq} = 4{,}8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

La très faible valeur de cette concentration molaire montre que les ions argent(I) sont à l'état de traces en solution. Ils ont pratiquement été totalement consommés, ce qui nous permet de conclure sur le caractère de la transformation : elle est **totale**.

2. CONSTITUTION ET ÉTUDE D'UNE PILE

1 Schéma annoté de la pile :



2 1. Les électrons circulent dans le sens opposé au courant électrique. Ils traversent donc le conducteur ohmique en allant de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent.

2. Les électrons arrivent à l'électrode d'argent qui est le siège d'une réaction de réduction :

$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} = Ag_{(s)}$$

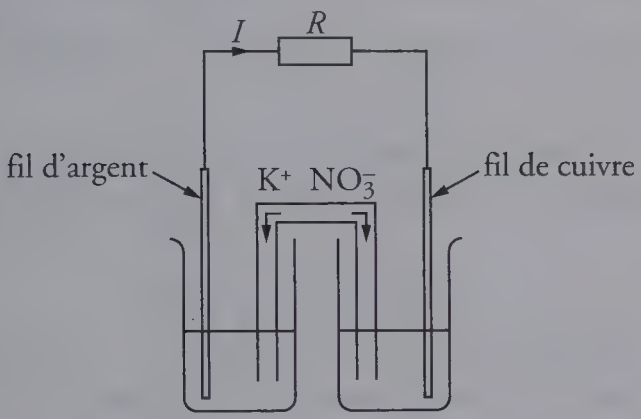
alors qu'ils quittent l'électrode de cuivre, siège d'une réaction d'oxydation :

$$Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

3. Le système chimique évolue bien spontanément dans le sens prévu à la réponse 1 2 3 puisque la pile débite un courant résultant de l'oxydation du cuivre et de la réduction des ions argent(I), comme le décrit le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction fournie dans les données.

4. Le pont salin permet d'une part de **fermer électriquement** le circuit en reliant chacune des demi-piles. D'autre part, il assure l'**électroneutralité** de chacune des solutions en apportant des ions nitrate dans la solution de nitrate de cuivre où des ions cuivre(II) Cu^{2+} sont formés, et des ions potassium K^{+} dans la solution de nitrate de cuivre où des ions argent(I) Ag^{+} sont consommés.

Les cations se déplacent dans le sens du courant, et les anions dans le sens opposé, comme représenté ci-dessous.



3 1. Dressons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation chimique		$2\,Ag^+_{(aq)}$ +	$Cu_{(s)}$ =	$2Ag_{(s)}$ +	$Cu^{2+}_{(aq)}$
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$ mol	C_1V_1	$n(Cu)_i$	$n(Ag)_i$	C_2V_2
État intermédiaire	x	$C_1V_1 - 2x$	$n(Cu)_i - x$	$n(Ag)_i + 2x$	$C_2V_2 + x$
État final	x_f	$C_1V_1 - 2x_f$	$n(Cu)_i - x_f$	$n(Ag)_i + 2x_f$	$C_2V_2 + x_f$

2. Dans le cas d'une transformation totale, le réactif limitant est celui qui aura été totalement consommé à l'issue de la transformation ; c'est-à-dire lorsque la réaction aura atteint son avancement maximal $x_f = x_{max}$.
Les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs nécessairement positives ou nulles donc :

$$n(Ag^+) = C_1V_1 - 2x \geqslant 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x \leqslant \frac{C_1V_1}{2}$$

et $$n(Cu) = n(Cu)_i - x \geqslant 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x \leqslant \frac{m}{M(Cu)}.$$

Numériquement, avec $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, $V_1 = 20 \times 10^{-3}$ L, $m = 1{,}0$ g et $M(\text{Cu}) = 63{,}5$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\frac{C_1 V_1}{2} = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(\text{Cu})_i = 1{,}6 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Le système d'inégalités est vérifié tant que $x \leqslant \dfrac{C_1 V_1}{2} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.
La valeur maximale que peut prendre l'avancement de la réaction est alors :

$$\boxed{x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Pour cette valeur de l'avancement, les ions argent(I) ont totalement disparu alors qu'il reste du cuivre solide. **Les ions argent(I) constituent donc le réactif limitant.**

3. Dans l'état final du système la quantité de matière en ions cuivre(II) est telle que :

$$n(\text{Cu}^{2+})_f = C_2 V_2 + x_{max}.$$

La concentration en ions cuivre(II) en fin de réaction dans la demi-pile les contenant s'exprime donc par :

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}]_f = \frac{C_2 V_2 + x_{max}}{V_2}}$$

Numériquement, avec $C_2 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, $V_2 = 20 \times 10^{-3}$ L et $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol, nous obtenons :

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}]_f = 1{,}0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

4. La quantité d'électricité Q qui a traversé le conducteur ohmique est liée au nombre d'électrons transférés du fil de cuivre vers le fil d'argent, jusqu'à ce que le système soit dans l'état final.

Établissons le tableau d'évolution du système chimique dans la demi-pile où plonge le fil de cuivre (voir tableau page suivante).

Équation chimique		$Cu_{(s)}$ =	$Cu^{2+}_{(aq)}$ +	$2e^-$
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**		
État initial	$x' = 0$ mol	$n(Cu)_i$	C_2V_2	0
État intermédiaire	x'	$n(Cu)_i - x'$	$C_2V_2 + x'$	$2x'$
État final	$x'_f = x'_{max}$	$n(Cu)_i - x'_{max}$	$C_2V_2 + x'_{max}$	$2x'_{max}$

Dans l'état final du système nous pouvons écrire, compte tenu de la réponse formulée au **2 3 3** :

$$n(Cu^{2+})_f = C_2V_2 + x'_{max} = C_2V_2 + x_{max} \quad \text{donc} \quad x'_{max} = x_{max}.$$

Nous en déduisons alors l'expression de la quantité de matière d'électrons qui ont été transférés au cours du fonctionnement de la pile :

$$n(e^-)_f = 2x'_{max} = 2x_{max}$$

ce qui nous permet de calculer la quantité d'électricité Q qui a traversé le conducteur ohmique :

$$Q = n(e^-)_f F = 2x_{max} F$$

Avec $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol et $F = 96{,}5 \times 10^3$ C · mol^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{Q = 1{,}9 \times 10^2 \text{ C}}$$

5. **Remarque.** La définition de la capacité est fournie dans les données.

La capacité χ d'une pile est la quantité maximale d'électricité qu'elle peut fournir avant d'être usée. C'est justement la grandeur que nous venons de calculer. Il suffit juste de la convertir dans l'unité demandée, en utilisant la donnée de l'énoncé : $3{,}6 \times 10^3$ C = 1,0 A · h. Nous en déduisons alors, compte tenu de la valeur de Q :

$$\boxed{\chi = 5{,}4 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{h}}$$

13 GUADELOUPE, GUYANE, MARTINIQUE 6,5 POINTS
JUIN 2003

Réalisation d'une pile nickel-zinc

On réalise une pile formée à partir des couples Ni^{2+}/Ni et Zn^{2+}/Zn. Chaque solution a pour volume $V = 100$ mL et la concentration initiale des ions positifs est $C = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

Données

- $M(Zn) = 65{,}4$ g · mol^{-1}.
- $M(Ni) = 58{,}7$ g · mol^{-1}.
- Charge élémentaire : $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}.
- Charge d'une mole d'électrons : $F = 96\ 500$ C.
- Pour la réaction $Ni^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Ni$ la constante d'équilibre vaut $K = 10^{18}$.

1. RÉALISATION DE LA PILE

1 L'électrode positive de cette pile est l'électrode de nickel.
Légender le schéma de la **figure 1** en **annexe** (à rendre avec la copie) avec les termes suivants : électrode de zinc, électrode de nickel, pont salin, solution contenant des ions Zn^{2+}, solution contenant des ions Ni^{2+}.

2 Équation des réactions

1. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes.

2. Préciser pour chaque électrode s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

3. Écrire l'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite.

4. Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$. Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

2. ÉTUDE DE LA PILE

1 On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique.

1. Compléter la **figure 1** donnée en **annexe**.

2. Préciser sur ce schéma le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

2 Comment varie la concentration des ions positifs dans chacun des bechers ?
En déduire l'évolution du quotient réactionnel Q_r.

3 Sachant que la masse des électrodes ne limite pas la réaction, pour quelle raison la pile s'arrêtera-t-elle de débiter ? Quelle est alors la valeur numérique de Q_r ?

4 La réaction étant considérée comme totale, calculer l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

5 **1.** Quelle relation existe-t-il entre x_{max} et la quantité de matière d'électrons qui ont circulé ?

2. En déduire la quantité totale d'électricité fournie par cette pile.

3. DÉCHARGE PARTIELLE DE LA PILE

On prend une deuxième pile identique et on la laisse fonctionner pendant une heure. On supposera que l'intensité reste constante. On constate une augmentation de masse de l'électrode de nickel de $\Delta m = 100$ mg.

1 **1.** Calculer la quantité de matière d'ions Ni^{2+} disparus notée $n_{disp}(Ni^{2+})$ pendant cette durée.

2. Déterminer la quantité d'électricité correspondante notée Q.

3. En déduire la valeur de l'intensité du courant.

2 On donne les valeurs de l'absorbance A, pour des solutions de sulfate de nickel de concentrations C différentes, mesurées à une longueur d'onde égale à 390 nm. (Voir tableau ci-après.)

C (mol · L^{-1})	0	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050
A	0	0,20	0,41	0,61	0,82	1,02

Tracer la courbe de l'absorbance sur une feuille de papier millimétré en fonction de la concentration C.
On prendra pour échelles :
• abscisse (C) : 2 cm représentent 0,01 mol · L^{-1} ;
• ordonnée (A) : 5 cm représentent 0,50.

3 On mesure l'absorbance de la solution dans laquelle plonge l'électrode de nickel. La valeur mesurée est $A = 0{,}67$.

1. En déduire graphiquement la concentration des ions Ni^{2+} restant en solution.

2. Quelle est la quantité d'ions Ni^{2+} disparus ?
Ce résultat est-il conforme avec le calcul du **1** **1** ?

Annexe

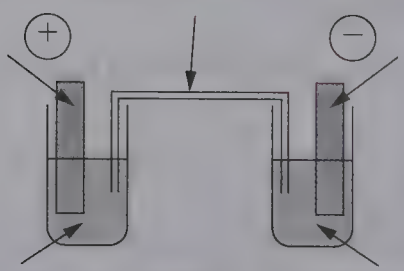


Figure 1

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Interpréter le fonctionnement d'une pile.
- Quotient de réaction initial.
- Critère d'évolution spontanée.
- Calculer une quantité d'électricité.
- Utiliser la relation entre l'absorbance et la concentration d'une espèce colorée en solution.

Conseils du correcteur

Partie 2

1 Le courant circule de la borne positive de la pile vers la borne négative **à l'extérieur** de la pile.

Partie 3

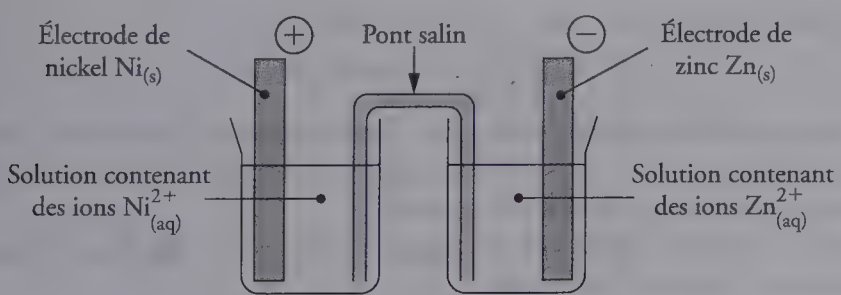
1 **1.** Dressez le tableau d'évolution du système chimique au niveau de la cathode afin de lier la quantité de matière d'ions nickel(II) disparus à la quantité de matière de nickel formé.

3 **1.** La concentration finale des ions nickel(II) est l'abscisse du point de la droite d'ordonnée $A = 0{,}67$.

CORRIGÉ

1. RÉALISATION DE LA PILE

1 Légendons le schéma ci-dessous sachant que chaque lame métallique doit plonger dans la solution contenant l'ion positif du même élément chimique que celui qui la constitue.



2 **1.** Puisque l'électrode de nickel constitue la borne positive de la pile, les électrons arrivent à cette électrode, d'où l'équation de la réaction qui s'y produit :

$$\boxed{Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Ni_{(s)}}$$

Simultanément des électrons quittent l'électrode de zinc suivant l'équation de la réaction :

$$\boxed{Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-}$$

2. À l'**électrode de nickel**, les ions nickel(II) captent des électrons, il s'agit donc d'une **réaction de réduction.**
À l'**électrode de zinc**, les atomes de zinc perdent des électrons, il s'agit donc d'une **réaction d'oxydation.**

3. L'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite s'obtient en combinant les deux équations précédentes de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même, donc :

$$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Ni_{(s)}$$
$$Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$
$$\boxed{Ni^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)}}$$

4. Le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ associé à cette équation de réaction s'exprime par :

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Ni^{2+}]_i}$$

D'où, avec $[Zn^{2+}]_i = [Cu^{2+}]_i = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{Q_{r,i} = 1{,}0}$$

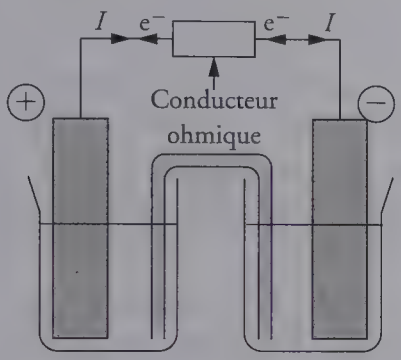
Le système chimique dans son état initial est donc tel que :

$$Q_{r,i} < K = 10^{18}.$$

Il va ainsi évoluer spontanément dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction, c'est-à-dire dans le sens conduisant à la réduction des ions nickel(II) et à l'oxydation du zinc.
Ceci est bien en accord avec les équations écrites au **2** **1** qui tiennent compte de la polarité proposée.

2. ÉTUDE DE LA PILE

1 1. et 2. Le courant circule conventionnellement de la borne positive à la borne négative de la pile à l'extérieur de celle-ci. En revanche, les électrons circulent dans le sens opposé au courant.



2 Compte tenu du sens d'évolution spontanée du système, la concentration molaire des ions nickel(II) doit diminuer puisqu'ils sont consommés au cours de l'évolution, tandis que celle des ions zinc(II) augmente puisqu'ils sont formés lors de la transformation.

Le quotient de réaction, égal au rapport $Q_r = \dfrac{[Zn^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$, augmente au cours de l'évolution spontanée du système chimique, car son numérateur croît et son dénominateur décroît.

3 Les atomes qui constituent les électrodes, en particulier ceux de zinc qui sont consommés, ne constituent pas le réactif limitant de la réaction. La pile cesse donc de fonctionner lorsque le quotient de réaction atteint la valeur de la constante d'équilibre K, soit :

$$Q_{r,\,éq} = K = 1{,}0 \times 10^{18}$$

La concentration molaire des ions nickel(II) est alors extrêmement faible devant celle des ions zinc(II).

4 Dans le cas d'une transformation totale, nous calculons l'avancement maximal de la réaction en établissant le tableau d'évolution du système chimique (voir ci-après).

Équation chimique		$Ni^{2+}_{(aq)}$ + $Zn_{(s)}$ = $Ni_{(s)}$ + $Zn^{2+}_{(aq)}$			
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$ mol	CV	bcp	bcp	CV
État intermédiaire	x	$CV - x$	bcp	bcp	$CV + x$
État final	$x_f = x_{max}$	$CV - x_{max}$	bcp	bcp	$CV + x_{max}$

L'ion nickel(II) étant le réactif limitant, et la transformation étant considérée comme totale, sa quantité de matière est nulle à l'étal final, donc :

$$n(Ni^{2+})_f = 0 \text{ mol} = CV - x_{max} \quad \text{alors} \quad x_{max} = CV.$$

Avec $C = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $V = 100 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

5 1. Dressons le tableau d'évolution du système chimique, en ne prenant en compte que la transformation qui a lieu dans le becher où plonge l'électrode de nickel.
Nous considérons alors un état initial fictif dans lequel serait présente la quantité de matière d'électrons juste nécessaire à la réduction de l'intégralité des ions nickel(II).

Équation chimique		$Ni^{2+}_{(aq)}$ + $2e^-$ = $Ni_{(s)}$		
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**		
État initial	$x = 0$ mol	CV	$n(e^-)_i$	beaucoup
État intermédiaire	x	$CV - x$	$n(e^-)_i - 2x$	beaucoup
État final	$x_f = x_{max}$	$CV - x_{max}$	$n(e^-)_i - 2x_{max}$	beaucoup

Nous obtenons : $n(e^-)_f = 0 \text{ mol} = n(e^-)_i - 2x_{max}$

donc : $\boxed{n(e^-)_i = 2x_{max}}$

2. La quantité d'électricité Q fournie par cette pile s'exprime par :

$$Q = n(e^-)_i F = 2x_{max} F.$$

Soit, avec $x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol et $F = 96\,500$ C · mol^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{Q = 9{,}7 \times 10^2 \text{ C}}$$

3. DÉCHARGE PARTIELLE DE LA PILE

1 **1.** Exprimons la variation de quantité de matière de nickel :

$$\Delta n(\text{Ni}) = \frac{\Delta m}{M(\text{Ni})}$$

avec $\Delta m = 100 \times 10^{-3}$ g et $M(\text{Ni}) = 58{,}7$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\Delta n(\text{Ni}) = 1{,}70 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

L'utilisation d'un tableau d'évolution du système chimique analogue à celui établi au **5** **1** de la partie **2** conduit au tableau ci-dessous.

Équation chimique		$Ni^{2+}_{(aq)}$ + $2e^-$ = $Ni_{(s)}$		
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**		
État initial	$x' = 0$ mol	$n(Ni^{2+})_i$	$n(e^-)_i$	$n(Ni)_i$
État intermédiaire	x'	$n(Ni^{2+})_i - x'$	$n(e^-)_i - 2x'$	$n(Ni)_i + x'$
État final	x'_f	$n(Ni^{2+})_i - x'_f$	$n(e^-)_i - 2x'_f$	$n(Ni)_i + x'_f$

Nous avons alors :

$$\Delta n(\text{Ni}) = n(\text{Ni})_f - n(\text{Ni})_i = n(\text{Ni})_i + x'_f - n(\text{Ni})_i = x'_f$$

et :

$$\Delta n(Ni^{2+}) = n(Ni^{2+})_f - n(Ni^{2+})_i = n(Ni^{2+})_i - x'_f - n(Ni^{2+})_i = -x'_f$$

La quantité de matière d'ions nickel(II) disparus, notée $n(Ni^{2+})_{disp}$, s'exprime par :

$$n(Ni^{2+})_{disp} = |\Delta n(Ni^{2+})| = x'_f = \Delta n(\text{Ni})$$

soit :

$$\boxed{n(Ni^{2+})_{disp} = 1{,}70 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

2. Ici encore, tous les électrons ont été transférés quand le système atteint l'état final.
En utilisant le tableau d'évolution du système chimique précédent, nous avons donc :

$$n(e^-)_f = 0 \text{ mol} = n(e^-)_i - 2x'_f$$

soit :

$$n(e^-)_i = 2x'_f$$

Nous en déduisons alors la quantité d'électricité Q qui a circulé :

$$Q = n(e^-)_i F = 2x'_f F$$

soit, avec $x'_f = \Delta n(\text{Ni})$ et $F = 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$,
nous obtenons :

$$\boxed{Q = 329\ \text{C}}$$

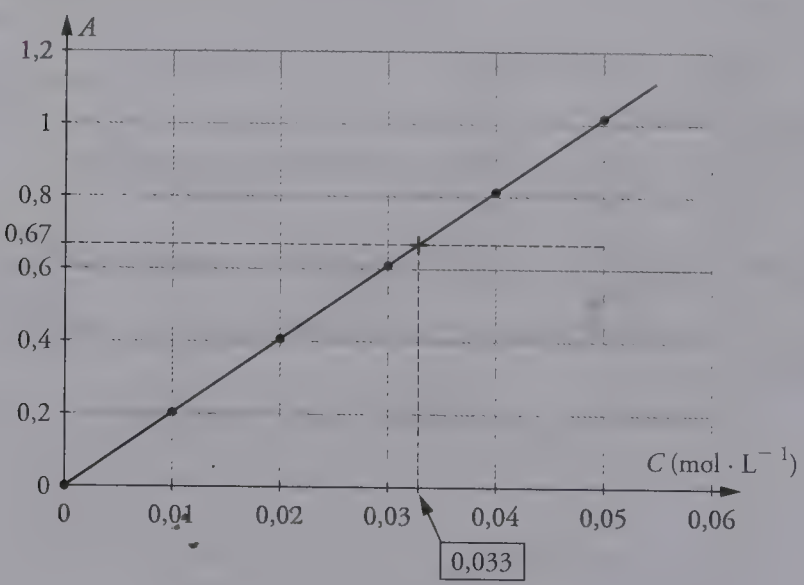
3. L'énoncé nous demande de supposer que l'intensité I du courant reste constante durant la décharge, donc :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

Numériquement, avec $Q = 329$ C et $\Delta t = 1$ h $= 3\ 600$ s,
nous calculons :

$$\boxed{I = 9{,}1 \times 10^{-2}\ \text{A} = 91\ \text{mA}}$$

2 Traçons la courbe $A = f(C)$.



L'absorbance de la solution est **proportionnelle** à sa concentration molaire en ions nickel(II) car le graphe est une droite passant par l'origine.

3 **1.** À l'aide du graphique précédent, nous cherchons l'abscisse du point de la droite dont l'ordonnée vaut $A = 0{,}67$. Nous lisons alors la concentration molaire finale des ions nickel(II) restant en solution :

$$\boxed{C_f = 3{,}3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2. Lors de la décharge de la pile, la concentration molaire de la solution en ions nickel(II) a diminué dans le becher où plonge l'électrode de nickel :

$$\Delta C = C_f - C < 0$$

d'où la variation de la quantité de matière d'ions nickel(II) :

$$\Delta n(\text{Ni}^{2+}) = \Delta C \cdot V = (C_f - C)V.$$

La quantité de matière d'ions nickel(II) disparus s'exprime alors :

$$n(\text{Ni}^{2+})_{\text{disp}} = |\Delta n(\text{Ni}^{2+})| = |(C_f - C)V| = (C - C_f)V$$

soit, avec $C = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, $C_f = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $V = 100 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{n(\text{Ni}^{2+})_{\text{disp}} = 1{,}7 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

ce qui est en parfait accord avec le résultat du calcul du **1** **1.**

14 6,5 POINTS

Pile et électrolyse avec le cuivre

Données

- Masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Charge élémentaire de l'électron : $e = 1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C}$
- Nombre d'Avogadro : $N = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
- Charge électrique d'une mole d'électrons : $F = 96\ 500\ \text{C}$.

1. PILE DE CONCENTRATION

On considère une pile constituée de deux électrodes de cuivre plongeant chacune dans des solutions de sulfate de cuivre de concentrations différentes. Chaque solution a pour volume $V = 100\ \text{mL}$ et la concentration initiale des ions positifs est :

$[Cu^{2+}]_1 = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Cu^{2+}]_2 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 Équation des réactions

1. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes en accord avec la polarité donnée sur la **figure 1** en **annexe**.

2. Donner le nom de chaque demi-réaction.

3. Écrire l'équation de la réaction s'effectuant dans la pile. Pour la réaction considérée, la constante d'équilibre vaut : $K = 1$.

2 Évolution de la pile

1. Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$.

2. Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

3 Étude de la pile

On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique et un ampèremètre.

1. Compléter le schéma de la **figure 1** en **annexe** (à rendre avec la copie).

2. Sur le schéma, indiquer par des flèches le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

3. Que peut-on dire des concentrations finales quand l'état d'équilibre est atteint ?

2. DÉPÔT DE CUIVRE PAR ÉLECTROLYSE

1 On remplace une électrode de cuivre par une bague en métal conducteur que l'on veut recouvrir de cuivre.

1. Quel appareil est-il nécessaire de rajouter dans le montage précédent pour réaliser ce dépôt ?

2. Écrire les demi-équations aux électrodes en justifiant votre raisonnement.

3. En déduire le sens des électrons, le sens du courant et la polarité dans le montage puis compléter la **figure** 2 en **annexe**.

2 L'électrolyse fonctionne pendant une heure à une intensité constante $I = 400$ mA.

1. Déterminer la quantité d'électricité correspondante notée Q.

2. En déduire la quantité de matière d'électrons, notée $n(e^-)$, qui a circulé pendant cette durée.

3. Quelle relation existe-t-il entre la quantité de cuivre qui a disparu $n_{disp}(Cu^{2+})$ et la quantité de matière $n(e^-)$ d'électrons qui a circulé ?

4. En déduire la quantité de matière de cuivre $n_{dép}(Cu)$ déposée.

5. Quelle est la masse $m(Cu)$ correspondante ?

3. DÉTERMINATION D'UNE CONCENTRATION EN IONS CUIVRE(II)

1 On considère la réaction de précipitation suivante :

$$2\,Cu^{2+}_{(aq)} + 4\,I^-_{(aq)} = 2\,CuI_{(s)} + I_{2(aq)} \qquad (1)$$

1. Compléter le **tableau** d'avancement donné en **annexe** (les ions iodure sont introduits en excès).

2. On note n_0 la quantité initiale d'ions Cu^{2+} et n_1 la quantité de diiode formé.
Établir une relation entre n_0 et n_1.

2 On dose la quantité n_1 de diiode précédemment formé par la réaction de dosage :

$$I_{2(aq)} + 2\,S_2O_{3(aq)}^{2-} = 2\,I_{(aq)}^{-} + S_4O_{6(aq)}^{2-} \qquad (2)$$

1. Comment repère-t-on l'équivalence ?

2. Quelle relation existe-t-il entre $n(S_2O_3^{2-})$ introduit à l'équivalence et n_1 la quantité de diiode dosée ?
On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.

3. Le volume versé à l'équivalence est $V_{éq} = 10{,}0$ mL. Sachant que la concentration des ions thiosulfate est $1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, en déduire n_1.

4. Calculer n_0.

5. En déduire la concentration C_0 des ions cuivre dans les 100 mL de solution.

Annexe

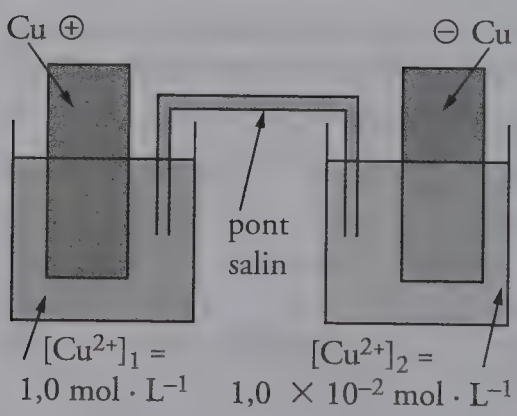


Figure 1

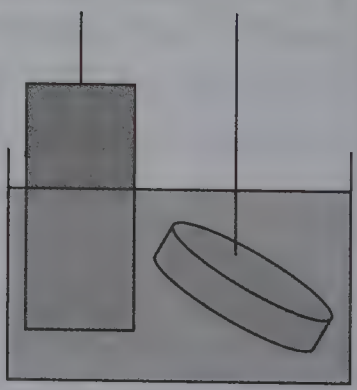


Figure 2

Équation de la réaction		$2\,Cu_{(aq)}^{2+} + 4\,I_{(aq)}^{-} = 2\,CuI_{(s)} + I_{2(aq)}$			
État initial	Avancement $x = 0$	n_0	excès	0	0
État intermédiaire	x		excès		
État final	x_{max}		excès		n_1

Tableau

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Interpréter le fonctionnement d'une pile.
– Quotient de réaction initial.
– Critère d'évolution spontanée.
– Lors d'une électrolyse, préciser les réactions ayant lieu aux électrodes.
– Calculer les quantités de matière des espèces formées ou consommées à partir de l'intensité du courant et de la durée de l'électrolyse.

Conseils du correcteur

Partie 1

2 **1.** Distinguez bien la concentration initiale des ions cuivre(II) contenus dans le becher 1 de celle des ions cuivre(II) contenus dans le becher 2.

Partie 2

1 **1.** Pensez qu'une électrolyse est une transformation forcée.

2 **3.** Établissez un tableau d'évolution du système chimique à la cathode où disparaissent des ions cuivre(II).

Partie 3

1 **2.** La transformation étant considérée comme totale et les ions cuivre(II) étant le réactif limitant, leur quantité de matière est nulle dans l'état final.

2 **2.** Utilisez le fait qu'à l'équivalence les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles.

CORRIGÉ

1. PILE DE CONCENTRATION

1 1. L'électrode de cuivre 1 qui constitue la borne positive de la pile est celle où arrivent les électrons depuis le circuit extérieur donc il s'y produit :

$$\boxed{Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}} \quad \text{(becher 1)}$$

L'électrode de cuivre 2 qui constitue la borne négative de la pile est celle d'où partent les électrons dans le circuit extérieur, donc il s'y produit :

$$\boxed{Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-} \quad \text{(becher 2)}$$

2. La première équation écrite est une réaction de réduction alors que la seconde est une réaction d'oxydation.

3. L'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile s'obtient en combinant les deux équations de réaction précédentes de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même donc :

$$\boxed{Cu^{2+}_{(aq)1} + Cu_{(s)2} = Cu_{(s)1} + Cu^{2+}_{(aq)2}}$$

pour laquelle $K = 1$.

2 **1.** Le quotient de réaction à l'état initial s'écrit :

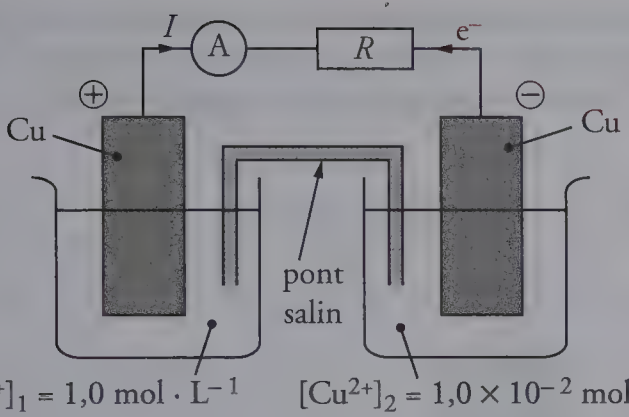
$$Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}]_{i2}}{[Cu^{2+}]_{i1}}$$

avec $[Cu^{2+}]_{i2} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $[Cu^{2+}]_{i1} = 1{,}0$ mol · L^{-1} nous calculons :

$$\boxed{Q_{r,i} = 1{,}0 \times 10^{-2}}$$

2. Le système est initialement dans un état tel que $Q_{r,i} < K$. Il doit donc évoluer spontanément dans le **sens direct** de l'écriture de la réaction donnée au **3**, c'est-à-dire que les ions cuivre(II) du becher 1 vont être réduits en atomes de cuivre au niveau de l'électrode de cuivre 1 qui plonge dans ce même becher. Elle constitue donc bien la borne positive de la pile ce qui est cohérent avec la polarité proposée.

3 **1.** Le conducteur ohmique de résistance R et l'ampèremètre sont placés en série dans le circuit extérieur à la pile comme indiqué sur la figure ci-après.



2. Par convention le courant d'intensité I circule de la borne positive vers la borne négative de la pile dans le circuit extérieur. Les électrons se déplacent dans le sens opposé.

3. Lorsque l'état d'équilibre est atteint le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\,éq}$ a la même valeur que la constante d'équilibre K, soit ici :

$$K = Q_{r,\,éq} = \frac{[Cu^{2+}]_{éq2}}{[Cu^{2+}]_{éq1}} = 1\,.$$

Les concentrations molaires en ions cuivre(II) des solutions dans chacun des bechers sont donc égales.

2. DÉPÔT DE CUIVRE PAR ÉLECTROLYSE

1. **1.** Pour effectuer une électrodéposition de cuivre sur la bague métallique il faut placer un **générateur de tension** dans le montage.

2. Pour qu'il y ait formation de cuivre métallique sur la bague, il faut qu'il y ait réduction des ions cuivre(II) de la solution à sa surface, soit :

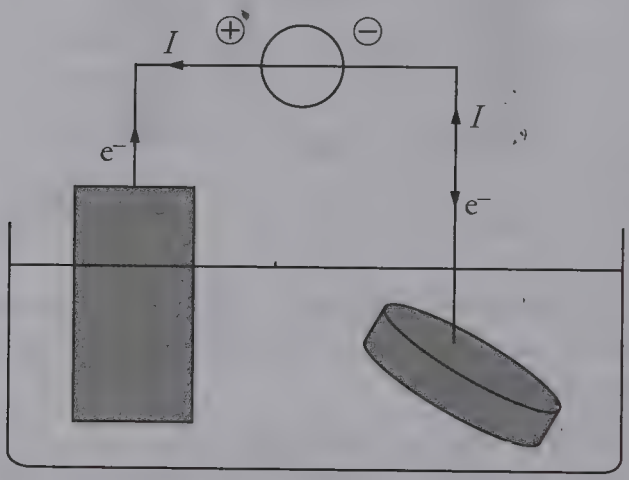
$$\boxed{Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}}$$

Au niveau de l'électrode de cuivre restante se déroule l'oxydation des atomes de cuivre qui la constituent :

$$\boxed{Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-}$$

3. Des électrons quittent donc l'électrode de cuivre pour aller vers la borne positive du générateur de tension à laquelle elle est reliée.

En revanche des électrons quittent la borne négative du générateur de tension pour atteindre l'électrode constituée par la bague. Le courant circule dans le sens opposé des électrons comme schématisé dans la figure ci-dessous.



2 1. La quantité d'électricité s'exprime par :

$$Q = I\Delta t$$

soit, avec $I = 400 \times 10^{-3}$ A et $\Delta t = 3\ 600$ s, nous calculons :

$$\boxed{Q = 1{,}44 \times 10^{3}\ \text{C}}$$

2. Nous pouvons alors déterminer la quantité de matière d'électrons qui ont traversé le circuit pendant ce temps :

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

soit, avec $Q = 1{,}44 \times 10^{3}$ C et $F = 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons :

$$\boxed{n(e^-) = 1{,}49 \times 10^{-2}\ \text{mol} = 14{,}9\ \text{mmol}}$$

3. Dressons le tableau d'évolution du système chimique concernant la réaction qui a lieu à l'électrode constituée par la bague.

Équation chimique		$Cu^{2+}_{(aq)}$ + $2e^-$ = $Cu_{(s)}$		
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**		
État initial	$x = 0$ mol	$n(Cu^{2+})_i$	$n(e^-)$	0
État intermédiaire	x	$n(Cu^{2+})_i - x$	$n(e^-) - 2x$	x
État final	$x_f = x_{max}$	$n(Cu^{2+})_i - x_f$	$n(e^-) - 2x_f$	x_f

La variation de la quantité de matière d'ions cuivre(II) s'exprime :

$$\Delta n(Cu^{2+}) = n(Cu^{2+})_f - n(Cu^{2+})_i = -x_f$$

d'où la quantité d'ions cuivre(II) qui ont disparu :

$$n(Cu^{2+})_{disp} = |\Delta n(Cu^{2+})| = x_f.$$

Dans l'état final tous les électrons ont effectivement circulé et ont donc été consommés, alors :

$$n(e^-)_f = n(e^-) - 2x_f = 0 \text{ mol} \quad \text{d'où} \quad x_f = \frac{n(e^-)}{2}$$

ce qui nous permet de lier la quantité d'ions cuivre(II) qui ont disparu, à la quantité d'électrons qui ont circulé :

$$\boxed{n(Cu^{2+})_{disp} = \frac{n(e^-)}{2}}$$

4. Le tableau d'évolution du système chimique nous indique que la quantité de matière de cuivre déposé s'identifie à l'avancement à tout instant, soit finalement :

$$n(Cu)_{dep} = x_f = \frac{n(e^-)}{2}.$$

Numériquement, en utilisant le résultat de la question **2** **2**, nous trouvons :

$$\boxed{n(Cu)_{dep} = 7{,}46 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

5. Nous pouvons alors déterminer la masse de cuivre déposé sur la bague :

$$m(Cu) = n(Cu)_{dep} M(Cu)$$

soit, avec $M(Cu) = 63{,}5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$\boxed{m(Cu) = 0{,}474 \text{ g} = 474 \text{ mg}}$$

3. DÉTERMINATION D'UNE CONCENTRATION EN IONS CUIVRE(II)

1 **1.** Complétons le tableau 1 fourni dans l'énoncé.

Équation chimique		$2\,Cu^{2+}_{(aq)}$ +	$4\,I^-_{(aq)}$ =	$2\,CuI_{(s)}$ +	$I_{2\,(aq)}$
État initial	**Avancement** $x = 0$ mol	n_0	excès	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - 2x$	excès	$2x$	x
État final	x_{max}	$n_0 - 2x_{max}$	excès	$2x_{max}$	$n_1 = x_{max}$

2. Nous sommes en présence d'une transformation totale puisque l'avancement maximal de la réaction est atteint. De plus, les ions iodure constituant le réactif en excès, ce sont donc les ions cuivre(II) (réactif limitant) qui seront totalement consommés, d'où :

$$n(Cu^{2+})_f = n_0 - 2x_{max} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{max} = \frac{n_0}{2}.$$

Or le tableau d'évolution du système chimique nous donne aussi :

$$n_1 = x_{max}$$

alors l'égalisation des deux relations conduit à :

$$\boxed{n_1 = \frac{n_0}{2}}$$

2 1. Le mélange réactionnel est initialement jaune du fait de la présence de molécules de diiode. L'équivalence du dosage est alors repérée par le virage de la coloration jaune de la solution à l'incolore.

Remarque. En pratique on ajoute fréquemment quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon au mélange à doser pour observer un changement de couleur plus net à l'équivalence.

2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors de la réaction de dosage.

Équation chimique		$I_{2(aq)}$	+	$2\,S_2O_{3(aq)}^{2-}$	=	$2\,I_{(aq)}^{-}$	+	$S_4O_{6(aq)}^{2-}$
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**						
État initial	$x' = 0$ mol	n_1		$n(S_2O_3^{2-})$		beaucoup		0
État intermédiaire	x'	$n_1 - x'$		$n(S_2O_3^{2-}) - 2x'$		bcp		x'
État à l'équivalence	x'_E	$n_1 - x'_E$		$n(S_2O_3^{2-}) - 2x'_E$		bcp		x'_E

À l'équivalence les quantités de matière des réactifs sont nulles, donc :

$$n(I_2)_E = n_1 - x'_E = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x'_E = n_1$$

et $n(S_2O_3^{2-})_E = n(S_2O_3^{2-}) - 2x'_E = 0$ mol donc $x'_E = \dfrac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$.

L'égalisation des deux relations conduit à :

$$\boxed{n_1 = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2}}$$

3. La quantité de matière d'ions thiosulfate introduits à l'équivalence est telle que : $n(S_2O_3^{2-}) = [S_2O_3^{2-}]V_E$

donc : $$n_1 = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_E}{2}$$

Numériquement, avec :

$[S_2O_3^{2-}] = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} et $V_E = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L,

nous calculons : $\boxed{n_1 = 5{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}}$

4. La relation établie en **1** **2** permet de calculer n_0 :

$$\boxed{n_0 = 2n_1 = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

5. Nous en déduisons la concentration C_0 en ions cuivre(II) de la solution de volume $V_0 = 100$ mL $= 100 \times 10^{-3}$ L :

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} \quad \text{et} \quad \boxed{C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

15 NOUVELLE-CALÉDONIE 6,5 POINTS
MARS 2005

Le dihydrogène pour la protection de l'environnement

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Le principe de la pile à combustible, une technique déjà ancienne, consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter l'énergie. En effet le dihydrogène semble être le carburant par excellence pour les véhicules du futur, face aux préoccupations environnementales croissantes.
Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues.

1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE ÉLÉMENTAIRE

De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être schématisé selon le **schéma** de l'**annexe**.
Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz réactifs dioxygène et dihydrogène. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte, solution qui laisse circuler les ions. Du platine est inséré dans les deux électrodes poreuses.

1 Pour cette pile acide, les équations des réactions aux électrodes s'écrivent :

$$H_{2(g)} = 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$

$$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- = 2H_2O_{(\ell)}$$

Des deux gaz réactifs, préciser quel est le réducteur et quel est l'oxydant. Justifier la réponse.
Montrer que l'équation de la réaction globale de fonctionnement s'écrit :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(\ell)}$$

2 Pour l'environnement, quel est l'avantage d'une pile à combustible utilisant le dihydrogène par rapport à un carburant classique ?

3 Des électrodes 1 ou 2, quelle est celle appelée « cathode » ? Justifier.

4 Indiquer sur le **schéma** en **annexe** le sens de circulation des électrons. En déduire à quelle électrode correspond le pôle positif de la pile et à quelle électrode correspond le pôle négatif.

5 Le platine inséré dans les deux électrodes poreuses joue le rôle de catalyseur. Définir un catalyseur.

6 Une cellule élémentaire fonctionne pendant une durée $\Delta t = 192$ h et débite un courant d'intensité considérée constante $I = 300$ A. En utilisant les équations des réactions se produisant aux électrodes, calculer la quantité de matière de chacun des gaz réactifs nécessaire au fonctionnement d'une cellule élémentaire.
On donne la constante d'Avogadro $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}, la charge électrique élémentaire $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C.

2. PRINCIPE DE PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE PAR ÉLECTROLYSE AU LABORATOIRE

Une pile à combustible, pendant les phases de production, doit être alimentée en continu par du combustible, la plupart du temps du dihydrogène, et en comburant, le plus souvent du dioxygène, présent à près de 20 % dans l'air ambiant.
Le dihydrogène n'est pas une source d'énergie naturelle. Il faut produire du dihydrogène en émettant le moins de pollution possible. Plusieurs possibilités sont étudiées : à partir de carburants fossiles, de biomasse, d'algues vertes ou de bactéries, de l'électrolyse de l'eau. L'électrolyse peut se concevoir comme un moyen de production simple mais coûteux.

1 Au laboratoire on peut produire du dihydrogène en électrolysant une solution aqueuse de sulfate de sodium de concentration molaire en soluté apporté $c = 1{,}0$ mol · L^{-1}.
Pour obtenir cette solution, on dissout le sulfate de sodium solide $Na_2SO_{4(s)}$ dans de l'eau distillée. Le volume de solution obtenue est $V = 500$ mL ·

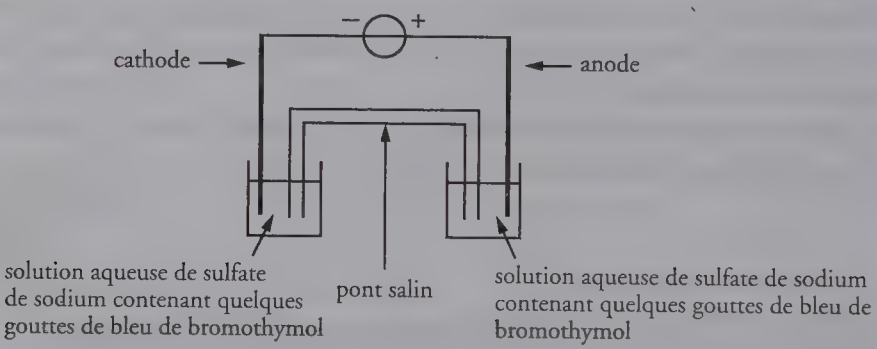
1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de sodium solide.

2. Compléter **littéralement**, en fonction de c, V, et x_f, le **tableau** descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation chimique reproduit dans l'annexe.

3. Sachant que, dans l'état final de la transformation, la quantité de matière d'ions sodium obtenue est de 1,0 mol, en déduire l'avancement final de la réaction. La transformation est-elle totale ?

2 Donner l'expression du quotient de réaction $Q_{r,f}$ dans l'état final du système. Calculer sa valeur.

3 On réalise le montage schématisé ci-dessous.



Deux petits cristallisoirs sont remplis de la solution aqueuse de sulfate de sodium précédente à laquelle on a ajouté quelques gouttes de bleu de bromothymol. Ils sont reliés l'un et l'autre par un pont salin. Les deux électrodes, respectivement dans chacun des deux cristallisoirs, sont reliées à un générateur de tension. Avant de mettre en fonctionnement le générateur, on observe que les deux solutions contenues dans les cristallisoirs sont vertes. Une fois l'électrolyse lancée, on observe que les solutions contenues dans les cristallisoirs prennent des teintes différentes.
On donne pour le bleu de bromothymol : zone de virage, 6,0 – 7,6 ; teinte jaune pour la forme acide ; teinte bleue pour la forme basique.
Les deux réactions ayant lieu aux électrodes ont pour équations :

$$2H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$
$$2H_2O_{(\ell)} + 2e^- = H_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)}$$

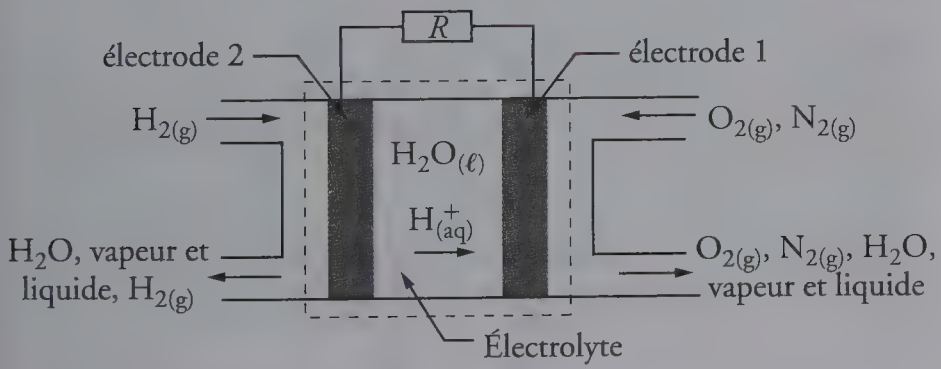
1. Quelle est la réaction qui a lieu à l'anode ?
Quelle est la réaction qui a lieu à la cathode ?

2. Quelle couleur prend la solution du côté de la cathode ? du côté de l'anode ?

3. Écrire l'équation de réaction qui a lieu lors de l'électrolyse.

4. L'électrolyse terminée on transvase dans un becher les deux solutions contenues dans chacun des cristallisoirs.
Théoriquement, quelle sera la teinte finale de la solution obtenue ? Justifier par un raisonnement qualitatif à l'aide des quantités de matière.
En fait, le dioxyde de carbone dissous dans l'eau distillée peut modifier la teinte théorique attendue.

Annexe



Schéma

Équation de la réaction	$Na_2SO_{4(s)}$ = … + …			
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)		
État initial	0			
État au cours de la transformation	x			
État final	x_f			

Tableau

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Interpréter le fonctionnement d'une pile.
– Relier les quantités de matière des espèces consommées à l'intensité du courant et à la durée de fonctionnement.
– Quotient de réaction dans l'état d'équilibre.
– Lors d'une électrolyse, préciser les réactions ayant lieu à la cathode et à l'anode.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 Combinez les équations ayant lieu aux électrodes de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même pour chacune d'elles afin de trouver l'équation de la réaction de fonctionnement.

3 À la cathode a toujours lieu la réaction de réduction. Notez pour vous en souvenir que les deux mots commencent par une consonne.

6 Dressez le tableau d'évolution du système chimique au niveau de l'anode pour faire apparaître la quantité de matière d'électrons qui doit circuler dans le circuit et reliez-la à la quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour cela.

Partie 2

3 **1.** À l'anode a toujours lieu la réaction d'oxydation. Notez pour vous en souvenir que les deux mots commencent par une voyelle.

CORRIGÉ

1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE ÉLÉMENTAIRE

1 Le **gaz oxydant** est celui qui capte des électrons, il s'agit ici du **dioxygène**. En revanche le **gaz réducteur** libère des électrons, il s'agit du **dihydrogène**.

L'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile s'obtient en combinant les équations des réactions aux électrodes de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même :

$$(H_{2(g)} = 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-) \times 2$$

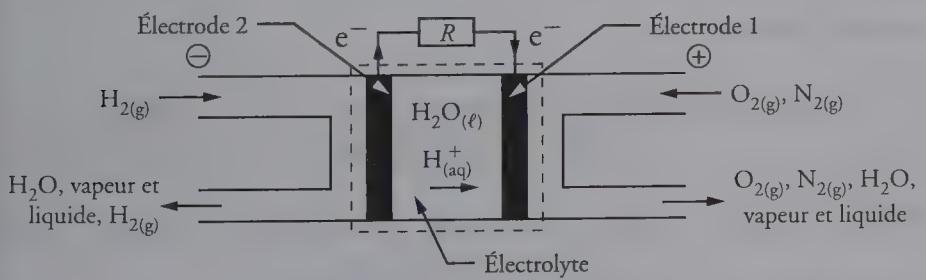
$$O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = 2\,H_2O_{(\ell)}$$

$$2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,H_2O_{(\ell)}$$

2 L'avantage de la pile à combustible est que son fonctionnement ne produit que de l'eau, qui est non toxique, contrairement à un carburant classique qui produit nombre de polluants.

3 Par définition la cathode est l'électrode où a lieu la réaction de réduction. Ici c'est le dioxygène qui est réduit, donc c'est l'**électrode 1** qui constitue la cathode.

4 Les électrons sont libérés au niveau de l'électrode 2 où s'oxyde le dihydrogène et se dirigent vers l'électrode 1 à l'extérieur de la pile, donc nous avons le schéma ci-dessous.



Le courant circule dans le sens opposé à celui des électrons, de la borne positive vers la borne négative de la pile, à l'extérieur de celle-ci. C'est donc l'**électrode 2** qui constitue le **pôle négatif** de la pile, et l'**électrode 1** qui constitue le **pôle positif**.

5 Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique sans être consommé au cours de celle-ci. Il est sans effet sur l'avancement final de la transformation.

6 Le tableau d'évolution du système chimique au niveau de l'anode (électrode 2) est dressé à la page suivante.

Équation chimique		$H_{2(g)}$ =	$2\,H^+_{(aq)}$ +	$2\,e^-$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$ mol	$n(H_2)_i$	0	0
État intermédiaire	x	$n(H_2)_i - x$	$2x$	$2x$
État final	x_f	$n(H_2)_i - x_f$	$2x_f$	$2x_f$

La quantité de matière d'électrons débités par la pile pendant la durée Δt est telle que :

$$n(e^-)_f = 2x_f = \frac{I\Delta t}{eN_A}$$

donc :

$$x_f = \frac{I\Delta t}{2eN_A}.$$

Nous pouvons alors en déduire la quantité de matière initiale minimale de dihydrogène qui est nécessaire au fonctionnement d'une cellule élémentaire, soit :

$$n(H_2)_f = n(H_2)_i - x_f = 0 \text{ mol}$$

donc :

$$n(H_2)_i = x_f = \frac{I\Delta t}{2eN_A}.$$

Numériquement, avec :

$$I = 300 \text{ A},$$
$$\Delta t = 192 \times 3\,600 \text{ s},$$
$$e = 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

et :

$$N_A = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

nous calculons :

$$\boxed{n(H_2) = 1{,}1 \times 10^3 \text{ mol}}$$

Le tableau ci-dessous nous montre l'évolution du système chimique au niveau de la cathode (électrode 1).

Équation chimique		$O_{2(g)}$ +	$4\,H^+_{(aq)}$ +	$4\,e^-$ =	$2H_2O_{(\ell)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État « initial »	$x' = 0$ mol	$n(O_2)_i$	$n(H^+)_i$	$n(e^-)_i$	0
État intermédiaire	x'	$n(O_2)_i - x'$	$n(H^+)_i - 4x'$	$n(e^-)_i - 4x'$	$2x'$
État final	x'_f	$n(O_2)_i - x'_f$	$n(H^+)_i - 4x'_f$	$n(e^-)_i - 4x'_f$	$2x'_f$

La quantité de matière d'électrons initiale correspond à la quantité de matière d'électrons qui doit être consommée à la cathode durant le fonctionnement de la pile de sorte que :

$$n(e^-)_f = n(e^-)_i - 4x'_f = 0 \text{ mol}$$

soit : $$x'_f = \frac{n(e^-)_i}{4} = \frac{I\Delta t}{4eN_A}.$$

Nous en déduisons la quantité de matière initiale minimale de dioxygène qui est nécessaire au fonctionnement d'une cellule élémentaire :

$$n(O_2)_f = n(O_2)_i - x'_f = 0 \text{ mol}$$

soit : $$n(O_2)_i = x'_f = \frac{I\Delta t}{4eN_A}.$$

Numériquement, avec $I = 300$ A, $\Delta t = 192 \times 3\,600$ s,

$e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C et $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1},

nous calculons : $\boxed{n(O_2) = 5{,}4 \times 10^2 \text{ mol}}$

2. PRINCIPE DE PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE PAR ÉLECTROLYSE AU LABORATOIRE

1. 1. Équation de la réaction de dissolution du sulfate de sodium solide :

$$\boxed{Na_2SO_{4(s)} = 2\,Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}}$$

2. Complétons le tableau d'évolution du système chimique.

Équation de la réaction		$Na_2SO_{4(s)}$ =	$2\,Na^+_{(aq)}$ +	$SO^{2-}_{4(aq)}$
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)		
État initial	0	cV	0	0
État au cours de la transformation	x	$cV - x$	$2x$	x
État final	x_f	$cV - x_f$	$2x_f$	x_f

3. Dans l'état final de la transformation nous avons $n(Na^+)_f = 2x_f$, donc :

$$x_f = \frac{n(Na^+)_f}{2}.$$

Numériquement, avec $n(Na^+)_f = 1{,}0$ mol, nous obtenons :

$$\boxed{x_f = 0{,}50 \text{ mol}}$$

Or, dans le cas d'une transformation totale, l'unique réactif doit avoir disparu dans l'état final de la transformation et l'avancement est maximal, soit :

$$n(Na_2SO_4)_f = cV - x_{max} = 0 \text{ mol}$$

donc :

$$x_{max} = cV.$$

Le taux d'avancement final de la réaction s'exprime alors :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(Na^+)_f}{2cV}.$$

Numériquement, avec $c = 1{,}0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,

$$V = 500 \times 10^{-3} \text{ L} \quad \text{et} \quad n(Na^+)_f = 1{,}0 \text{ mol},$$

nous calculons :

$$\boxed{\tau = 1{,}0}$$

La transformation est donc **totale**.

2 Le quotient de réaction dans l'état final du système a pour expression :

$$Q_{r,f} = [Na^+]_f^2 \cdot [SO_4^{2-}]_f = \left(\frac{2x_f}{V}\right)^2 \left(\frac{x_f}{V}\right) \text{ donc } \boxed{Q_{r,f} = \frac{4x_f^3}{V^3}}$$

ce qui conduit numériquement, avec $V = 500 \times 10^{-3}$ L, à :

$$\boxed{Q_{r,f} = 4{,}0}$$

3 1. À l'anode a toujours lieu une réaction d'oxydation, ici celle de l'eau :

$$\boxed{2\,H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^-}$$

Tandis qu'à la cathode se déroule ici la réduction de l'eau :

$$\boxed{2\,H_2O_{(\ell)} + 2\,e^- = H_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)}}$$

2. À l'anode il y a formation d'ions oxonium, la solution devient donc acide et le bleu de bromothymol prend alors une teinte jaune. En revanche il y a formation d'ions hydroxyde à la cathode, la solution devient donc basique et le bleu de bromothymol prend alors une coloration bleue.

3. L'équation de la réaction globale de l'électrolyse s'obtient en combinant chacune des équations ayant lieu à l'anode et à la cathode de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même :

$$2\,H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^-$$

$$(2\,H_2O_{(\ell)} + 2\,e^- = H_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)}) \times 2$$

$$6\,H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 2\,H_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,HO^-_{(aq)}$$

or : $4\,H^+_{(aq)} + 4\,HO^-_{(aq)} = 4\,H_2O_{(\ell)}$

donc finalement l'équation de la réaction d'électrolyse s'écrit :

$$\boxed{2\,H_2O_{(\ell)} = O_{2(g)} + 2\,H_{2(g)}}$$

4. Lors de l'électrolyse il a été formé, dans le cristallisoir où plonge la cathode, la même quantité de matière d'ions hydroxyde que d'ions oxonium, dans le cristallisoir où plonge l'anode. Par conséquent, dans le becher où le mélange est réalisé, nous avons :

$$[HO^-] = [H_3O^+].$$

Le pH de la solution est donc de 7,0 théoriquement et le bleu de bromothymol prendra alors une **teinte verte** caractéristique de sa zone de virage (superposition du jaune et du bleu).

Remarque. Le dioxyde de carbone dissous est un acide.

16 FRANCE MÉTROPOLITAINE 4 POINTS
SEPTEMBRE 2005

Traitement de l'eau d'une piscine

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

Document

Depuis plusieurs décennies, l'acide chlorhydrique et l'hypochlorite de sodium sont utilisés dans les piscines[1]. L'acide chlorhydrique régule l'acidité ou le pH, tandis que l'hypochlorite désinfecte à merveille. Tous deux constituent des garanties pour notre santé. Non seulement l'eau de la piscine est désinfectée mais, en plus, l'hygiène et la propreté des conduites et des filtres sont maintenues sur l'ensemble de son parcours.

L'hypochlorite de sodium est le désinfectant le plus utilisé. Les grandes piscines le stockent en vrac dans de grandes citernes, les plus petites dans des fûts.

Exceptionnellement, on rencontre une installation qui prépare ce produit sur place. Cela s'effectue par électrolyse de la saumure (solution aqueuse de chlorure de sodium), dont résulte du chlore gazeux. Après mélange avec de l'hydroxyde de sodium en solution, on obtient de l'hypochlorite de sodium.

D'après *Le livre blanc du chlore*, juillet 2003 (www.belgochlor.be).

1. En milieu beaucoup plus acide que l'eau de la piscine, les ions hypochlorite et chlorure réagissent et donnent un dégagement de dichlore, gaz toxique.

*Les **parties 1 et 2** traitent de la fabrication de l'hypochlorite de sodium par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.*

*La **partie 3** traite du principe de la régulation du pH d'une eau de piscine. Cette partie est indépendante des **parties 1 et 2**.*

1. ÉLECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE DE SODIUM AU LABORATOIRE

Pour déterminer les produits de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, on réalise l'expérience suivante au laboratoire (voir schéma simplifié de la **figure 1** ci-dessous). Un tube en U contient une solution de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$). Deux électrodes A et B sont reliées chacune à l'une des bornes (positive ou négative) d'un générateur de tension continue G.

Après plusieurs minutes de fonctionnement, on effectue des tests d'identification des produits formés.

- À une électrode, il s'est formé un dégagement de dichlore.
- À l'autre électrode, il s'est formé un dégagement de dihydrogène et il est apparu des ions hydroxyde HO^-.

L'équation de la réaction modélisant l'électrolyse est :

$$2\,H_2O + 2\,Cl^-_{(aq)} = H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)} \qquad \textbf{(équation 1)}$$

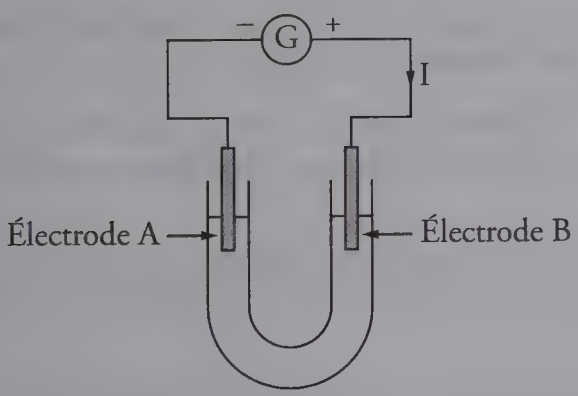


Figure 1

Données

Couples oxydant/réducteur :

$H_2O/H_{2(aq)}$; $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$; $O_{2(g)}/H_2O$; $ClO^-_{(aq)}/Cl_{2(g)}$.

1. À partir des indications de l'énoncé, identifier les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans l'équation 1 modélisant l'électrolyse.

2. En déduire l'espèce chimique oxydée.

3. Identifier l'électrode (A ou B) à laquelle se produit l'oxydation. Quel gaz se dégage à cette électrode ?

2. ÉTUDE D'UN ÉLECTROLYSEUR POUR PISCINE

Dans certaines piscines, on ajoute à l'eau de la piscine du chlorure de sodium. Après pompage, l'eau est traitée par électrolyse.
L'électrolyseur peut être représenté par une cellule comprenant deux électrodes et un coffret d'alimentation électrique délivrant une tension continue d'environ 10 V.

Données
- Intensité du courant : 20 A.
- On rappelle que la quantité Q d'électricité débitée pendant la durée Δt et l'intensité I du courant sont liées par la relation :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}.$$

Aide au calcul : $N_A e = 1{,}0 \times 10^5$ C · mol^{-1} avec N_A constante d'Avogadro et e charge élémentaire.

1 Dans ce dispositif, l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium est modélisée par l'équation 1 précédente :

$$2\,H_2O + 2\,Cl^-_{(aq)} = H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)} \qquad \textbf{(équation 1)}$$

1. Compléter le tableau d'avancement fourni en **annexe** (à rendre avec la copie).

2. En déduire la relation entre la quantité $n(e^-)$, en mole, d'électrons échangés et la quantité $n_1(Cl_2)$ de dichlore formé lors de la réaction d'**équation 1**.

2 Dans cet électrolyseur, les ions hydroxyde et le dichlore formé sont consommés lors d'une nouvelle transformation chimique supposée rapide et totale, dont l'équation est la suivante :

$$Cl_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O \qquad \textbf{(équation 2)}$$

Établir la relation entre la quantité $n(ClO^-)$ d'ions hypochlorite formés et la quantité $n_2(Cl_2)$ de dichlore consommé dans la réaction d'**équation 2**.

3 La transformation associée à l'équation 2 étant supposée totale et rapide, en déduire la relation entre $n(e^-)$ et $n(ClO^-)$.

4 En déduire et calculer la quantité de matière maximale d'ions hypochlorite que peut fournir cet appareil, en une heure de fonctionnement.

3. RÉGULATION DU pH DE L'EAU DE PISCINE

La régulation du pH est essentielle dans le traitement de l'eau des piscines.
En permanence analysé grâce à une sonde puis corrigé par une pompe (par injection de produit correcteur), le pH est maintenu automatiquement à son niveau idéal (7,2 – 7,6).

Données
On considère toutes les solutions à 25 °C.
Couples acide/base :

- $H_3O^+_{(aq)}/H_2O$ avec $pK_{A_1} = 0$;
- $H_2O/HO^-_{(aq)}$ avec $pK_{A_2} = 14$;
- acide hypochloreux/ion hypochlorite :

$HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}$ avec $pK_{A_3} = 7{,}5$.

1 Lors d'un contrôle de pH, la sonde mesure la valeur $pH = 8{,}5$. Le pH de cette eau, plus élevé que celui de l'humeur aqueuse de l'œil humain, est responsable de l'irritation des yeux.

1. À ce pH, indiquer l'espèce prédominante du couple :

$$HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}.$$

2. Calculer le rapport des concentrations en ions hypochlorite et en acide hypochloreux lors de ce contrôle (on ne cherchera pas à déterminer ces deux concentrations).

2 Pour rétablir la valeur du pH au niveau « idéal », la pompe injecte 0,10 mol d'acide chlorhydrique dans l'eau de la piscine, sans variation notable du volume V de l'eau contenue dans la piscine.
L'équation de la réaction associée à la transformation qui se produit est :

$$ClO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = HClO_{(aq)} + H_2O \qquad \textbf{(équation 3)}$$

1. Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction de K_{A_3}. Calculer K.

2. L'état initial du système est défini ainsi :
– le volume de l'eau de la piscine est $V = 1{,}0 \times 10^5$ L ;
– on introduit 0,10 mol d'ions H_3O^+ par ajout d'acide chlorhydrique ;
– le rapport $\dfrac{[ClO^-]_i}{[HClO]_i}$ est égal à celui calculé au **1 2.**

a) Calculer la concentration molaire effective initiale en ions H_3O^+ notée $[H_3O^+]_i$.
b) Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

3. En appliquant le critère d'évolution spontanée, donner le sens d'évolution de la réaction d'équation 3.

4. À partir de l'expression de la constante d'acidité K_{A_3} du couple acide hypochloreux/ion hypochlorite et du rapport $\frac{[ClO^-]_i}{[HClO]_i}$ calculé au ❶ 2, montrer que le pH de l'eau de la piscine diminue.

Annexe

	Avancement	$2H_2O + 2\,Cl^-_{(aq)} = H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)}$					Quantité (en mol) d'électrons échangés
Étal initial	0	excès	$n(Cl^-)_i$	0	0	0	0
État en cours de transformation	x	excès					
État final	x_f	excès					

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Identifier l'électrode à laquelle se produit une réaction à partir de données.
– Relier les quantités de matière des espèces consommées ou formées à l'intensité du courant et à la durée de fonctionnement d'une électrolyse.
– Constante d'acidité et pH.
– Quotient de réaction initial et critère d'évolution spontanée.

Conseils du correcteur

Partie 1

❸ Une réaction d'oxydation est une réaction au cours de laquelle une espèce chimique perd des électrons. Cette perte a lieu au niveau de la surface d'une électrode dans une réaction d'électrolyse.

Partie 2

4 Un électron transporte une charge élémentaire $-e = -1{,}6 \times 10^{-19}$ C. La quantité d'électricité molaire transportée par des électrons est donc égale à $N_A e = 1{,}0 \times 10^5$ C · mol^{-1}.

Partie 3

1 **2.** Exprimez la constante d'acidité du couple $HClO/ClO^-$ afin de faire apparaître le rapport demandé.

2 **2. a)** Commencez par faire le bilan en quantité de matière de tous les ions oxonium présents dans la piscine, ceux présents initialement et ceux injectés.

CORRIGÉ

1. ÉLECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE DE SODIUM AU LABORATOIRE

1 Les seules espèces chimiques présentes en début d'électrolyse sont Na^+, Cl^- et H_2O. Nous observons à partir de celles-ci la formation de dichlore Cl_2 et de dihydrogène, ce qui nous conduit à choisir les deux seuls couples oxydant/réducteur présentant toutes ces espèces chimiques :

$$\boxed{\text{Couples : } H_2O/H_2 \text{ et } Cl_2/Cl^-}$$

2 L'espèce chimique qui est oxydée au cours de l'électrolyse est le réducteur qui intervient comme réactif dans l'équation de la réaction d'électrolyse. Il s'agit de **l'ion chlorure** Cl^-.

3 La réaction d'oxydation des ions chlorure a lieu à l'électrode d'où partent les électrons, lesquels se déplacent dans le sens inverse du courant. **L'électrode B** constitue donc l'anode où s'oxydent les ions chlorure suivant l'équation :

$$\boxed{2\,Cl^-_{(aq)} = Cl_{2(g)} + 2e^-}$$

Il se dégage donc du **dichlore**.

2. ÉTUDE D'UN ÉLECTROLYSEUR POUR PISCINE

1 1. Complétons le tableau d'évolution du système chimique fourni, en observant dans l'équation précédente que l'oxydation de deux moles d'ions chlorure permettent de transférer deux moles d'électrons.

	Avancement	$2\,H_2O_{(\ell)} + 2\,Cl^-_{(aq)} = H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)}$					Quantité (en mol) d'électrons échangés
État initial	0	excès	$n(Cl^-)_i$	0	0	0	0
État en cours de transformation	x	excès	$n(Cl^-)_i - 2x$	x	x	$2x$	$2x$
État final	x_f	excès	$n(Cl^-)_i - 2x_f$	x_f	x_f	$2x_f$	$2x_f$

2. Le tableau nous montre donc que : $2\,H_2O_{(\ell)} + 2\,Cl^-_{(aq)} = H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2\,HO^-_{(aq)}$

$$n(Cl_2)_f = n_1(Cl_2) = x_f \quad \text{alors que} \quad n(e^-) = 2x_f.$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\boxed{n_1(Cl_2) = \frac{n(e^-)}{2}}$$

2 L'équation de la réaction 2 montre que la quantité de matière d'ions hypochlorite formés est identique à la quantité de matière de dichlore consommé, soit :

$$\boxed{n(ClO^-) = n_2(Cl_2)}$$

3 La transformation associée à l'équation de la réaction 2 étant supposée totale et rapide, toutes les molécules de dichlore produites par l'électrolyse seront transformées en ions hypochlorite ClO^- :

$$n_1(Cl_2) = n_2(Cl_2) = n(ClO^-)$$

Or, puisque nous avons montré que $n_1(Cl_2) = \frac{n(e^-)}{2}$, alors :

$$\boxed{n(ClO^-) = \frac{n(e^-)}{2}}$$

4 La quantité de matière maximale d'ions hypochlorite qui peut être produite dépend de la quantité de matière d'électrons traversant le circuit et donc de la charge qui a circulé. En effet :

$$Q = I\Delta t = n(e^-)F$$

avec F la constante de Faraday telle que $F = N_A e$, soit :

$$n(e^-) = \frac{I\Delta t}{N_A e} \quad \text{et donc} \quad n(ClO^-) = \frac{I\Delta t}{2N_A e}.$$

Numériquement, avec $\Delta t = 1\ h = 3\ 600\ s$,
$N_A e = 1{,}0 \times 10^5\ C \cdot mol^{-1}$ et $I = 20\ A$, nous calculons :

$$n(ClO^-) = \frac{20 \times 3\ 600}{2 \times 1{,}0 \times 10^5} = \frac{10 \times 36 \times 10^2}{1{,}0 \times 10^5}$$

$$\boxed{n(ClO^-) = 36 \times 10^{-2}\ mol}$$

3. RÉGULATION DU pH DE L'EAU DE PISCINE

1. Le pH de la solution est tel que $pH > pK_{A3}$, c'est donc **l'ion hypochlorite** ClO^- qui prédomine en solution, c'est-à-dire la base du couple $HClO/ClO^-$.

2. L'expression de la constante d'acidité de ce couple s'écrit :

$$K_{A3} = \frac{[ClO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HClO]_{éq}}$$

donc :

$$\frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}} = \frac{K_{A3}}{[H_3O^+]_{éq}}.$$

Or $K_{A3} = 10^{-pK_{A3}}$ et $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH}$, alors :

$$\frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}} = \frac{10^{-pK_{A3}}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_{A3}}.$$

Numériquement, avec $pH = 8{,}5$ et $pK_{A3} = 7{,}5$, nous obtenons :

$$\boxed{\frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}} = 10^{8{,}5 - 7{,}5} = 1{,}0 \times 10^1 = 10}$$

Remarque. Nous retrouvons bien le fait que ClO^- prédomine en solution devant HClO puisque $\frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}} > 1$.

2 1. La constante d'équilibre K de la réaction 3 s'exprime par :

$$\boxed{K = \frac{[HClO]_{éq}}{[ClO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}} = \frac{1}{K_{A3}}}$$

donc $K = \dfrac{1}{10^{-pK_{A3}}} = 10^{pK_{A3}}$.

Numériquement, avec $pK_{A3} = 7{,}5$, nous trouvons :

$$\boxed{K = 10^{7{,}5}}$$

2. a) La concentration molaire effective initiale des ions oxonium est telle que :

$$[H_3O^+]_i = \frac{n(H_3O^+)_i}{V} = \frac{n_0 + n}{V}$$

où n_0 est la quantité de matière d'ions oxonium déjà présents dans la piscine de volume $V = 1{,}0 \times 10^5$ L lorsque le pH est à 8,5, et n la quantité de matière d'ions oxonium injectés avec l'acide chlorhydrique, soit :

- $n_0 = [H_3O^+]_0 V = 10^{-pH} V = 10^{-8{,}5} \times 1{,}0 \times 10^5$

  $= 1{,}0 \times 10^{-3{,}5}$ mol ;
- $n = 0{,}10$ mol.

Numériquement nous calculons :

$$[H_3O^+]_i = \frac{0{,}10 + 1{,}0 \times 10^{-3{,}5}}{1{,}0 \times 10^5} \approx \frac{0{,}10}{1{,}0 \times 10^5}$$

$$\boxed{[H_3O^+]_i \approx 1{,}0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

b) Le quotient de réaction initial s'exprime par :

$$Q_{r,i} = \frac{[HClO]_i}{[ClO^-]_i \cdot [H_3O^+]_i}.$$

Numériquement, avec $\dfrac{[ClO^-]_i}{[HClO]_i} = 10$ établi au **1** 2, nous pouvons calculer :

$$Q_{r,i} = \frac{1}{10} \times \frac{1}{1{,}0 \times 10^{-6}}$$

$$\boxed{Q_{r,i} = 1{,}0 \times 10^5}$$

3. Le système chimique est donc dans une situation telle que $Q_{r,i} < K$. Il va donc évoluer dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction 3.

4. D'après l'expression de la constante d'acidité K_{A3} du couple $HClO/ClO^-$:

$$K_{A3} = \frac{[ClO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HClO]_{éq}}$$

nous pouvons donner l'expression du pH de l'eau de la piscine où ce couple est présent :

$$[H_3O^+]_{éq} = K_{A3} \cdot \frac{[HClO]_{éq}}{[ClO^-]_{éq}}$$

$$-\log [H_3O^+]_{éq} = -\log K_{A3} - \log \frac{[HClO]_{éq}}{[ClO^-]_{éq}}$$

$$pH = pK_{A3} + \log \frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}} \text{ donc}$$

$$pK_{A3} = pH - \log \frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}} = cte$$

Or le sens d'évolution du système, suite à l'ajout d'acide chlorhydrique, conduit à une augmentation de la concentration de HClO et à une diminution de la concentration de ClO^- puisque la réaction 3 va évoluer dans le sens direct. Par conséquent, le rapport $\frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}}$ diminue, de même que $\log \frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}}$. Il s'ensuit que $-\log \frac{[ClO^-]_{éq}}{[HClO]_{éq}}$ va augmenter. Nous en déduisons alors que le pH de l'eau de la piscine va diminuer puisque pK_{A3} est une constante qui ne dépend que de la température.

Hydrolyse d'un ester

L'éthanoate de 3-méthylbutyle, dont la saveur et l'odeur sont celles de la banane, est utilisé comme additif alimentaire. On souhaite étudier son hydrolyse. On dissout pour cela 15 mL d'éthanoate de 3-méthylbutyle dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un mélange réactionnel initial de volume 50 mL.

1 La formule semi-développée de l'éthanoate de 3-méthylbutyle est donnée à la **figure 1** de l'**annexe** (à rendre avec la copie).
Faire apparaître le groupe caractéristique de cette molécule et indiquer à quelle famille de composés elle appartient.

2 Écrire l'équation associée à la réaction modélisant la transformation d'hydrolyse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

3 Préciser le nom de chacune des espèces chimiques obtenues lors de l'hydrolyse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.
Donner la formule semi-développée de chacune de ces molécules, faire apparaître le groupe caractéristique de celle-ci et indiquer à quelle famille de composés elle appartient.
On répartit le milieu réactionnel initial dans 10 bechers.
À la date $t_0 = 0$, tous les bechers contiennent le même volume $V = 5{,}0$ mL de cette solution et sont placés dans un bain thermostaté. À une date t, on prélève l'un de ces bechers que l'on place dans un bain d'eau glacée.
On dose l'acide, formé lors de l'hydrolyse, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B en soluté apporté.
Ce dosage s'effectue en présence d'un indicateur coloré acido-basique.
On note, V_{BE} le volume de solution titrante versé au changement de couleur de l'indicateur acide-basique.
(On dose à froid pour éviter la réaction de saponification de l'ester.)
Les résultats sont réunis dans le tableau ci-après.

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
V_{BE} (mL)	0	3,8	6,8	9,0	10,8	12,2	13,6	15,6	16,8

4 Titrage de l'acide formé

1. Écrire l'équation associée à la réaction acido-basique de titrage.

2. Exprimer et calculer la constante d'équilibre K de cette réaction de titrage.

3. La transformation est supposée totale.
a) Définir l'équivalence d'une réaction de titrage.
b) À l'équivalence de la réaction de titrage, exprimer la quantité de matière n_A d'acide présent à la date t dans le becher titré en fonction de C_B et V_{BE}.
c) En déduire la quantité de matière n d'acide qui se serait formé dans le milieu réactionnel initial à la même date en fonction de C_B et V_{BE}.
La courbe $n = f(t)$ (**figure 3**, annexe) rend compte des variations de la quantité de matière n d'acide formé dans le milieu réactionnel en fonction du temps.

5 Réaction d'hydrolyse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle

1. Rappeler les caractéristiques d'une telle réaction d'hydrolyse.

2. Calculer les quantités de matière initiales respectivement notées $n_{0\,ester}$ et $n_{0\,eau}$ en réactifs mis en présence.

3. Compléter le tableau d'avancement relatif à la réaction d'hydrolyse réalisée (**figure 2**, annexe). Il n'est pas demandé de calculer les quantités de matière finales.

6 Équilibre et réaction d'estérification hydrolyse

On considère que la réaction est terminée à $t = 120$ min.

1. À la date $t = 120$ min, calculer le taux d'avancement final τ_1 de cette réaction d'hydrolyse à l'aide de la courbe $n = f(t)$ (**figure 3**, annexe).

2. Comment peut-on augmenter le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle ?

Données
- M(éthanoate de 3-méthylbutyle) = 130 g · mol^{-1}
- $M(H_2O)$ = 18,0 g · mol^{-1}

- ρ(éthanoate de 3-méthylbutyle) = 0,87 g · mL^{-1}
- ρ(eau) = 1,0 g · mL^{-1}
- Constante d'acidité de ($CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$) à 25 °C : $K_A = 1,8 \times 10^{-5}$
- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Annexe

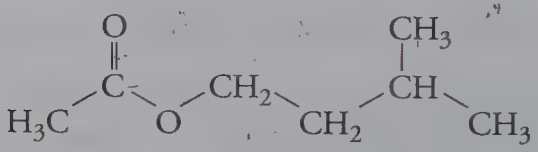


Figure 1

		ester + eau = acide + alcool			
État du système chimique	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol				
État intermédiaire	x (mol)				
État final	x_f (mol)				

Figure 2

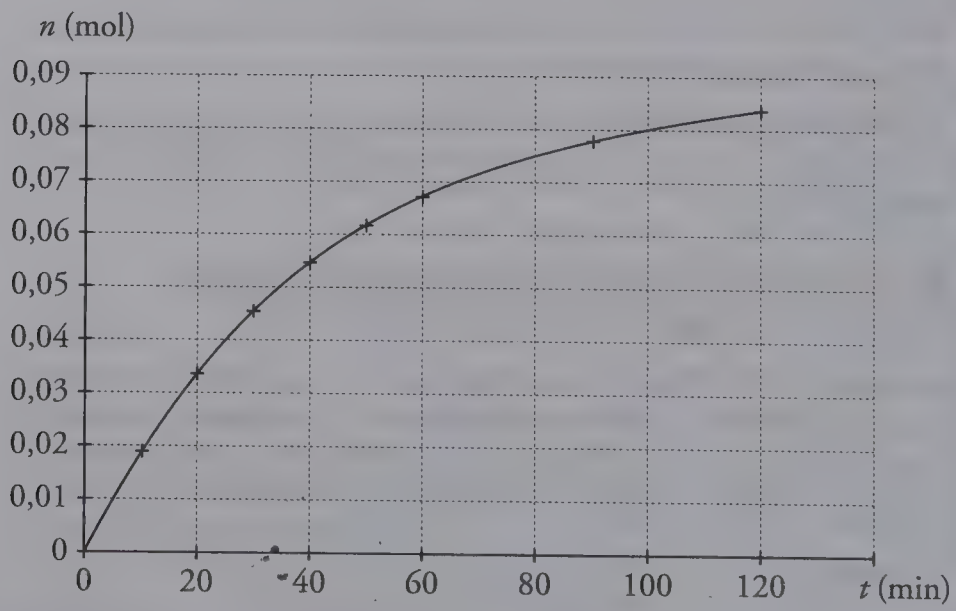


Figure 3

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Connaître les groupes caractéristiques —OH , —CO—O— , —COOH .
– Écrire l'équation d'une réaction d'hydrolyse et sa constante d'équilibre associée, caractéristiques de la réaction d'hydrolyse d'un ester.
– Titrage acido-basique.
– Taux d'avancement final d'une réaction, déplacement d'un équilibre.

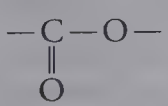
Conseils du correcteur

4 **2.** Faites apparaître la concentration des ions oxonium $[H_3O^+]_{éq}$ dans l'expression de K.
c) Pensez que le mélange réactionnel initial a été fractionné en dix. Chaque becher ne contient donc qu'un dixième de la quantité d'acide qui se serait formé dans le milieu réactionnel.

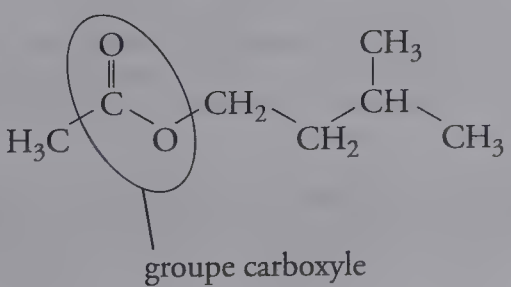
6 **1.** Le taux d'avancement final d'une réaction s'exprime par $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.
Déterminez graphiquement x_f et calculez x_{max}.

CORRIGÉ

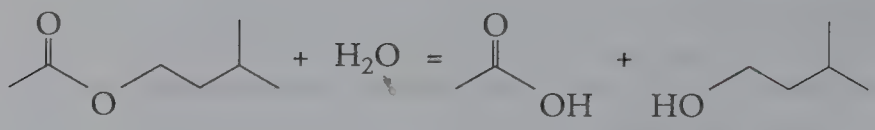
1 L'éthanoate de 3-méthylbutyle présente le **groupe caractéristique carboxyle** ;



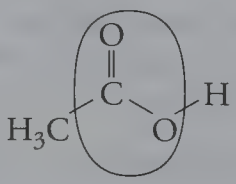
où l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone.
Ceci confère à la molécule **la fonction ester**, elle appartient donc à la famille des esters :



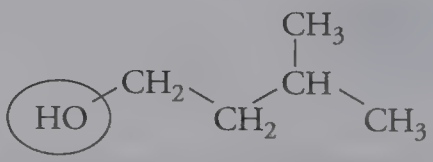
2 Équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle :



3 Parmi les espèces chimiques obtenues, nous trouvons l'acide éthanoïque qui présente **le groupe caractéristique carboxyle** (voir **1**) où, cette fois, l'atome d'oxygène est lié à un atome d'hydrogène. Ceci confère à cette molécule **la fonction acide carboxylique**, elle appartient donc à la famille des acides carboxyliques :



L'hydrolyse forme aussi le 3-méthylbutan-1-ol qui présente le **groupe caractéristique hydroxyle** —OH où l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone tétragonal. Ceci confère à la molécule **la fonction alcool**, elle appartient donc à la famille des alcools :



4 1. Équation de la réaction acido-basique de titrage :

$$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

2. Exprimons la constante d'équilibre associée à cette équation de réaction :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$, nous obtenons :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} \cdot \frac{1}{[H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}$$

et finalement : $K = \dfrac{K_A}{K_e}$

Numériquement, avec $K_A = 1{,}8 \times 10^{-5}$ et $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C, nous calculons :

$$\boxed{K = 1{,}8 \times 10^{9} \text{ à } 25\ °C}$$

3. a) À l'équivalence il y a changement de réactif limitant. C'est aussi l'état du système pour lequel les réactifs titrant et à titrer ont été introduits dans les mêmes proportions que celles définies par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction de titrage.

b) Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du titrage dans un becher à la date t.

Équation chimique		$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	n_A	$C_B V_{BE}$	0	solvant
État à l'équivalence	x_E	$n_A - x_E$	$C_B V_{BE} - x_E$	x_E	solvant

À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles, soit :

$n(CH_3COOH)_E = n_A - x_E = 0$ mol donc $x_E = n_A$;

et $n(HO^-)_E = C_B V_{BE} - x_E = 0$ mol donc $x_E = C_B V_{BE}$.

L'égalisation de ces deux expressions nous donne alors :

$$\boxed{n_A = C_B V_{BE}}$$

c) Le mélange initial ayant été fractionné en dix volumes égaux, la quantité de matière n_A d'acide présente dans un becher à la date t aurait été dix fois plus importante dans le milieu réactionnel initial, soit :

$$\boxed{n = 10 n_A = 10 C_B V_{BE}}$$

5 1. La réaction d'hydrolyse d'un ester est associée à une **transformation lente** et **partielle** (ou limitée).

2. Exprimons les quantités de matière initiales des réactifs mis en jeu :

$$n_{0\,ester} = \frac{m(ester)}{M(ester)} = \frac{\rho(ester)\,V(ester)}{M(ester)} \quad \text{et} \quad n_{0\,eau} = \frac{\rho(eau)\,V(eau)}{M(eau)}$$

Numériquement, avec $\rho(\text{ester}) = 0{,}87 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{ester}) = 15 \times 10^{-3} \text{ L}$, $M(\text{ester}) = 130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho(\text{eau}) = 1{,}0 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{eau}) = 35 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $M(\text{eau}) = 18{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$\boxed{n_{0\,\text{ester}} = 1{,}0 \times 10^{-1} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{0\,\text{eau}} = 1{,}9 \text{ mol}}$$

3. Complétons le tableau d'évolution du système chimique fourni.

Équation chimique		ester + eau = acide + alcool			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n_{0\,\text{ester}}$	$n_{0\,\text{eau}}$	0	0
État intermédiaire	x (mol)	$n_{0\,\text{ester}} - x$	$n_{0\,\text{eau}} - x$	x	x
État final	x_f (mol)	$n_{0\,\text{ester}} - x_f$	$n_{0\,\text{eau}} - x_f$	x_f	x_f

6 1. Par définition le taux d'avancement final τ s'exprime par :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

Dans l'hypothèse où la transformation est totale, l'avancement maximal est atteint, et comme l'ester est le réactif limitant dans les conditions expérimentales décrites, alors :

$$n(\text{ester})_f = n_{0\,\text{ester}} - x_{max} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{max} = n_{0\,\text{ester}}$$

Numériquement, avec $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol et $x_f = x(t = 120 \text{ min}) = 8{,}4 \times 10^{-2}$ mol obtenu graphiquement, nous calculons :

$$\boxed{\tau_1 = 0{,}84}$$

2. Pour augmenter le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse il faut déplacer l'équilibre dans le sens direct de l'écriture de l'équation de cette réaction. Dans ce but nous pouvons **introduire un réactif en excès**, ce qui est déjà le cas de l'eau, **et/ou éliminer le produit formé** le plus volatil du mélange réactionnel, par distillation fractionnée par exemple.

Remarque. Ceci impose évidemment que les réactifs possèdent une température d'ébullition supérieure à celle des produits.

L'arôme de banane

*Les **parties 1, 2, 3, 4 et 5** sont indépendantes.*
La calculatrice n'est pas autorisée.

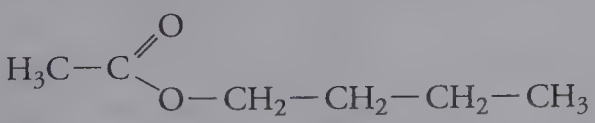
L'arôme de banane est dû :
– soit à la présence d'extraits naturels de banane ;
– soit à la présence d'un composé artificiel, l'acétate de butyle (ou éthanoate de butyle).

1. COMPOSÉ NATUREL OU COMPOSÉ ARTIFICIEL ?

Donner une des raisons qui font qu'un industriel puisse plutôt avoir recours à l'utilisation du composé artificiel.

2. QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

L'acétate de butyle a pour formule semi-développée :



1 À quelle famille de composés organiques appartient cette espèce chimique ?

2 La synthèse de l'acétate de butyle (E) peut être réalisée à partir d'un acide carboxylique (A) et d'un alcool (B).
L'équation associée à la réaction modélisant la synthèse de E s'écrit :

$$A + B = E + H_2O$$

Parmi les composés cités ci-dessous reconnaître les composés A et B.

Acide carboxylique

acide méthanoïque	HCO_2H
acide acétique (ou acide éthanoïque)	$CH_3—CO_2H$
acide butanoïque	$CH_3—CH_2—CH_2—CO_2H$

Alcool	
butan-1-ol	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$
éthanol	$CH_3—CH_2—OH$
propan-1-ol	$CH_3—CH_2—CH_2—OH$

3. SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE DE BUTYLE AU LABORATOIRE

On se propose de synthétiser au laboratoire l'acétate de butyle (E) à partir des composés A et B et de réaliser un suivi cinétique de cette synthèse.
Pour cela, dans un becher placé dans un bain d'eau glacée, on introduit :
– un volume $V_A = 5{,}8$ mL d'acide carboxylique A ;
– un volume $V_B = 9{,}2$ mL d'alcool B (soit 0,10 mol) ;
– quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Données

	masse molaire M (en g · mol^{-1})	masse volumique μ (en g · mL^{-1})	température d'ébullition sous pression normale $\theta_{éb}$ (en °C)
A	60	1,05	118,2
B	74	0,81	117,7
E	116	0,87	126,5
eau	18	1,00	100,0

1. Indiquer pourquoi il est nécessaire de placer initialement le becher dans un bain d'eau glacée.

2. Justifier succinctement l'intérêt d'ajouter de l'acide sulfurique, sachant qu'il ne participe pas à la transformation chimique étudiée.

3. Le mélange initial {acide + alcool} est équimolaire : la quantité d'acide introduit est égale à 0,10 mole.
En utilisant les données, écrire l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'acide carboxylique A introduite dans un volume V_A.

4. Déterminer l'avancement maximal de la réaction dans ces conditions. Pour la résolution de cette question, l'utilisation ou non d'un tableau d'avancement est laissée au choix du candidat.

4. SUIVI DE LA SYNTHÈSE PAR TITRAGE DE L'ACIDE RESTANT

On agite le mélange initial et on répartit avec précision le mélange dans 10 tubes à essais placés préalablement dans un bain d'eau glacée ; chaque tube contient ainsi un dixième du volume du mélange initial. On munit chaque tube d'un réfrigérant. On place ensuite simultanément tous les tubes dans un bain thermostaté à 80 °C et on déclenche alors le chronomètre (instant de date $t_0 = 0$ s).

Afin de réaliser un suivi temporel de la synthèse de l'acétate de butyle, on dose, à des dates déterminées, les acides restants (acide sulfurique et acide carboxylique A) dans chacun des tubes par une solution de soude de concentration molaire apportée $c = 1{,}0$ mol · L^{-1}, en présence d'un indicateur coloré. Avant chaque titrage, on plonge le tube dans un bain d'eau glacée. Une étude préalable a permis de connaître le volume de soude nécessaire au titrage de l'acide sulfurique présent dans chacun des tubes. Les résultats expérimentaux des titrages successifs sont donnés ci-dessous. On désigne par V_{eq} le volume de soude nécessaire **au titrage de l'acide carboxylique seul.**

t (en min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75	90
V_{eq} (en mL)	10,0	6,3	5,0	4,4	4,0	3,7	3,4	3,3	3,3	3,3

1 Quel est le rôle de l'indicateur coloré ?

2 Justifier, sans calcul, l'évolution au cours du temps du volume de soude à verser pour atteindre l'équivalence.

3 L'équation chimique associée au titrage de l'acide carboxylique seul par la soude est : $RCO_2H_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = RCO^-_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)}$.
Définir l'équivalence correspondant à ce titrage.

4 En raisonnant sur le contenu d'un tube (c'est-à-dire sur un volume égal au dixième du volume du mélange réactionnel initial), exprimer la quantité d'acide carboxylique présent dans un tube à un instant de date t en fonction de c et V_{eq}. Pour la résolution de cette question, le candidat pourra, s'il le souhaite, utiliser un tableau d'avancement.

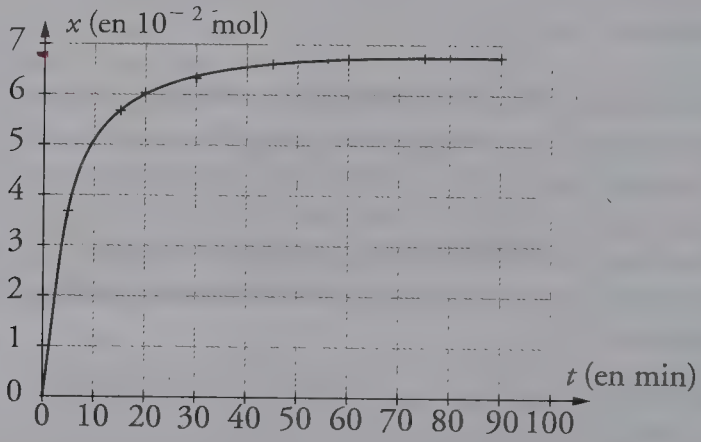
5 **Pour la totalité du mélange initialement préparé** {5,8 mL d'acide carboxylique A et 9,2 mL d'alcool B} :

1. Préciser la relation existant entre l'avancement de la **réaction de synthèse de l'ester** et la quantité d'ester formé. Pour la résolution de cette question, l'utilisation ou non d'un tableau d'avancement est laissée au choix du candidat.

2. Montrer qu'à une date t donnée l'avancement de cette **réaction de synthèse de l'ester** est donné par la relation : $x = 0{,}10 - 10cV_{eq}$.

5. ÉVOLUTION TEMPORELLE DE L'AVANCEMENT DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

À partir des résultats expérimentaux, il est donc possible de tracer la courbe donnant l'évolution temporelle de l'avancement x de la réaction de synthèse pour le mélange initial. La courbe est donnée ci-dessous.



1. Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final. En utilisant le résultat de la question 4 de la **partie 3**, montrer que le taux d'avancement final est inférieur à 1.

2. À partir des résultats de la question 1 et de l'allure de la courbe $x = f(t)$, justifier chacune des deux propositions suivantes :
– la transformation chimique est lente ;
– la transformation chimique n'est pas totale.

3. Au bout d'une certaine durée, le système chimique est en état d'« équilibre dynamique ». Expliquer cette expression.

4. La transformation réalisée est lente et non totale ce qui entraîne deux inconvénients pour cette synthèse.

1. À partir des mêmes réactifs (acide carboxylique A et alcool B) et du même catalyseur : indiquer **une** méthode permettant d'accélérer la synthèse de l'acétate de butyle ; indiquer **une** méthode permettant d'augmenter le taux d'avancement à l'équilibre.

2. Pour synthétiser l'acétate de butyle par une transformation chimique rapide et totale, il est possible de remplacer l'acide carboxylique A par un de ses dérivés. Donner son nom et sa formule semi-développée.

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Formation d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique.
– Titrage acido-basique.
– Taux d'avancement final d'une réaction.
– Équilibre chimique.
– Contrôle de l'état final d'un système.

Conseils du correcteur

Partie 3

1 Remémorez-vous que la température est un facteur cinétique.

Partie 4

4 Utilisez le fait qu'à l'équivalence, les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles.

Partie 5

4 **1.** Accélérer la synthèse revient à augmenter la vitesse de la réaction, et augmenter le taux d'avancement à l'équilibre revient à déplacer l'équilibre dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction.

CORRIGÉ

1. COMPOSÉ NATUREL OU COMPOSÉ ARTIFICIEL ?

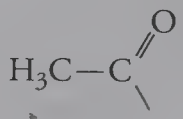
Un industriel aura souvent recours à l'utilisation d'un composé artificiel en raison de la rareté du composé naturel, et par conséquent du coût élevé de ce dernier.

2. QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

1 L'acétate du butyle (ou éthanoate de butyle) appartient à la famille des **esters**.

2 **Remarque.** Vous devriez être aussi capable de traiter cette question sans le tableau fourni.

L'acide carboxylique (A) doit comporter l'enchaînement d'atomes :



alors que l'alcool (B) doit contenir la séquence :

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O—$$

pour conduire à l'ester (E) ; d'où la nature des molécules (A) et (B) :

(A) : $CH_3—CO_2H$ acide éthanoïque

(B) : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$ butan-1-ol

3. SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE DE BUTYLE AU LABORATOIRE

1. Le fait de placer le mélange réactionnel au contact d'un bain d'eau glacée permet de bloquer le système dans l'état initial en agissant sur le facteur cinétique qu'est la température. Le système n'évolue pas, et ainsi la transformation n'a pas lieu quantitativement.

2. L'acide sulfurique joue le rôle de **catalyseur**, il permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

3. Exprimons la masse d'acide éthanoïque $m(A)_i$ contenu dans le volume V_A : $m(A)_i = \mu_A V_A$

d'où la quantité de matière d'acide éthanoïque introduit dans le becher :

$$n(A)_i = \frac{m(A)_i}{M(A)} \quad \text{donc} \quad \boxed{n(A)_i = \frac{\mu_A V_A}{M_A}}$$

4. Pour déterminer l'avancement maximal x_{max} établissons le tableau d'évolution du système chimique dans le cas d'une transformation supposée totale avec dans le cas de l'expérience réalisée :

$$n(A)_i = n(B)_i = 0{,}10 \text{ mol.}$$

Équation chimique		A + B = E + H_2O			
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$ mol	$n(A)_i$	$n(B)_i$	0	0
État intermédiaire	x	$n(A)_i - x$	$n(B)_i - x$	x	x
État final	$x_f = x_{max}$	$n(A)_i - x_{max}$	$n(B)_i - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

Les quantités de matière des réactifs étant des grandeurs toujours positives ou nulles, alors :

$$n(A)_i - x \geqslant 0 \quad \text{donc} \quad x \leqslant n(A)_i = 0{,}10 \text{ mol}$$

et $$n(B)_i - x \geqslant 0 \quad \text{donc} \quad x \leqslant n(B)_i = 0{,}10 \text{ mol}$$

d'où l'avancement maximal de la réaction : $\boxed{x_{max} = 0{,}10 \text{ mol}}$

4. SUIVI DE LA SYNTHÈSE PAR TITRAGE DE L'ACIDE RESTANT

1. L'indicateur coloré permet de **repérer l'équivalence** du dosage qui est atteinte lors de son virage.

2. Au cours de la transformation, il y a disparition progressive de l'acide éthanoïque (A) dans le mélange réactionnel. Par conséquent la quantité, et donc le volume, de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence diminue au cours du temps. Cependant la réaction d'estérification étant partielle il arrive un instant où l'acide éthanoïque n'est plus consommé (au niveau macroscopique), ce qui explique la valeur constante du volume de soude versé pour atteindre l'équivalence à partir de soixante minutes.

3. À l'équivalence, l'acide éthanoïque et les ions hydroxyde ont été introduits dans les mêmes proportions que celles définies par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction de dosage. L'équivalence est aussi l'état du système à partir duquel il y a changement de réactif limitant.

4. **Remarque.** Distinguez bien l'avancement x de la réaction d'estérification et l'avancement x' de la réaction de dosage.

Utilisons un tableau d'évolution du système chimique associé à la réaction de dosage en notant $n(A)_{\text{tube } t}$ la quantité de matière d'acide éthanoïque présent dans un tube à l'instant de date t (voir page suivante).

Équation chimique		RCO_2H + HO^- = RCO_2^- + H_2O			
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x' = 0$ mol	$n(A)_{\text{tube } t}$	cV_E	0	beaucoup
État à l'équivalence	x'_E	$n(A)_{\text{tube } t} - x'_E$	$cV_E - x'_E$	x'_E	beaucoup

À l'équivalence, les réactifs sont totalement consommés donc :

$$n(A)_{E \text{ tube } t} = 0 \text{ mol} = n(A)_{\text{tube } t} - x'_E \quad \text{donc} \quad x'_E = n(A)_{\text{tube } t}$$

et $n(HO^-)_E = 0 \text{ mol} = cV_E - x'_E$ donc $x'_E = cV_E$.

L'égalisation des deux relations conduit à : $\boxed{n(A)_{\text{tube } t} = cV_E}$

5 1. Le tableau établi à la réponse **3** **4** nous permet d'écrire :

$$\boxed{n(E) = x}$$

2. À un instant de date t donné la quantité de matière d'acide éthanoïque présent dans la totalité du mélange initialement préparé est telle que :

$$n(A) = n(A)_i - x$$

et seul un dixième de cette quantité se trouve dans chaque tube à essai, donc $n(A)_{\text{tube } t} = \dfrac{n(A)}{10}$ soit, avec $n(A)_{\text{tube } t} = cV_E$ établi au **4** **4** nous obtenons : $cV_E = \dfrac{n(A)}{10} = \dfrac{n(A)_i - x}{10}$ alors $x = n(A)_i - 10cV_E$; d'où avec $n(A)_i = 0{,}10$ mol nous aboutissons à l'expression demandée :

$$\boxed{x = 0{,}10 - 10cV_E}$$

5. ÉVOLUTION TEMPORELLE DE L'AVANCEMENT DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

1 Par lecture graphique nous obtenons la valeur de l'avancement final :

$$x_f = 6{,}7 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Nous exprimons alors le taux d'avancement final τ de la réaction :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

et puisque d'après la réponse **3** ❹, $x_{max} = 0{,}10$ mol alors :

$$\tau = \frac{6{,}7 \times 10^{-2}}{0{,}10} = 6{,}7 \times 10^{-1}$$

donc : $\boxed{\tau < 1}$

Le taux d'avancement final est bien inférieur à 1.

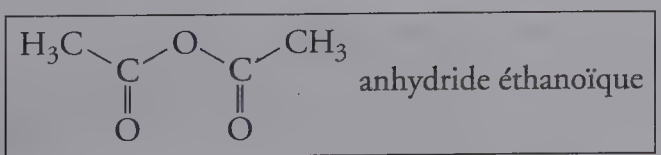
❷ La courbe $x = f(t)$ montre qu'il faut environ soixante minutes pour que la réaction atteigne son avancement final x_f, ce qui justifie que l'on puisse qualifier la transformation chimique de lente.
Nous avons montré que le taux d'avancement final τ de la réaction n'est pas égal à 1, ce qui implique que la transformation n'est pas totale.

❸ Après soixante minutes le système atteint un état d'équilibre puisque sa composition chimique ne varie plus macroscopiquement ($x = x_f = \text{cte}$), alors qu'aucun des réactifs n'est totalement consommé. Mais, à l'échelle microscopique, les chocs entre molécules d'alcool et d'acide ont toujours lieu, ce qui conduit à des molécules d'ester et d'eau (et réciproquement), d'où l'aspect dynamique de l'équilibre. Cependant, à l'équilibre, les processus d'estérification et d'hydrolyse ont lieu avec des vitesses identiques, et la vitesse de réaction est alors nulle.

Remarque. La description microscopique précise du mécanisme de cette réaction est hors du programme de terminale.

❹ 1. Afin d'augmenter la vitesse de la réaction nous pouvons **élever la température** du mélange réactionnel. La température est en effet un facteur cinétique.
Dans le but d'augmenter le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre, c'est-à-dire le rendement de la synthèse, il faut déplacer l'équilibre dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction en introduisant l'**un des réactifs en excès** (ou en éliminant l'un des produits formés).

2. Il est possible, en présence d'un alcool, de substituer un acide carboxylique par un anhydride d'acide pour synthétiser un ester. Ici l'anhydride d'acide à utiliser est :



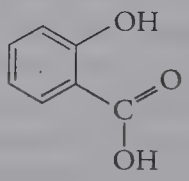
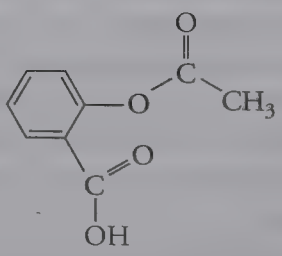
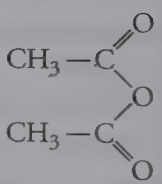
anhydride éthanoïque

19 6,5 POINTS

Hémisynthèse de l'aspirine, contrôle de la pureté du produit formé

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

Données

	Acide salicylique	Acide acétylsalicylique (aspirine)	Anhydride éthanoïque ou acétique
Formule			
Masse molaire moléculaire (en $g \cdot mol^{-1}$)	138	180	102
Masse volumique (en $g \cdot mL^{-1}$)			1,08
Solubilité dans l'eau	peu soluble	peu soluble	
Solubilité dans l'éthanol	très soluble	soluble	

Réactivité de l'anhydride acétique avec l'eau : l'anhydride acétique réagit totalement et vivement avec l'eau en donnant de l'acide acétique.

1. LA MOLÉCULE D'ASPIRINE

Recopier la formule de la molécule d'aspirine ou acide acétylsalicylique ; entourer et nommer les groupes fonctionnels (ou caractéristiques) oxygénés présents dans cette molécule.

2. ÉTUDE DE LA PRÉPARATION

Lors d'une séance de travaux pratiques, on envisage de préparer de l'aspirine. Différents réactifs sont proposés aux élèves : acide acétique (ou éthanoïque), anhydride éthanoïque, acide salicylique. Un débat s'engage sur le choix à effectuer. Un groupe propose de faire réagir l'acide salicylique avec l'acide acétique.

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation proposée, en utilisant les formules semi-développées.

2. L'avancement maximal peut-il être atteint ? Pourquoi ?

3. Donner un moyen d'augmenter l'avancement final en conservant les mêmes réactifs.

4. Après discussion, les élèves décident d'utiliser l'anhydride éthanoïque à la place de l'acide acétique.
Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation, en utilisant les formules semi-développées.

5. Ils se réfèrent maintenant au protocole suivant.

Hémisynthèse de l'aspirine réalisée sous la hotte

- Dans un ballon bien sec de 250 mL, introduire 13,8 g d'acide salicylique, environ 25 mL d'anhydride éthanoïque (alors en excès).
- Ajouter 10 gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Adapter au ballon un réfrigérant à boules et chauffer à reflux au bain-marie pendant 15 minutes en agitant par intermittence.

Cristallisation du produit obtenu

- Arrêter le chauffage, sortir le ballon du bain-marie et verser, sans attendre le refroidissement, de façon progressive environ 30 mL d'eau distillée par le haut du réfrigérant. Prendre garde aux vapeurs chaudes et acides.
- Quand l'ébullition est calmée, ôter le réfrigérant après avoir arrêté la circulation d'eau et agiter jusqu'à l'apparition des premiers cristaux.
- Ajouter 50 mL d'eau glacée et placer le ballon dans un bain d'eau glacée pendant 5 minutes.
- Filtrer sur büchner le contenu du ballon en tirant sous vide avec la trompe à eau ; rincer le ballon à l'eau distillée froide, verser dans le filtre.
- Laver les cristaux à l'eau distillée froide, essorer et les récupérer dans un erlenmeyer.

1. Pourquoi utiliser un ballon bien sec ?

2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

3. Pourquoi chauffer ?

4. Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

5. Quel est le rôle des 30 mL d'eau distillée, ajoutés par le haut du réfrigérant, après le chauffage ?

6. Faire un schéma annoté de la filtration sous vide.

3. ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA RÉACTION

Un groupe d'élèves a pesé 12,0 g de cristaux après séchage.
Définir, puis calculer le rendement de la synthèse effectuée par ce groupe d'élèves.

4. CONTRÔLE DE LA PURETÉ

On introduit la totalité des cristaux dans une fiole de 100,0 mL. On ajoute un peu d'éthanol afin de dissoudre l'aspirine et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. On prélève $V_A = 10{,}0$ mL de cette solution que l'on titre avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire apportée $c_B = 5{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}.
À l'équivalence, le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé est $V_{BE} = 10{,}0$ mL.

1. En notant HA l'aspirine, écrire l'équation de la réaction de titrage.

2. En déduire la quantité de matière d'aspirine pure présente dans l'échantillon titré, puis celle présente dans les cristaux.

3. L'aspirine préparée est-elle pure ?

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Formation d'un ester à partir d'un alcool et d'un anhydride d'acide.
- Contrôle de l'état final d'un système.
- Intérêt d'un montage de chauffage à reflux.
- Rendement.
- Titrage acido-basique.

Conseils du correcteur

Partie 2

3 Pour augmenter l'avancement final de la réaction il faut déplacer l'équilibre vers la droite.

5 **1.** Les anhydrides d'acide sont des molécules qui réagissent vivement avec l'eau.

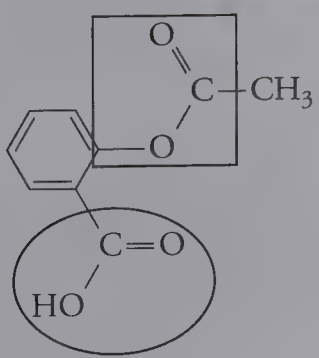
Partie 4

2 Utilisez un tableau d'évolution du système chimique lors du titrage sachant qu'à l'équivalence les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles.

CORRIGÉ

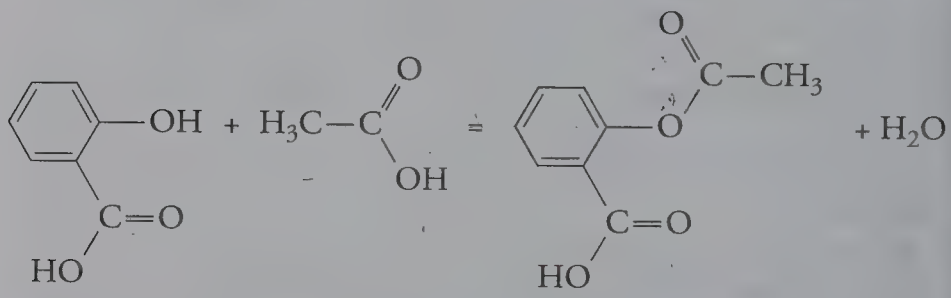
1. LA MOLÉCULE D'ASPIRINE

La molécule d'aspirine contient le groupe d'atomes —COOH caractéristique de la fonction acide carboxylique (entouré) et le groupe d'atomes —COO—C caractéristique de la fonction ester (encadré) :



2. ÉTUDE DE LA PRÉPARATION

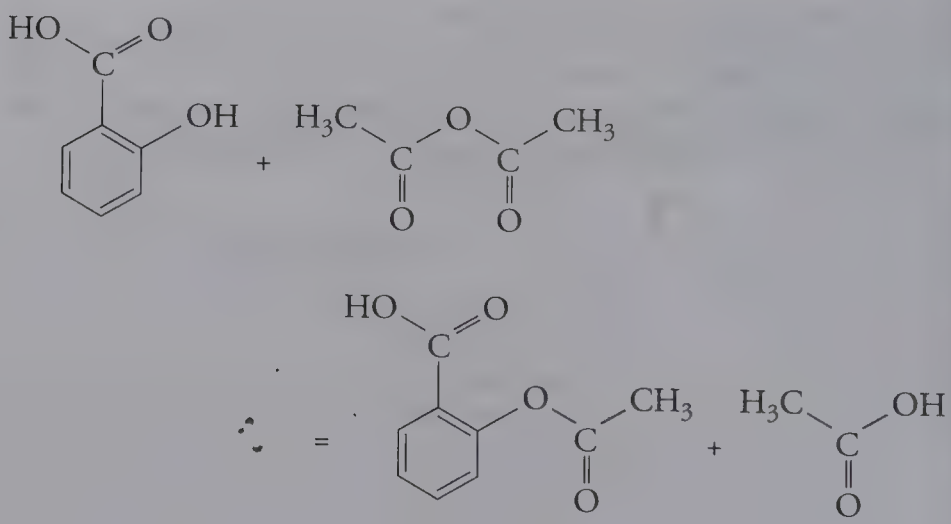
1 L'équation de la réaction entre l'acide salicylique et l'acide éthanoïque s'écrit :



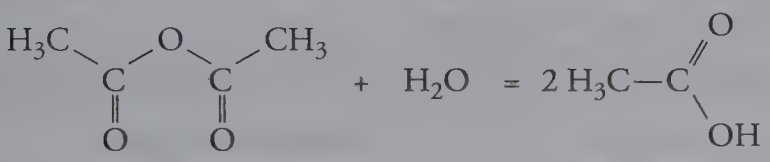
2 La réaction envisagée est une réaction d'**estérification**. Il s'agit d'une transformation **partielle**, ce qui exclut que l'avancement maximal puisse être atteint.

3 Pour augmenter l'avancement final, c'est-à-dire déplacer l'équilibre dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction, nous pouvons **introduire un des réactifs en excès** (l'acide salicylique ou l'acide éthanoïque).
Il est aussi possible d'**éliminer l'un des produits** au fur et à mesure de sa formation.

4 L'équation de la réaction de l'anhydride éthanoïque avec l'acide salicylique s'écrit :



5 1. Le ballon doit être bien sec afin d'éviter l'**hydrolyse vive de l'anhydride éthanoïque** suivant l'équation de la réaction :



qui aurait pour conséquence de consommer l'un des réactifs inutilement.

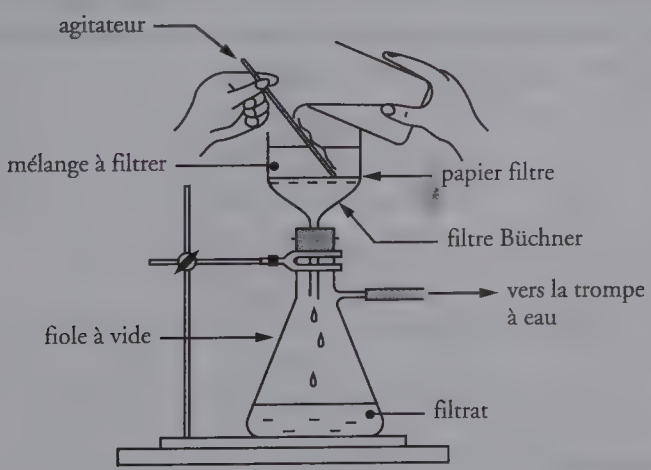
2. L'acide sulfurique joue le rôle de **catalyseur**. Il permet d'augmenter la vitesse de la réaction sans modifier l'avancement final de celle-ci.

3. La température est un **facteur cinétique** dont l'augmentation permet d'accroître la vitesse de réaction.

4. Le chauffage à reflux permet de chauffer le mélange réactionnel sans perte de réactifs ni de produits. Le réfrigérant à boules permet, en effet, de refroidir les vapeurs émises lors du chauffage et de les liquéfier. Les réactifs et produits retombent alors dans le ballon.

5. L'eau distillée ajoutée par le haut du réfrigérant permet d'**hydrolyser** l'excès d'anhydride éthanoïque présent dans le mélange réactionnel suivant l'équation donnée au **5** 1.

6. La filtration sous vide peut être schématisée de la façon suivante :



3. ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA RÉACTION

Nous utiliserons les abréviations asp et ac pour toutes les grandeurs relatives respectivement à l'aspirine, et l'acide salicylique. Dressons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		ROH + $CH_3CO_2COCH_3$ = $ROCOCH_3$ + CH_3CO_2H			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n(\text{ac})_i$	excès	0	0
État intermédiaire	x	$n(\text{ac})_i - x$	excès	x	x
État final	x_f	$n(\text{ac})_i - x_f$	excès	x_f	x_f

Dans le cas d'une transformation supposée totale, l'avancement maximal x_{max} est atteint et $x_f = x_{max}$. L'acide salicylique, qui est le réactif limitant, est alors totalement consommé, soit :

$$n(\text{ac})_f = n(\text{ac})_i - x_f = n(\text{ac})_i - x_{max} = 0 \text{ mol donc } x_{max} = n(\text{ac})_i.$$

La quantité de matière d'aspirine obtenue est alors au maximum telle que :

$$n(\text{asp})_{max} = x_{max} = n(\text{ac})_i$$

soit une masse d'aspirine maximale théorique :

$$m(\text{asp})_{max} = n(\text{asp})_{max} M(\text{asp}) = n(\text{ac})_i M(\text{asp}).$$

Or le rendement r de la synthèse est défini comme le rapport entre la quantité de matière (ou la masse) d'aspirine obtenue expérimentalement et la quantité de matière (ou la masse) d'aspirine attendue théoriquement dans le cas d'une transformation totale, soit :

$$\boxed{r = \frac{m(\text{asp})_{\text{obtenue}}}{m(\text{asp})_{max}}}$$

alors : $$r = \frac{m(\text{asp})_{\text{obtenue}}}{n(\text{ac})_i M(\text{asp})}$$

or : $$n(\text{ac})_i = \frac{m(\text{ac})_i}{M(\text{ac})}.$$

Nous obtenons donc :

$$r = \frac{m(\text{asp})_{\text{obtenue}} M(\text{ac})}{m(\text{ac})_i M(\text{asp})}.$$

Numériquement, avec $m(\text{asp})_{\text{obtenue}} = 12{,}0$ g, $M(\text{asp}) = 180$ g · mol^{-1}, $m(\text{ac})_i = 13{,}8$ g et $M(\text{ac}) = 138$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$r = \frac{12{,}0 \times 138}{13{,}8 \times 180} = \frac{12{,}0 \times 10}{180} = \frac{12{,}0 \times 10}{3{,}00 \times 60{,}0} = \frac{40{,}0}{60{,}0} = \frac{2{,}00}{3{,}00}$$

$$\boxed{r = 0{,}667 \text{ soit } 66{,}7\ \%}$$

Remarque. Bien que le taux d'avancement final théorique soit de 1, la réalisation pratique de la synthèse conduit toujours à un rendement plus faible que 100 % dû aux inévitables pertes de produit au cours des différentes étapes.

4. CONTRÔLE DE LA PURETÉ

1 L'équation de la réaction de titrage s'écrit :

$$\boxed{HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

2 Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du titrage :

Équation chimique		$HA_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$ = $A^-_{(aq)}$ + $H_2O_{(\ell)}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n(HA)_i$	$c_B V_{BE}$	0	solvant
État intermédiaire	x	$n(HA)_i - x$	$c_B V_{BE} - x$	x	solvant
État à l'équivalence	$x_f = x_E$	$n(HA)_i - x_E$	$c_B V_{BE} - x_E$	x_E	solvant

À l'équivalence les quantités de matière des espèces à titrer et titrante sont nulles, d'où :

$$n(HA)_E = n(HA)_i - x_E = 0 \text{ donc } x_E = n(HA)_i$$

et $$n(HO^-)_E = c_B V_{BE} - x_E = 0 \text{ donc } x_E = c_B V_{BE}.$$

L'égalisation de ces deux relations nous donne :

$$n(HA)_i = c_B V_{BE}.$$

Numériquement, avec :

$$c_B = 5{,}0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad V_{BE} = 10{,}0 \times 10^{-3} \text{ L},$$

nous trouvons :

$$n(\text{HA})_i = 5{,}0 \times 10^{-1} \times 10{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n(\text{HA})_i = 5{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Or la concentration molaire c_A en aspirine apportée dans la solution titrée de volume V_A est identique à celle du volume V_f contenue dans la fiole jaugée, soit :

$$c_A = \frac{n(\text{HA})_i}{V_A} = \frac{n(\text{HA})_c}{V_f}.$$

Donc :

$$n(\text{HA})_c = \frac{V_f}{V_A} n(\text{HA})_i$$

avec $n(\text{HA})_c$ la quantité de matière d'aspirine contenue dans la fiole jaugée, c'est-à-dire la quantité de matière présente dans les cristaux.
Numériquement, avec $V_f = 100{,}0 \times 10^{-3}$ L, $V_A = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$n(\text{HA})_c = \frac{100{,}0 \times 10^{-3}}{10{,}0 \times 10^{-3}} \times 5{,}0 \times 10^{-3} = 10{,}0 \times 5{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n(\text{HA})_c = 5{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

3 Nous pouvons maintenant calculer la masse d'aspirine contenue dans les cristaux :

$$m(\text{HA})_c = n(\text{HA})_c M(\text{asp}).$$

Soit avec $M(\text{asp}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $n(\text{HA})_c = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol, nous obtenons :

$$m(\text{HA})_c = 5{,}0 \times 10^{-2} \times 180 = 900 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\boxed{m(\text{HA})_c = 9{,}0 \text{ g}}$$

Les douze grammes de cristaux obtenus ne sont donc pas de l'aspirine pure puisque cette dernière n'en représente que neuf grammes. Il doit donc rester de l'acide salicylique, lui aussi peu soluble dans l'eau, dans les cristaux formés. Une étape de purification est encore nécessaire.

Contrôle de qualité sur l'aspirine synthétisée au laboratoire

Des élèves souhaitent élaborer au laboratoire des comprimés d'aspirine équivalents à ceux du commerce. Ils comptent procéder en plusieurs étapes : synthèse de l'aspirine et purification, vérification de la pureté de l'aspirine, préparation des comprimés et dosage conductimétrique d'un échantillon.

1. SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE

Les élèves synthétisent l'acide acétylsalicylique (ou aspirine) par réaction de $m_1 = 10{,}00$ g d'acide salicylique avec $V_2 = 15{,}0$ mL d'anhydride éthanoïque de masse volumique $\mu_2 = 1{,}08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction. Donner ses caractéristiques.

2. La synthèse est réalisée en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique au milieu réactionnel. Quel est son rôle ?

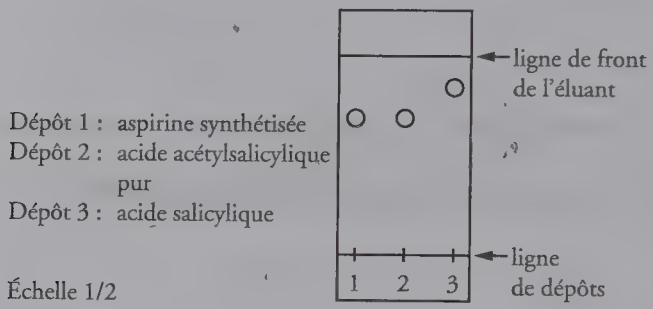
3. Calculer les quantités de matière initiales des réactifs (en mole).

4. Déterminer la masse maximale m_{max} d'aspirine que les élèves peuvent fabriquer.

5. À la fin de la synthèse, les élèves purifient l'aspirine. Ils obtiennent une masse $m_{exp} = 9{,}80$ g. Calculer le rendement de la synthèse.

2. PURETÉ DE L'ASPIRINE SYNTHÉTISÉE

Les élèves réalisent ensuite une chromatographie sur couche mince de silice avec un éluant convenable. On obtient le chromatogramme suivant.



1. Calculer le rapport frontal de l'acide acétylsalicylique.

2. L'aspirine synthétisée par les élèves est-elle pure ? (Justifier votre réponse.)

3. DOSAGE DE L'ASPIRINE SYNTHÉTISÉE

Les élèves préparent un comprimé à partir de $m_i = 0{,}32$ g d'acide acétylsalicylique synthétisé. Ils désirent vérifier la teneur en aspirine du comprimé par dosage conductimétrique. Pour cela, ils préparent une solution S en dissolvant le comprimé dans de l'eau distillée.
Le volume de la solution obtenue est $V = 250$ mL. Ils dosent $V_A = 100$ mL de cette solution avec une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$), ou soude de concentration

$$C_B = 1{,}0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À partir des résultats obtenus par dosage conductimétrique, les élèves tracent la courbe $G = f(V_B)$ donnée en **annexe** (G étant la conductance de la solution).

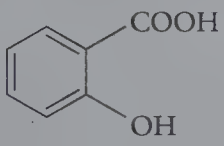
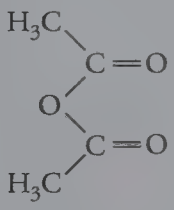
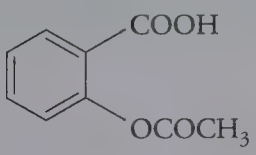
1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique du dosage. L'acide acétylsalicylique est noté $HA_{(aq)}$ et l'ion acétylsalicylate $A^-_{(aq)}$.

2. Déterminer graphiquement le volume V_{BE} de soude versé à l'équivalence en expliquant votre méthode (voir **annexe**, à rendre avec la copie).

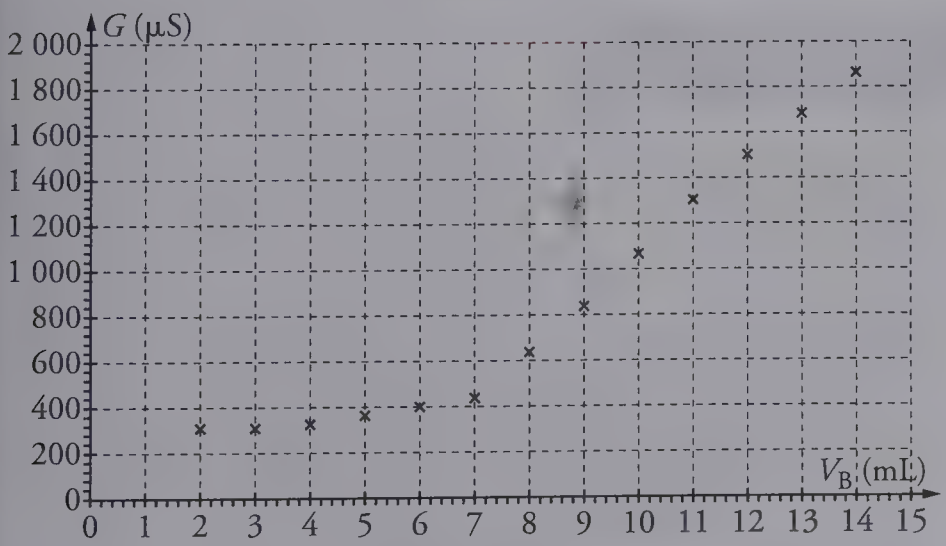
3 Calculer la concentration C_A en acide acétylsalicylique de la solution S (expliquer clairement votre démarche).

4 Déterminer la masse m_A d'aspirine contenue dans le comprimé. Ce résultat est-il attendu ?

Données

Espèce chimique	Formule	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)
acide salicylique		138
anhydride éthanoïque		102
acide acétylsalicylique (aspirine)		180

Annexe



Dosage conductimétrique de l'aspirine

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Synthèse d'un ester à partir d'un alcool et d'un anhydride d'acide.
- Rendement.
- Chromatographie sur couche mince.
- Exploitation d'un titrage acido-basique suivi par conductimétrie.

Conseils du correcteur

Partie 1

4 Dressez le tableau d'évolution du système chimique en considérant la transformation totale pour calculer l'avancement maximal x_{max}.

Partie 2

1 Le rapport frontal d'un composé est le quotient de sa distance de migration sur la plaque depuis la ligne de dépôt par la distance de migration de l'éluant.

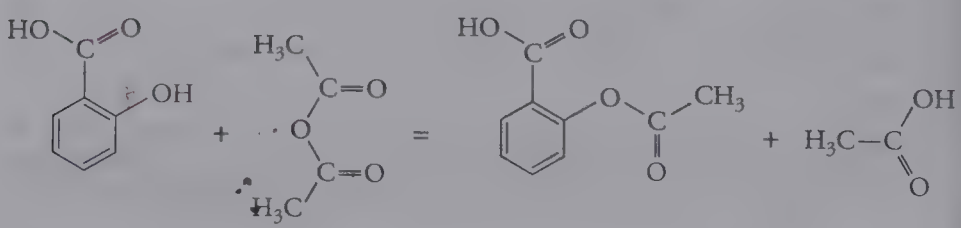
Partie 3

2 À l'équivalence, la courbe $G = f(V_B)$ présente une rupture de pente.

CORRIGÉ

1. SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE

1 L'équation de la réaction de synthèse s'écrit :



C'est une transformation **rapide** et **totale**.

2 L'acide sulfurique joue le rôle de **catalyseur**, il permet d'augmenter la vitesse de réaction.

3 Nous noterons $n(\text{acide})_i$ la quantité de matière initiale d'acide salicylique et $n(\text{anh})_i$ la quantité de matière initiale d'anhydride éthanoïque :

$$n(\text{acide})_i = \frac{m_1}{M(\text{acide})} \quad \text{et} \quad n(\text{anh})_i = \frac{m(\text{anh})_i}{M(\text{anh})} = \frac{\mu_2 V_2}{M(\text{anh})}$$

Numériquement, avec $m_1 = 10{,}00$ g, $M(\text{acide}) = 138$ g · mol^{-1}, $\mu_2 = 1{,}08 \times 10^3$ g · L^{-1}, $V_2 = 15{,}0 \times 10^{-3}$ L et $M(\text{anh}) = 102$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{n(\text{acide})_i = 7{,}25 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(\text{anh})_i = 1{,}59 \times 10^{-1} \text{ mol}}$$

4 Établissons le tableau d'évolution du système chimique en considérant la transformation totale (voir tableau ci-dessous).

Équation chimique		Acide	+ Anh	= Asp +	CH_3COOH
État du système	**Avancement**	**Quantités de matière (mol)**			
État initial	$x = 0$ mol	$7{,}25 \times 10^{-2}$	$1{,}59 \times 10^{-1}$	0	0
État intermédiaire	x	$7{,}25 \times 10^{-2} - x$	$1{,}59 \times 10^{-1} - x$	x	x
État final	$x_f = x_{max}$	$7{,}25 \times 10^{-2} - x_{max}$	$1{,}59 \times 10^{-1} - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

Les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs nécessairement positives ou nulles, donc :

$n(\text{acide}) = 7{,}25 \times 10^{-2} - x \geqslant 0$ mol d'où $x \leqslant 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol

et $n(\text{anh}) = 1{,}59 \times 10^{-1} - x \geqslant 0$ mol d'où $x \leqslant 1{,}59 \times 10^{-1}$ mol

Ces deux inégalités sont vérifiées simultanément tant que $x \leqslant 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol donc, au maximum :

$$x_{max} = 7{,}25 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

L'avancement maximal s'identifie ici avec la quantité de matière maximale d'aspirine qu'il est possible d'obtenir, soit en masse :

$$m(\text{asp})_{max} = m_{max} = n(\text{asp})_{max} M(\text{asp}) = x_{max} M(\text{asp})$$

qui conduit numériquement, avec $M(\text{asp}) = 180$ g · mol^{-1}, à :

$$\boxed{m_{max} = 13{,}0 \text{ g}}$$

5 Le rendement r de la synthèse est défini par le rapport :

$$r = \frac{m(\text{asp})_{\text{obtenue}}}{m(\text{asp})_{\text{max attendue}}} \quad \text{soit ici} \quad r = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}}$$

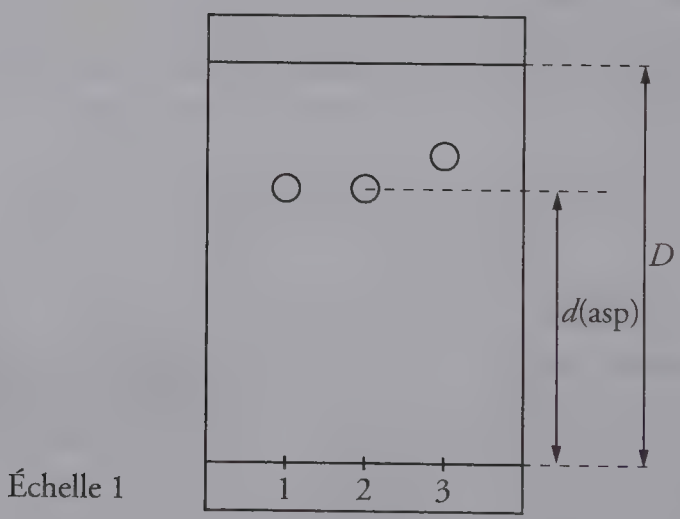
Numériquement, avec $m_{\text{exp}} = 9{,}80$ g, nous calculons :

$$\boxed{r = 0{,}751 \quad \text{soit} \quad 75{,}1\ \% \text{ de rendement}}$$

2. PURETÉ DE L'ASPIRINE SYNTHÉTISÉE

1 Le rapport frontal $R_f(\text{asp})$ de l'acide acétylsalicylique pur correspond au rapport de la distance $d(\text{asp})$ de migration du centre de la tache du dépôt 2 par la distance D de migration de l'éluant :

$$R_f(\text{asp}) = \frac{d(\text{asp})}{D}$$



Échelle 1

Nous mesurons $D = 4{,}4$ cm et $d(\text{asp}) = 3{,}0$ cm, donc :

$$\boxed{R_f(\text{asp}) = 0{,}68}$$

2 Le produit synthétisé par les élèves a été déposé au point 1. Le chromatogramme obtenu ne présente qu'une seule tache à la verticale de ce dépôt, ce qui laisse à penser que le dépôt 1 contient un unique produit. En outre, celui-ci possède le même rapport frontal que l'acide acétylsalicylique pur (aspirine) du dépôt 2. Nous pouvons donc en conclure que le produit synthétisé est de l'aspirine pure.

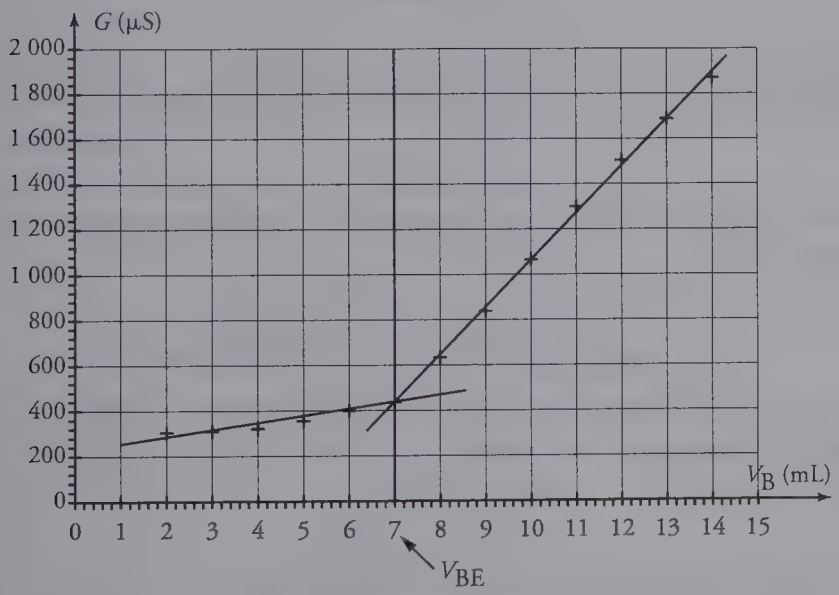
3. DOSAGE DE L'ASPIRINE SYNTHÉTISÉE

1 L'équation de la réaction de dosage acido-basique s'écrit :

$$HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

2 Le volume V_{BE} de soude versée à l'équivalence est l'abscisse du point d'intersection des deux segments de droite sur la représentation graphique $G = f(V_B)$ ci-dessous.
Nous lisons :

$$V_{BE} = 7{,}0 \text{ mL}$$



3 Établissons le tableau d'évolution du système chimique lors du dosage.

Équation chimique		$HA_{(aq)}$ +	$HO^-_{(aq)}$ =	$A^-_{(aq)}$ +	$H_2O_{(\ell)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	C_AV_A	C_BV_{BE}	0	solvant
État intermédiaire	x	$C_AV_A - x$	$C_BV_{BE} - x$	x	solvant
État à l'équivalence	$x = x_E$	$C_AV_A - x_E$	$C_BV_{BE} - x_E$	x_E	solvant

À l'état d'équivalence les quantités de matière des réactifs sont nulles, donc :

$$n(HA)_E = C_A V_A - x_E = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_E = C_A V_A$$

et $n(HO^-)_E = C_B V_{BE} - x_E = 0$ mol donc $x_E = C_B V_{BE}$

L'égalisation de ces deux relations nous donne alors : $C_A V_A = C_B V_{BE}$

donc :

$$\boxed{C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}}$$

Numériquement, avec $V_{BE} = 7{,}0 \times 10^{-3}$ L, $V_A = 100 \times 10^{-3}$ L et $C_B = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{C_A = 7{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

4 Nous pouvons exprimer la quantité de matière n_A d'aspirine contenue dans la solution S :

$$n_A = C_A V$$

ce qui nous permet d'exprimer la masse m_A d'aspirine contenue dans le comprimé :

$$\boxed{m_A = n_A M(\text{asp}) = C_A V M(\text{asp})}$$

Numériquement, avec $V = 250 \times 10^{-3}$ L et $M(\text{asp}) = 180$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{m_A = 0{,}32 \text{ g}}$$

Ce résultat était attendu puisqu'une masse $m_i = 0{,}32$ g d'acide acétylsalicylique synthétisé avait été dissoute pour préparer la solution S, et que le chromatogramme nous avait indiqué que le produit était pur.

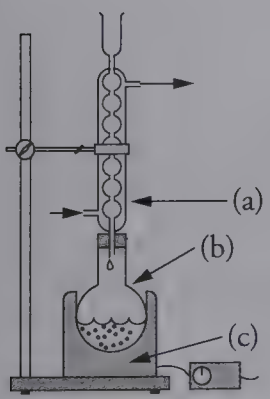
Remarque. L'écart éventuel entre m_A et m_i peut être dû à l'incertitude sur la détermination graphique de V_{BE}.

Fabrication et propriétés d'un savon

1. LA FABRICATION D'UN SAVON

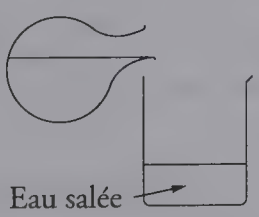
La fabrication du savon est l'une des plus anciennes utilisations des corps gras. Jusqu'au milieu du XXe siècle, elle se réalisait dans des chaudrons, en milieu aqueux. L'opération était longue et fastidieuse. En travaux pratiques, on la réalise plus rapidement, en solution alcoolique, selon les mêmes étapes.

Étape 1



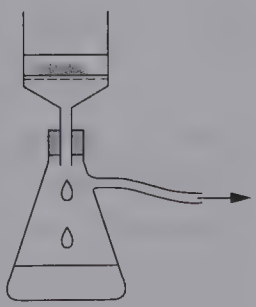
On chauffe pendant trente minutes, un mélange de :
- $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'huile de soja (essentiellement constituée d'oléine) ;
- $5{,}0 \times 10^{-2}$ mol d'hydroxyde de sodium (soude) ;
- 2 mL d'éthanol ;
- quelques grains de pierre ponce.

Étape 2



On laisse refroidir le mélange quelques minutes puis on le transvase dans un becher contenant une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium.

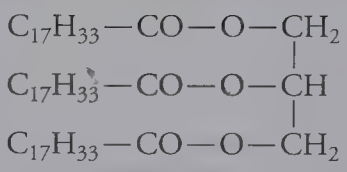
Étape 3



Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau salée, séché puis pesé. La masse expérimentale obtenue est : $m_{exp} = 10{,}5$ g .

Données

Formule de l'oléine :



Réactif	Oléine	Hydroxyde de sodium (soude)	Savon
Solubilité dans l'eau	insoluble	soluble	soluble
Solubilité dans l'éthanol	soluble	soluble	
Solubilité dans l'eau salée	insoluble	soluble	peu soluble
Masse molaire moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	884	40	304

1 À propos du mode opératoire

1. Préciser le nom de l'opération réalisée aux étapes 1 et 3.

2. Justifier, en vous aidant du tableau des solubilités, l'emploi de l'eau salée dans l'étape 2.

3. Nommer les éléments (a), (b), (c), du montage utilisé dans l'étape 1. Quel est le rôle de l'élément (a) ?

4. Quel est le rôle de la pierre ponce ?

5. Pourquoi opère-t-on à chaud ?

2 Étude quantitative

1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation qui a lieu dans l'étape 1 en utilisant les formules semi-développées. Nommer les produits obtenus (1 et 2).

2. Compléter le tableau d'avancement donné **en annexe** (à rendre avec la copie). En déduire quel est le réactif limitant.

3. Définir puis calculer le rendement de cette transformation.

2. LES PROPRIÉTÉS DU SAVON

L'ion carboxylate du savon peut être schématisé comme ci-contre.
La partie rectiligne représente la chaîne carbonée, la partie circulaire le groupe carboxylate.



1. Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe et justifier la solubilité du savon dans l'eau.

2. L'eau savonneuse a un pH supérieur à 7, du fait des propriétés basiques de l'ion carboxylate.
Écrire l'équation de la réaction entre l'ion carboxylate et l'eau en précisant les couples acido-basiques qui interviennent.

Annexe

	Oléine	Soude	Produit 1	Produit 2
Quantité de matière dans l'état initial (en mol)				
Quantité de matière en cours de transformation (en mol)				
Quantité de matière dans l'état final (en mol)				

Tableau d'avancement

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Montage de chauffage à reflux.
- Saponification d'un corps gras.
- Propriétés des savons, relations structure-propriétés.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 **5.** Pensez que la température est un facteur cinétique.

2 **2.** Le réactif limitant est celui dont la quantité de matière est nulle dans l'état final du système lors d'une transformation considérée totale.

Partie 2

2 Si le pH de l'eau savonneuse est basique c'est qu'elle contient des ions hydroxyde HO^- en quantité supérieure à celle des ions oxonium H_3O^+.

CORRIGÉ

1. LA FABRICATION D'UN SAVON

1 1. L'opération réalisée à l'**étape 1** est un **chauffage à reflux**. Celle effectuée à l'**étape 3** est une **filtration sous vide**.

2. Le mélange réactionnel obtenu à l'issue de l'**étape 1** contient le savon synthétisé. Celui-ci est soluble dans le mélange. L'emploi de l'eau salée lors de l'**étape 2** permet de faire précipiter le savon qui n'y est que peu soluble. Il peut ainsi être séparé par filtration du milieu réactionnel.

3. Nommons les éléments fléchés sur le schéma de l'**étape 1** :

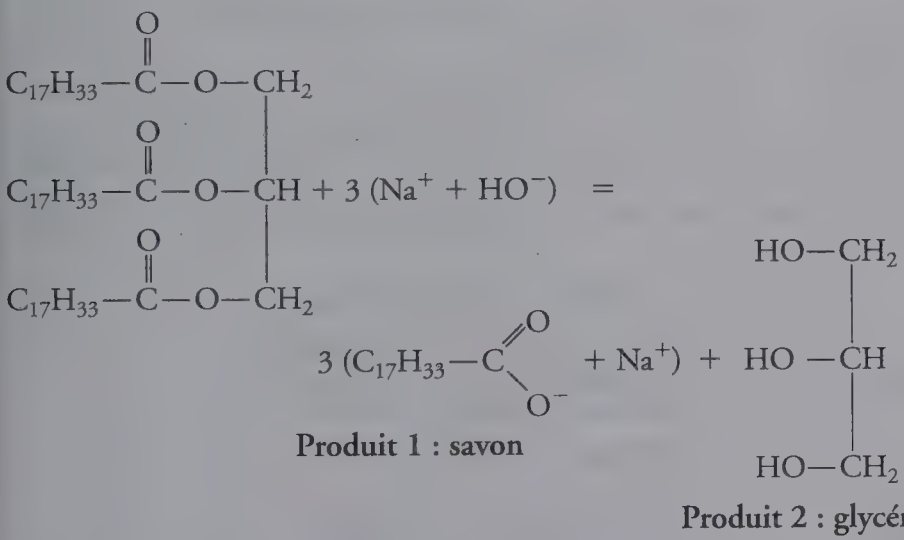
(a) réfrigérant à eau ; (b) ballon ; (c) chauffe-ballon.

Le réfrigérant permet de refroidir les vapeurs émises par le mélange réactionnel porté à ébullition. Celles-ci se liquéfient au contact des parois froides et retombent dans le ballon. Nous pouvons ainsi maintenir une ébullition prolongée sans aucune perte pour les réactifs et produits.

4. La pierre ponce permet de **réguler** l'ébullition du mélange réactionnel.

5. La température est un facteur cinétique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique lorsque sa valeur augmente.
Ainsi, ici, le fait d'opérer à chaud permet de rendre la transformation plus rapide.

2 1. L'équation de la réaction modélisant la transformation qui a lieu dans l'**étape 1** s'écrit :



Produit 1 : savon

Produit 2 : glycérol

2. La transformation qui a lieu lors de l'**étape 1** est totale. Le tableau d'évolution du système chimique est tel que l'avancement maximal est atteint à l'état final (voir tableau ci-dessous).

	Oléine	Soude	Produit 1	Produit 2
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$5{,}0 \times 10^{-2}$	0	0
Quantité de matière en cours de transformation (mol)	$2{,}0 \times 10^{-2} - x$	$5{,}0 \times 10^{-2} - 3x$	$3x$	x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$2{,}0 \times 10^{-2} - x_{max}$	$5{,}0 \times 10^{-2} - 3x_{max}$	$3x_{max}$	x_{max}

Les quantités de matière des réactifs étant des grandeurs nécessairement positives ou nulles, nous avons :

$$n(\text{oléine}) = 2{,}0 \times 10^{-2} - x \geqslant 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x \leqslant 2{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

et

$$n(\text{soude}) = 5{,}0 \times 10^{-2} - 3x \geqslant 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x \leqslant 1{,}7 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Les deux inégalités sont satisfaites simultanément tant que $x \leqslant 1{,}7 \times 10^{-2}$ mol, ce qui impose :

$$x_{max} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2}}{3} \text{ mol.}$$

De ce fait, nous pouvons calculer les quantités de matière des réactifs dans l'état final :

$$n(\text{oléine})_f = 2{,}0 \times 10^{-2} - x_{max}$$

donc : $\boxed{n(\text{oléine})_f = 3{,}3 \times 10^{-3} \text{ mol}}$

et $$n(\text{soude})_f = 5{,}0 \times 10^{-2} - 3x_{max}$$

donc : $\boxed{n(\text{soude})_f = 0 \text{ mol}}$

Le réactif limitant est **la soude** puisqu'il est le réactif totalement consommé dans l'état final de la transformation.

3. Le rendement r de la transformation en savon est défini par :

$$r = \frac{m(\text{savon})_{\text{obtenu}}}{m(\text{savon})_{\text{max attendu}}}.$$

Or, la quantité de matière maximale attendue $n(\text{savon})_{\text{max attendu}}$ s'exprime par :

$$n(\text{savon})_{\text{max attendu}} = 3x_{max}$$

donc $$r = \frac{m(\text{savon})_{\text{obtenu}}}{3x_{max}M(\text{savon})}.$$

Avec $m(\text{savon})_{\text{obtenu}} = 10{,}5$ g, $x_{max} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2}}{3}$ mol et $M(\text{savon}) = 304$ g · mol^{-1}, nous calculons :

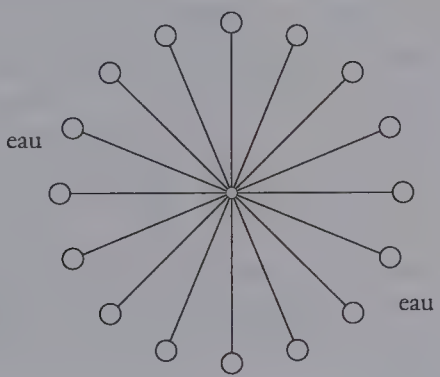
$$\boxed{r = 0{,}69 \text{ soit un rendement de } 69\ \%}$$

2. LES PROPRIÉTÉS DU SAVON

1 La partie hydrophile de l'ion carboxylate se situe au niveau du groupe carboxylate, alors que la partie hydrophobe est constituée par la chaîne carbonée :

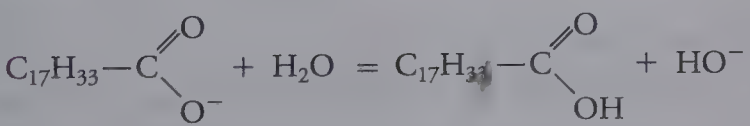


En solution aqueuse les ions carboxylate se regroupent en structures de forme sphérique, des micelles, de manière à regrouper leur partie hydrophobe au cœur de celles-ci et de ne présenter aux molécules d'eau que leur tête polaire :



L'ensemble ainsi formé est alors soluble dans l'eau puisqu'il n'a que de l'affinité pour l'eau. C'est ce qui explique la solubilité du savon dans l'eau.

2 L'équation de la réaction entre l'ion carboxylate et l'eau s'écrit :



ce qui explique les propriétés basiques des savons.

Elle fait intervenir les couples acide/base suivants :

$C_{17}H_{33}—COOH/C_{17}H_{33}—COO^-$ et H_2O/HO^-

Séparation des éléments fer et cuivre présents dans une même solution

Le minerai de cuivre contient des impuretés, en particulier du fer. À partir de ce minerai, on prépare une solution aqueuse contenant des ions cuivre II ($Cu^{2+}_{(aq)}$) et des ions fer III ($Fe^{3+}_{(aq)}$).
Le but de l'exercice est de comparer deux méthodes possibles pour réaliser la séparation des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ présents dans une même solution. Cette séparation ne nécessite pas que les éléments fer et cuivre soient en solution aqueuse à la fin des transformations envisagées.

Données

- La constante de réaction K_e associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau $2\,H_2O_{(\ell)} = H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ est $K_e = 10^{-14}$ (à 25 °C).
- Masses molaires atomiques :

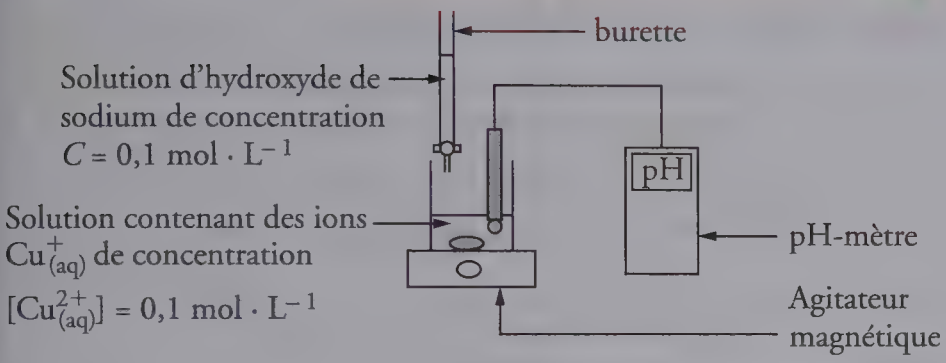
$$M(Fe) = 55{,}8\ g \cdot mol^{-1}\ ; \quad M(Cu) = 63{,}5\ g \cdot mol^{-1}.$$

1. UNE TECHNIQUE PAR PRÉCIPITATION

1 Étude portant sur les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$.
L'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) dans une solution contenant des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ donne naissance à un précipité bleu d'hydroxyde de sodium $Cu(HO)_{2(s)}$. Cette transformation est modélisée par :

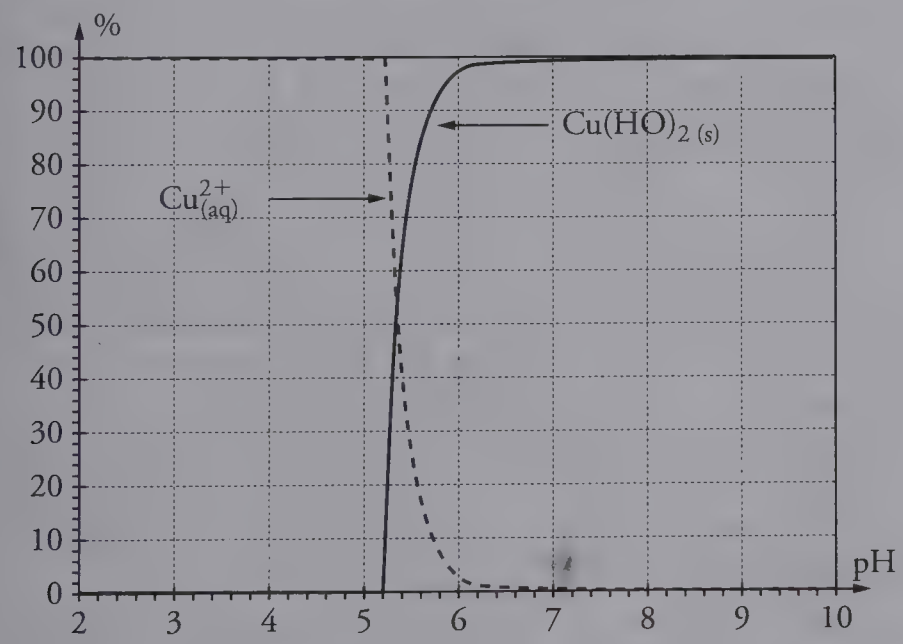
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)} = Cu(HO)_{2(s)} \qquad \textbf{(réaction 1)}$$

La constante de réaction K_1 associée à cette transformation est $K_1 = 4{,}0 \times 10^{18}$.
La formation du précipité dépend du pH de la solution. On réalise l'expérience représentée dans le **schéma** ci-après.



Schéma

Les résultats sont exploités à l'aide d'un logiciel qui permet de tracer les courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $Cu^{2+}_{(aq)}$ et $Cu(HO)_{2(s)}$ présentes dans la solution en fonction du pH (voir **courbe 1**).



Courbe 1

1. À l'aide de ces courbes, donner la valeur du pH pour laquelle le précipité $Cu(HO)_{2(s)}$ apparaît.

2. Sens d'évolution de la réaction.

a) Donner l'expression de K_1.

b) Pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté, on peut définir le quotient de réaction noté Q_r. Donner l'expression de Q_r.

c) Dans quel sens évolue la réaction si $Q_r < K_1$?

3. On étudie maintenant l'apparition du précipité. On a alors $Q_r = K_1$ et la concentration en ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ à l'équilibre, notée $[Cu^{2+}_{(aq)}]_{eq}$, vaut toujours 0,10 mol · L^{-1}. Montrer que la valeur de la concentration en ions hydroxyde notée $[HO^-_{(aq)}]_{eq}$ vaut $1{,}6 \times 10^{-9}$ mol · L^{-1}.

4. En déduire la valeur du pH de la solution. Conclure.

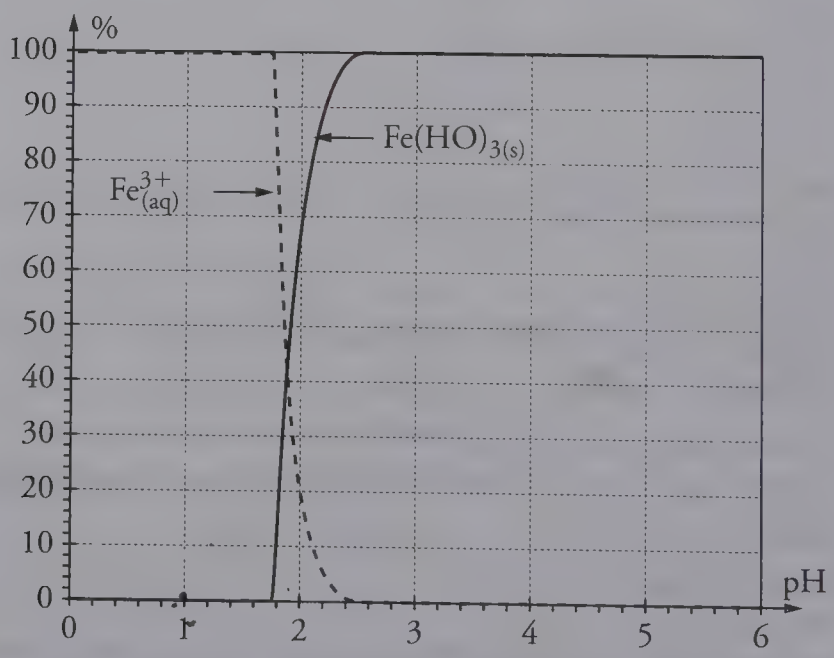
2 Étude portant sur les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$.

On réalise la même expérience en remplaçant la solution contenant des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ par une solution contenant des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ à la même concentration de 0,1 mol · L^{-1}. La transformation chimique qui se déroule peut être décrite par la réaction :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,HO^-_{(aq)} = Fe(HO)_{3(s)}$$

$Fe(HO)_{3(s)}$ est un précipité de couleur rouille.

La **courbe 2** donne les pourcentages respectifs des espèces $Fe^{3+}_{(aq)}$ et $Fe(HO)_{3(s)}$ présentes dans la solution en fonction du pH de cette dernière.



Courbe 2

1. La solution contient-elle des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ en quantité significative pour un pH supérieur à 3,5 ?

2. On reprend le montage de la question **1** en plaçant dans le becher une solution constituée de :
– 10 mL de solution de chlorure de fer III ($Fe^{3+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$) ;
– 10 mL de solution de sulfate de cuivre II ($Cu^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$).
Dans cette solution :

$$[Cu^{2+}_{(aq)}] = [Fe^{3+}_{(aq)}] = 0{,}1 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

Le pH du mélange initial est faible. Un élève désirant séparer les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ ajoute alors la solution d'hydroxyde de sodium pour que le pH du mélange atteigne la valeur de 4,0. Il filtre ensuite le mélange obtenu dans le becher, la solution obtenue est appelée S_1.

a) Sous quelle forme est obtenue l'espèce extraite de la solution ?
b) Quelle est l'espèce chimique présente dans la solution S_1 ?
c) Comment vérifier que la solution S_1 ne contient plus qu'une seule des espèces chimiques $Cu^{2+}_{(aq)}$ ou $Fe^{3+}_{(aq)}$ présentes initialement ?

2. TECHNIQUE PAR OXYDORÉDUCTION

Les ions cuivre II, $Cu^{2+}_{(aq)}$, réagissent avec le métal fer pour donner naissance au cuivre métal et aux ions fer II, $Fe^{2+}_{(aq)}$. La transformation peut être décrite par la réaction d'équation :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} = Cu_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \qquad \textbf{(réaction 3)}$$

Les ions fer III réagissent avec le métal fer pour former des ions fer II, $Fe^{2+}_{(aq)}$.
La transformation peut être décrite par la réaction d'équation :

$$2\,Fe^{3+}_{(aq)} + Fe_{(s)} = 3\,Fe^{2+}_{(aq)} \qquad \textbf{(réaction 4)}$$

On dispose d'une solution S_1 de volume $V_1 = 200$ mL contenant des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}$.
Dans un becher contenant la totalité de cette solution, on ajoute 10 g de fer en poudre, on estimera que cette masse est suffisante pour que la totalité des ions cuivre II et fer III réagisse.

1 On considère que les réactions (3) et (4) sont totales.
Sous quelle forme l'élément cuivre initialement présent dans la solution S_1 se retrouve-t-il à la fin de la réaction ?

2 Sous quelle forme l'élément fer initialement présent dans la solution S_1 se retrouve-t-il à la fin de la réaction ?

3 A-t-on réalisé la séparation désirée ?

3. CONCLUSION

On dispose d'une solution contenant des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ et des ions $Fe^{3+}_{(aq)}$, ces derniers étant présents en très faible quantité. Cette solution doit être utilisée pour préparer du cuivre métallique par électrolyse des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$, il est donc nécessaire d'éliminer les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$.
Quelle méthode (précipitation ou oxydoréduction) doit-on utiliser ?

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Extraction d'espèces chimiques.
- Réaction de précipitation.
- Quotient de réaction initial, constante d'équilibre et critère d'évolution.
- Réaction d'oxydoréduction.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 **2. a)** Souvenez-vous que les solides n'interviennent pas dans l'expression des quotients de réaction et des constantes d'équilibre.

4. Les concentrations molaires des ions hydroxyde et oxonium en solution aqueuse sont toujours liées par le produit ionique de l'eau K_e.

CORRIGÉ

1. UNE TECHNIQUE PAR PRÉCIPITATION

1 1. La lecture du graphique permet de donner la valeur du pH de début de précipitation de $Cu(OH)_2$:

$$\boxed{pH = 5{,}2}$$

2. a) La constante d'équilibre K_1 associée à la réaction de précipitation d'équation :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)} = Cu(OH)_{2(s)}$$

s'écrit :

$$\boxed{K_1 = \frac{1}{[Cu^{2+}]_{éq} \cdot [HO^-]^2_{éq}}}$$

b) Le quotient de réaction associé à l'équation de la réaction de précipitation s'écrit :

$$\boxed{Q_r = \frac{1}{[Cu^{2+}] \cdot [HO^-]^2}}$$

c) Le critère d'évolution nous enseigne que lorsque $Q_r < K$ le système chimique évolue dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction considérée.

3. Exprimons la concentration molaire des ions hydroxyde à l'équilibre lorsque le précipité est formé :

$$[HO^-]^2_{éq} = \frac{1}{K_1[Cu^{2+}]_{éq}}$$

donc :

$$[HO^-]_{éq} = \sqrt{\frac{1}{K_1[Cu^{2+}]_{éq}}}\,.$$

Numériquement, avec $K_1 = 4{,}0 \times 10^{18}$ et $[Cu^{2+}]_{éq} = 0{,}10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, nous calculons :

$$\boxed{[HO^-]_{éq} = 1{,}6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

ce qui est bien la valeur donnée dans l'énoncé.

4. La concentration molaire des ions oxonium est toujours liée à celle des ions hydroxyde en solution aqueuse par le produit ionique de l'eau. En effet :

$$K_e = [H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq} \quad \text{soit} \quad [H_3O^+]_{éq} = \frac{K_e}{[OH^-]_{éq}}$$

et puisque, par définition, $pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$, alors :

$$pH = -\log \frac{K_e}{[OH^-]_{éq}}.$$

Numériquement, avec $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C, nous obtenons :

$$\boxed{pH = 5{,}2}$$

Nous retrouvons bien la valeur du pH de début de précipitation obtenue graphiquement à la réponse **1.**

2 1. Par lecture graphique, nous notons que le pourcentage d'ions fer(III) hydratés est nul pour un pH supérieur à 3,5. Les ions fer(III) sont donc en quantité négligeable devant celle du précipité $Fe(OH)_3$.

2. a) Lorsque la solution a un pH égal à 4,0 les graphiques nous permettent d'affirmer que l'élément cuivre se trouve toujours exclusivement sous forme d'ions cuivre(II) alors que l'élément fer se trouve intégralement dans le précipité $Fe(OH)_3$. Par filtration du mélange nous extrayons cette dernière espèce **sous forme solide**.

b) Le filtrat que constitue la solution S_1 ne contient plus que des ions cuivre(II) comme cation, car son pH est inférieur à 5,2.

c) L'ajout de solution d'hydroxyde de sodium à la solution S_1 doit conduire à la formation d'un précipité bleu de $Cu(OH)_2$ si elle ne contient plus que des ions cuivre(II). Il ne doit pas apparaître de précipité rouille de $Fe(OH)_3$.

2. TECHNIQUE PAR OXYDORÉDUCTION

1. D'après l'équation de la réaction 3, l'élément cuivre se retrouve sous forme de **cuivre solide** $Cu_{(s)}$ en fin de réaction.

2. D'après l'équation de la réaction 4, l'élément fer se retrouve sous forme de d'**ions fer(II)** en fin de réaction et éventuellement aussi sous forme de fer solide $Fe_{(s)}$ si celui-ci a été introduit en excès.

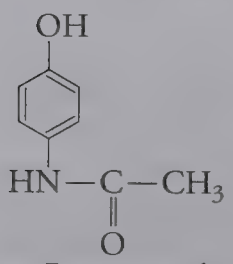
3. Si le fer n'a pas été introduit en excès nous pouvons réaliser la séparation désirée en filtrant le mélange réactionnel, ce qui permet de récupérer tout l'élément cuivre sous forme solide. L'élément fer se trouve alors dans le filtrat sous forme d'ions Fe(II).

3. CONCLUSION

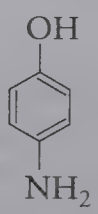
Pour préparer du cuivre par électrolyse il faut disposer d'une solution ne contenant que des ions cuivre(II). La méthode par oxydoréduction ne permet pas d'obtenir des ions cuivre(II) électrolysables mais du cuivre déjà sous forme solide. Il faut alors avoir recours à la **précipitation** qui permettra alors d'extraire du mélange les ions fer(III) sous forme de $Fe(OH)_3$ avant réduction des ions cuivre(II) en cuivre métallique par électrolyse.

Synthèse du paracétamol

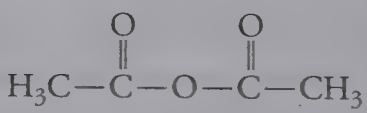
Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques.
Il est dépourvu d'action anti-inflammatoire, mais ne présente pas les contre-indications de l'aspirine. On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.



Paracétamol



Para-aminophénol



Anhydride éthanoïque

Données

- Paracétamol : M(paracétamol) = 151 g · mol^{-1} ; T_{fus} = 170 °C ; solubilités dans l'eau : 1 g dans 100 g à 20 °C, 25 g dans 100 g à 100 °C.
- Para-aminophénol : M(para-aminophénol) = 109 g · mol^{-1} ; T_{fus} = 187 °C ; solubilités dans l'eau : 0,8 g dans 100 g à 20 °C, 8,5 g dans 100 g à 100 °C.
- Anhydride éthanoïque : M(anhydride éthanoïque) = 102 g · mol^{-1} ; T_{fus} = −73 °C ; masse volumique : 1,082 g · mL^{-1}.

1. SYNTHÈSE DU PRODUIT BRUT

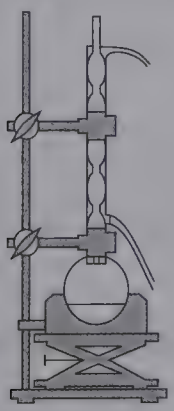
Dans un ballon à trois cols (ou tricol), muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire 10,0 g de para-aminophénol.
Sous vive agitation, introduire rapidement 30 mL d'eau, puis un peu plus lentement 12,0 mL d'anhydride éthanoïque.

Porter l'ensemble à reflux pendant environ 20 minutes. Refroidir puis transvaser dans un becher. Refroidir alors dans un bain de glace : le paracétamol précipite. Filtrer sous vide et laver à l'eau glacée. Essorer et sécher sur papier-filtre. Placer le produit brut humide obtenu à l'étuve à 80 °C. On obtient alors une masse de produit brut sec P : $m_p = 10{,}8$ g.

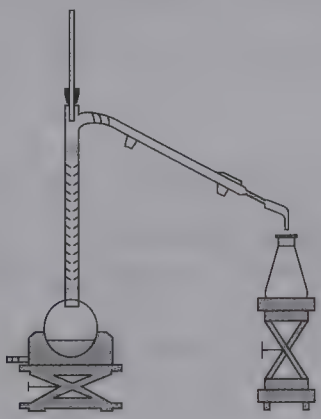
1 Réécrire la formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque et entourer le groupe anhydride.

2 Réécrire la formule semi-développée du paracétamol et entourer le groupe amide.

3 Lequel des deux montages suivants est un montage à reflux ? Comment se nomme l'autre montage ?



Montage 1



Montage 2

4 À partir des données physico-chimiques :

1. justifier l'état physique du para-aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols (ou tricol) ;

2. justifier l'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.

5 Légender le schéma de l'ensemble de filtration sous vide représenté dans l'**annexe 1** (à rendre avec la copie).

6 Suivi de réaction

para-aminophénol + anhydride éthanoïque = paracétamol + acide éthanoïque

$$C_6H_7NO + C_4H_6O_3 = C_8H_9NO_2 + C_2H_4O_2$$

1. Montrer que les quantités initiales de réactifs sont :
– $n_{\text{anhydride éthanoïque}} = 1{,}27 \times 10^{-1}$ mol ;
– $n_{\text{para-aminophénol}} = 9{,}17 \times 10^{-2}$ mol.

2. Compléter alors le tableau descriptif de la réaction dans l'**annexe 2**.

3. En utilisant ce tableau, préciser quel est le réactif limitant. Justifier.

4. À partir de ce tableau, déduire la quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenue.

7 Calcul du rendement de la synthèse

1. Calculer la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue.

2. En déduire le rendement η de cette synthèse.

2. PURIFICATION DU PARACÉTAMOL

À partir du produit brut sec P, on réalise deux parts P_1 et P_2 de masse identique. On souhaite recristalliser la part P_2.

1 Décrire le protocole permettant de réaliser cette recristallisation dans l'eau.

2 Après avoir recristallisé cette part P_2, on la place à l'étuve à 80 °C et on obtient une masse $m_{P_2'} = 4{,}2$ g.

1. Calculer le nouveau rendement η' de cette synthèse, après cette purification.

2. Comparer η' et η.

3. Quel est le vrai rendement en paracétamol ? Justifier.

3. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE DES PRODUITS OBTENUS

Mode opératoire

Sur une plaque de silice sensible aux UV, on effectue les dépôts suivants :
– para-aminophénol (E) en solution dans l'éthanol ;
– paracétamol brut (P_1) en solution dans l'éthanol ;
– paracétamol purifié (P_2) en solution dans l'éthanol ;
– paracétamol issu d'un comprimé pharmaceutique (P_3) en solution dans l'éthanol.

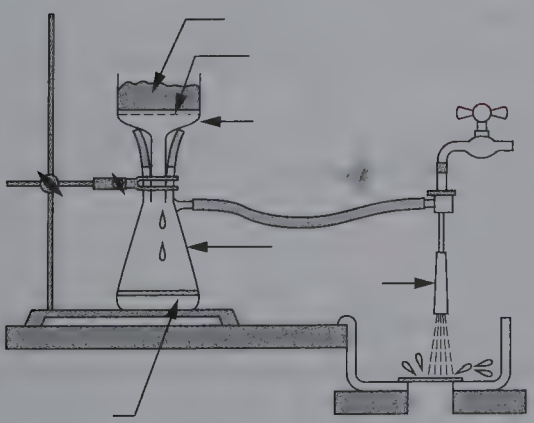
L'éluant est un mélange organique complexe.
Après révélation, on obtient le chromatogramme ci-contre.



1. Interpréter ce chromatogramme.

2. Peut-on utiliser la chromatographie sur couche mince pour vérifier la pureté du paracétamol ?

Annexe 1



Annexe 2

État du système (valeurs en mol)	Para-aminophénol +	Anhydride éthanoïque =	Paracétamol +	Acide éthanoïque
	C_6H_7NO +	$C_4H_6O_3$ =	$C_8H_9NO_2$ +	$C_2H_4O_2$
État initial	$9{,}17 \times 10^{-2}$	$1{,}27 \times 10^{-1}$		
État intermédiaire (en fonction de x)				
État final (en fonction de x_{max})				
État final				

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Commenter un montage expérimental.
– Notion de rendement.
– Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physico-chimiques.
– Techniques : chauffage à reflux, filtration sous vide, recristallisation, chromatographie sur couche mince.

Conseils du correcteur

Partie 1

4 **1.** D'après les données, le para-aminophénol fond à 187 °C.

6 **1.** La masse m d'anhydride éthanoïque introduit est liée à sa masse volumique μ et dépend du volume V introduit $m = \mu V$.

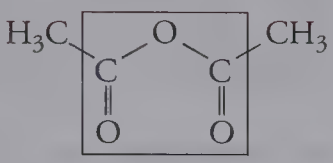
Partie 2

2 **3.** Le « vrai » rendement doit être calculé en considérant le produit désiré pur.

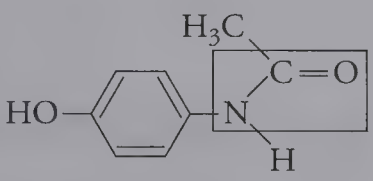
CORRIGÉ

1. SYNTHÈSE DU PRODUIT BRUT

1 Écrivons la formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque et encadrons le groupe anhydride (voir ci-contre).



2 Écrivons la formule semi-développée du paracétamol et encadrons le groupe amide (voir ci-contre).

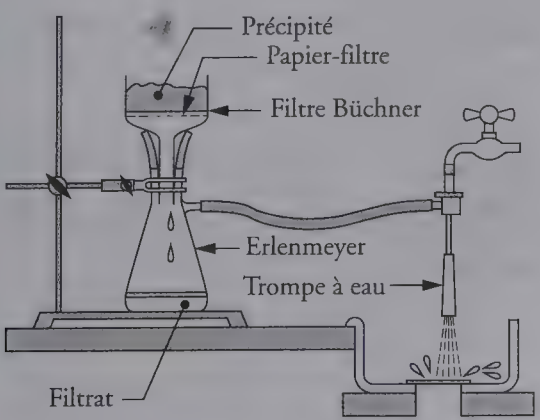


3 Le **montage 1** permet un **chauffage à reflux** du mélange puisque le ballon est surmonté d'un réfrigérant. Le **montage 2** présente un montage de **distillation fractionnée.**

4 1. Le paracétamol a une température de fusion, passage de l'état solide à l'état liquide, égale à 187 °C. Il est donc **solide** à température et pression ambiantes.

2. Le paracétamol voit sa solubilité dans l'eau diminuer lorsque la température diminue. Elle est en effet de 25 g dans 100 g d'eau à 100 °C, et chute à 1 g pour 100 g d'eau à 20 °C.
Le refroidissement dans le bain de glace abaisse la température du mélange réactionnel de plusieurs dizaines de degrés Celsius, d'où la précipitation du paracétamol.

5 Légendons le schéma fourni en annexe.



6 1. Calculons la quantité de matière initiale de para-aminophénol :

$$n(C_6H_7NO)_i = \frac{m(C_6H_7NO)_i}{M(C_6H_7NO)}$$

avec $m(C_6H_7NO)_i = 10{,}0$ g et $M(C_6H_7NO) = 109$ g · mol^{-1}

nous trouvons : $\boxed{n(C_6H_7NO)_i = 9{,}17 \times 10^{-2} \text{ mol}}$

Faisons de même pour l'anhydride éthanoïque :

$$n(C_4H_6O_3)_i = \frac{m(C_4H_6O_3)_i}{M(C_4H_6O_3)}$$

or : $m(C_4H_6O_3)_i = \mu(C_4H_6O_3) \cdot V(C_4H_6O_3)_i$

alors : $n(C_4H_6O_3)_i = \dfrac{\mu(C_4H_6O_3) \cdot V(C_4H_6O_3)_i}{M(C_4H_6O_3)}$

d'où, avec $\mu(C_4H_6O_3) = 1{,}082 \times 10^3$ g · L^{-1},
$V(C_4H_6O_3)_i = 12{,}0 \times 10^{-3}$ L et $M(C_4H_6O_3) = 102$ g · mol^{-1},

nous calculons : $\boxed{n(C_4H_6O_3)_i = 1{,}27 \times 10^{-1} \text{ mol}}$

Ce sont bien les valeurs données dans l'énoncé.

2. Le tableau d'évolution du système chimique s'écrit alors :

État du système (valeurs en mol)	Para-aminophénol	+	Anhydride éthanoïque	= Paracétamol	+	Acide éthanoïque
	C_6H_7NO	+	$C_4H_6O_3$	= $C_8H_9NO_2$	+	$C_2H_4O_2$
État initial	$9{,}17 \times 10^{-2}$		$1{,}27 \times 10^{-1}$	0		0
État intermédiaire (en fonction de x)	$9{,}17 \times 10^{-2} - x$		$1{,}27 \times 10^{-1} - x$	x		x
État final (en fonction de x_{max})	$9{,}17 \times 10^{-2} - x_{max}$		$1{,}27 \times 10^{-1} - x_{max}$	x_{max}		x_{max}
État final	0		$3{,}53 \times 10^{-2}$	$9{,}17 \times 10^{-2}$		$9{,}17 \times 10^{-2}$

Les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs nécessairement positives ou nulles, donc :

$n(C_6H_7NO) = 9{,}17 \times 10^{-2} - x \geqslant 0$ mol donc $x \leqslant 9{,}17 \times 10^{-2}$ mol

$n(C_4H_6O_3) = 1{,}27 \times 10^{-1} - x \geqslant 0$ mol donc $x \leqslant 1{,}27 \times 10^{-1}$ mol

Ces deux inégalités sont vérifiées simultanément tant que $x \leqslant 9{,}17 \times 10^{-2}$ mol, ce qui implique que la valeur maximale de l'avancement vaut :

$$x_{max} = 9{,}17 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Cette valeur nous permet de compléter la dernière ligne du tableau dans le cas d'une transformation totale :

- $n(C_6H_7NO)_f = 0$ mol
- $n(C_4H_6O_3)_f = 1{,}27 \times 10^{-1} - 9{,}17 \times 10^{-2} = 3{,}53 \times 10^{-2}$ mol
- $n(C_8H_9NO_2) = n(C_2H_4O_2)_f = x_{max} = 9{,}17 \times 10^{-2}$ mol.

3. Le réactif limitant est celui qui disparaît totalement au cours d'une transformation totale. Dans une transformation partielle, c'est le réactif qui disparaîtrait totalement si la transformation était considérée comme totale. Sa quantité de matière est nulle dans l'état final du système subissant une transformation totale. Ici le réactif limitant est donc le **para-aminophénol** C_6H_7NO.

4. La quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenue est celle que nous venons de calculer dans le cas où la transformation est supposée totale :

$$\boxed{n_{th} = 9{,}17 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

7 1. Calculons la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue :

$$n_p = \frac{m_p}{M(C_8H_9NO_2)}$$

d'où, avec $m_p = 10{,}8$ g et $M(C_8H_9NO_2) = 151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$\boxed{n_p = 7{,}15 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

2. Nous en déduisons alors le rendement de cette synthèse :

$$\eta = \frac{n_p}{n_{th}}$$

soit, avec $n_p = 7{,}15 \times 10^{-2}$ mol et $n_{th} = 9{,}17 \times 10^{-2}$ mol, nous obtenons :

$\eta = 0{,}780$ soit un rendement de 78,0 %

2. PURIFICATION DU PARACÉTAMOL

1 Dans un ballon rodé, surmonté d'un réfrigérant à eau, nous portons à ébullition environ 5 mL d'eau distillée dans laquelle nous avons introduit 5,4 g de produit P.
Nous ajoutons, si nécessaire, par petits ajouts successifs, de l'eau distillée supplémentaire par le sommet du réfrigérant jusqu'à observer la dissolution totale du solide.
À ce stade, nous arrêtons le chauffage et laissons revenir la solution à température ambiante. Le solide recristallise et nous pouvons le recueillir par filtration.

2 1. Sachant que seule la moitié du produit P a été recristallisé, le rendement η' s'exprime par :

$$\eta' = \frac{n_{P_2'}}{\frac{n_{th}}{2}} = 2 \times \frac{\frac{m_{P_2'}}{M(C_8H_9NO_2)}}{n_{th}} = 2 \times \frac{m_{P_2'}}{n_{th} M(C_8H_9NO_2)}$$

soit, avec $m_{P_2'} = 4{,}2$ g, $n_{th} = 9{,}17 \times 10^{-2}$ mol

et $M(C_8H_9NO_2) = 151$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$\eta' = 0{,}607$ soit un rendement égal à 60,7 % après purification

2. Comparons η' et η :

$$\frac{\eta'}{\eta} = 0{,}778$$

Le rendement global de la synthèse est plus faible après l'étape de purification. Cette étape entraîne une perte de masse par rapport au produit brut du fait de l'élimination d'impuretés. De plus, il est clair qu'une partie du paracétamol brut a aussi été perdu dans le solvant de recristallisation.

3. Le vrai rendement est celui qui prend en compte toutes les différentes étapes de la synthèse depuis l'introduction des réactifs jusqu'à l'obtention du produit désiré pur. Le vrai rendement a donc pour valeur $\eta' = 0{,}607$.

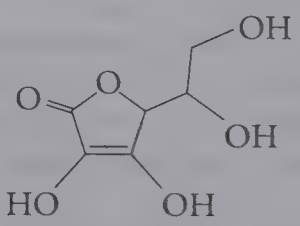
3. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE DES PRODUITS OBTENUS

1. Les deux taches à la verticale du dépôt P_1 montrent que le produit brut de la synthèse est impur puisqu'il contient au moins deux composés distincts.
L'un de ces produits est manifestement le paracétamol attendu, comme le montre celle des deux taches qui a le plus migré sur la plaque. En effet, elle se situe à la même distance du front de l'éluant que celle du dépôts P_3 qui contient du paracétamol pur.
L'impureté présente dans le produit brut P_1 n'est manifestement pas du para-aminophénol comme le montre le dépôt E qui ne conduit qu'à l'observation d'une seule tache ayant peu migré.
Enfin, la purification a, semble-t-il, été efficace puisque le dépôt P_2 ne donne lieu qu'à une tache qui se situe à la même distance du front de l'éluant que celle du dépôt P_3 ne contenant que du paracétamol. La seconde tache présente dans le produit brut a disparu.

2. La chromatographie sur couche mince peut être utilisée pour vérifier la pureté du paracétamol. Elle permet de mettre en évidence sa présence par comparaison avec du paracétamol de référence et de vérifier l'absence d'impuretés du fait de l'inexistence d'autres taches.

Dosages d'une solution d'acide ascorbique

L'acide ascorbique ou vitamine C intervient dans diverses réactions d'oxydo-réduction cellulaires.
Elle favorise le développement des os, des tendons et des dents.
Présente dans de très nombreux aliments, en particulier dans les produits frais, légumes verts et fruits, elle est synthétisée par presque tous les animaux sauf l'homme, certains singes et certains oiseaux.
De très nombreux oxydants peuvent oxyder l'acide ascorbique, c'est la raison pour laquelle l'acide ascorbique est utilisé comme antioxygène : en réagissant avec le dioxygène, il empêche celui-ci d'oxyder les constituants des aliments. C'est un additif alimentaire indiqué par le code E300.
L'acide ascorbique, ou vitamine C, de formule brute $C_6H_8O_6$, a pour formule topologique :



On désire déterminer la teneur en acide ascorbique d'une solution. Pour cela, on envisage deux méthodes de dosage reposant, pour l'une, sur le caractère acide de la molécule et, pour l'autre, sur son caractère réducteur.

Données

- Masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$:

$$M(H) = 1{,}0 \; ; \quad M(C) = 12{,}0 \; ; \quad M(O) = 16{,}0 \, .$$

- Couples oxydants-réducteurs :

$I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$; $C_6H_6O_{6(aq)}/C_6H_8O_{6(aq)}$; $S_4O^{2-}_{6(aq)}/S_2O^{2-}_{3(aq)}$.

- Couple acide-base : $C_6H_8O_{6(aq)}/C_6H_7O^-_{6(aq)}$.

1. DOSAGE ACIDO-BASIQUE DE LA SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE

Mode opératoire

On réalise un dosage pH-métrique de 10,0 mL de la solution d'acide ascorbique $C_6H_8O_{6(aq)}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ou soude $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ de concentration molaire :

$$C_b = 5{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2. Définir l'équivalence du dosage.

3. À l'aide de la **courbe** fournie en **annexe** (à rendre avec la copie), déterminer le volume V_E versé à l'équivalence en explicitant la démarche utilisée.

4. Écrire la relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence et en déduire la valeur de la concentration molaire de la solution titrée.

2. DOSAGE PAR OXYDORÉDUCTION DE LA SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE

Le mode opératoire est le suivant.

• **Première étape** : oxydation de l'acide ascorbique.

L'acide ascorbique est oxydé par une solution de diiode $I_{2(aq)}$ en excès : on verse dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 10{,}0$ mL de la solution d'acide ascorbique auquel on ajoute un volume $V_2 = 20{,}0$ mL d'une solution de diiode de concentration $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}.

• **Deuxième étape :** dosage du diiode en excès.

Le diiode en excès est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium $(2\,Na^+_{(aq)} + S_2O^{2-}_{3(aq)})$, de concentration $C_3 = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}, en présence d'empois d'amidon ou de thiodène.

Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 12{,}9$ mL.

1. Préciser la verrerie à utiliser pour prélever les volumes des réactifs de la première étape.

2 **1.** Exprimer la quantité de matière initiale de diiode introduite $n_{I_2(\text{initial})}$ dans la première étape.

2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de cette première étape.

3 **1.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de la deuxième étape.

2. En déduire la quantité de matière de diiode $n_{I_2(\text{excès})}$ qui réagit avec la solution de thiosulfate de sodium lors de la deuxième étape. On pourra éventuellement utiliser un tableau d'avancement.

4 **1.** À partir des réponses aux questions précédentes, établir la relation donnant la quantité de matière d'acide ascorbique dosée :

$$n_A = C_2 V_2 - \frac{C_3 V_E}{2}.$$

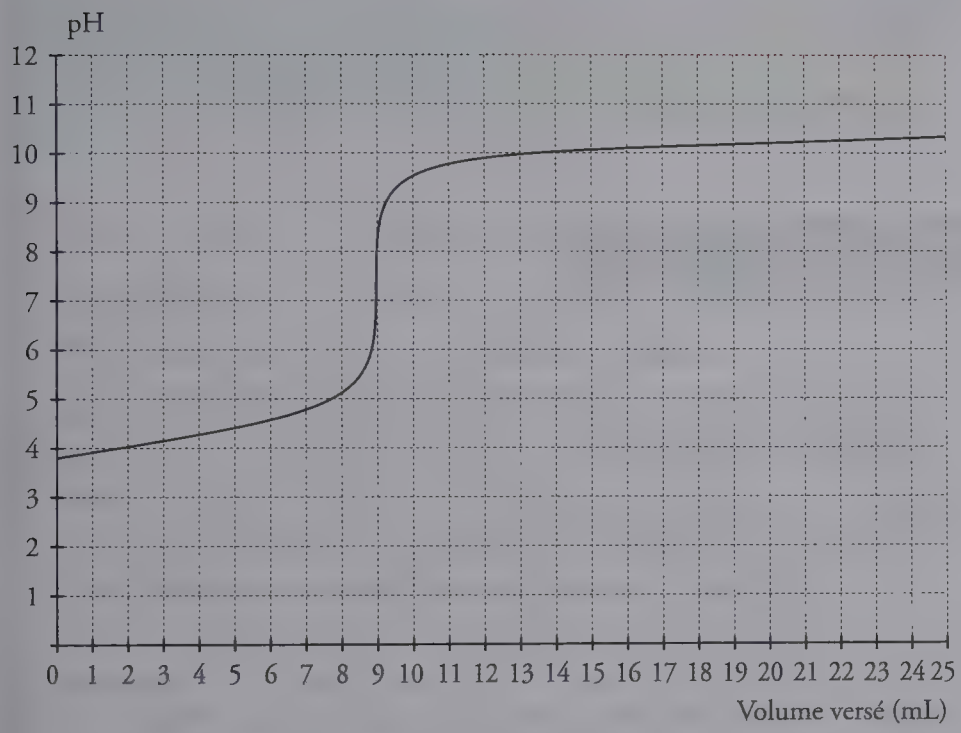
2. En déduire la concentration molaire de la solution d'acide ascorbique.

3. CONCLUSION

1 Comparer les résultats obtenus par les deux méthodes de dosage.

2 Calculer la concentration massique en acide ascorbique de la solution titrée.

Annexe



Courbe pH = $f(V)$ pour le dosage de l'acide ascorbique par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire :

$$C_b = 5{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Équations de réactions acido-basique et d'oxydoréduction.
- Dosage indirect.
- Exploiter un titrage.

Conseils du correcteur

Partie 2

1 À contenance égale, la verrerie jaugée est plus précise que la verrerie graduée.

2 **2.** et **3** **1.** Écrivez les demi-équations d'oxydoréduction associées à chacun des couples pour vous aider à trouver l'équation de la réaction de titrage.

Partie 3

2 La concentration massique s'exprime en $g \cdot L^{-1}$. Utilisez les unités afin de retrouver l'expression littérale de cette grandeur en fonction de la concentration molaire.

CORRIGÉ

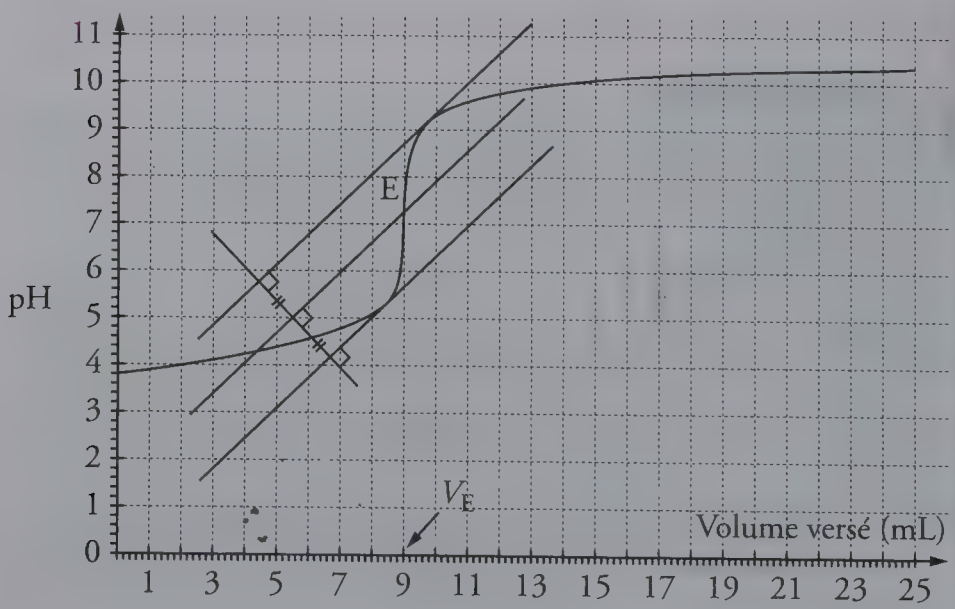
1. DOSAGE ACIDO-BASIQUE DE LA SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE

1 L'équation de la réaction de dosage acido-basique s'écrit :

$$C_6H_8O_{6(aq)} + HO^-_{(aq)} = C_6H_7O^-_{6(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

2 L'équivalence du dosage est obtenue lorsqu'il y a changement de réactif limitant. Les réactifs ont alors été introduits dans les mêmes proportions que celles définies par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction de dosage.

3 Courbe $pH = f(V)$:



Le point équivalent E est repéré sur la courbe grâce à la **méthode des « tangentes parallèles »**. Son abscisse nous fournit la valeur du volume versé à l'équivalence.
Nous lisons :

$$\boxed{V_E = 9{,}0 \text{ mL}}$$

4 Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du dosage.

Équation chimique		$C_6H_8O_{6(aq)}$ +	$HO^-_{(aq)}$	$= C_6H_7O^-_{6(aq)} + H_2O_{(\ell)}$	
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n(C_6H_8O_6)_i$	$n(HO^-)_i$	0	solvant
État à l'équivalence	x_E	$n(C_6H_8O_6)_i - x_E$	$n(HO^-)_i - x_E$	x_E	solvant

À l'équivalence, les quantités de matières des réactifs titrant et à titrer sont nulles, ce qui implique que :

$$n(C_6H_8O_6)_E = n(C_6H_8O_6)_i - x_E = 0 \text{ mol}$$

donc $$x_E = n(C_6H_8O_6)_i = C_a V_a$$

en notant C_a la concentration molaire de la solution en acide ascorbique à titrer et V_a le volume de cette solution.
Nous avons aussi :

$$n(HO^-)_E = n(HO^-)_i - x_E = 0 \text{ mol}$$

donc

$$x_E = n(HO^-)_i = C_b V_E$$

Par égalisation des deux expressions de x_E nous obtenons $C_a V_a = C_b V_E$, donc :

$$\boxed{C_a = \frac{C_b V_E}{V_a}}$$

Numériquement, avec $C_b = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}, $V_E = 9{,}0 \times 10^{-3}$ L et $V_a = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{C_a = 4{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2. DOSAGE PAR OXYDORÉDUCTION DE LA SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE

1 Les volumes des réactifs de la première étape doivent être prélevés avec précision à partir d'un bécher, il nous faut donc **une pipette jaugée de 10 mL** pour prélever la solution d'acide ascorbique, et **une pipette jaugée de 20 mL** pour prélever la solution de diiode.

2 1. La quantité de matière de diiode initialement introduite s'exprime par :

$$\boxed{n(I_2)_i = C_2 V_2}$$

2. L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les deux demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples I_2/I^- et $C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$, de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même :

$$C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2\,e^- + 2\,H^+$$

$$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$$

$$C_6H_8O_{6(aq)} + I_{2(aq)} = C_6H_6O_{6(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)}$$

3 1. Combinons les demi-équations d'oxydoréduction associées aux couples I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$:

$$2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$$

$$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$$

$$2\,S_2O^{2-}_{3(aq)} + I_{2(aq)} = S_4O^{2-}_{6(aq)} + 2\,I^-_{(aq)}$$

2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors de la deuxième étape du dosage, sachant que la quantité de matière de diiode initialement présente correspond à celle restante à l'issue de la première étape, à savoir $n_{I_2(excès)}$. Par ailleurs, nous noterons n la quantité de matière d'ions iodure I^- initialement présente correspondant à celle formée à l'issue de la première étape.

Équation chimique		$I_{2(aq)}$	$+ 2\,S_2O^{2-}_{3(aq)} = S_4O^{2-}_{6(aq)} + 2\,I^-_{(aq)}$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n_{I_2(excès)}$	C_3V_E	0	n
État à l'équivalence	$x = x_E$	$n_{I_2(excès)} - x_E$	$C_3V_E - 2x_E$	x_E	$n + 2x_E$

À l'état d'équivalence, les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles, alors :

$$n(I_2)_E = n_{I_2(\text{excès})} - x_E = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_E = n_{I_2(\text{excès})} ;$$

et $n(S_2O_3^{2-})_E = C_3 V_E - 2x_E = 0 \text{ mol}$ donc $x_E = \dfrac{C_3 V_E}{2}$.

L'égalisation de ces deux expressions nous donne :

$$n_{I_2(\text{excès})} = \frac{C_3 V_E}{2}$$

Numériquement, avec $C_3 = 2{,}4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_E = 12{,}9 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous calculons :

$$\boxed{n_{I_2(\text{excès})} = 1{,}5 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$

4 1. Dressons maintenant le tableau d'évolution du système chimique lors de la première étape où la transformation est totale.

Équation chimique		$C_6H_8O_{6(aq)} +$	$I_{2(aq)}$	$= C_6H_6O_{6(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)}$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)				
État initial	$x' = 0$ mol	n_A	C_2V_2	0	0	0
État intermédiaire	x'	$n_A - x'$	$C_2V_2 - x'$	x'	$2x'$	$2x'$
État final	$x'_f = x'_{max}$	$n_A - x'_{max}$	$C_2V_2 - x'_{max} = n_{I_2(\text{excès})}$	x'_{max}	$2x'_{max}$	$2x'_{max}$

L'acide ascorbique étant le réactif en défaut, alors :

$$n(C_6H_8O_6)_f = n_A - x'_{max} = 0 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad x'_{max} = n_A$$

La quantité de matière de diiode restant à l'issue de cette première étape s'exprime :

$$n(I_2)_f = n_{I_2(\text{excès})} = C_2V_2 - x'_{max} = C_2V_2 - n_A$$

donc : $$n_A = C_2V_2 - n_{I_2(\text{excès})}$$

En utilisant la relation obtenue au **3** 2 pour $n_{I_2(\text{excès})}$ nous obtenons finalement :

$$\boxed{n_A = C_2V_2 - \frac{C_3V_E}{2}}$$

qui est bien l'expression donnée dans le sujet.

Remarque. La quantité de matière initiale d'ions iodure I^- notée n dans la réponse au ❸ **2** a pour expression $n = 2x'_{max} = 2n_A$.

2. La concentration molaire C_a de la solution en acide ascorbique s'exprime par :

$$C_a = \frac{n_A}{V_1} = \frac{C_2V_2 - \frac{C_3V_E}{2}}{V_1} = \frac{C_2V_2}{V_1} - \frac{C_3V_E}{2V_1}$$

Numériquement, avec $C_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}, $V_2 = 20{,}0 \times 10^{-3}$ L, $C_3 = 2{,}4 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}, $V_E = 12{,}9 \times 10^{-3}$ L et $V_1 = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{C_a = 4{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

3. CONCLUSION

❶ Les deux méthodes de dosage conduisent à la même valeur de la concentration molaire de la solution en acide ascorbique.

❷ Soit t_a la concentration massique de la solution en acide ascorbique :

$$t_a = \frac{m(C_6H_8O_6)}{V_1} = \frac{n_aM(C_6H_8O_6)}{V_1} = C_aM(C_6H_8O_6).$$

Numériquement, avec $C_a = 4{,}5 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1} et $M(C_6H_8O_6) = 176$ g · mol^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{t_a = 7{,}9 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Titrage des ions chlorure présents dans un anti-diarrhéique

Document 1

La diarrhée entraîne une perte d'eau. Il faut empêcher cette perte hydrique par des apports de liquides.
L'eau pure ne suffit pas. En effet, la déshydratation est le résultat non seulement d'une perte en eau mais aussi en électrolytes (sels minéraux : sodium, potassium, chlorure, bicarbonates, etc.). Il faut donc apporter non seulement de l'eau mais aussi des électrolytes.
L'eau et les électrolytes vont empêcher la déshydratation mais ne nourrissent pas l'enfant. Il a besoin d'énergie, de calories. L'eau salée et sucrée est l'élément de base pour le réhydrater. L'OMS a mis au point une formule plus élaborée dont on trouve dans le commerce plusieurs équivalents : Adiaril®, GES 45®, etc.
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.

Document 2 Composition de l'Adiaril®

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

Extrait du tableau figurant sur la boîte

1. MISE EN ÉVIDENCE DE LA RÉACTION SUPPORT DU TITRAGE

Dans un tube à essais A contenant $V_1 = 2{,}0$ mL de solution aqueuse de chlorure de sodium $(Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ de concentration :

$$C_1 = 5{,}00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

on ajoute $V_1 = 2{,}0$ mL de solution de nitrate d'argent $Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$ de concentration $C = 4{,}25 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et on observe la formation d'un précipité blanc.

1. Écrire l'équation de la seule réaction ayant lieu dans le tube à essais A.

2. Exprimer littéralement le quotient de réaction Q_r pour la réaction ainsi écrite.

3. Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial fictif où les réactifs seraient en contact sans avoir réagi.

4. Sachant que la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C est $K = 6{,}4 \times 10^9$, commenter le sens d'évolution de la transformation observée.

2. MASSE D'IONS CHLORURE DANS UN SACHET

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 becher 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** donné en **annexe**.

1 Quelques précisions

À propos du protocole :

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

2. quelle verrerie utiliseriez-vous pour prélever $V_2 = 20{,}0$ mL de solution ?

2 Dosage

Le tableau suivant donne les différentes conductivités ioniques molaires nécessaires aux calculs.

Ion	Formule	λ conductivité ionique molaire en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Sodium	Na^+	5,01
Potassium	K^+	7,35
Chlorure	Cl^-	7,63
Citrate	Ci^{3-}	21,0
Gluconate	$gluc^-$	1,50
Argent	Ag^+	6,19
Nitrate	NO_3^-	7,14

Pendant le titrage on négligera les variations de volume de la solution.

1. Avant l'équivalence

a) Exprimer littéralement la conductivité σ_1 du mélange.

b) 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 ?

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

2. Après l'équivalence

a) Exprimer littéralement la conductivité σ_2 du mélange.

b) 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 ?

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

3 Exploitation

1. Déterminer sur le **graphe** donné en **annexe** le volume de la solution nitrate d'argent versé à l'équivalence.

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

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

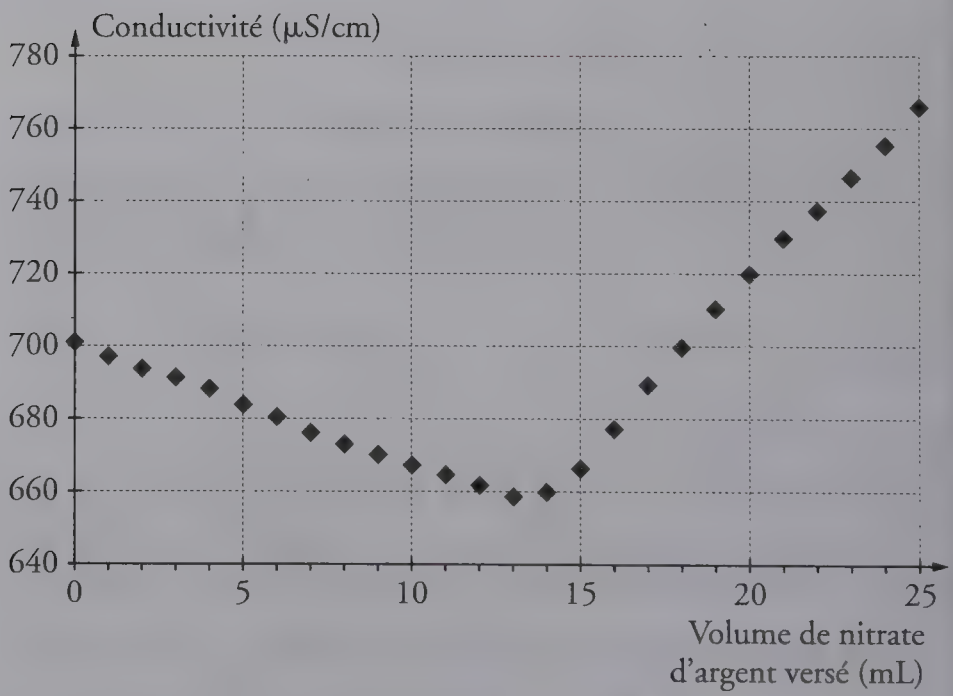
4. Comparer votre résultat à celui lu sur l'étiquette m_{lue} en calculant l'erreur relative :

$$\frac{|m_{exp} - m_{lue}|}{m_{lue}}.$$

Donnée

Masse molaire atomique du chlore : 35,5 g · mol^{-1}.

Annexe



Évolution de la conductivité du mélange au cours du dosage

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Titrage direct suivi par conductimétrie mettant en jeu une réaction de précipitation.
– Quotient de réaction et critère d'évolution spontanée.
– Choix de la verrerie appropriée pour réaliser une manipulation.
– Exploitation d'une courbe de titrage.

Conseils du correcteur

Partie 1

2 N'oubliez pas que seules les concentrations des espèces dissoutes apparaissent dans le quotient de réaction.

Partie 2

2 **1. a)** La conductivité du mélange dépend de la concentration des ions en solution. Listez alors dans un premier temps tous les ions présents en solution avant l'équivalence : sodium, potassium, chlorure, citrate, gluconate et nitrate.
b) Identifiez les ions dont les concentrations varient lors du titrage.
c) Comparez les conductivités molaires ioniques des ions dont les concentrations varient lors du tirage.

CORRIGÉ

1. MISE EN ÉVIDENCE DE LA RÉACTION SUPPORT DU TITRAGE

1 L'équation de la réaction de formation du précipité blanc de chlorure d'argent s'écrit :

$$Cl^-_{(aq)} + Ag^+_{(aq)} = AgCl_{(s)}$$

2 Le quotient de réaction associé à l'équation de la réaction précédente s'exprime par :

$$Q_r = \frac{1}{[Cl^-] \cdot [Ag^+]}$$

Seules les espèces dissoutes en solution figurent dans l'expression du quotient de réaction.

3 Exprimons les concentrations molaires initiales en ions chlorure et argent dans le mélange réactionnel avant toute transformation :

$$[Cl^-]_i = \frac{n(Cl^-)_i}{V_{tot}} = \frac{C_1 V_1}{2V_1} \quad \text{et} \quad [Ag^+]_i = \frac{n(Ag^+)_i}{V_{tot}} = \frac{CV_1}{2V_1}$$

donc : $$Q_{r,i} = \frac{1}{[Cl^-]_i \cdot [Ag^-]_i} = \frac{4V_1^2}{C_1 V_1 \cdot CV_1} = \frac{4}{C_1 C}$$

Numériquement, avec :

$C_1 = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $C = 4{,}25 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1},

nous calculons : $\boxed{Q_{r,i} = 1{,}88 \times 10^3}$

4 La comparaison de $Q_{r,i}$ et K nous montre que $Q_{r,i} < K$, or le critère d'évolution spontanée nous enseigne que le système chimique évolue de manière à ce que la valeur de Q_r tende vers la valeur de K. En conséquence, le système chimique évolue spontanément dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction. Ceci est bien en accord avec l'observation de la formation du précipité blanc.

2. MASSE D'IONS CHLORURE DANS UN SACHET

1 1. Le volume de la solution d'Adiaril® doit être mesuré avec précision. La solution sera donc préparée en utilisant une **fiole jaugée de 200 mL**.

2. Le prélèvement du volume V_2 devant être réalisé également avec le plus de précision possible, il faut utiliser une **pipette jaugée de 20 mL** pour ce faire. La solution d'Adiaril® sera prélevée à partir d'**un becher** et non directement à partir de la fiole jaugée de 200 mL.

2 1. a) **Remarque.** Nous négligerons la contribution des ions hydroxyde et oxonium, produits par l'autoprotolyse de l'eau, à la conductivité du mélange.

Avant l'équivalence, le mélange réactionnel contient tous les ions présents dans la solution d'Adiaril® ainsi que ceux qui ont été introduits par les

ajouts successifs de la solution titrante de nitrate d'argent. Cependant, avant l'équivalence, les ions argent sont totalement consommés car la transformation est totale. Finalement la conductivité du mélange s'exprime par :

$$\sigma_1 = \lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(K^+)[K^+] + \lambda(Cl^-)[Cl^-] + \lambda(Ci^{3-})[Ci^{3-}] + \lambda(gluc^-)[gluc^-] + \lambda(NO_3^-)[NO_3^-]$$

b) Puisque les conditions du titrage nous permettent de négliger les variations de volume du milieu réactionnel, nous pouvons considérer négligeable l'effet dû à la dilution. En conséquence, les conductivités des ions dont la quantité de matière ne varie pas au cours du titrage, participent à l'expression du terme *B*. C'est le cas des ions sodium, potassium, citrate et gluconate :

$$B = \lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(K^+)[K^+] + \lambda(Ci^{3-})[Ci^{3-}] + \lambda(gluc^-)[gluc^-]$$

En revanche, la quantité de matière des ions chlorure diminue au cours du titrage alors que celle des ions nitrate augmente. En effet, les ions argent réagissent avec les ions chlorure, tandis que les ions nitrate s'accumulent en solution. Les conductivités de ces deux ions participent à l'expression de terme D_1 :

$$D_1 = \lambda(Cl^-)[Cl^-] + \lambda(NO_3^-)[NO_3^-]$$

c) Au cours du titrage nous introduisons progressivement la solution de nitrate d'argent. Si nous négligeons les effet de la dilution, la concentration en ions chlorure diminue tandis que la concentration en ions nitrate augmente. Ainsi pour un volume V de solution de nitrate d'argent versé nous avons :

$$n(NO_3^-) = CV \quad \text{soit} \quad [NO_3^-] = \frac{CV}{V_{tot}}$$

et pour les ions chlorure, d'après le tableau d'évolution du système chimique ci-après, nous avons :

$$[Cl^-] = \frac{n(Cl^-)_i - CV}{V_{tot}} = [Cl]_i - \frac{CV}{V_{tot}} = [Cl]_i - [NO_3^-].$$

Équation chimique		$Cl^-_{(aq)}$ +	$Ag^+_{(aq)}$ =	$AgCl_{(s)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$ mol	$n(Cl^-)_i$	CV	0
État final	$x = CV$	$n(Cl^-)_i - CV$	0	CV

Tout se passe donc formellement dans le mélange comme si les ions chlorure étaient remplacés par des ions nitrate.
Or $\lambda(NO_3^-) < \lambda(Cl^-)$ alors la valeur de D_1 (avant l'équivalence) diminue donc au cours du titrage. L'écart entre les deux conductivités ioniques molaires étant faible, la conductivité σ_1 diminuera donc faiblement.

2. a) Après l'équivalence, le mélange réactionnel contient tous les ions spectateurs précédents ainsi que les ions nitrates provenant de la solution titrante. Cependant, après l'équivalence, les ions chlorure ont été totalement consommés et les ions argent s'accumulent en solution. La conductivité σ_2 du mélange s'exprime alors :

$$\sigma_2 = \lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(K^+)[K^+] + \lambda(Ci^{3-})[Ci^{3-}] + \lambda(gluc^-)[gluc^-] + \lambda(NO_3^-)[NO_3^-] + \lambda(Ag^+)[Ag^+]$$

b) Après l'équivalence, seules les quantités de matière des ions nitrate et argent augmentent avec les ajouts successifs de solution titrante donc :

$$B = \lambda(Na^+)[Na^+] + \lambda(K^+)[K^+] + \lambda(Ci^{3-})[Ci^{3-}] + \lambda(gluc^-)[gluc^-]$$

et

$$D_2 = \lambda(Ag^+)[Ag^+] + \lambda(NO_3^-)[NO_3^-]$$

c) Nous continuons au cours de ce titrage d'introduire la solution de nitrate d'argent. Après l'équivalence les ions argent ne réagissent plus avec les ions chlorure, la concentration en ions Ag^+ augmente donc. Les ions nitrate étant des ions spectateurs, leur concentration augmente aussi avec le volume V versé de la solution titrante. Nous avons :

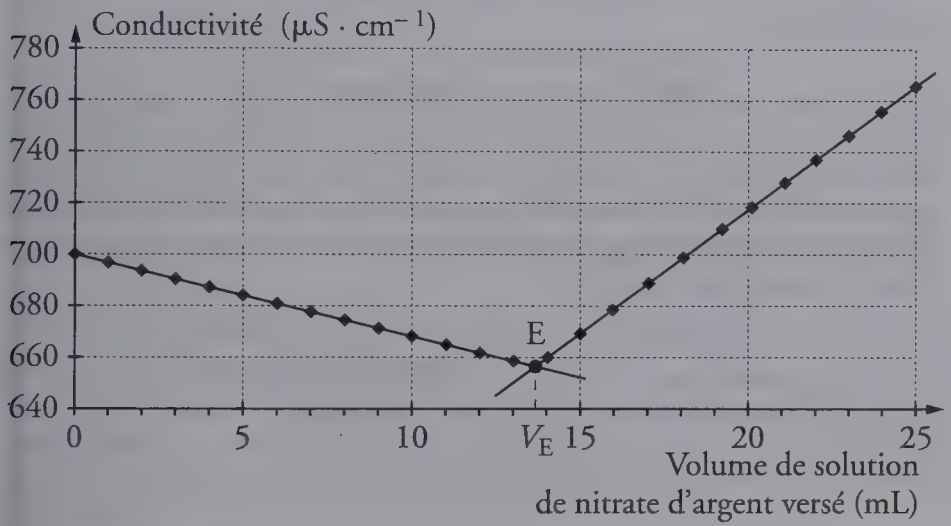
$$n(NO_3^-) = CV \quad \text{soit} \quad [NO_3^-] = \frac{CV}{V_{tot}}$$

et avec V_E le volume de la solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence :

$$n(Ag^+) = C(V - V_E) \text{ soit } [Ag^+] = \frac{C(V - V_E)}{V_{tot}} > 0 \text{ puisque } V > V_E.$$

Après l'équivalence, le terme D_2 augmente lorsque V augmente. La conductivité σ_2 du mélange augmente donc après l'équivalence.

3 1. Le volume V_E de la solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence correspond à l'abscisse du point d'intersection E des deux segments de droite du graphe $\sigma = f(V)$ (voir graphe ci-dessous).



Nous lisons :

$$\boxed{V_E = 13{,}7 \text{ mL}}$$

2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique conduisant à l'état d'équivalence à partir d'un état initial fictif.

Équation chimique		$Cl^-_{(aq)}$ +	$Ag^+_{(aq)}$ =	$AgCl_{(s)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$ mol	$n(Cl^-)_i$	CV_E	0
État à l'équivalence	$x_f = x_E$	$n(Cl^-)_i - x_E$	$CV_E - x_E$	x_E

À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs sont nulles, nous aboutissons alors à :

$$n(Cl^-)_E = n(Cl^-)_i - x_E = 0 \quad \text{soit} \quad x_E = n(Cl^-)_i$$

et $$n(Ag^+)_E = CV_E - x_E = 0 \quad \text{soit} \quad x_E = CV_E .$$

En égalisant les deux relations nous obtenons $n(Cl^-)_i = CV_E$.

La concentration molaire des ions chlorure dans la solution S est telle que :

$$[Cl^-]_S = \frac{n(Cl^-)_i}{V_2} = \frac{CV_E}{V_2}$$

Numériquement, avec $C = 4{,}25 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1},

$V_E = 13{,}7 \times 10^{-3}$ L et $V_2 = 20{,}0 \times 10^{-3}$ L,

nous calculons :

$$\boxed{[Cl^-]_S = 2{,}91 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

3. La concentration molaire en ions chlorure dans la solution S est identique à celle de la solution obtenue après dissolution du contenu d'un sachet d'Adiaril®. Nous pouvons alors en déduire la masse expérimentale d'ions chlorure dans le sachet :

$$m_{exp} = n(Cl^-)_{sachet} M(Cl) = [Cl^-]_S V M(Cl).$$

Numériquement, avec $V = 200 \times 10^{-3}$ L, $M(Cl) = 35{,}5$ g · mol^{-1} et $[Cl^-]_S = 2{,}91 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{m_{exp} = 0{,}207 \text{ g} = 207 \text{ mg}}$$

4. Calculons l'erreur relative e à l'aide de la relation fournie sachant que $m_{lue} = 0{,}210$ g :

$$e = \frac{|m_{exp} - m_{lue}|}{m_{lue}}$$

alors :

$$\boxed{e = 1{,}57 \times 10^{-2} \text{ soit } 1{,}57\ \%}$$

Le résultat expérimental est en très bon accord avec l'indication donnée sur l'étiquette.

Dosage de la caféine

Selon la légende, le café fut remarqué pour la première fois quelques 850 ans avant notre ère : un berger du Yémen nota que ses brebis étaient dans un état d'excitation inhabituel lorsqu'elles consommaient les baies d'un arbre des montagnes... On considère que c'est la caféine contenue dans les grains de café de ces baies qui était l'espèce chimique responsable de cette excitation.

Plus la teneur en caféine d'une tasse de café est importante, plus l'excitation du consommateur sera grande.

Le but de l'exercice est de déterminer la concentration en caféine dans deux tasses de café de provenances différentes, (notées boisson 1 et boisson 2) pour déterminer celui qui est le plus excitant (question ❷ de la **partie 3**).

On extrait la caféine des feuilles de thé et, avec la caféine purifiée, on prépare des solutions de caféine de différentes concentrations.

À l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure ensuite l'absorbance A de ces solutions de caféine.

1. EXTRACTION DE LA CAFÉINE

Le thé contient environ 5 % de caféine, mais il contient aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses, etc.

Données

	Dans le dichlorométhane	Dans l'eau à 25 °C	Dans l'eau à 65 °C
Solubilité de la caféine	importante	faible	très importante

• Le dichlorométhane a pour densité 1,30 et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience.

• Le dichlorométhane n'est pas miscible à l'eau.

L'extraction de la caféine se fait en quatre étapes.

Étape 1
Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit des feuilles de thé et de l'eau distillée. Le chauffage et l'agitation durent 2 heures.
Étape 2
La phase aqueuse précédente est refroidie et mélangée à du dichlorométhane. Seule la phase organique est recueillie.
Étape 3
La phase organique est mélangée à du sulfate de magnésium anhydre, puis filtrée.
Étape 4
Après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient principalement de la caféine.

1. Dans l'**étape 1**, quel est le rôle du réfrigérant ? Le schématiser surmontant le ballon sans oublier la circulation d'eau.

2. En utilisant les données, justifier le chauffage dans cette première étape.

3. Pour l'**étape 2**, dessiner le dispositif permettant de recueillir la phase organique et indiquer la position des phases aqueuse et organique. Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite ? Justifier.

4. Dans l'**étape 2**, quelle technique est mise en œuvre ?

5. Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

6. Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.

2. PRÉPARATION DE SOLUTIONS DE CAFÉINE DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS

Avec la caféine extraite que l'on a purifiée, on fabrique une solution de caféine dans le dichlorométhane de concentration $32\ mg \cdot L^{-1}$.
On désire préparer des solutions de concentrations :

$4\ mg \cdot L^{-1}$, $8\ mg \cdot L^{-1}$, $12\ mg \cdot L^{-1}$ et $16\ mg \cdot L^{-1}$.

Parmi le matériel suivant, indiquer celui utilisé pour préparer la solution de caféine de concentration $16\ mg \cdot L^{-1}$. Justifier.

Matériel à disposition

– bechers de 100 mL et 200 mL ;
– fioles jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL et 50,0 mL ;
– pipettes jaugées de 2,0 mL et 5,0 mL ;
– éprouvette graduée de 5 mL.

3. MESURE D'ABSORBANCE

On a tracé ci-dessous (**figure 1**) le spectre d'absorption de la caféine entre 220 nm et 320 nm pour une des solutions de caféine.

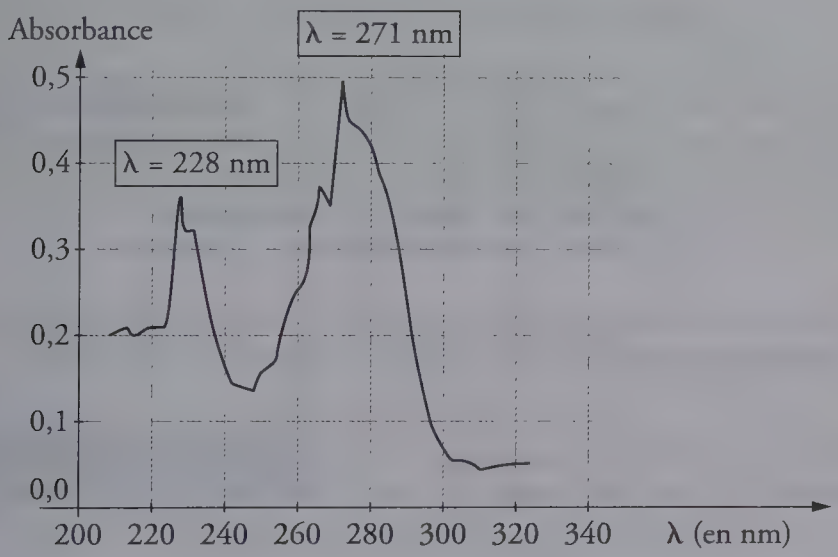


Figure 1

1. À quel domaine appartiennent ces longueurs d'onde ?

2. On veut tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ de la caféine à l'aide des différentes solutions précédemment préparées.
Pour cela, il faut régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption de la caféine.
On choisit de se placer à une longueur d'onde de 271 nm et l'on mesure les absorbances des 5 solutions de caféine. À l'aide de ces mesures, on obtient la courbe $A = f(c)$ ci-après (**figure 2**).

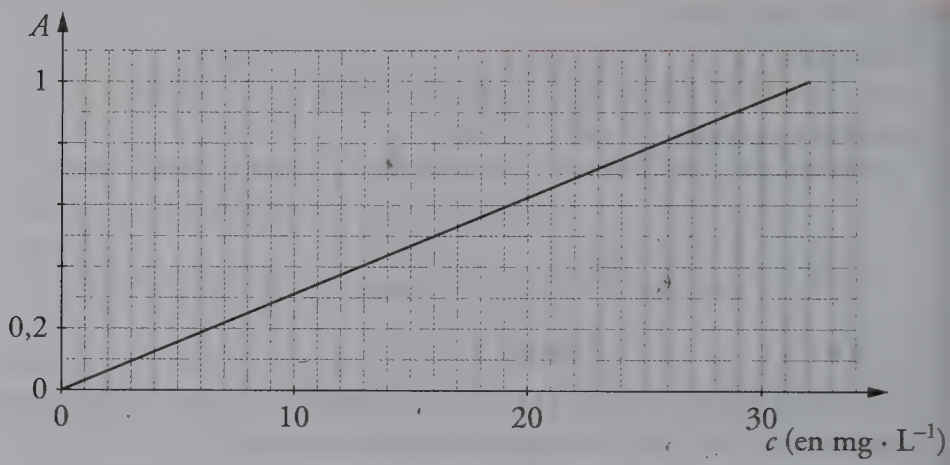


Figure 2. Droite d'étalonnage : $A = f(c)$

Sans changer les réglages du spectrophotomètre, on mesure les absorbances des boissons 1 et 2. On trouve $A_1 = 0{,}17$ pour la boisson 1 et $A_2 = 0{,}53$ pour la boisson 2.
Quel est le café le plus excitant pour le consommateur ?

3 À l'aide de la droite d'étalonnage, trouver quelle est la concentration de la solution qui a servi à faire le spectre d'absorption de la **figure 1**.

4 Parmi les 3 droites de la **figure 3**, l'une correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm. Sachant que la droite 2 correspond à un étalonnage à 271 nm, en déduire celle qui correspond à l'étalonnage à 228 nm.

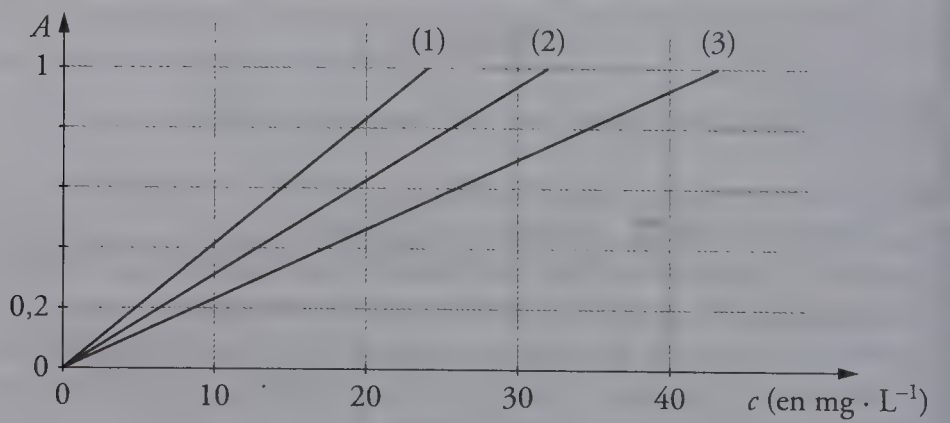


Figure 3. $A = f(c)$

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Techniques : chauffage à reflux, extraction par solvant, décantation.
– Choisir la verrerie appropriée pour réaliser une manipulation.
– Exploiter une courbe d'étalonnage.

Conseils du correcteur

Partie 2

Le matériel gradué est généralement moins précis que le matériel jaugé, pensez à utiliser ce dernier quand il est disponible.

Partie 3

3 Relevez l'abscisse du point de la courbe dont l'ordonnée vaut $A = 0{,}5$.

4 Utilisez le spectre d'absorption de la **figure 1** en remarquant que, pour une concentration donnée en caféine :

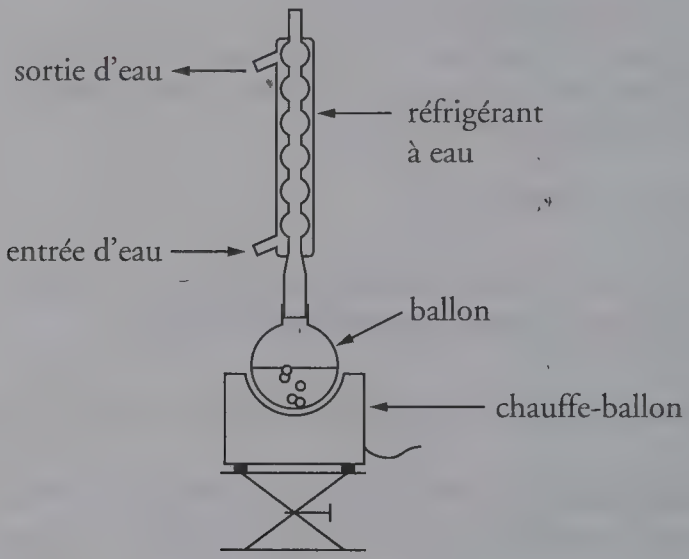
$$A(\lambda = 271 \text{ nm}) > A(\lambda = 228 \text{ nm}).$$

CORRIGÉ

1. EXTRACTION DE LA CAFÉINE

1 Le rôle du réfrigérant est de refroidir les vapeurs émises par le mélange réactionnel qui est chauffé. Lorsque celles-ci entrent en contact avec les parois froides du réfrigérant, elles se liquéfient et retombent sous forme de gouttes dans le mélange. Ainsi aucun des constituants du mélange n'est perdu lors du chauffage.

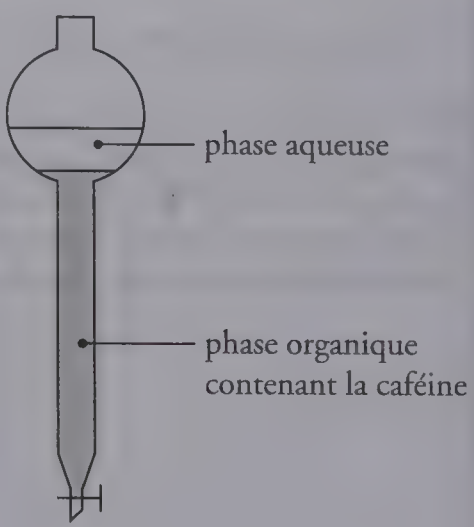
Le schéma du montage de chauffage à reflux est le suivant :



Remarque. Le système de maintien n'a pas été représenté par souci de clarté.

2 La première étape a pour but d'extraire la caféine des feuilles de thé, or cette molécule est peu soluble dans l'eau à 25 °C mais l'est beaucoup plus à 65 °C, d'où la nécessité de chauffer la décoction pour faire passer un maximum de caféine dans l'eau.

3 Pour laisser se séparer les phases aqueuse et organique et ne recueillir ici que la phase organique, nous utilisons une ampoule à décanter.
La phase aqueuse ayant été refroidie la solubilité de la caféine est plus importante dans le dichlorométhane que dans l'eau.
La caféine est donc principalement présente dans le dichlorométhane qui, plus dense et non miscible avec l'eau, se trouve dans la partie inférieure de l'ampoule à décanter.



4 Dans l'étape 2, il est pratiqué une extraction par solvant, plus précisément ici une extraction liquide-liquide.

5 L'introduction du sulfate de magnésium anhydre permet de sécher la phase organique et ainsi d'éliminer les dernières traces d'eau résiduelles dans la phase organique.

6 Il est possible de purifier la caféine solide obtenue en effectuant une recristallisation.

2. PRÉPARATION DE SOLUTIONS DE CAFÉINE DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS

Remarque. Tous les instruments à votre disposition n'ont pas la même précision.

Nous disposons d'une solution mère de caféine de titre massique C_{m0} pour préparer une solution fille de titre massique C_m. Exprimons la quantité de matière de caféine que doit contenir la solution de volume V à réaliser :

$$n(\text{caféine}) = \frac{C_m V}{M(\text{caféine})}.$$

Or cette quantité de matière provient du volume V_p prélevé dans la solution mère soit :

$$n(\text{caféine}) = \frac{C_{m0} V_p}{M(\text{caféine})}.$$

L'égalisation de ces deux relations conduit à $C_m V = C_{m0} V_p$ donc :

$$\frac{V}{V_p} = \frac{C_{m0}}{C_m}.$$

Numériquement, avec $C_{m0} = 32 \times 10^{-3}$ g · L^{-1} et $C_m = 16 \times 10^{-3}$ g · L^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{\frac{V}{V_p} = \frac{32 \times 10^{-3}}{16 \times 10^{-3}} = 2}$$

La précision requise pour cette opération nécessite d'utiliser une fiole jaugée de volume V et une pipette jaugée de volume V_p dont le rapport des volumes vaut 2. Seules la fiole jaugée de 10,0 mL et la pipette jaugée de 5,0 mL satisfont cette condition. Par ailleurs, nous utiliserons un becher de 100 mL pour contenir la solution mère avant le prélèvement.

3. MESURE D'ABSORBANCE

1 Les valeurs des longueurs d'onde utilisées sont inférieures à 400 nm, elles appartiennent donc au domaine des ultraviolets.

2 L'absorbance de la solution mesurée à 271 nm est proportionnelle à la concentration molaire de la solution en caféine. L'étude expérimentale montre que $A_1 < A_2$, c'est donc la boisson 2 qui possède la concentration en caféine la plus élevée. Or plus la teneur en caféine dans une boisson est importante, plus celle-ci est excitante. Le café 2 est donc le plus excitant pour le consommateur.

3 Sur la **figure 1** nous notons que l'absorbance de la solution utilisée pour faire le spectre est égale à 0,5 à la longueur d'onde de 271 nm. Il nous faut alors lire l'abscisse du point de la droite représentée sur la **figure 2** ayant pour ordonnée 0,5 afin de déterminer la concentration massique en caféine de la solution utilisée :

$$\boxed{C_m = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

4 Le spectre d'absorption de la **figure 1** nous montre que l'absorbance d'une solution de caféine est plus faible à 228 nm qu'à 271 nm. Ceci reste vrai quelle que soit la concentration en caféine pour les solutions utilisées, ainsi :

$$\boxed{A(\lambda = 228 \text{ nm}) < A(\lambda = 271 \text{ nm})}$$

En conséquence c'est la droite (3) qui correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm sachant que la droite (2) correspond à celui effectué à 271 nm (voir **figure 3**).

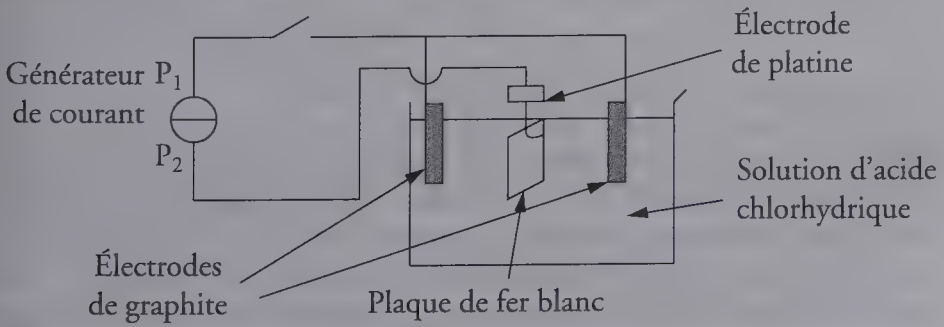
Dosage de l'étain dans le fer blanc

Document D'après « *Chimie tout* » (S. Haurat, E. Lecorgne, O. Leduc). Cultures et techniques.

Le fer blanc est un produit laminé plat recouvert d'une fine couche d'étain. Grâce à ses nombreuses qualités physiques (légèreté, résistance aux contraintes mécaniques et aux conditions de stérilisation), il est utilisé pour la fabrication d'emballages et de boîtes, en particulier, les boîtes de conserve. Il présente aussi des qualités chimiques non dénuées d'intérêt, résistance à la corrosion en particulier.
De plus, ses propriétés magnétiques permettent de le récupérer dans les ordures ménagères. Il est ensuite utilisé comme matière première. Ainsi, on remarque, en Europe, une suprématie du fer blanc sur l'aluminium pour la fabrication des boîtes de boissons. En effet, l'aluminium est plus coûteux : il faut 3,5 fois plus d'énergie pour fabriquer une boîte en aluminium qu'une boîte en fer blanc.

1. ÉLECTROLYSE

Le but de l'exercice est la détermination de la masse d'étain présente sur une plaque de fer blanc découpée sur une boîte de conserve. On considérera que la plaque est constituée de métal fer (Fe) recouvert d'une fine couche d'étain (Sn).
La première partie du dosage consiste à réaliser une électrolyse dans un bain d'acide chlorhydrique. La plaque de fer blanc est suspendue à une électrode de platine. On plonge l'ensemble, ainsi que deux électrodes en graphite, dans un becher rempli d'acide chlorhydrique.



Remarque. Ce montage contient deux électrodes de graphite afin que l'attaque du fer blanc puisse se faire des deux côtés de la plaque, en face de chaque électrode de graphite.

On déclenche l'électrolyse lors de la fermeture de l'interrupteur. Le générateur délivre alors un courant d'intensité constante I.

• **Au niveau des électrodes de graphite**, on constate l'apparition d'un gaz. La réduction qui s'y produit est la suivante :

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}.$$

• **Au niveau de la plaque de fer blanc**, se produisent successivement les oxydations suivantes :

– d'abord, $Sn_{(s)} = Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$;

– puis, lorsque tout l'étain a été attaqué, $Fe_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$.

Il y a donc formation d'ions $Fe^{2+}_{(aq)}$. Pour caractériser leur apparition, on ajoute quelques cristaux d'orthophénantroline, composé formant un complexe rouge avec les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$. On arrête l'électrolyse dès l'apparition de la coloration rouge.

1 La plaque de fer blanc constitue-t-elle l'anode ou la cathode pour cette électrolyse ? Justifier.

P_2 est-elle la borne positive ou négative de l'alimentation ?

2 Pourquoi arrête-t-on l'électrolyse dès l'apparition de la coloration rouge ?

3 Quelle est la relation entre n_{Sn}, quantité de matière d'étain sur la plaque de fer blanc, et $n_{Sn^{2+}}$, quantité de matière d'ions étain formée lors de cette électrolyse ?

2. DOSAGE INDIRECT DE L'ÉTAIN ÉLECTROLYSÉ

Données

• Couples oxydant/réducteur :

$$Sn^{4+}/Sn^{2+} \ ; \quad I_2/I^- \ ; \quad S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}.$$

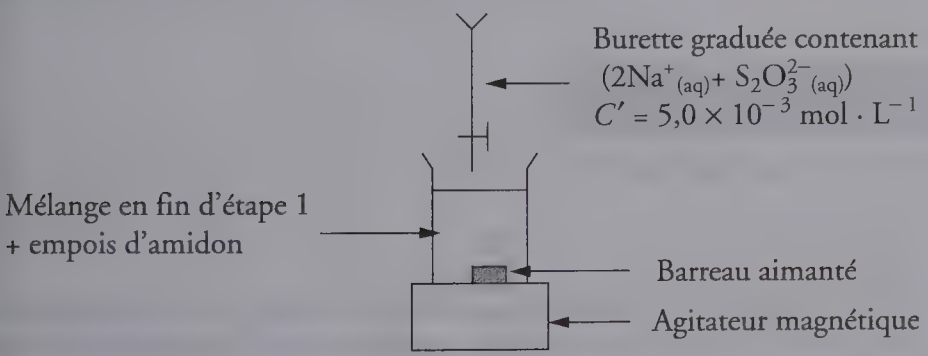
• Masse molaire de l'étain : $M_{Sn} = 118{,}7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Étape 1. On sort les électrodes et la plaque du becher contenant l'acide, on les rince à l'eau distillée en récupérant l'eau de rinçage dans ce becher. On ajoute peu à peu un volume $V = 10{,}0$ mL d'une solution jaune-orangée de diiode $I_{2(aq)}$ de concentration $C = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Au début, la coloration de la solution de $I_{2(aq)}$ disparaît au contact de la solu-

tion d'ions $Sn^{2+}_{(aq)}$. À la fin de l'ajout des 10,0 mL, le mélange garde une coloration jaune-orangée : $I_{2(aq)}$ a été introduit en excès.
La transformation réalisée est modélisée par la réaction suivante :

$$I_{2(aq)} + Sn^{2+}_{(aq)} = 2I^-_{(aq)} + Sn^{4+}_{(aq)} \quad (1)$$

Étape 2. Afin de doser le diiode qui n'a pas réagi par la réaction (1), on verse progressivement dans le becher, à l'aide d'une burette, une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $(2Na^+_{(aq)} + S_2O^{2-}_{3(aq)})$ de concentration $C' = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}. Quand la coloration commence à pâlir, on ajoute, au contenu du becher, quelques gouttes d'empois d'amidon ; la solution devient violette, car l'empois d'amidon sert à mettre en évidence $I_{2(aq)}$ même en très faible quantité. On continue à verser la solution aqueuse de thiosulfate de sodium jusqu'à disparition de la coloration violette du mélange contenu dans le becher. Le volume de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium versée est alors $V' = 9{,}7$ mL.



1 Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples mis en jeu au cours de la transformation modélisée par la réaction (1).

2 Calculs

1. Calculer la quantité de matière de diiode n introduite dans le becher au début de l'expérience.

2. Le dosage du diiode par la solution de thiosulfate de sodium est modélisé par l'équation de la réaction suivante :

$$2S_2O^{2-}_{3(aq)} + I_{2(aq)} = S_4O^{2-}_{6(aq)} + 2I^-_{(aq)} \quad (2)$$

Calculer la quantité de matière n_2 de diiode ayant réagi avec $S_2O^{2-}_{3(aq)}$.

3. En déduire la quantité de matière $n_{Sn^{2+}}$ d'ions $Sn^{2+}_{(aq)}$ présente dans le becher après l'électrolyse.

4. Déduire, à l'aide de la question **1.** **3**, la quantité de matière d'étain n_{Sn} sur la plaque de fer blanc puis m_{Sn}, la masse d'étain correspondante.

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Réactions aux électrodes lors d'une électrolyse, anode et cathode.
– Titrage indirect d'oxydoréduction.
– Exploiter un titrage.

Conseils du correcteur

Partie 1

2 L'attaque par électrolyse ne doit oxyder que la couche d'étain sans oxyder le fer en ions fer(II).

Partie 2

2 Utilisez le fait qu'à l'équivalence les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles.

CORRIGÉ

1. ÉLECTROLYSE

1 Au niveau de la plaque de fer blanc des réactions d'oxydation se produisent ; la plaque de fer blanc constitue donc l'**anode** au cours de l'électrolyse.
Des électrons quittent donc la plaque de fer blanc et arrivent à la borne P_2 du générateur de courant. P_2 constitue donc la **borne positive** de l'alimentation.

2 L'apparition de la coloration rouge, due à la formation d'un complexe entre l'orthophénanthroline et l'ion fer(II) traduit le fait que tout l'étain a été oxydé et que c'est l'oxydation du fer qui débute, libérant des ions fer(II).

Remarque. Ceci impose que l'attaque de l'étain ait lieu de façon uniforme sur toute la plaque de fer blanc, d'où l'utilisation des deux électrodes de graphite.

3 Durant l'électrolyse, la réaction ayant lieu au niveau de la plaque de fer blanc est :

$$Sn_{(s)} = Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

ce qui implique que l'oxydation d'un atome d'étain métallique conduit à la formation d'un ion étain(II).
La quantité de matière d'étain $n(\text{Sn})$ initialement présent sur la plaque de fer blanc avant l'électrolyse est donc égale à la quantité de matière d'ions étain(II), $n(Sn^{2+})$, formés et présents en solution à l'issue de l'électrolyse, donc :

$$\boxed{n(\text{Sn}) = n(Sn^{2+})}$$

2. DOSAGE INDIRECT DE L'ÉTAIN HYDROLYSÉ

1 Écrivons la demi-équation d'oxydoréduction associée au couple I_2/I^- :

$$\boxed{I_{2(aq)} + 2e^- = 2I^-_{(aq)}}$$

puis celle correspondant au couple Sn^{4+}/Sn^{2+} :

$$\boxed{Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- = Sn^{2+}_{(aq)}}$$

2 1. Exprimons la quantité de matière n de diiode introduit initialement dans le becher :

$$n = CV.$$

Avec $C = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $V = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{n = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

2. **Remarque.** Le becher contient déjà des ions iodure issus de la réaction (1).

Établissons le tableau d'évolution du système chimique depuis un état initial fictif contenant la quantité de matière n_2 de diiode et conduisant à l'état d'équivalence.

Équation chimique		$2S_2O^{2-}_{3(aq)}$ + $I_{2(aq)}$ = $S_4O^{2-}_{6(aq)}$ + $2I^-_{(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$C'V'$	n_2	0	$n(I^-)_i$
État à l'équivalence	x_E	$C'V' - 2x_E$	$n_2 - x_E$	x_E	$n(I^-)_i + 2x_E$

À l'état d'équivalence les quantités de matière des réactifs sont nulles, donc :

$$n(S_2O_3^{2-})_E = 0 \text{ mol} = C'V' - 2x_E \quad \text{donc} \quad x_E = \frac{C'V'}{2}$$

et $n(I_2)_E = 0 \text{ mol} = n_2 - x_E$ donc $x_E = n_2$.

L'égalisation des relations précédentes nous conduit à :

$$n_2 = \frac{C'V'}{2}.$$

Numériquement, avec $C' = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} et $V' = 9{,}7 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$\boxed{n_2 = 2{,}4 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$

3. Établissons le tableau d'évolution du système chimique lors de la transformation totale associée à la réaction (1) en utilisant les notations de l'énoncé.

Équation chimique		$I_{2(aq)}$ +	$Sn^{2+}_{(aq)}$ =	$2I^-_{(aq)}$ +	$Sn^{4+}_{(aq)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x' = 0$ mol	n	$n(Sn^{2+})$	0	0
État intermédiaire	x'	$n - x'$	$n(Sn^{2+}) - x'$	$2x'$	x'
État final	$x'_f = x'_{max}$	$n - x'_{max}$	$n(Sn^{2+}) - x'_{max}$	$2x'_{max}$	x'_{max}

Or, à l'issue de cette transformation, il reste du diiode puisqu'il a été introduit en excès, soit $n(I_2)_f \neq 0$ mol, qui correspond à la quantité de matière n_2 qui réagit par la suite avec les ions thiosulfate lors du dosage, donc :

$$n(I_2)_f = n - x'_{max} = n_2 \quad \text{donc} \quad x'_{max} = n - n_2.$$

La transformation étant totale, la quantité de matière d'ions étain(II) est nulle dans l'état final :

$$n(Sn^{2+})_f = n(Sn^{2+}) - x'_{max} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad n(Sn^{2+}) = x'_{max}$$

L'égalisation des deux expressions nous donne :

$$n(Sn^{2+}) = n - n_2.$$

Numériquement, avec $n = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol et $n_2 = 2{,}4 \times 10^{-5}$ mol, nous calculons :

$$\boxed{n(Sn^{2+}) = 7{,}6 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$

4. D'après l'égalité établie au ❸ de la partie **1** nous tirons la quantité de matière d'étain sur la plaque de fer blanc :

$$\boxed{n(\mathrm{Sn}) = n(\mathrm{Sn}^{2+}) = 7{,}6 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}}$$

et par suite, la masse d'étain sur cette même plaque :

$$m(\mathrm{Sn}) = n(\mathrm{Sn}) \cdot M(\mathrm{Sn})$$

soit, avec $M(\mathrm{Sn}) = 118{,}7\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, nous aboutissons à :

$$\boxed{m(\mathrm{Sn}) = 9{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{g} = 9{,}0\ \mathrm{mg}}$$

28 POLYNÉSIE FRANÇAISE 4 POINTS
JUIN 2006

Purification du cuivre : principe du raffinage du cuivre

Le cuivre utilisé pour la fabrication des conducteurs électriques doit être pur à 99,99 %.
La purification des métaux par électrolyse est possible grâce à l'emploi d'une anode soluble.

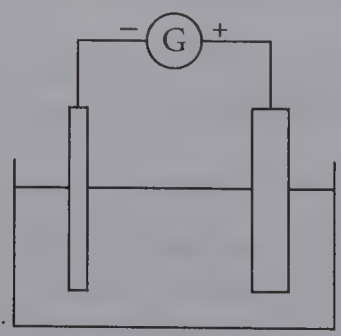
• Le métal impur (minerai de cuivre contenant 98 à 99,5 % de cuivre) constitue l'anode. Ce métal subit une oxydation et passe à l'état d'ions en solution. Les impuretés libérées tombent au fond de l'électrolyseur ou restent en suspension dans la solution électrolytique.

• À la cathode, les ions cuivre II ($Cu^{2+}_{(aq)}$) en solution subissent une réduction, le métal très pur se dépose.

• La solution électrolytique contient des ions cuivre II ($Cu^{2+}_{(aq)}$), des ions sulfate $SO^{2-}_{4(aq)}$ et de l'acide sulfurique.

1. PRINCIPE DE L'ÉLECTROLYSE

Le schéma ci-dessous illustre le montage d'une telle électrolyse.



1 Compléter le schéma en indiquant :
– le sens du courant électrique I ;
– le sens de déplacement des électrons e^- ;

– le sens de déplacement des ions positifs (cations) ;
– le sens de déplacement des ions négatifs (anions) ;
– l'anode ;
– la cathode.

2 La transformation qui se produit lors d'une électrolyse est-elle une réaction d'oxydoréduction spontanée ou forcée ? Justifier la réponse.

3 Écrire les équations des transformations qui se déroulent aux électrodes.

4 En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule dans l'électrolyseur.

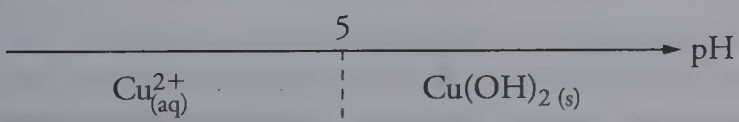
5 Pourquoi qualifie-t-on cette électrolyse d'électrolyse à « anode soluble » ?

6 La concentration en ions cuivre II de la solution électrolytique varie-t-elle au cours de l'électrolyse ? Justifier.

7 En fonction du pH de la solution dans laquelle il se trouve, l'élément cuivre en solution peut exister sous deux formes :

$$Cu^{2+}_{(aq)} \quad \text{ou} \quad Cu(OH)_{2(s)}.$$

On donne ci-dessous le diagramme de prédominance de l'ion Cu^{2+}.



Expliquer qualitativement pourquoi on ajoute de l'acide sulfurique dans la solution électrolytique.

2. DÉPÔT DU CUIVRE

À l'aide du montage décrit dans la première partie, on désire déposer par électrolyse une couche de cuivre sur une plaque d'acier, afin d'améliorer le contact électrique d'un interrupteur incorporé dans un circuit électrique. Dans l'industrie, pour des raisons d'efficacité, on dépose sur la plaque d'acier à traiter une fine couche de nickel qui permet une

meilleure adhérence du cuivre. On ne tiendra pas compte de cette opération dans l'exercice.
Le dispositif est monté de telle façon qu'une seule face de la plaque d'acier puisse être recouverte de cuivre.
Lors de l'électrolyse d'une durée $\Delta t = 30{,}0$ min, l'intensité du courant est constante et vaut $I = 4{,}00 \times 10^2$ mA.

Données
- $M(\text{Cu}) = 63{,}5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Charge élémentaire : $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C.

1 La plaque d'acier doit-elle jouer le rôle de l'anode ou de la cathode ?

2 Exprimer la quantité d'électricité Q qui a traversé le circuit pendant l'électrolyse, en fonction de I et Δt.

3 Exprimer Q en fonction de n_e (quantité de matière d'électrons transférée au cours de l'électrolyse), N_A et e.

4 Exprimer n_e en fonction de n_{Cu} (quantité de matière de cuivre formée).

5 Déduire, des questions précédentes, l'expression littérale de n_{Cu} puis de m_{Cu}, masse de cuivre qui s'est déposée sur la plaque. Calculer cette masse.

6 On observe en réalité lors de l'électrolyse une variation de la masse de la lame de cuivre $|\Delta m| = 2{,}41 \times 10^{-1}$ g. Proposer une explication.

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Interpréter le fonctionnement d'une électrolyse à partir de la polarité d'un générateur : sens du courant, des porteurs de charge.
– Savoir que l'électrolyse est une transformation forcée.
– Écrire les réactions aux électrodes et relier les quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et à la durée de fonctionnement.

Conseils du correcteur

Partie 1

6 Évaluez dans quel rapport les ions cuivre(II) apparaissent à l'anode et disparaissent à la cathode.

7 Pensez que l'élément cuivre doit être sous forme d'ions solvatés pour pouvoir être réduit à la cathode, et non sous forme d'un solide ionique.

Partie 2

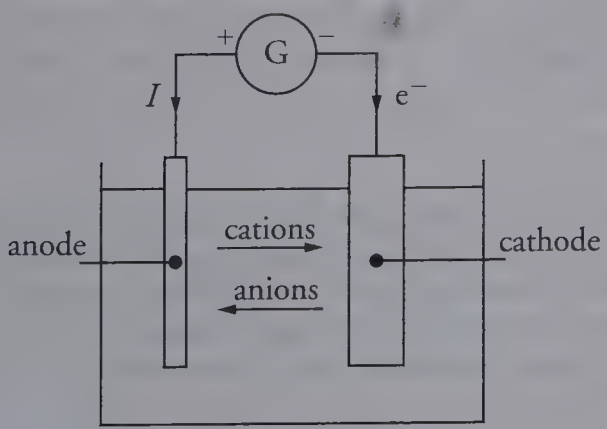
4 Dressez le tableau d'évolution du système chimique pour la réaction ayant lieu à la cathode pour relier n_e à n_{Cu}.

6 Lisez bien le texte introductif : lorsque l'anode se solubilise « les impuretés libérées tombent au fond de l'électrolyseur ».

CORRIGÉ

1. PRINCIPE DE L'ÉLECTROLYSE

1 Le courant électrique circule, par convention, du pôle positif vers le pôle négatif du générateur à l'extérieur de celui-ci.
Les cations se déplacent dans le sens du courant, alors que les porteurs de charge électrique négative (anions et électrons) se déplacent dans le sens opposé au courant.
L'anode est l'électrode où ont lieu les réactions d'oxydation, c'est-à-dire l'électrode d'où partent les électrons vers le générateur.
La cathode est l'électrode où ont lieu les réactions de réduction, c'est-à-dire l'électrode où arrivent les électrons depuis le générateur.



2 La transformation qui se produit lors d'une électrolyse est une transformation d'oxydoréduction **forcée**. En effet elle nécessite un apport continu d'énergie par le biais du générateur.

3 À la cathode, se produit la réduction des ions cuivre(II) dont l'équation s'écrit :

$$\boxed{Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- = Cu_{(s)}}$$

À l'anode, se déroule l'oxydation du cuivre métallique, présent dans le minerai, suivant l'équation :

$$\boxed{Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-}$$

4 **Remarque.** Nous distinguerons les espèces présentes à l'anode et à la cathode en utilisant respectivement les lettres A et C en indice.

L'équation globale de la réaction d'électrolyse s'obtient en combinant les deux équations précédentes de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même à l'anode et à la cathode :

$$\begin{aligned} Cu^{2+}_{(aq)C} + 2\,e^- &= Cu_{(s)C} \\ Cu_{(s)A} &= Cu^{2+}_{(aq)A} + 2\,e^- \\ \hline Cu^{2+}_{(aq)C} + Cu_{(s)A} &= Cu_{(s)C} + Cu^{2+}_{(aq)A} \end{aligned}$$

5 Lors de la réaction d'électrolyse, l'anode constituée du cuivre impur se désagrège petit à petit lorsque celui-ci passe sous forme d'ions cuivre(II). Ainsi l'anode se « dissout » peu à peu dans la solution électrolytique, d'où le nom du procédé à « anode soluble ».

6 La concentration molaire des ions cuivre(II) en solution ne varie pas. En effet, l'équation de la réaction d'électrolyse nous montre que lorsqu'une mole d'ions cuivre(II) disparaît à la cathode, il en apparaît une mole à l'anode.

7 Tant que le pH de la solution électrolytique reste inférieur à 5, l'élément cuivre se trouve sous forme d'ions cuivre(II), plutôt que sous forme d'hydroxyde de cuivre(II) solide, ce qui permet sa réduction à la cathode. En effet, l'hydroxyde de cuivre(II) est un solide qui, s'il se formait, se déposerait au fond de l'électrolyseur, interrompant alors le dépôt de cuivre à la cathode.

L'ajout d'acide sulfurique à la solution permet donc de maintenir un pH acide inférieur à 5.

2. DÉPÔT DE CUIVRE

1 Il doit y avoir réduction des ions cuivre(II) en cuivre métallique à la surface de la plaque d'acier, celle-ci doit donc jouer **le rôle de cathode.**

2 La quantité d'électricité Q qui a traversé le circuit pendant l'électrolyse s'écrit :

$$\boxed{Q = I\Delta t}$$

3 Sachant que chaque électron porte une charge électrique $-e = -1{,}60 \times 10^{-19}$ C, la quantité d'électricité Q transférée par la quantité de matière d'électrons n_e s'exprime :

$$\boxed{Q = n_e N_A e}$$

4 Dressons le tableau d'évolution du système chimique au niveau de la cathode où se forme du cuivre métallique (n_e est la quantité de matière d'électrons transférés).

Équation chimique		$Cu^{2+}_{(aq)C}$ + $2\,e^-$ = $Cu_{(s)C}$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$ mol	$n(Cu^{2+})_i$	n_e	0
État intermédiaire	x	$n(Cu^{2+})_i - x$	$n_e - 2x$	x
État final	$x_f = x_{max}$	$n(Cu^{2+})_i - x_f$	$n_e - 2x_f$	x_f

Dans l'état final où l'électrolyse est stoppée, toute la quantité de matière d'électrons n_e a été transférée, alors :

$$n(e^-)_f = n_e - 2x_f = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_f = \frac{n_e}{2}$$

Il s'est alors formé une quantité de matière de cuivre telle que :

$$n(Cu)_f = n_{Cu} = x_f$$

Par égalisation des deux expressions, nous obtenons :

$$n_{Cu} = \frac{n_e}{2} \quad \text{soit} \quad \boxed{n_e = 2n_{Cu}}$$

5 Nous devons exprimer n_{Cu} et m_{Cu} en fonction des caractéristiques de l'électrolyse et des données du sujet, or :

$$Q = I\Delta t = n_e N_A e \quad \text{soit} \quad n_e = \frac{I\Delta t}{N_A e}$$

et puisque $n_{Cu} = \frac{n_e}{2}$, alors :

$$\boxed{n_{Cu} = \frac{I\Delta t}{2N_A e}}$$

Avec $m_{Cu} = n_{Cu} M(Cu)$, nous obtenons finalement :

$$\boxed{m_{Cu} = \frac{I\Delta t\, M(Cu)}{2N_A e}}$$

Numériquement, avec $I = 4{,}00 \times 10^{-1}$ A, $\Delta t = 30{,}0 \times 60$ s, $M(Cu) = 63{,}5$ g · mol^{-1}, $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} et $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C, nous calculons :

$$\boxed{m_{Cu} = 0{,}237 \text{ g} = 237 \text{ mg}}$$

6 Nous nous attendions à observer une valeur absolue de la variation de la masse de l'anode (lame de cuivre) égale à celle de la cathode (plaque d'acier). En effet la masse de cuivre perdue à l'anode doit se retrouver sur la cathode, or ici :

$$|\Delta m_{Cu}|_A > \Delta m_{Cu_C}$$

Nous en déduisons donc que l'anode doit également perdre des impuretés en plus du cuivre, lors de l'électrolyse, à hauteur de 4 mg.

De la bauxite à l'aluminium

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.
Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

En 2004, la production mondiale d'aluminium s'est élevée à 26 millions de tonnes. L'objectif de cet exercice est l'étude simplifiée du protocole industriel permettant la production de l'aluminium.

1. EXTRACTION DE L'ALUMINE, MATÉRIAU DE BASE DE L'ALUMINIUM

Document

La bauxite, minerai qui contient principalement de l'alumine (de formule brute $Al_2O_{3(s)}$), est d'abord pulvérisée puis mélangée dans des autoclaves à une solution de soude qui permet de dissoudre l'alumine, tandis que les impuretés demeurées à l'état solide sont éliminées par lavage et filtration.
La solution restante est refroidie et on diminue son pH. On constate alors l'apparition d'un précipité d'alumine trihydratée de formule écrite, de manière simplifiée, $Al(OH)_{3(s)}$.
Ce précipité est porté à environ 1 000 °C dans des fours. Il reste alors de l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ pure, sous forme de poudre blanche.

D'après http://www.aac.aluminium.qc.ca.

Données

• Après la dissolution de l'alumine, la solution étant « très » basique, l'élément aluminium se retrouve sous la forme d'ions aluminate $Al(OH)^-_{4(aq)}$.

• À des pH moins basiques il apparaît un précipité. L'état d'équilibre correspondant peut être modélisé par l'équation suivante :

$$Al(OH)_{4(aq)}^{-} = Al(OH)_{3(s)} + HO_{(aq)}^{-} \quad \textbf{(équation 1)}$$

La constante d'équilibre à 25 °C de cette équation est $K = 1{,}0 \times 10^{-1}$.

• La solubilité de l'alumine trihydratée $Al(OH)_{3(s)}$ diminue lorsque la température diminue.

• Le produit ionique de l'eau K_e à 25 °C vaut $1{,}0 \times 10^{-14}$.

1 Une expérience au lycée pour comprendre le procédé industriel

On se propose d'illustrer cette étape du procédé industriel en classe. On considère une solution limpide contenant des ions aluminate $Al(OH)_4^-$ de concentration molaire apportée $c = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, en milieu « très » basique. On se place à 25 °C. On ajoute ensuite progressivement une solution concentrée d'acide et on constate l'apparition d'un précipité.

1. Écrire l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation **(1)**.

2. En déduire, en fonction de cette constante d'équilibre K et de la concentration molaire effective des ions aluminate $[Al(OH)_4^-]_{eq}$, la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[HO^-]_{eq}$ lorsque le précipité d'alumine trihydratée $Al(OH)_{3(s)}$ apparaît.

3. Lors de l'ajout d'acide, on admet que, jusqu'à l'apparition du précipité, la concentration molaire effective des ions aluminate $[Al(OH)_4^-]_{eq}$ est restée égale à c (on négligera la variation de volume due à l'ajout d'acide). Calculer la valeur de la concentration molaire effective des ions hydroxyde lorsque le précipité de $Al(OH)_{3(s)}$ apparaît.

4. En déduire la valeur du pH de cette solution, notée pH_1.

5. Reproduire et compléter le diagramme suivant (**figure 1**) en indiquant uniquement le domaine d'existence de $Al(OH)_{3(s)}$.

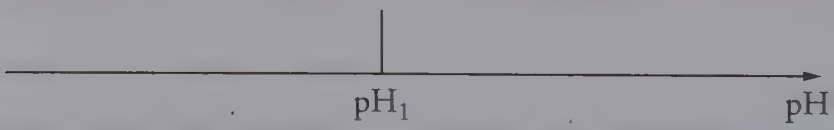


Figure 1

② Application au procédé industriel

1. En utilisant le résultat de cette dernière question, justifier l'intérêt de la diminution du pH de la solution basique mise en œuvre dans l'industrie.

2. On accompagne la dilution, d'une diminution de température.
Quel est l'intérêt de ce refroidissement ?

2. LA TRANSFORMATION DE L'ALUMINE EN ALUMINIUM

L'aluminium est tiré de l'alumine par réduction électrolytique qui s'effectue dans des cuves que traverse un courant continu à haute intensité (de l'ordre de 10^5 A sous une tension d'environ 4 V).
Les cuves sont revêtues de blocs de carbone qui forment la cathode.
Ces cuves contiennent un électrolyte en fusion qui dissout l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ qui y est apportée. Les anodes, constituées de carbone très pur, plongent dans l'électrolyte.
Par électrolyse, à une température d'environ 950 °C, l'alumine est transformée en aluminium et en oxygène.
L'aluminium liquide se dépose au fond de la cuve, où il est récupéré puis solidifié après refroidissement.

Données

• La réaction de dissolution de l'alumine peut être modélisée par l'équation chimique suivante :

$$Al_2O_{3(s)} = 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-}.$$

• On admet que, dans cette phase, l'électrolyte, non aqueux, est constitué des ions suivants Al^{3+} et O^{2-}.

• Couples mis en jeu lors de l'électrolyse : $Al^{3+}/Al_{(s)}$; $O_{2(g)}/O^{2-}$.

• La réaction d'électrolyse de l'alumine s'écrit :

$$4\,Al^{3+} + 6\,O^{2-} = 3\,O_{2(g)} + 4\,Al_{(s)}.$$

• Définition de l'intensité I : $I = \dfrac{Q}{\Delta t}$ où Q est la quantité d'électricité qui transite dans l'électrolyte durant la durée Δt.

Élément	Al	O	H
Masses molaires atomiques ($g \cdot mol^{-1}$)	27,0	16,0	1,00

1 D'après le texte, quelle est l'action de l'électrolyte sur l'alumine introduite ?

2 Faire un schéma simplifié du circuit électrique montrant la cuve, la position et le nom des électrodes, l'électrolyte, le générateur, en précisant la polarité de ses bornes.

3 Durée de fonctionnement de l'électrolyseur.

On cherche la durée nécessaire Δt pour préparer, par électrolyse, une masse m d'aluminium, l'intensité du courant I étant constante.

1. Compléter le tableau d'avancement fourni en **annexe** (à rendre avec la copie). En déduire l'expression littérale de la quantité d'électrons nécessaire à la production de la masse m d'aluminium.

2. Donner l'expression littérale de la quantité d'électricité Q consommée par l'électrolyseur jusqu'à son état final.

3. La masse m d'aluminium fabriqué est $m = 1{,}08$ tonnes et l'intensité du courant est $I = 1{,}0 \times 10^5$ A.

Aide au calcul : $1{,}08 / 27{,}0 = 4{,}00 \times 10^{-2}$.

$N_A e = 1{,}0 \times 10^5$ C · mol^{-1} avec N_A constante d'Avogadro et e charge élémentaire

a) Calculer l'avancement final x_{fin} de l'électrolyse.

b) En déduire l'ordre de grandeur de la durée Δt en heures de l'électrolyse.

Aide au calcul : $3\ 600 \approx 4{,}0 \times 10^3$.

Annexe

	Avancement	$4\,Al^{3+} + 6\,O^{2-} = 3\,O_{2(g)} + 4\,Al_{(s)}$				Quantité (en mol) d'électrons échangés
État initial	0	n_0	n_1	0	0	0
État en cours de transformation	x					
État final	x_f					

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Extraction d'espèces chimiques.
– Constante d'équilibre, produit ionique de l'eau K_e et notion de pH.
– Relier les quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et à la durée d'une électrolyse.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 **1.** N'oubliez pas que les solides n'apparaissent pas dans l'écriture du quotient de réaction ou de la constante d'équilibre.

4. Les concentrations molaires des ions oxonium et hydroxyde sont toujours liées par le produit ionique de l'eau K_e en solution aqueuse.

Partie 2

3 **1.** Exprimez la quantité de matière finale d'aluminium et la quantité de matière finale d'électrons transférés en fonction de l'avancement final x_f afin de relier ces deux quantités de matière, puis d'exprimer la masse d'aluminium obtenue finalement.

2. Un électron transporte une charge élémentaire $-e = -1{,}6 \times 10^{-19}$ C. La quantité d'électricité molaire transportée par des électrons est donc égale à $N_A e = 1{,}0 \times 10^5$ C · mol^{-1}.

CORRIGÉ

1. EXTRACTION DE L'ALUMINE, MATÉRIAU DE BASE DE L'ALUMINIUM

1 1. La constante d'équilibre associée à l'équation (1) s'écrit :

$$K = \frac{[HO^-]_{éq}}{[Al(OH)_4^-]_{éq}}$$

2. La constante d'équilibre précédente est toujours égale à la même valeur, à une température donnée, tant que les trois espèces chimiques HO^-, $Al(OH)_4^-$ et $Al(OH)_3$ sont présentes dans le milieu, donc :

$$\boxed{[HO^-]_{éq} = K[Al(OH)_4^-]_{éq}}$$

3. Numériquement, avec $[Al(OH)_4^-]_{éq} = c = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} et $K = 1{,}0 \times 10^{-1}$, nous calculons grâce à l'expression précédente :

$$[OH^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 1{,}0 \times 10^{-1}$$

$$\boxed{[OH^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

4. En solution aqueuse le produit ionique de l'eau est toujours vérifié, soit :

$$K_e = [H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}$$

donc :

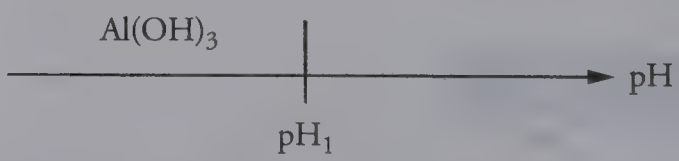
$$[H_3O^+]_{éq} = \frac{K_e}{[HO^-]_{éq}} \text{ et } pH = -\log [H_3O^+]_{éq} = -\log \frac{K_e}{[HO^-]_{éq}}.$$

Numériquement, avec $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C
et $[OH^-]_{éq} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, nous obtenons :

$$pH = -\log \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = -\log(1{,}0 \times 10^{-12})$$

donc : $\boxed{pH = pH_1 = 12}$

5. Le précipité de formule $Al(OH)_3$ apparaît lorsque le pH de la solution devient inférieur à pH_1 au cours de l'acidification, d'où le domaine d'existence de $Al(OH)_3$:



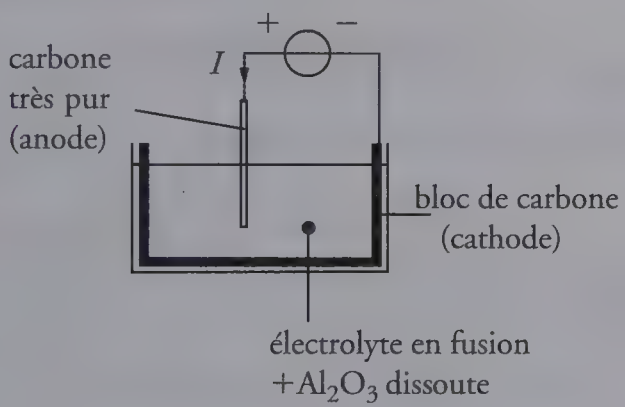
2 **1.** La diminution du pH de la solution permet, après avoir séparé les impuretés, de retrouver l'élément chimique aluminium dans le solide $Al(OH)_3$. Ce solide pourra ensuite être séparé facilement de la solution par filtration.

2. Le fait d'abaisser la température, pendant la dilution, permet une diminution de la solubilité du composé $Al(OH)_3$, ce qui accroît encore la quantité de solide qui précipite.

2. LA TRANSFORMATION DE L'ALUMINE EN ALUMINIUM

1 L'électrolyte sert de **solvant** à l'alumine qui s'y dissout.

2 Représentons le schéma simplifié du circuit :



3 1. Complétons le tableau d'évolution du système chimique en remarquant que la réaction d'oxydation ayant lieu à l'anode s'écrit :

$$2\,O^{2-} = O_2 + 4e^-$$

et que, par conséquent, l'oxydation de deux moles d'ions O^{2-} libèrent quatre moles d'électrons (voir tableau).

État du système	Avancement	$4\,Al^{3+} + 6\,O^{2-} = 3\,O_{2(g)} + 4\,Al_{(s)}$				Quantité (en mol) d'électrons échangés
État initial	0	n_0	n_1	0	0	0
État en cours de transformation	x	$n_0 - 4x$	$n_1 - 6x$	$3x$	$4x$	$12x$
État final	x_f	$n_0 - 4x_f$	$n_1 - 6x_f$	$3x_f$	$4x_f$	$12x_f$

La masse d'aluminium obtenue dans l'état final est telle que :

$$m = n(Al)_f M(Al) = 4x_f M(Al)$$

Or, d'après le tableau, nous lisons :

$$n(e^-) = 12x_f \quad \text{soit} \quad x_f = \frac{n(e^-)}{12} \quad \text{alors} \quad m = \frac{4}{12} \times n(e^-) M(Al)$$

donc :

$$\boxed{m = \frac{n(e^-) M(Al)}{3}}$$

2. Remarque. La question est imprécise, en fonction de quoi faut-il exprimer Q ?

La quantité Q d'électricité ayant traversé l'électrolyseur s'exprime par :

$$Q = n(e^-)N_A e$$

soit :

$$\boxed{Q = 12x_f N_A e}$$

où e est la charge élémentaire et N_A la constante d'Avogadro.

3. a) D'après ce que nous avons écrit au **3 1** :

$$m = 4x_f M(Al) \quad \text{donc} \quad x_f = \frac{m}{4M(Al)}.$$

Numériquement, avec $m = 1{,}08 \times 10^6$ g et $M(Al) = 27{,}0$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$x_f = \frac{1{,}08 \times 10^6}{4 \times 27{,}0} \approx \frac{10^6}{4} \times 4{,}00 \times 10^{-2}$$

soit :

$$\boxed{x_f = 1{,}00 \times 10^4 \text{ mol}}$$

b) La quantité d'électricité ayant traversé l'électrolyseur s'exprime aussi :

$$Q = I\Delta t.$$

En égalisant cette relation avec celle établie au **3 2**, nous obtenons :

$$Q = I\Delta t = 12x_f N_A e \quad \text{soit} \quad \Delta t = \frac{12x_f N_A e}{I}.$$

En divisant ce rapport par 3 600 nous obtenons la durée Δt exprimée en heures, sachant par ailleurs que :

$x_f = 1{,}00 \times 10^4$ mol, $N_A e = 1{,}0 \times 10^5$ C · mol^{-1} et $I = 1{,}0 \times 10^5$ A.

Nous avons donc :

$$\Delta t = \frac{12 \times 1{,}00 \times 10^4 \times 1{,}0 \times 10^5}{1{,}0 \times 10^5 \times 3\,600} \approx \frac{12{,}0 \times 10^4}{4{,}0 \times 10^3}$$

$$\boxed{\Delta t = 3{,}0 \times 10^1 \text{ h} = 30 \text{ h}}$$

Conservateur et parfum

*Les **parties 1** et **2** sont indépendantes.*

1. PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE BENZOÏQUE

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 : $M(C_6H_5—COOH) = 122\ g \cdot mol^{-1}$;

– solubilité dans l'eau : $2{,}4\ g \cdot L^{-1}$ à 25 °C.

• Couples acide-base à 25 °C :

– $C_6H_5—COOH/C_6H_5—COO^-$, $pK_{A1} = 4{,}2$;

– H_2O/HO^-, $pK_{A2} = 14{,}0$.

1 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 $V_0 = 100$ mL de solution. Après dissolution totale, on obtient une solution aqueuse d'acide benzoïque notée S_0 de concentration $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$.
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. Compléter le tableau d'avancement joint en **annexe** (à rendre avec la copie) correspondant à cette transformation chimique, en fonction de C_0, V_0 et $x_{éq}$, avancement à l'état d'équilibre.

5. Déterminer l'avancement maximal x_{max}.
Montrer que le taux d'avancement final τ de la réaction s'écrit :

$$\tau = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_0},$$

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 $Q_{r,éq}$ en fonction de $[H_3O^+]_{éq}$ et C_0. Calculer $Q_{r,éq}$.

7. Retrouver la valeur donnée du pK_{A1} du couple acide benzoïque/ion benzoate.

❷ Réaction de l'acide benzoïque avec la soude

On ajoute à la solution S_0 quelques gouttes d'une solution concentrée de soude (hydroxyde de sodium) $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$. Le pH-mètre indique alors 6,2.

1. Indiquer sans calcul quelle est l'espèce du couple acide benzoïque/ion benzoate qui prédomine alors dans la solution obtenue.

2. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde.
Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction. Calculer K.

2. LA SYNTHÈSE DU BENZOATE DE MÉTHYLE

Les esters font partie de notre vie : le monde des parfums, les arômes en cuisine... Ils peuvent être extraits de végétaux, mais il est parfois plus facile et moins onéreux de synthétiser ces molécules en laboratoire. Le benzoate de méthyle, ester utilisé en parfumerie, est un des constituants de diverses huiles essentielles (essence de niobé, d'œillet ou d'ylang ylang).
On prépare le benzoate de méthyle par réaction de l'acide benzoïque de formule $C_6H_5—COOH$ avec le méthanol de formule CH_3OH.
Pour réaliser cette réaction, on mélange une masse $m_1 = 12{,}2$ g d'acide benzoïque avec un volume $V_2 = 30$ mL de méthanol, quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide sulfurique et quelques grains de pierre

ponce. On chauffe à reflux pendant 60 minutes. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant de l'eau glacée. On obtient alors deux phases bien distinctes. Après traitement de la phase contenant l'ester, on isole une masse égale à 9,52 g de benzoate de méthyle.

Données

Composés	Formule	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Masse volumique ($g \cdot mL^{-1}$)	Solubilité dans l'eau
Acide benzoïque	$C_6H_5—COOH$	122	1,3	Faible
Méthanol	CH_3OH	32	0,80	Forte
Benzoate de méthyle		136	1,1	Nulle

1 À propos du mode opératoire

1. Déterminer les quantités de matière n_1 d'acide benzoïque et n_2 de méthanol introduites.

2. Au vu du mode opératoire, identifier les facteurs cinétiques sur lesquels on joue pour réaliser le plus rapidement cette synthèse.

3. On a effectué un chauffage à reflux du mélange réactionnel. Quelle en est l'utilité ?

2 Étude de la réaction de synthèse

1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du benzoate de méthyle.

2. Déterminer le réactif limitant. En déduire la quantité de matière théorique d'ester que l'on pourrait obtenir si la transformation était totale.

3. Définir et calculer le rendement expérimental de cette synthèse.

Annexe

Équation de la réaction					
État du système	Avancement en mol	Quantités de matière en mol			
État initial	0				
État final (à l'équilibre)	$x_{éq}$				

Tableau d'avancement

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

– Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation acido-basique.
– Diagramme de prédominance, taux d'avancement final d'une réaction.
– Donner l'expression du quotient de réaction à l'équilibre, connaître la définition de la constante d'acidité K_A.
– Justifier les étapes d'un protocole.
– Écrire l'équation d'une réaction d'estérification, calculer le rendement d'une transformation.

Conseils du correcteur

Partie 1

1 **5.** Montrez que $x_{éq} = [H_3O^+]_{éq} V_0$ et $x_{max} = C_0 V_0$.

6. Utilisez le tableau d'évolution pour exprimer $[C_6H_5COOH]_{éq}$ et $[C_6H_5COO^-]_{éq}$ en fonction de $[H_3O^+]_{éq}$ et C_0 avant de les remplacer dans l'expression de $Q_{r,éq}$.

2 **2.** Multipliez le dénominateur et le numérateur de l'expression de K par $[H_3O^+]_{éq}$ pour faire apparaître les constantes d'équilibre K_{A1} et K_{A2}.

Partie 2

1 **3.** Distinguez bien l'intérêt du chauffage du mélange réactionnel, et celui du reflux.

2 **2.** Remémorez-vous que le réactif limitant est celui des réactifs qui a totalement disparu dans l'état final d'une transformation totale.

CORRIGÉ

1. PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE BENZOÏQUE

1 1. La quantité de matière d'acide benzoïque contenue dans le volume V_0 est telle que :

$$n_0 = C_0 V_0$$

La masse m_0 d'acide benzoïque qu'il faut peser pour préparer la solution S_0 s'exprime alors :

$$m_0 = n_0 M(C_6H_5COOH) = C_0 V_0 M(C_6H_5COOH)$$

Numériquement, avec $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, $V_0 = 100 \times 10^{-3}$ L et $M(C_6H_5COOH) = 122$ g · mol^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{m_0 = 0{,}12 \text{ g}}$$

Calculons alors la concentration massique t_0 en acide benzoïque de la solution S_0 préparée :

$$t_0 = \frac{m_0}{V_0}$$

qui conduit, avec $V_0 = 100 \times 10^{-3}$ L et m_0 précédemment calculée, à :

$$t_0 = 1{,}2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration massique t_0 en acide benzoïque de la solution S_0 est inférieure à la solubilité, 2,4 g · L^{-1}, de l'acide benzoïque dans l'eau à 25 °C. **La solution n'est donc pas saturée.**

Remarque. Nous supposons que S_0 est préparée à 25 °C.

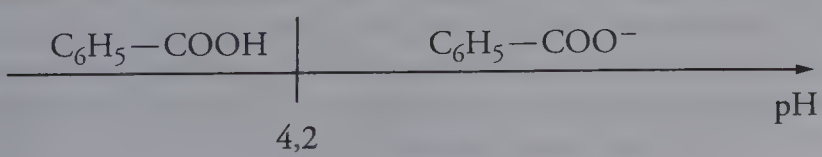
2. Équation de la réaction acido-basique de l'acide benzoïque avec l'eau :

$$\boxed{C_6H_5{-}COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = C_6H_5{-}COO^-_{(aq)} + H_3O^+}$$

3. Traçons le diagramme de prédominance du couple :

$$C_6H_5{-}COOH / C_6H_5{-}COO^-$$

sachant que son pK_a vaut 4,2.



Nous en déduisons donc qu'à pH = 3,1 **c'est l'acide benzoïque qui prédomine** dans la solution S_0.

4. Le tableau d'évolution du système chimique est le suivant :

Équation chimique		$C_6H_5—COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = C_6H_5—COO^-_{(aq)} + H_3O^+$			
État du système	Avancement en mol	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	C_0V_0	excès	0	0
État final (à l'équilibre)	$x_{éq}$	$C_0V_0 - x_{éq}$	excès	$x_{éq}$	$x_{éq}$

5. L'acide benzoïque étant le réactif limitant, puisque l'eau est le solvant, celui-ci aura totalement disparu dans l'état final d'une transformation totale où l'avancement est maximal, donc :

$$n(C_6H_5—COOH)_f = C_0V_0 - x_{max} = 0 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad x_{max} = C_0V_0$$

Numériquement, avec $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} et $V_0 = 100 \times 10^{-3}$ L, nous obtenons :

$$\boxed{x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

Par définition, le taux d'avancement final τ d'une réaction s'écrit :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_{éq}}{x_{max}}$$

Or, dans le cas de la réaction étudiée ici :

$$x_{éq} = n(H_3O^+)_{éq} = [H_3O^+]_{éq}V_0 \quad \text{et} \quad x_{max} = C_0V_0$$

ce qui nous conduit à la relation proposée :

$$\boxed{\tau = \frac{[H_3O^+]_{éq}V_0}{C_0V_0} = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{C_0}}$$

Numériquement, avec $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH} = 10^{-3,1}$ et $C_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{\tau = 7{,}9 \times 10^{-2}}$$

Nous avons $\tau \ll 1$, ce qui implique que la transformation entre l'acide benzoïque et l'eau est peu avancée. L'acide benzoïque a peu réagi avec l'eau. Ce résultat est bien en accord avec le diagramme de prédominance établi à la question 3 qui montre que l'acide benzoïque prédomine en solution pour des valeurs de pH inférieures à 4,2, soit en particulier lorsque pH = 3,1 comme dans la solution S_0.

6. Le quotient de réaction à l'équilibre s'exprime par :

$$Q_{r,éq} = \frac{[H_3O^+]_{éq} \cdot [C_6H_5—COO^-]_{éq}}{[C_6H_5—COOH]_{éq}}$$

Or, d'après le tableau d'évolution du système chimique :

$$[H_3O^+]_{éq} = [C_6H_5—COO^-]_{éq}$$

et $$[C_6H_5—COOH]_{éq} = \frac{C_0V_0 - x_{éq}}{V_0} = C_0 - \frac{x_{éq}}{V_0} = C_0 - [H_3O^+]_{éq}$$

donc finalement :

$$\boxed{Q_{r,éq} = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2}{C_0 - [H_3O^+]_{éq}}}$$

Numériquement, avec $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH} = 10^{-3,1}$ mol · L^{-1} et $C_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{Q_{r,éq} = 6,9 \times 10^{-5}}$$

7. L'expression du quotient de réaction à l'équilibre n'est autre ici que la constante d'acidité K_{A1} du couple $C_6H_5—COOH/C_6H_5—COO^-$, donc :

$$K_{A1} = Q_{r,éq}$$

et $$pK_{A1} = -\log K_{A1} = -\log Q_{r,éq}$$

Numériquement, avec la valeur précédente de $Q_{r,éq}$, nous obtenons :

$$\boxed{pK_{A1} = 4,2}$$

qui est bien la valeur donnée dans le sujet.

2 1. Après l'ajout de soude, le pH de la solution est de 6,2, c'est-à-dire supérieur à la valeur du $pK_{A1} = 4,2$ du couple :

$$C_6H_5—COOH/C_6H_5—COO^-.$$

Nous en déduisons que c'est alors **l'ion benzoate qui prédomine** en solution.

2. Écrivons l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide benzoïque et l'ion hydroxyde :

$$\boxed{C_6H_5—COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = C_6H_5—COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

La constante d'équilibre K, associée à cette équation de réaction, s'exprime par :

$$\boxed{K = \frac{[C_6H_5—COO^-]_{éq}}{[C_6H_5—COOH]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}}$$

Nous pouvons la transformer, pour faire apparaître les constantes d'équilibre K_{A1} et K_{A2}, en multipliant numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$:

$$K = \frac{[C_6H_5—COO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[C_6H_5—COOH]_{éq}} \times \frac{1}{[H_3O^+]_{éq} \cdot [HO^-]_{éq}}$$

$$= K_{A1} \times \frac{1}{K_{A2}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

Numériquement, avec $K_{A1} = 10^{-pK_{A1}} = 10^{-4,2}$ et $K_{A2} = 10^{-pK_{A2}} = 10^{-14}$, nous obtenons :

$$\boxed{K = 6{,}3 \times 10^9}$$

2. LA SYNTHÈSE DE BENZOATE DE MÉTHYLE

1. **Remarque.** Les indices 1 et 2 font respectivement référence à l'acide benzoïque et au méthanol.

La quantité de matière d'acide benzoïque s'exprime par :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

soit, avec $m_1 = 12{,}2$ g et $M_1 = 122$ g · mol^{-1}, nous calculons :

$$\boxed{n_1 = 1{,}00 \times 10^{-1} \text{ mol}}$$

La quantité de matière de méthanol s'exprime par :

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\rho_2 V_2}{M_2}$$

Alors, avec $\rho_2 = 0{,}80 \times 10^3$ g · L^{-1}, $V_2' = 30 \times 10^{-3}$ L et $M_2 = 32$ g · mol^{-1}, nous obtenons :

$$\boxed{n_2 = 7{,}5 \times 10^{-1} \text{ mol}}$$

2. La synthèse est effectuée en chauffant le milieu réactionnel. Nous jouons ainsi sur le facteur cinétique qu'est la **température**, qui, lorsqu'elle augmente, conduit à une augmentation de la vitesse de réaction.
Par ailleurs la synthèse est réalisée en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré qui joue le rôle de **catalyseur**.

3. Le chauffage permet d'augmenter la température du milieu réactionnel afin d'**augmenter la vitesse de la réaction**, et le reflux **évite les pertes de réactifs et de produits** par vaporisation dans l'atmosphère.

2 1. L'équation de la réaction de synthèse du benzoate de méthyle s'écrit :

$$\boxed{C_6H_5—COOH + CH_3OH = C_6H_5—COOCH_3 + H_2O}$$

2. Le réactif limitant est celui dont la quantité de matière serait nulle dans l'état final de la transformation supposée totale. Dressons le tableau d'évolution dans l'hypothèse d'une telle transformation.

Équation chimique		$C_6H_5—COOH + CH_3OH = C_6H_5—COOCH_3 + H_2O$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	n_1	n_2	0	0
État intermédiaire	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
État final	$x_f = x_{max}$	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

Quel que soit l'état du système les quantités de matières des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles, d'où :

$n(C_6H_5—COOH) = n_1 - x \geqslant 0$ donc $x \leqslant n_1 = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol

et $n(CH_3OH) = n_2 - x \geqslant 0$ donc $x \leqslant n_2 = 7{,}5 \times 10^{-1}$ mol

Les deux inégalités sont simultanément vérifiées tant que $x \leqslant n_1$. L'avancement maximal est donc tel que $x_{max} = n_1 = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol. **L'acide benzoïque est alors le réactif limitant.**
Nous en déduisons alors la quantité de matière théorique d'ester que nous pourrions obtenir dans le cas d'une transformation totale :

$$\boxed{n(\text{ester})_{\text{max attendu}} = x_{max} = n_1 = 1{,}00 \times 10^{-1} \text{ mol}}$$

3. Le rendement r de la synthèse de l'ester est défini par le rapport :

$$r = \frac{n(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{n(\text{ester})_{\text{max attendu}}}$$

Or $n(\text{ester})_{\text{obtenu}} = \dfrac{m(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{M(\text{ester})}$ et $n(\text{ester})_{\text{max attendu}} = n_1$, donc :

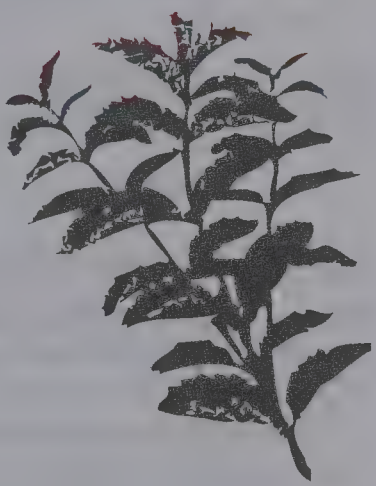
$$r = \frac{m(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{M(\text{ester})\,n_1}$$

Numériquement, avec $m(\text{ester})_{\text{obtenu}} = 9{,}52$ g, $M(\text{ester}) = 136\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $n_1 = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol, nous calculons :

$r = 0{,}700$ soit 70,0 % de rendement

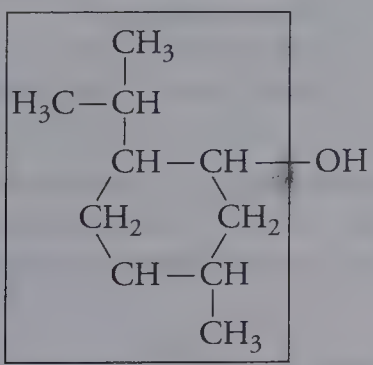
La menthe poivrée

La menthe poivrée, calmante (maux de tête, coups de soleil) mais aussi stimulante, digestive, antispasmodique et antiseptique est bien connue pour ses bienfaits depuis des siècles.
Utilisée en parfumerie, son huile essentielle contient un ester très odorant : l'éthanoate de menthyle que l'on peut synthétiser en laboratoire, à partir de menthol et d'un acide carboxylique.



1. PRÉLIMINAIRES

Le menthol a pour formule semi-développée :



Dans la suite de l'exercice, on le notera pour simplifier R—OH.
R est le groupement encadré ci-dessus.

1. À quelle famille chimique appartient le menthol ?

2 Donner le nom et la formule semi-développée de l'acide carboxylique qui, par réaction avec le menthol, permet de synthétiser l'éthanoate de menthyle.

3 À l'aide des formules semi-développées (**simplifiée pour le menthol**), écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'ester.

4 On mélange à l'instant initial 0,10 mol d'acide carboxylique précédent et 0,10 mol de menthol.
Donner l'expression du quotient de réaction Q_r et calculer sa valeur à l'instant initial.

5 La constante d'équilibre K associée à cette réaction est égale à 2,3 à 70 °C. Quel est le sens d'évolution spontanée du système ?

2. SYNTHÈSE DE L'ÉTHANOATE DE MENTHYLE

Protocole expérimental de l'expérience n° 1
Afin de synthétiser l'éthanoate de menthyle, on introduit dans un erlenmeyer maintenu dans la glace :
• 0,10 mol d'acide carboxylique précédent ;
• 0,10 mol de menthol ;
• quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
On répartit de façon égale le mélange dans 10 tubes à essais que l'on surmonte d'un réfrigérant à air.
On plonge simultanément les 10 tubes dans un bain-marie thermostaté à 70 °C et on déclenche le chronomètre.
À intervalles de temps réguliers, on place un tube à essai dans un bain d'eau glacée et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ en présence d'un indicateur coloré approprié.

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière d'ester formée en fonction du temps ($n_{\text{ester formé}} = f(t)$) donnée en **annexe, graphique A** (à rendre avec la copie).

1 Pourquoi faut-il placer les tubes à essais dans la glace avant titrage ? Justifier votre réponse.

2 Écrire, à l'aide des formules semi-développées, l'équation de la réaction associée au titrage de l'acide carboxylique par la solution d'hydroxyde de sodium.

3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

1 Compléter le tableau d'avancement (**annexe**) associé à la réaction, écrite en 3 de la **partie 1**, et déterminer x_{max}.

2 À l'aide de la courbe précédente, calculer le rendement de la réaction. Conclure.

3 Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre en fonction de l'avancement final x_f et des quantités de matière initiales.

4 À l'aide de la valeur de $x_{f\ expérimental}$ déterminer la valeur de la constante d'équilibre K. Est-elle cohérente avec celle fournie dans la **partie 1** ?

5 Comment évaluer graphiquement la vitesse de la réaction ?

6 Comparer les vitesses v_1 (à $t = t_1$) et v_2 (à $t = t_2$) et justifier l'évolution de la valeur de la vitesse de la réaction au cours du temps.

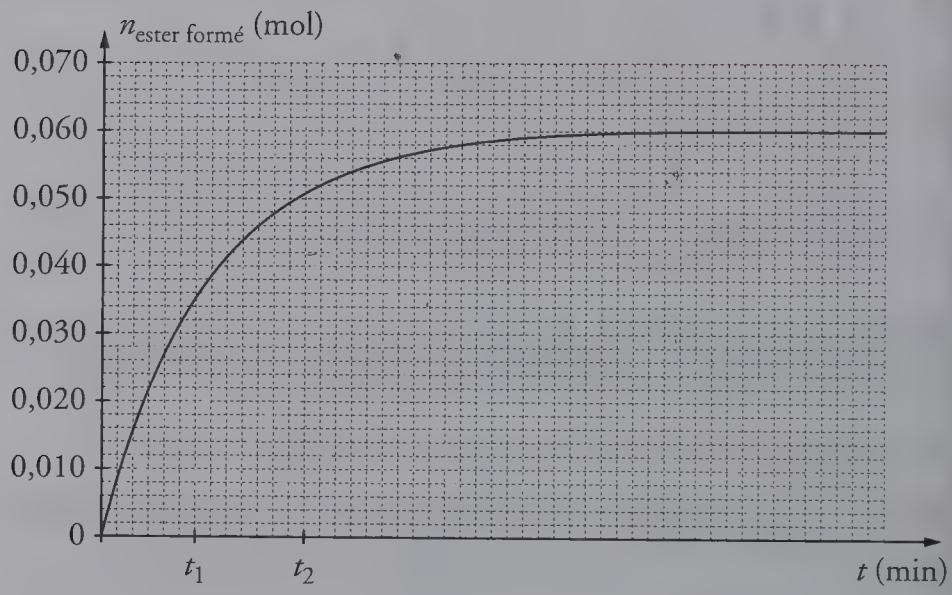
4. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

On réalise trois autres expériences de façon analogue à l'expérience n° 1 mais en faisant varier les conditions expérimentales (température, quantité de matière initiale des réactifs) suivant le tableau ci-dessous.

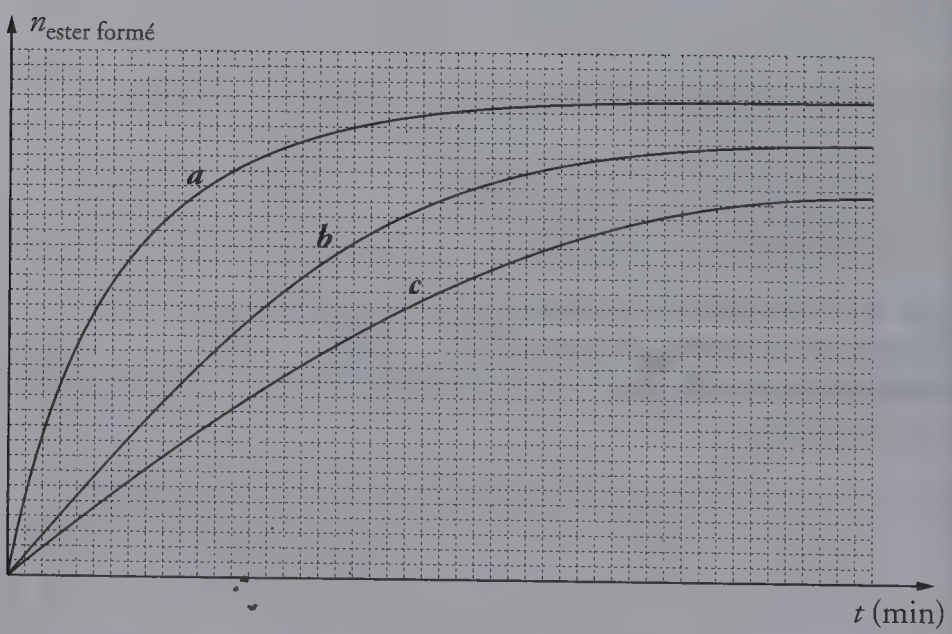
Quantité de matière (en mol)	Expérience n° 1	Expérience n° 2	Expérience n° 3
Acide carboxylique	0,10	0,10	0,20
Menthol	0,10	0,10	0,10
Température (°C)	70	20	70

On trace à nouveau les courbes $n_{ester\ formé} = f(t)$ et on obtient les allures données en **annexe, graphique B**.
Attribuer, en justifiant votre réponse, les courbes *a*, *b* et *c* aux conditions expérimentales 1, 2 et 3.

Annexe



Graphique A



Graphique B

Équation		… + ROH = …			
État	Avancement	Quantités de matière			
initial	0				
intermédiaire	x				
final	x_f				

Tableau d'avancement

LES CLÉS DU SUJET

Notions et compétences en jeu

- Formation d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique.
- Quotient de réaction initial et constante d'équilibre.
- Critère d'évolution spontanée.
- Titrage acido-basique.
- Évaluation graphique d'une vitesse volumique de réaction.
- Contrôle de l'évolution d'un système chimique.

Conseils du correcteur

Partie 1

4 Dans cette réaction l'eau est un produit de la réaction mais ne constitue pas le solvant. Sa concentration molaire doit donc apparaître dans l'expression du quotient de réaction.

Partie 3

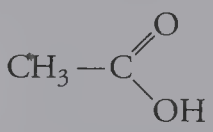
1 Dans le cas d'une transformation totale, où l'avancement maximal x_{max} est atteint, au moins l'un des réactifs a complètement disparu dans l'état final.

CORRIGÉ

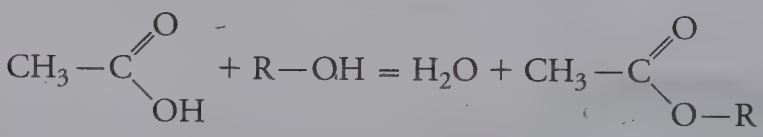
1. PRÉLIMINAIRES

1 Le menthol possède un groupe caractéristique hydroxyle —OH lié à un atome de carbone tétragonal : il appartient donc à la famille des **alcools**.

2 Pour synthétiser l'éthanoate de menthyle contenant le groupe d'atome $CH_3—COO—$ il faut utiliser **l'acide éthanoïque** de formule semi-développée :



3 L'équation de la réaction d'estérification s'écrit :



4 Le quotient de réaction associé à l'équation de la réaction d'estérification s'écrit $Q_r = \dfrac{[CH_3COOR] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [ROH]}$.

Dans l'état initial du système, puisque :

$$[CH_3COOR]_i = [H_2O]_i = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1},$$

le quotient de réaction initial est nul :

$$\boxed{Q_{r,i} = 0}$$

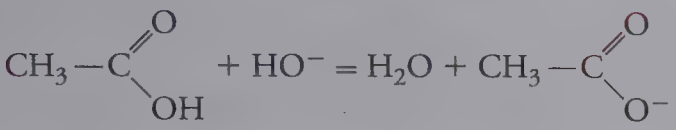
5 Le critère d'évolution nous permet de prévoir que le système chimique évolue spontanément dans le **sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction d'estérification car $Q_{r,i} < K$.

2. SYNTHÈSE DE L'ÉTHANOATE DE MENTHYLE

1 La température est un facteur cinétique dont la diminution entraîne une diminution de la vitesse des réactions chimiques. Ainsi, en refroidissant brutalement les tubes à essais et le mélange réactionnel qu'ils contiennent, nous « stoppons » la transformation qui s'y déroule. Ceci permet de caractériser, par titrage, le système chimique dans un état donné au cours de son évolution.

Remarque. Cette opération s'appelle une trempe.

2 L'équation de la réaction de titrage s'écrit :



3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

1 Complétons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation		CH_3COOH + ROH = CH_3COOR + H_2O			
État	Avancement	Quantités de matière (mol)			
initial	0	0,10	0,10	0	0
intermédiaire	x	$0,10 - x$	$0,10 - x$	x	x
final	x_f	$0,10 - x_f$	$0,10 - x_f$	x_f	x_f

Dans le cas d'une transformation supposée totale, l'avancement maximal est atteint et ici les quantités de matière des deux réactifs sont nulles dans l'état final puisque le mélange initial est stœchiométrique, donc :

$$n(CH_3COOH)_f = n(ROH)_f = 0,10 - x_{max} = 0 \text{ mol}$$

alors :

$$\boxed{x_{max} = 0,10 \text{ mol}}$$

2 Le rendement r de la synthèse de l'éthanoate de menthyle est défini par $r = \dfrac{n(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{n(\text{ester})_{\text{max attendu}}}$.

Le graphique A permet de déterminer la quantité de matière d'ester obtenue, à savoir :

$$n(\text{ester})_{\text{obtenu}} = 0,060 \text{ mol}.$$

Or $n(\text{ester})_{\text{max attendu}} = x_{max} = 0,10$ mol, nous pouvons alors calculer le rendement :

$$\boxed{r = 0,60 \text{ soit } 60 \text{ \% de rendement}}$$

La transformation n'est pas totale, elle n'est que **partielle** (ou limitée).

3 Exprimons le quotient de la réaction d'estérification à l'équilibre :

$$Q_{r,éq} = \frac{[CH_3COOR]_{éq} \cdot [H_2O]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \cdot [ROH]_{éq}} = \frac{\dfrac{n(CH_3COOR)_{éq}}{V} \cdot \dfrac{n(H_2O)_{éq}}{V}}{\dfrac{n(CH_3COOH)_{éq}}{V} \cdot \dfrac{n(ROH)_{éq}}{V}}$$

où V est le volume total du mélange réactionnel.

$$Q_{r,éq} = \frac{n(CH_3COOR)_{éq} \cdot n(H_2O)_{éq}}{n(CH_3COOH)_{éq} \cdot n(ROH)_{éq}} = \frac{x_{éq}^2}{(0{,}10 - x_{éq})^2}.$$

Comme ici l'état final est l'état d'équilibre :

$$\boxed{Q_{r,éq} = \frac{x_f^2}{(0{,}10 - x_f)^2}}$$

4 Expérimentalement nous avons mesuré $x_f = 0{,}060$ mol donc :

$$\boxed{Q_{r,éq} = K = 2{,}3}$$

ce qui correspond exactement à la valeur fournie dans la partie 1.

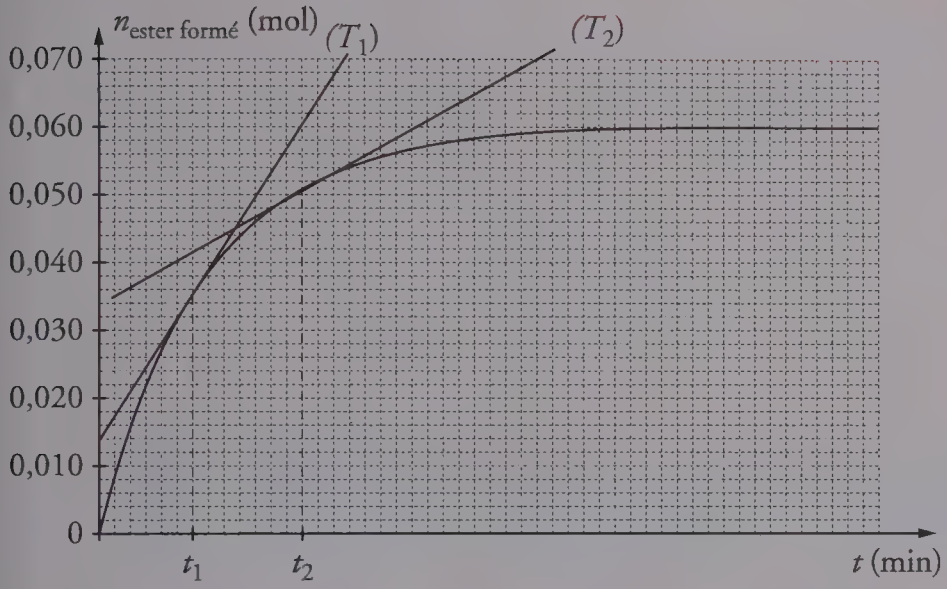
5 La vitesse volumique de réaction est définie par :

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

où V est le volume du mélange réactionnel.
Cette vitesse $v(t_i)$ est donc égale, à un instant de date t_i, à la valeur du coefficient directeur $\left(\dfrac{dx(t)}{dt}\right)_{t_i}$ de la tangente (T_i) à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_i divisée par le volume V.

6 La tangente (T_1) à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1 a un coefficient directeur supérieur à celui de la tangente (T_2) à la courbe au point d'abscisse t_2 (voir courbe ci-après).
Nous en déduisons donc que :

$$\boxed{v(t_1) > v(t_2)}$$



Il est cohérent de constater que la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps car la concentration des réactifs, qui est un facteur cinétique, diminue également au cours du temps.

4. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Dans le cas de l'expérience n° 2, seul le paramètre température a été modifié par rapport à l'expérience n° 1. Or la température est un facteur cinétique qui, lorsqu'elle diminue, fait décroître la vitesse de réaction. Puisque la température est plus faible dans l'expérience n° 2, nous devons observer une diminution de la vitesse de réaction par rapport à l'expérience n° 1. Le même état d'équilibre est atteint mais plus lentement, car, dans le cas de la réaction d'estérification, la constante d'équilibre est pratiquement indépendante de la température.

Dans le cas de l'expérience n° 3, la réaction est réalisée en présence d'un excès d'acide éthanoïque par rapport à l'expérience n° 1. Ceci a pour conséquence de déplacer l'équilibre dans le sens de la consommation de ce réactif et d'accroître la vitesse de la réaction car la concentration d'un des réactifs a été augmentée. L'état d'équilibre est atteint plus rapidement et celui-ci contient plus d'ester.

Nous pouvons donc attribuer :

– la courbe *a* à l'expérience n° 3 ;

– la courbe *b* à l'expérience n° 1 ;

– la courbe *c* à l'expérience n° 2.

III. Préparer l'épreuve expérimentale

Détermination du « degré » d'un vinaigre

Matériel à disposition sur la paillasse

– deux pipettes jaugées de 10 mL
– une pipette jaugée de 20 mL
– une pipette jaugée de 5 mL
– une éprouvette de 10 mL
– une éprouvette de 100 mL
– une poire à pipeter ou tout autre système
– une fiole jaugée de 100 mL
– une fiole jaugée de 50 mL
– deux bechers de 100 mL
– deux bechers de 50 mL
– un pH-mètre et ses solutions tampons
– deux bechers de 25 mL pour les solutions tampons
– un agitateur magnétique
– une burette de 25 mL
– pipettes ordinaires
– une pissette d'eau distillée
– un flacon de 50 mL contenant le vinaigre et étiqueté
– un flacon de 50 mL contenant une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} et étiqueté.
– du papier filtre
– papier millimétré à coller sur la feuille

Énoncé destiné au candidat

But de la manipulation

Il s'agit de déterminer le degré d'un vinaigre par dosage pH-métrique.
Un vinaigre est essentiellement une solution aqueuse diluée d'acide éthanoïque (ou acétique). Les concentrations commerciales sont exprimées en degrés. Le degré d'un vinaigre s'exprime par le même nombre que la masse, en grammes, d'acide éthanoïque pur contenu dans 100 g de vinaigre.

Travail à effectuer

Ce sujet est accompagné d'une feuille de réponse individuelle sur laquelle vous devez consigner tous vos résultats.

1 La solution S de vinaigre étant trop concentrée, il faut la diluer 10 fois.
Rassembler le matériel nécessaire pour préparer 100 mL de solution diluée notée S′.
Attention ! Appelez le professeur pour lui montrer ce matériel.
Réaliser la dilution.

2 Prélever 10,0 mL de solution diluée S′ ; pour procéder au dosage pH-métrique, ajouter environ 50 mL d'eau distillée afin que les électrodes soient bien immergées.

3 Préparer le pH-mètre et la burette.

4 **Attention ! Appelez le professeur avant de commencer l'ajout de soude.** Vous devrez effectuer devant lui une mesure de pH.

5 Tracer directement la courbe représentative de l'évolution du pH en fonction du volume V_B de solution de soude versée. Ajouter progressivement la solution de soude (dont la concentration est $c_B = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}) en choisissant de façon pertinente les volumes ajoutés entre chaque lecture de pH sachant que l'équivalence se situe entre $V_B = 11$ mL et $V_B = 15$ mL. Noter directement sur le graphique de la fiche réponse les valeurs de pH et de V_B versé. On arrêtera le dosage lorsqu'on aura versé un volume de solution basique d'environ 20 mL.

6 **Exploitation de la courbe**
• Déterminer le volume V_{BE} à l'équivalence.
• Écrire l'équation de la réaction support du dosage et calculer la concentration molaire de la solution S′ dosée.
• Calculer la concentration c de la solution S et en déduire le degré du vinaigre.

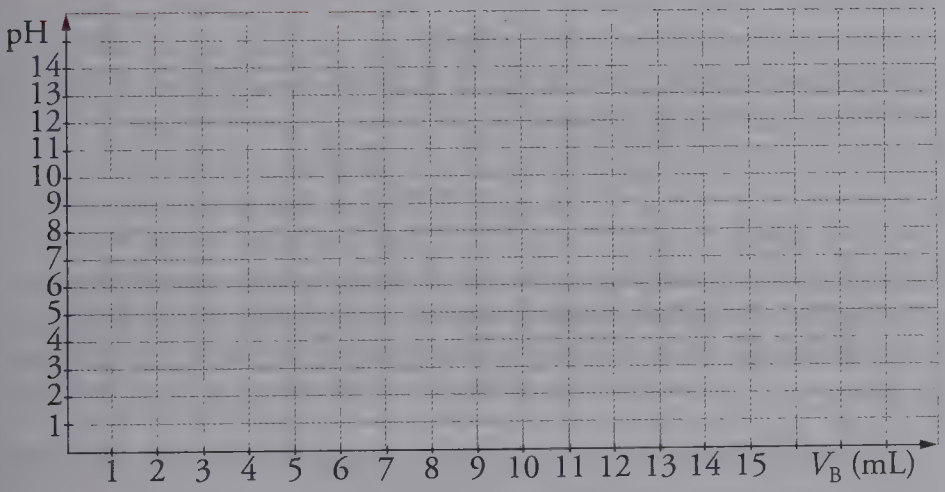
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Réponses du candidat

Document à compléter pendant l'épreuve et à rendre au jury en sortant de la salle d'examen.

NOM : Prénom : Numéro de candidat : Classe :	Manipulation : /13 Fiche réponse : /7 Note proposée : /20

5 Tracé de la courbe



Équation de la réaction support du dosage :

6 Exploitation de la courbe

• Volume à l'équivalence V_{BE} =

Concentration molaire c' de l'acide contenu dans la prise d'essai (solution S') : $c' = \frac{c_B \times V_{BE}}{V_A}$	Concentration molaire c de l'acide contenu dans le vinaigre (solution S)
c' =	c =

• Sachant que la masse molaire de l'acide éthanoïque est $M = 60\ g \cdot mol^{-1}$, calculer la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100 mL de vinaigre : m_A =

• En déduire le degré du vinaigre sachant que la masse volumique du vinaigre est voisine de $1\ g \cdot cm^{-3}$: $d°$ =

CORRIGÉ

1. PARTIE EXPÉRIMENTALE

1 Calcul préalable. Nous disposons d'une solution de vinaigre S de concentration molaire c en acide éthanoïque apporté pour préparer $V' = 100$ mL d'une solution S′ de concentration molaire c' 10 fois plus faible en acide éthanoïque, soit :

$$\frac{c}{c'} = 10$$

Or la quantité de matière d'acide éthanoïque présent dans les 100 mL de la solution S′ provient du volume V_p prélevé dans la solution S, donc :

$$n(CH_3COOH) = cV_p = c'V'$$

$$\frac{c}{c'} = \frac{V'}{V_p} \quad \text{alors} \quad V_p = \frac{V'}{10} = 10 \text{ mL}.$$

La réalisation d'une dilution nécessite d'utiliser de la verrerie de précision. Il faut donc ici une **fiole jaugée de 100 mL**, une **pipette jaugée de 10 mL**, et un **becher de 50 mL**. Indiquer clairement le matériel au professeur. *(1 point)*

Remarque. Pensez à regarder si la pipette jaugée est à un trait ou à deux traits !

Après avoir versé **un peu plus** de 10 mL de solution de vinaigre S dans le becher de 50 mL, **rincer** la pipette avec quelques millilitres de la solution S.
Prélever ensuite 10,0 mL de cette solution à l'aide de la pipette jaugée de 10 mL munie d'une **poire à pipeter**, et les verser ensuite dans la fiole jaugée de 100 mL.
Au cours de ces deux opérations la pipette doit **rester verticale** et son extrémité libre doit **être en contact** avec la paroi de chaque récipient. La poire à pipeter est **à ôter** de la pipette après le prélèvement. *(3 points)*

Remarque. N'oubliez pas de placer votre œil en face de chaque trait de jauge pour tout ajustement.

À l'aide d'une pissette, remplir la fiole jaugée d'**eau distillée** jusqu'à ce que le bas du ménisque soit tangent au **trait de jauge**. Boucher alors la fiole et l'**agiter** pour homogénéiser la solution S′. *(2 points)*

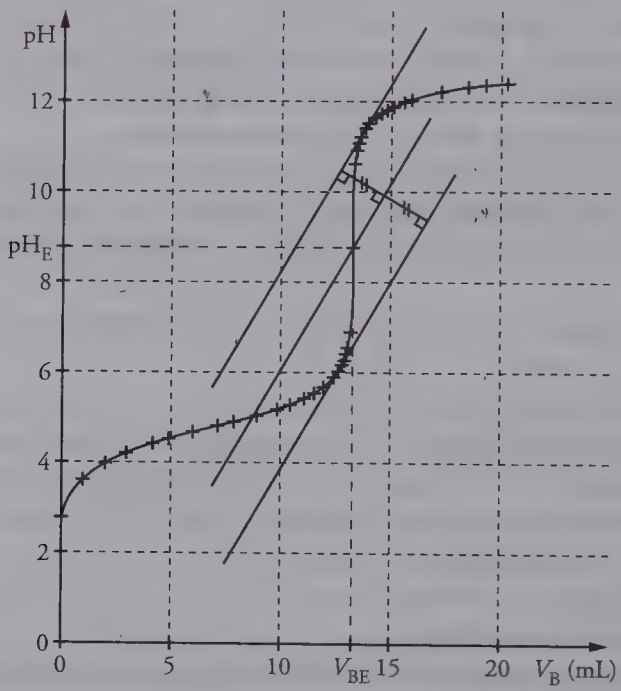
2 Verser un peu plus de 10 mL de la solution diluée S′ dans un nouveau becher de 50 mL et, après avoir rincé une nouvelle pipette jaugée de 10 mL avec la solution S′, en prélever 10,0 mL et les verser dans un becher de 100 mL muni d'un **barreau aimanté**. Y ajouter 50 mL d'eau distillée prélevée à l'aide d'une **éprouvette graduée** de 100 mL afin que les électrodes du pH-mètre soient bien immergées.
Vider ensuite l'eau distillée contenue dans la **burette graduée** dans un becher de 100 mL. Rincer la burette graduée avec la soude, puis la remplir de manière à **ajuster** le niveau de la solution titrante à la graduation zéro.
Vérifier l'absence de bulle d'air dans la partie inférieure de la burette, sous le robinet. *(1 point)*

3 Étalonner le **pH-mètre** à l'aide des deux **solutions tampons** disponibles en suivant la notice relative à l'appareil utilisé. Prendre garde de bien **rincer** à l'eau distillée la(les) électrode(s), et de la(les) sécher, avant chaque nouvelle immersion dans une solution.
Centrer le becher contenant la solution à titrer sous la burette graduée, sur l'**agitateur magnétique**.
Plonger suffisamment la(les) électrode(s) dans le mélange à titrer en s'assurant que le barreau aimanté ne la(les) heurtera pas lors de sa rotation. Mettre en fonctionnement l'**agitation**. *(4 points)*

4 et **5** Appeler le professeur pour lui montrer un ajout de soude. Celui-ci doit être de l'ordre de **1,0 mL au début du dosage**, sachant que l'équivalence n'est attendue qu'aux alentours de 13 mL de soude versée.
Le pH de la solution peut être relevé après **quelques secondes d'agitation**.
Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ au fur et à mesure des ajouts. Diminuer leur volume à 0,2 mL lorsque le pH commence à augmenter de façon plus importante, et ce jusqu'à ce que sa variation redevienne plus faible. *(1 point)*
Ne pas oublier de bien étiqueter tous les récipients contenant des solutions et de les boucher. Conserver une zone de travail **bien dégagée** durant toute la durée des manipulations.
Faire la vaisselle. *(1 point)*

2. COMPTE RENDU

5



(2 points)

6 • Volume à l'équivalence : $\boxed{V_{BE} = 13{,}3 \text{ mL}}$ *(1 point)*

• Équation de la réaction support du dosage :

$$\boxed{CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O} \quad \textit{(1 point)}$$

Concentration molaire c' de l'acide contenu dans la prise d'essai (solution S') : $c' = \dfrac{c_B V_{BE}}{V_A}$	Concentration molaire c de l'acide contenu dans le vinaigre (solution S)
$c' = \dfrac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 13{,}3 \times 10^{-3}}{10{,}0 \times 10^{-3}}$ $= 1{,}3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *(0,5 point)*	$c = 10c' = 1{,}3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *(0,5 point)*

• Sachant que la masse molaire de l'acide éthanoïque est $M = 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculons la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100 mL de vinaigre :

$$m_a = n_a \cdot M = c \times 100 \times 10^{-3} \times M = 1{,}3 \times 100 \times 10^{-3} \times 60$$

donc :

$$\boxed{m_a = 7{,}8\ \text{g}} \quad \textit{(1 point)}$$

• Nous pouvons en déduire le degré du vinaigre sachant que la masse volumique du vinaigre est voisine de $1\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
100 mL de vinaigre ont donc une masse de 100 g et contiennent 7,8 g d'acide éthanoïque pur, donc :

$$\boxed{d° = 7{,}8°} \quad \textit{(1 point)}$$

IV. Préparer l'épreuve orale

On étudie la cinétique de la réaction entre le magnésium métallique et l'acide chlorhydrique en déterminant le volume de dihydrogène formé. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire d'un gaz est :

$$24\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Le morceau de magnésium a une masse initiale de 0,040 g, ce qui correspond à une quantité de matière de $1{,}6 \times 10^{-3}$ mol. Le volume de la solution d'acide chlorhydrique est de 20 mL et sa concentration molaire initiale notée c vaut $5{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Couples Oxydant/Réducteur : $H^+_{(aq)}/H_{2\,(g)}$; $Mg^{2+}_{(aq)}/Mg_{(s)}$.

1 Écrire l'équation de la réaction étudiée.

2 Établir un tableau d'avancement de la transformation. En déduire la relation entre l'avancement de la réaction et le volume de dihydrogène dégagé.

3 Déterminer l'avancement maximal de la réaction.
Le tableau donne, en fonction du temps, les valeurs de l'avancement, ainsi que celles de sa dérivée par rapport au temps.

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
x (10^{-3} mol)	0	0,50	0,80	1,05	1,20	1,35	1,45	1,50	1,55
$\frac{dx}{dt}$ (10^{-3} mol · min^{-1})	0,60	0,20	0,15	0,10	0,08	0,06	0,04	0,025	0,025

4 Donner l'expression de la vitesse volumique d'une réaction. Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?

5 Comment procéder pour déterminer la vitesse de la réaction à la date $t = 1$ min ?

6 Définir le temps de demi-réaction. Évaluer le temps de demi-réaction pour la réaction étudiée qui est totale.

PISTES POUR L'ORAL

PRÉSENTATION

Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

1

$$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$$
$$Mg = Mg^{2+} + 2\,e^-$$
$$2\,H^+_{(aq)} + Mg_{(s)} = H_{2(g)} + Mg^{2+}_{(aq)}$$

2

Équation chimique		$2\,H^+_{(aq)}$ +	$Mg_{(s)}$	$= H_{2(g)}$	$+ Mg^{2+}_{(aq)}$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}6 \times 10^{-3}$	0	0
État intermédiaire	x	$1{,}0 \times 10^{-2} - 2x$	$1{,}6 \times 10^{-3} - x$	x	x
État final	$x_f = x_{max}$	$1{,}0 \times 10^{-2} - 2x_{max}$	$1{,}6 \times 10^{-3} - x_{max}$	x_{max}	x_{max}

D'où $n(H_2) = x$, or $V(H_2) = n(H_2)\,V_m$ donc $\boxed{V(H_2) = x\,V_m}$

3 Les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles quel que soit l'état du système, donc :

- $n(H^+) = 1{,}0 \times 10^{-2} - 2x \geqslant 0$ alors $x \leqslant 0{,}50 \times 10^{-2}$ mol
- $n(Mg) = 1{,}6 \times 10^{-3} - x \geqslant 0$ alors $x \leqslant 1{,}6 \times 10^{-3}$ mol

Ces deux inégalités sont vérifiées simultanément tant que $x \leqslant 1{,}6 \times 10^{-3}$ mol, donc :

$$\boxed{x_{max} = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol}}$$

4 $v(t) = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx(t)}{dt}$ où V est le volume du mélange réactionnel. La vitesse d'une réaction est donc proportionnelle à $\dfrac{dx(t)}{dt}$.

Le tableau donné montre que cette grandeur décroît au cours du temps, donc la vitesse de réaction diminue. Ceci s'explique par le fait que la concentration molaire des réactifs diminue au cours du temps, laquelle est un facteur cinétique.

5 Il faut diviser la valeur de $\frac{dx(t)}{dt}$ à $t = 1$ min par le volume du mélange réactionnel ($V = 20 \times 10^{-3}$ L).

6 Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de l'avancement final. Ici, puisque la transformation est totale, $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$ donc $x(t_{1/2}) = 0{,}80 \times 10^{-3}$ mol et :

$$\boxed{t_{1/2} = 4 \text{ min}}$$

ENTRETIEN

Les questions de l'exercice peuvent être prolongées par ces questions complémentaires.

▸ **Quel type de réaction subit ici le magnésium ?**
Le magnésium subit une réaction d'oxydation.

▸ **Quel réactif est en défaut dans les conditions expérimentales décrites ?**
Le magnésium est le réactif en défaut.

▸ **Quel autre facteur cinétique connaissez-vous ? Comment influe-t-il sur la vitesse des réactions chimiques ?**
La température est un autre facteur cinétique dont l'augmentation conduit à une augmentation de la vitesse de réaction.

1 Identification de solutions

Une détermination précise du pH de deux solutions S_1 et S_2, de même concentration molaire initiale, donne les résultats suivants :

$$pH_1 = 2{,}9 \quad \text{et} \quad pH_2 = 5{,}6\,.$$

L'une des solutions est une solution de chlorure d'ammonium et l'autre est une solution d'acide méthanoïque.

Données

$$pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2 \quad \text{et} \quad pK_A(HCO_2H/HCO_2^-) = 3{,}8\,.$$

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau puis celle entre l'ion ammonium et l'eau.

2. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à chaque réaction. Calculer leur valeur.

3. Identifier chaque solution.

2 Exploitation d'un titrage

On dispose d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque. Afin de déterminer la concentration molaire en acide méthanoïque de la solution, on prélève 20,0 mL de solution à l'aide d'une pipette jaugée. On effectue ensuite le titrage pH-métrique de cette solution acide par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire :

$$c_b = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\,.$$

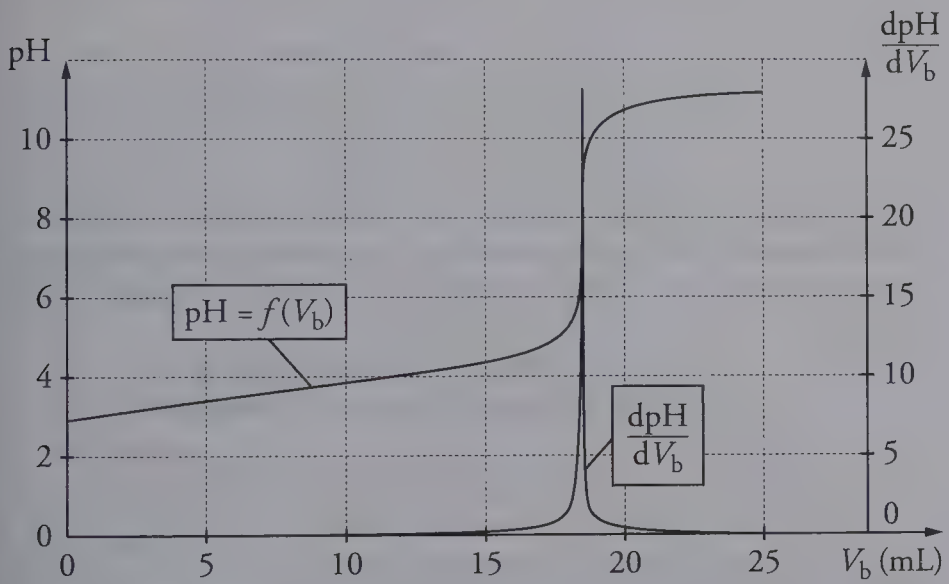
1. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu lors du titrage.

2. Définir l'équivalence d'un titrage.

3. Quelles sont les deux méthodes graphiques permettant de repérer l'équivalence ?

4. À l'aide du graphe, déterminer le volume de soude versé à l'équivalence.

5. En déduire la concentration molaire c_1 de la solution d'acide méthanoïque titré.



PISTES POUR L'ORAL

PRÉSENTATION

Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

1 1. $\boxed{HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = HCOO^-_{(aq)} + H_3O^+}$ équation (1)

$\boxed{NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)} = NH_{3(aq)} + H_3O^+}$ équation (2)

2. Pour la réaction (1) :

$$K_1 = \frac{[HCOO^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}} = K_A(HCO_2H/HCO_2^-) = 10^{-3,8}$$

Pour la réaction (2) :

$$K_2 = \frac{[NH_3]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}} = K_A(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,2}$$

3. À concentration molaire égale en acide apporté, la solution contenant l'acide du couple dont la constante d'acidité est la plus élevée possède une concentration molaire d'ions oxonium plus importante et donc un pH plus faible.

S_1 : $pH_1 = 2,9$, solution d'acide méthanoïque
S_2 : $pH_2 = 5,6$, solution de chlorure d'ammonium

2

1. $HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

2. L'état d'équivalence est l'état du système à partir duquel il y a changement de réactif limitant. C'est aussi l'état du système après que les réactifs aient été introduits dans les proportions stœchiométriques définies par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction considérée. Dans cet état, les réactifs sont totalement consommés.

3. Nous pouvons utiliser la méthode des « tangentes parallèles » ou nous servir de la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV}$ qui présente un extremum lorsque le volume versé à l'équivalence est atteint.

4. Nous lisons $V_{bE} = 18$ mL

5. Soit le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$HCOOH_{(aq)}$ +	$HO^-_{(aq)}$ =	$HCOO^-_{(aq)}$ +	H_2O
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	c_1V_1	c_bV_{bE}	0	solvant
État à l'équivalence	x_E	$c_1V_1 - x_E$	$c_bV_{bE} - x_E$	x_E	solvant

À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles, d'où :

$$n(\text{HCOOH})_E = c_1 V_1 - x_E = 0 \quad \text{donc} \quad x_E = c_1 V_1$$

et $$n(\text{HO}^-)_E = c_b V_{bE} - x_E = 0 \quad \text{donc} \quad x_E = c_b V_{bE}$$

alors :

$$c_1 V_1 = c_b V_{bE}$$

soit :

$$c_1 = \frac{c_b V_{bE}}{V_1} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 18 \times 10^{-3}}{20{,}0 \times 10^{-3}}$$

donc :

$$\boxed{c_1 = 9{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

ENTRETIEN

Les questions de l'exercice peuvent être prolongées par ces questions complémentaires.

▶ **Après ajout de soude dans la solution d'acide méthanoïque, le pH de la solution est égal à 4,3. Quelle est l'espèce du couple HCOOH/HCOO^- qui prédomine en solution ?**

Ici $\text{pH} > \text{p}K_A(\text{HCOOH/HCOO}^-)$, c'est donc l'ion méthanoate HCOO^- qui prédomine en solution.

▶ **Quelle sont les caractéristiques que doit posséder une réaction de dosage ?**

La réaction doit être unique, totale et rapide.

35 PILES ET ÉLECTROLYSES

On branche en série un ampèremètre, un conducteur ohmique et une pile aluminium-argent. Cette dernière est constituée à partir de deux demi-piles : une lame d'argent plongeant dans 100 mL d'une solution de nitrate d'argent et une lame d'aluminium plongeant dans 100 mL d'une solution de sulfate d'aluminium.
Les couples oxydant/réducteur $Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}$ et $Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$ interviennent dans cette pile. Lorsque la pile fonctionne, on constate qu'il se forme un dépôt d'argent sur l'électrode d'argent et que la masse de l'électrode d'aluminium diminue. Les concentrations molaires des ions métalliques sont initialement égales à $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$.

1. Faire un schéma de la pile reliée au circuit extérieur.

2. À l'aide des données, écrire les équations des réactions aux électrodes. Préciser où ont lieu l'oxydation et la réduction.

3. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction spontanée qui se produit dans la pile.

4. Déterminer à partir des réactions aux électrodes le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur à la pile.

5. En déduire le sens de circulation du courant et la polarité des électrodes.

6. Quelle est la valeur du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ du système constituant la pile ?

7. Soit K la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction. Situer K par rapport à $Q_{r,i}$.

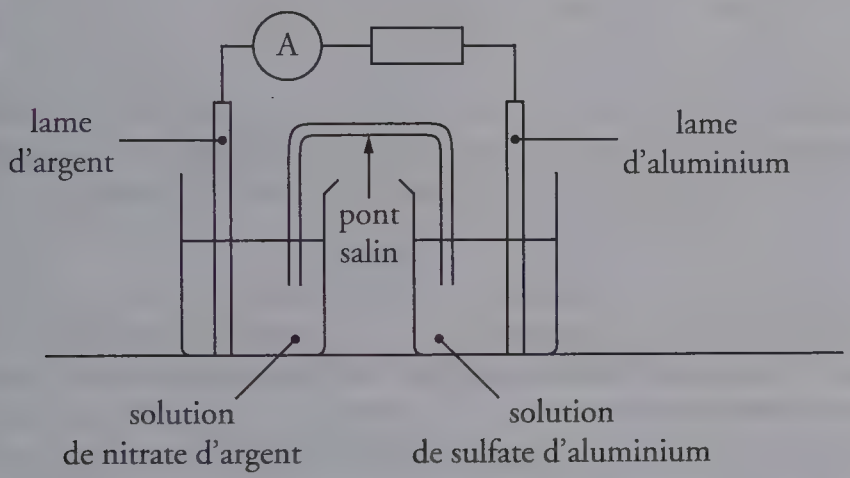
8. Comment mesurer la f.é.m. E de la pile ?

PISTES POUR L'ORAL

PRÉSENTATION

Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

1



2 À l'électrode d'argent : $Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} = Ag_{(s)}$

À l'électrode d'aluminium : $Al_{(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3\,e^{-}$

La réaction d'oxydation a lieu à l'électrode d'aluminium qui constitue donc l'anode.

La réaction de réduction a lieu à l'électrode d'argent qui constitue donc la cathode.

3 En combinant les deux équations précédentes, nous obtenons :

$$3\,Ag^{+}_{(aq)} + Al_{(s)} = 3\,Ag_{(s)} + Al^{3+}_{(aq)}$$

4 Les électrons sont libérés au niveau de l'électrode d'aluminium et se dirigent vers l'électrode d'argent *via* le circuit extérieur pour être captés par les ions argent.

5 Le courant circule dans le circuit extérieur dans le sens opposé au sens de circulation des électrons, c'est-à-dire de l'électrode d'argent, qui constitue le pôle positif de la pile, vers l'électrode d'aluminium qui constitue le pôle négatif de la pile.

6 $Q_{r,i} = \dfrac{[Al^{3+}]_i}{[Ag^+]_i^3} = \dfrac{0,1}{(0,1)^3} = \dfrac{1,0}{(1,0 \times 10^{-1})^2}$ donc :

$$\boxed{Q_{r,i} = 1,0 \times 10^2}$$

7 Lorsque la pile débite, le système chimique évolue spontanément dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction donc :

$$\boxed{Q_{r,i} < K}$$

8 Pour mesurer la f.é.m. de la pile nous branchons un voltmètre en dérivation à ses bornes. La borne V de celui-ci est reliée à l'électrode d'argent et la borne COM est reliée à l'électrode d'aluminium.

ENTRETIEN

Les questions de l'exercice peuvent être prolongées par ces questions complémentaires.

▸ **Quels sont les porteurs de charge électrique qui assurent le passage du courant à l'intérieur de cette pile ?**
Dans chacune des deux demi-piles ce sont les ions en solution qui assurent le passage du courant – Al^{3+}, SO_4^{2-}, Ag^+ et NO_3^- – ainsi que les ions contenus dans le pont salin (non précisés dans l'énoncé).

▸ **Quels sont les rôles du pont salin ?**
Le pont salin permet de fermer le circuit électrique en reliant les deux demi-piles, et d'assurer le maintien de l'électroneutralité de chacune des solutions contenues dans celles-ci.

▸ **Comment s'exprime la tension U_{PN} aux bornes de la pile lorsque celle-ci débite un courant d'intensité I ?**
La tension s'exprime $U_{PN} = E - rI$ où r est la résistance interne de la pile.

Données

	Densité	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Température d'ébullition (sous pression atmosphérique)
Acide méthanoïque	1,21	46	100,7
Éthanol	0,79	46	78,5
Méthanoate d'éthyle	0,91	74	54,3
Eau	1	18	100

Expérience. Dans un ballon placé dans un chauffe-ballon on introduit :
- 121 g d'acide méthanoïque ;
- 79 g d'éthanol ;
- 1 mL d'acide sulfurique ;
- quelques grains de pierre ponce.

Sur ce ballon, on adapte une colonne de Vigreux et un réfrigérant droit de façon à réaliser un montage de distillation.

1. Parmi le matériel présenté, reconnaître les éléments nécessaires à la réalisation de ce montage.

2. Calculer les volumes d'acide et d'alcool à introduire dans le ballon.

3. Donner les formules semi-développées des réactifs.

4. Écrire l'équation de la réaction. Nommer les produits de la réaction.

5. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

6. Pourquoi chauffe-t-on dans cette expérience ?

7. Quel est le rôle de la pierre ponce ?

8. Quel est le premier produit récupéré pendant la distillation ?

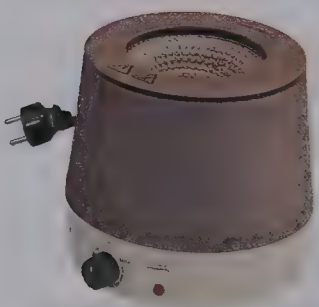
9. Quel est l'effet de cette distillation sur l'évolution du système chimique ?

PISTES POUR L'ORAL

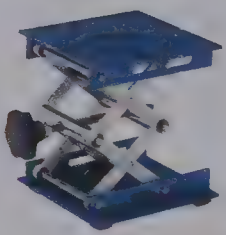
PRÉSENTATION

Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

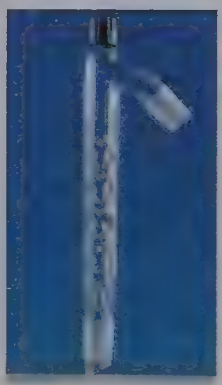
1



Chauffe-ballon



Élévateur



Colonne de Vigpreux



Réfrigérant



Erlenmeyers



Allonge coudée



Thermomètre à mercure

Ph © JEULIN

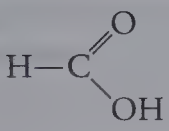
2

$$V(\text{acide}) = \frac{m(\text{acide})}{\mu(\text{acide})} = \frac{m(\text{acide})}{d(\text{acide}) \cdot \mu(\text{eau})} = \frac{121}{1{,}21 \times 1{,}0 \times 10^3} = \frac{1{,}21 \times 10^2}{1{,}21 \times 1{,}0 \times 10^3}$$

$$\boxed{V(\text{acide}) = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{L} = 100\ \text{mL}}$$

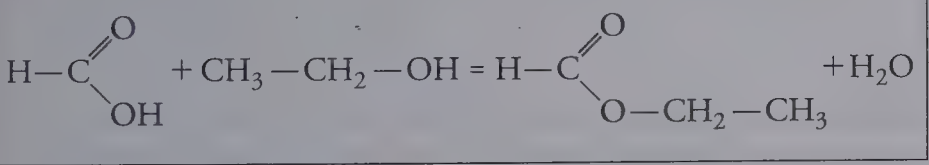
$$V(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{\mu(\text{alcool})} = \frac{m(\text{alcool})}{d(\text{alcool}) \cdot \mu(\text{eau})} = \frac{79}{0{,}79 \times 1{,}0 \times 10^3} = \frac{0{,}79 \times 10^2}{0{,}79 \times 1{,}0 \times 10^3}$$

$$\boxed{V(\text{alcool}) = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{L} = 100\ \text{mL}}$$

3 Acide méthanoïque : 

Éthanol : $CH_3—CH_2—OH$

4 Équation de la réaction :



Il se forme du méthanoate d'éthyle et de l'eau.

5 L'acide sulfurique sert de catalyseur.

6 Chauffer permet d'augmenter la température du mélange réactionnel, ce qui accroît la vitesse de la réaction.

7 La pierre ponce permet de réguler l'ébullition.

8 Lors de la distillation nous récupérons d'abord le produit le plus volatil, c'est-à-dire celui ayant le température d'ébullition la plus basse, à savoir ici le méthanoate d'éthyle.

9 En réalisant cette distillation nous éliminons un des produits de la réaction du milieu réactionnel et nous déplaçons ainsi l'équilibre dans le sens direct de l'équation de la réaction.

ENTRETIEN

Les questions de l'exercice peuvent être prolongées par ces questions complémentaires.

▶ **Écrire le quotient de la réaction.**

$$Q_r = \frac{[H_2O] \cdot [HCOOCH_2CH_3]}{[HCOOH] \cdot [CH_3CH_2OH]}$$

▶ **Citer un autre réactif pouvant être utilisé à la place de l'acide méthanoïque pour former le même ester. Quel avantage cela procure-t-il ?**

Nous pouvons utiliser l'anhydride méthanoïque H—CO—O—CO—H à la place de l'acide méthanoïque. La transformation est totale dans ce cas alors qu'elle n'est que partielle avec l'acide méthanoïque.

Données

L'acide benzoïque de formule chimique $C_6H_5—COOH$ est un conservateur alimentaire de masse molaire $M = 122\ g \cdot mol^{-1}$.

	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans le dichlorométhane	Densité
Acide benzoïque	Peu soluble, environ $2\ g \cdot L^{-1}$ à 20 °C	Soluble	–
Dichlorométhane	Non miscible	–	$d = 1,3$

1 On prépare 500 mL d'une solution (S) en introduisant dans l'eau 0,49 g d'acide benzoïque à 20 °C. On agite la solution. Tout l'acide benzoïque se dissout-il dans l'eau ?

2 On souhaite faire une extraction de l'acide benzoïque présent en solution aqueuse. Dans une ampoule à décanter, on introduit un volume $V = 20$ mL de solution S de concentration $c_1 = 8,0 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ et un volume $V' = 10$ mL de dichlorométhane. On agite pendant quelques minutes, en dégazant régulièrement, et on laisse décanter.

1. Expliquer brièvement le principe de l'extraction dans le cas envisagé.

2. Pourquoi doit-on dégazer ?

3. Faire un schéma légende de l'ampoule à décanter après la décantation, en justifiant la position de chaque phase et en indiquant leur composition.

3 On récupère la phase aqueuse. Grâce à un titrage, on montre que la phase aqueuse contient alors $4,0 \times 10^{-5}$ mol d'acide benzoïque.
Calculer la quantité d'acide benzoïque extraite par le dichlorométhane.

4 Proposer une définition pour le rendement de l'extraction de l'acide benzoïque par le dichlorométhane. Le calculer.

PISTES POUR L'ORAL

PRÉSENTATION

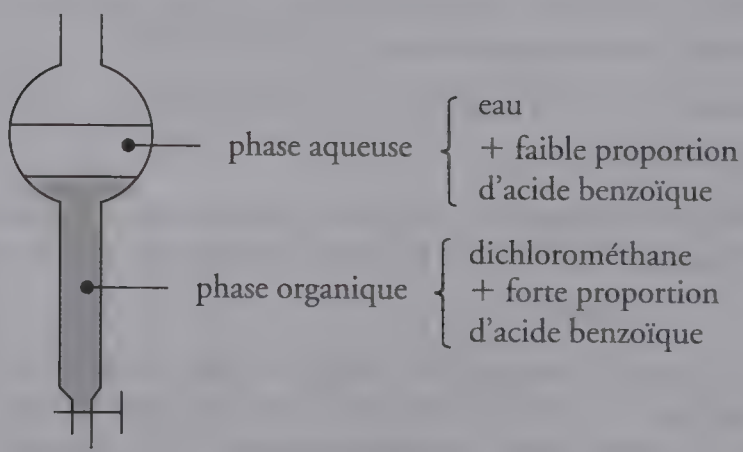
Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

1 À 20 °C nous ne pouvons dissoudre que 2 g d'acide benzoïque environ dans un litre d'eau, soit 1 g dans 500 mL. En conséquence, lorsque nous introduisons 0,45 g d'acide benzoïque dans 500 mL d'eau à 20 °C tout le solide se dissout.

2 1. L'extraction consiste à faire passer dans la phase organique constituée initialement par le dichlorométhane, un maximum d'acide benzoïque initialement contenu dans la phase aqueuse uniquement.

2. L'agitation de l'ampoule à décanter conduit à une vaporisation d'une partie des solvants qu'elle contient. Ceci crée une surpression que nous supprimons en ouvrant le robinet de l'ampoule (dégazage).

3. Le dichlorométhane, plus dense que l'eau, se trouve dans le bas de l'ampoule à décanter.



3 La quantité de matière d'acide benzoïque extraite par le dichlorométhane correspond à la différence de quantité de matière d'acide présent dans l'eau avant et après extraction :

$$n(\text{acide})_{\text{extrait}} = n(\text{acide})_{\text{i}} - n(\text{acide})_{\text{restant}} = c_{\text{I}} V - n(\text{acide})_{\text{restant}}$$

$$n(\text{acide})_{\text{extrait}} = 8{,}0 \times 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3} - 4{,}0 \times 10^{-5} = 16 \times 10^{-5} - 4{,}0 \times 10^{-5}$$

$$\boxed{n(\text{acide})_{\text{extrait}} = 12 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$

4 Le rendement r de l'extraction est défini par le rapport :

$$r = \frac{n(\text{acide})_{\text{extrait}}}{n(\text{acide})_{\text{i}}}$$

soit :

$$r = \frac{12 \times 10^{-5}}{16 \times 10^{-5}} = \frac{3{,}0}{4{,}0} = 0{,}75 .$$

Cela correspond donc à un rendement de 75 % pour l'extraction.

ENTRETIEN

Les questions de l'exercice peuvent être prolongées par ces questions complémentaires.

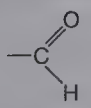
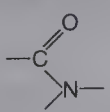
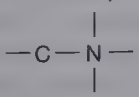
▸ **À quelle famille de composés l'acide benzoïque appartient-il ?**
Il appartient à la famille des acides carboxyliques.

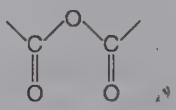
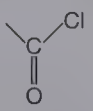
▸ **Comment est définie la densité d'un liquide ?**
La densité d'un liquide est le rapport de sa masse volumique sur la masse volumique de l'eau.

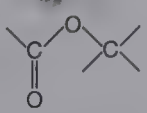
V. Maîtriser les repères essentiels

Lexique 325
Mémento 330

Lexique

Absorbance	Grandeur mesurée par un spectrophotomètre, elle caractérise le rapport entre l'intensité lumineuse incidente et celle transmise après traversée d'une solution.
Absorption	Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux, provoquée par la traversée d'une substance.
Acide	Molécule ou ion susceptible de céder un ou plusieurs protons.
Acide faible (dans l'eau)	Acide dont la réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre.
Acide fort (dans l'eau)	Acide dont la réaction avec l'eau est associée à une transformation totale.
Acide gras	Molécule possédant la fonction acide carboxylique –COOH et une chaîne carbonée linéaire saturée ou insaturée comportant un nombre important d'atomes de carbone.
Adsorption	Fixation de réactifs par liaison chimique à la surface d'un solide.
Alcane	Molécule hydrogénocarbonée non cyclique ne comportant que des liaisons simples (formule générale (C_nH_{2n+2}) .
Alcène	Molécule hydrogénocarbonée non cyclique comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone (formule générale C_nH_{2n} avec une seule double liaison)
Alcool	Molécule contenant le groupe hydroxyle –OH .
Alcyne	Molécule hydrogénocarbonée non cyclique comportant une ou plusieurs triples liaisons carbone-carbone (formule générale (C_nH_{2n-2}) avec une seule triple liaison)
Aldéhyde	Nom masculin ; molécule caractérisée par l'enchaînement : 
Alkyle	Groupement résultant formellement de l'enlèvement d'un atome d'hydrogène à un alcane (formule générale : $-C_nH_{2n+1}$)
Amide	Nom masculin ; molécule caractérisée par l'enchaînement : 
Amine	Nom féminin ; molécule caractérisée par l'enchaînement : 
Amphiphile	Adjectif ; se dit d'une molécule ou d'un ion comportant une partie polaire hydrophile et une partie apolaire hydrophobe.
Ampholyte	Nom masculin ; molécule ou ion qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple (l'eau est un ampholyte).

Amphotère	Adjectif caractérisant la propriété d'un ampholyte (l'eau a un caractère amphotère).
Anhydre	Signifie littéralement « sans eau ».
Anhydride d'acide	Molécule caractérisée par l'enchaînement : 
Anode	Électrode au niveau de laquelle a lieu une oxydation.
Autoprotolyse	Réaction de transfert d'un proton entre deux molécules identiques.
Avancement final	Valeur de l'avancement lorsque la transformation chimique cesse d'évoluer au niveau macroscopique.
Avancement maximal	Valeur de l'avancement lors de la disparition du réactif limitant.
Base	Molécule ou ion susceptible de capter un ou plusieurs protons.
Base faible (dans l'eau)	Base dont la réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre.
Base forte (dans l'eau)	Base dont la réaction avec l'eau est associée à une transformation totale.
Catalyse	Phénomène permettant d'augmenter la vitesse d'une réaction, ou de l'orienter vers la formation de certains produits.
Catalyse hétérogène	Phénomène de catalyse où le catalyseur est dans une phase différente de celle du milieu réactionnel.
Catalyse homogène	Phénomène de catalyse où le catalyseur est dans la même phase que les réactifs.
Catalyseur	Espèce chimique permettant le phénomène de catalyse. Un catalyseur participe au mécanisme de la réaction mais n'apparaît pas dans son équation, et n'est pas consommé par la transformation chimique. Il n'augmente la vitesse que des réactions thermodynamiquement possibles.
Cathode	Électrode au niveau de laquelle à lieu une réduction.
Chauffage à reflux	Technique de chauffage d'un mélange réactionnel liquide permettant de liquéfier les gaz qui s'en échappent par contact avec les parois froides d'un réfrigérant, et par conséquent d'éviter la perte des espèces chimiques par évaporation et vaporisation.
Chlorure d'acyle	Molécule caractérisée par l'enchaînement : 
Chromatographie sur couche mince (CCM)	Méthode de séparation de molécules organiques ou minérales basée sur leur différence d'affinité entre une phase mobile (éluant) et une phase stationnaire.
Constante d'acidité	Constante notée K_a caractérisant un couple acide / base.
Constante d'équilibre	Constante notée K, ou $Q_{r,éq}$, caractérisant un équilibre chimique. Elle est associée à une équation de réaction, et ne peut dépendre que de la température.

Corps gras	Molécules organiques présentes dans les huiles, les graisses animales et végétales, triesters du glycérol et d'acide gras.
Couple acide / base conjugués	Ensemble des espèces chimiques du couple AH/A^- liées par demi-équation protonique : $HA = A^- + H^+$.
Degré hydrotimétrique	Permet de mesurer la dureté d'une eau, 1°TH correspond à 0,1 mol d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} par m^3 d'eau.
Densité	Nombre sans unité qui ne dépend pas de la température. Pour un liquide et un solide : rapport entre sa masse volumique et celle de l'eau. Pour un gaz : rapport entre sa masse volumique et celle de l'air.
Dismutation	Cas particulier d'une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une même espèce est à la fois l'oxydant et le réducteur.
Électrolyse (reaction d')	Réaction d'oxydoréduction, associée à une transformation forcée, dans laquelle le transfert d'électrons est imposé par un générateur.
Électronégativité	Tendance plus ou moins grande d'un atome à attirer les électrons de liaison.
Électrophile	Signifie littéralement « qui aime les électrons » ; en pratique : adjectif caractérisant un site portant une charge partielle positive dans une entité.
Élément	Ensemble d'entités caractérisées par un même numéro atomique Z auxquelles on associe le même symbole X. L'élément est désigné par ${}_Z\mathrm{X}$.
Énergie d'activation	Barrière d'énergie à franchir pour passer des réactifs aux produits.
Entité	Terme général désignant une particule, un atome, une molécule ou un ion.
Enzyme	Molécule de type protéinique qui catalyse les réactions biologiques.
Équation de réaction	Écriture symbolique de la réaction chimique qui respecte la conservation des éléments et des charges électriques.
Équilibre chimique	État d'un système dans lequel coexistent les réactifs et les produits d'une réaction sans qu'aucune transformation ne soit observable au niveau macroscopique.
Équivalence (d'un dosage)	État d'un système après que les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques définies par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction considérée. Dans cet état les réactifs sont totalement consommés.
Ester	Molécule caractérisée par l'enchaînement : 
Estérification	Réaction associée à une transformation lente, partielle (ou limitée) et athermique entre un acide carboxylique et un alcool.
Étalonnage (d'un pH-mètre)	Opération permettant de régler un pH-mètre grâce à deux solutions tampon de pH connu.
Extraction par un solvant	Opération qui consiste, au moyen d'une ampoule à décanter, à séparer deux produits, et qui est basée sur leur différence de solubilité dans ledit solvant par rapport à un autre solvant (souvent l'eau).

Hémisynthèse	Synthèse réalisée à partir d'un produit naturel, donc déjà élaboré, qui est alors transformé.
Homogène (milieu)	Milieu matériel de même composition en tout point.
Huile essentielle	Mélange de produits organiques volatils obtenus par hydrodistillation de substances aromatiques d'origine végétale.
Hydrodistillation	Distillation en présence d'eau, qui permet de limiter la température maximale de chauffage durant la distillation.
Hydrolyse (d'un ester)	Réaction inverse de l'estérification associée à une transformation lente, partielle (ou limitée) et athermique entre un ester et l'eau.
Hydrolyse basique (d'un ester)	Réaction entre un ester et l'ion hydroxyde appelée aussi saponification. Elle est associée à une transformation rapide et totale lorsqu'elle est effectuée à chaud en présence d'une solution basique concentrée.
Hydrophile	Signifie littéralement « qui aime l'eau » ; en pratique : adjectif s'appliquant à la partie d'une molécule ayant une grande affinité avec l'eau.
Hydrophobe	Signifie littéralement « qui n'aime pas l'eau » ; en pratique : adjectif s'appliquant à la partie d'une molécule ayant très peu d'affinité avec l'eau.
Indicateur coloré	Couple dont les espèces chimiques ont des colorations différentes en solution. Il existe des indicateurs acidobasiques, dont l'acide et la base conjuguée ont des couleurs différentes. D'autres indicateurs sont utilisés pour l'oxydoréduction.
Isomères	Molécules ou ions ayant même formule brute mais des formules développées différentes.
Isotopes	Se dit de noyaux, d'atomes ou d'ions qui ont le même numéro atomique (ou nombre de charge), mais pas le même nombre de masse (ou nombre de nucléons).
Lewis (structure de)	Schéma conventionnel d'une entité chimique où l'on représente l'enchaînement des atomes qui la constituent, les liaisons qu'ils établissent au moyen de doublets d'électrons, et les doublets non liants que portent certains d'entre eux.
Lipophile	Signifie littéralement « qui aime la graisse » ; en pratique : adjectif s'appliquant à la partie d'une molécule ayant une attirance pour les chaînes carbonées.
Masse volumique	Grandeur caractéristique d'un corps pur, définie par le rapport de la masse du corps sur son volume. Elle dépend de la température du corps.
Micelle	Agrégat de molécules ou d'ions amphiphiles en solution.
Mole	Quantité de matière d'une espèce chimique contenant autant d'entités qu'il y a d'atomes dans 0,012 kg de carbone 12.
Nombre stœchiométrique	Nombre placé devant la formule d'un réactif ou d'un produit dans l'équation d'une réaction.
Nucléophile	Signifie littéralement « qui aime les noyaux » ; en pratique : adjectif caractérisant un site portant une charge partielle négative dans une entité.
Oxydant	Entité susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
Oxydation	Réaction au cours de laquelle il y a perte d'électrons pour l'entité qui la subit.

Oxydoréduction	Réaction au cours de laquelle s'effectue un transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant.
Phase (en chimie)	Milieu limité par une surface ; en pratique : phase solide, phase liquide et phase gazeuse.
Pierre ponce	Solide poreux qui permet de réguler une ébullition.
Polaire (molécule)	Molécule pour laquelle les barycentres des charges négatives et des charges positives des atomes qui la constituent ne coïncident pas.
Prépondérante (réaction)	Lorsque plusieurs équilibres chimiques peuvent se produire simultanément, la réaction prépondérante est celle dont la constante d'équilibre est très supérieure aux autres.
Réactif limitant	Réactif disparaissant totalement au cours d'une transformation chimique totale. Dans une transformation partielle, c'est le réactif qui disparaîtrait totalement si la transformation était considérée comme totale.
Réaction chimique	Modèle utilisé pour décrire une transformation chimique à l'échelle macroscopique comme si elle obéissait à un processus unique.
Recristallisation	Technique de purification consistant à dissoudre un corps, souvent à chaud, dans un solvant, puis après filtration à le laisser recristalliser lors du retour à plus basse température.
Réducteur	Entité susceptible de capter un ou plusieurs électrons.
Réduction	Réaction au cours de laquelle il y a gain d'électrons pour l'entité qui la subit.
Relargage	Opération consistant à faire passer une espèce chimique d'une phase à une autre. En pratique cela consiste à séparer un savon d'une solution aqueuse par ajout d'une solution de chlorure de sodium dans laquelle il est peu soluble ; ce qui permet de précipiter le savon par déplacement de l'équilibre.
Saponification	Réaction entre un ester et l'ion hydroxyde appelée aussi hydrolyse basique. Elle est associée à une transformation rapide et totale lorsqu'elle est effectuée à chaud en présence d'une solution basique concentrée.
Savon	Produit de la saponification des corps gras d'origine naturelle (huile et graisse) par la soude ou la potasse.
Solution tampon	Solution dont le pH varie peu par dilution ou par ajout d'une quantité modérée d'acide ou de base.
Spectrophotométrie	Technique d'analyse qualitative et quantitative consistant à mesurer l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde donnée par une substance placée dans la cuve d'un spectrophotomètre.
Taux d'avancement final	Rapport entre l'avancement final et l'avancement maximal d'une même réaction.
Temps de demi-réaction $t_{1/2}$	Durée nécessaire pour que l'avancement x atteigne la moitié de la valeur de l'avancement final x_f.
Transformation chimique	Conversion d'un système chimique d'un état initial à un état final.
Trempe	Opération qui consiste à refroidir brutalement un mélange réactionnel afin d'« arrêter » la réaction qui s'y déroule.

Mémento

1. Unités usuelles en chimie

- **Volume :** litre (L), $1\ mL = 1\ cm^3 = 10^{-3}\ L$ et $1\ L = 1\ dm^3$.
- **Masse :** gramme (g).
- **Quantité de matière :** mole (mol).
- **Masse molaire :** gramme par mole ($g \cdot mol^{-1}$).
- **Concentration molaire :** mole par litre ($mol \cdot L^{-1}$).
- **Concentration massique :** gramme par litre ($g \cdot L^{-1}$).
- **Masse volumique :** gramme par centimètre cube ($g \cdot cm^{-3}$).
  avec $1\ kg \cdot m^{-3} = 10^{-3}\ g \cdot cm^{-3} = 1\ g \cdot L^{-1}$
- **Vitesse volumique de réaction :**
  mole par litre par seconde ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
- **Conductance :** siemens (S).
- **Conductivité molaire :** siemens-mètre carré par mole ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$).

2. Quantité de matière d'une espèce chimique X

- $n(X) = \dfrac{m(X)}{M(X)}$.
- Lorsque X est dissous en solution : $n(X) = [X] \times V_{solution}$.
- Lorsque X est un gaz : $n(X) = \dfrac{V(X)}{V_m}$.

3. Masse volumique μ_{corps} (ou ρ_{corps}) et densité d_{corps}

- $\mu_{corps} = \dfrac{m_{corps}}{V_{corps}}$.
- Pour les solides et les liquides : $d_{corps} = \dfrac{\mu_{corps}}{\mu_{eau}}$.
- Pour les gaz : $d_{corps} = \dfrac{\mu_{corps}}{\mu_{air}} = \dfrac{M_{corps}(\text{en } g \cdot mol^{-1})}{29\ (\text{en } g \cdot mol^{-1})}$.

4. Quotient de réaction et constante d'équilibre

Soit la réaction d'équation : $aA + bB = cC + dD$.

- Quotient de réaction : $Q_r = \dfrac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$.
- Constante d'équilibre de la réaction : $K = \dfrac{[C]_{éq}^c \cdot [D]_{éq}^d}{[A]_{éq}^a \cdot [B]_{éq}^b} = Q_{r,\,éq}$.

N.B. : En solution aqueuse, si l'un des composés est l'eau ou une espèce non dissoute, sa concentration n'apparaît ni dans Q_r ni dans K.

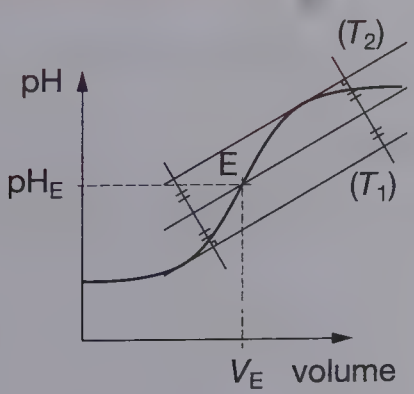
5. Réactions acido-basiques

- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq} = 10^{-14}$.
- Constante d'acidité d'un couple HA/A^- :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}} = 10^{-pK_a}.$$

- $pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$.
- $pK = -\log K$.
- $pH = pK_a + \log \dfrac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$.

6. Méthode des tangentes parallèles

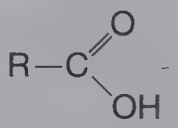


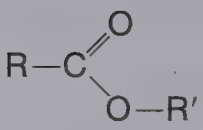
7. Familles de composés en chimie organique

- Alcool :

$$R—OH$$

- Acide carboxylique :

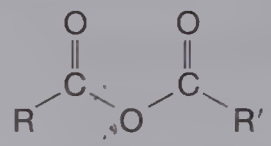


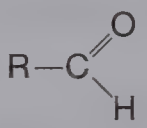
- Ester : 

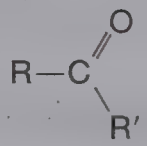
- Amine primaire :

$$R—NH_2$$

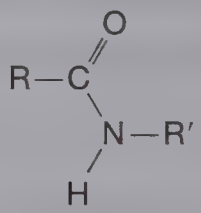
- Anhydride d'acide :



- Aldéhyde : 

- Cétone : 

- Amide monosubstituée :



8. Pense-bête mathématique

1. Coordonnées et norme d'un vecteur

Soit deux points $A(x_A, y_A, z_A)$ et $B(x_B, y_B, z_B)$ dans le repère $(O ; \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$.

- **Coordonnées du vecteur $\overrightarrow{AB}$:**

$$\overrightarrow{AB}\begin{pmatrix} x_B - x_A \\ y_B - y_A \\ z_B - z_A \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \overrightarrow{AB} = (x_B - x_A)\vec{i} + (y_B - y_A)\vec{j} + (z_B - z_A)\vec{k}$$

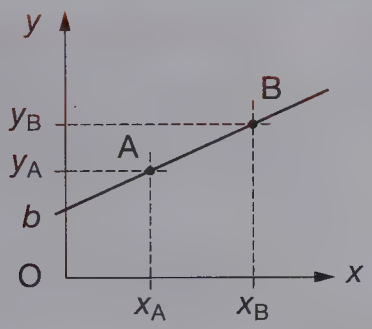
- **Norme du vecteur $\overrightarrow{AB}$:**

$$\|\overrightarrow{AB}\| = AB = \sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2} \geqslant 0$$

- **Application au vecteur vitesse** $\vec{v}\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$:

$$\vec{v} = v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k} \quad \text{et} \quad v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \geqslant 0$$

2. Coefficient directeur (ou pente) d'une droite



- **Équation d'une droite :** $y = ax + b$
- **Coefficient directeur :** $a = \dfrac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$

N.B. : En sciences physiques, la pente d'une droite a très souvent une unité. Par exemple, si la représentation graphique de l'avancement x en fonction du temps t est une droite, l'expression du coefficient directeur a (ou pente) est :

$$a = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A} \quad \text{qui s'exprime en mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

annabac.com

Les clés de la réussite au bac



RATUIT

- Tous les sujets d'annales, tombés au bac **depuis 9 ans**, accessibles en ligne
- Des sujets de bac blanc avec la **correction gratuite** de vos copies par des enseignants
- Des conseils de méthode pour réussir vos épreuves dans toutes les matières
- Un **forum d'entraide** et d'échanges
- Les corrigés des épreuves dès le jour du bac

Bachelier ou remboursé !*

R ABONNEMENT

- Plus de **1000 corrigés** d'annales du bac réalisés par des enseignants, dans toutes les matières
- Plus de 600 fiches de cours
- Des **exercices progressifs** dans les matières scientifiques
- Des programmes de révisions

ÉCIAL ACHAT EXPRESS 1,68 €

- Deux documents au choix à télécharger à tout moment
- Votre résultat au bac le jour j

Profitez vite de nos offres découverte
en vous inscrivant dès maintenant !
Jusqu'à 35% de réduction
Jusqu'au 15 octobre 2006.
* Voir modalités sur annabac.com

www.annabac.com

HATIER
www.editions-hatier.fr

Achevé d'imprimer par Maury à Malesherbes - France
Dépôt légal n° 76600 - Août 2006

Chimie S Obligatoire et Spécialité

- 37 sujets pour couvrir tout le programme
- Une aide sur chaque sujet, dans la rubrique « Les clés du sujet »
- Des corrigés détaillés, pour comprendre le raisonnement
- Une épreuve expérimentale expliquée pas à pas
- Une préparation à l'oral
- En plus : des conseils de méthode, un mémento et un lexique

annabac 2007

SUJETS

1. Français 1re Toutes séries
2. Anglais LV1 et LV2
3. Mathématiques ES (obl. et spé.)
4. Mathématiques S (obl. et spé.)
5. Physique-Chimie S (obl. et spé.)
6. Sciences de la Vie et de la Terre S (obl. et spé.)

SUJETS ET CORRIGÉS

7. Français 1re L, ES, S
8. Français 1re STG, STI, STL, SMS
9. Philosophie L, ES, S
10. Anglais LV1 et LV2
11. Espagnol LV1 et LV2
12. Histoire-Géographie L, ES, S
13. Sciences économiques et sociales ES (obl. et spé.)
14. Mathématiques-Informatique Enseignement scientifique 1re L
15. Enseignement scientifique 1re ES
16. Mathématiques ES (obl. et spé.)
17. Mathématiques S (obl. et spé.)
18. Physique S (obl. et spé.)
19. Chimie S (obl. et spé.)
20. Sciences de la Vie et de la Terre S (obl. et spé.)



www.annabac.com

49 7486 1
9 782218 924088
7,45 €
Couverture : noir & blanc