

6,90€

annabac

SUJETS &
CORRIGÉS

2010

Chimie S

Obligatoire et Spécialité

- Tout le programme en **39 sujets**
- Les sujets du **bac 2009**
et des sujets complémentaires
- Des **clés** pour chaque sujet
- Tous les **corrigés détaillés**


HATIER

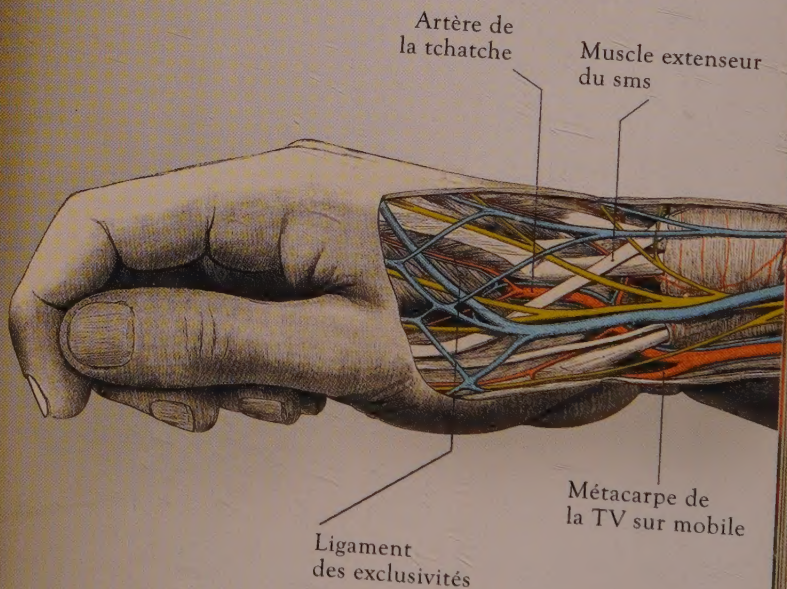
GRATUIT !

Avec ce livre, votre session
d'aide personnalisée en ligne
offerte par



 **ProfExpress**

La Main :



Avec les forfaits bloqués M6 mobile et le portail Inside M6 mobile, accédez à la TV* en direct 24h/24, 7j/7. Découvrez chaque jour une sélection de programmes M6 sur la chaîne vidéo et retrouvez toujours plus de musique, d'exclusivités et de cadeaux exceptionnels à gagner.

Pour en savoir plus, rendez-vous sur m6mobile.fr

P. 38



Le Divertissement aussi, ça s'apprend.

C'EST PARTI POUR DURER

offre de forfait soumise à conditions et en France Métropolitaine à compter du 27/06/2009.
*TV en direct et contenus illimités aux chaînes musicales et vidéos du portail Inside M6 mobile (hors contenus payants) si crédit > 0€.
Liste des chaînes et leurs contenus susceptibles d'évolution. Services accessibles sur réseaux et depuis un terminal compatibles. Voir détails en points de vente.
M6 WEB, 89 Avenue Charles de Gaulle, 92575 Neuilly sur Seine Cedex. RCS Nanterre 414 549 469.

annabac

SUJETS et **CORRIGÉS** 2010

Chimie S

Enseignement obligatoire et de spécialité

Olivier Bouvry

Professeur agrégé au lycée Louis-le-Grand,
Paris



HATIER

Achevé d'imprimer par Maury Imprimeur à Malesherbes - France
Dépôt légal n° 93688 3 / 01 - Août 2009

Annabac, mode d'emploi

Que contient cet annabac ?

Tous les contenus et outils pour préparer et réussir l'épreuve de Chimie au bac.

► Une large sélection de sujets d'écrit

L'ouvrage comprend les sujets de la dernière session et des sujets complémentaires, de manière à couvrir tous les thèmes de votre programme (celui de spécialité également) et représenter tous les types de sujet qui peuvent tomber lors de la prochaine session.

► Des sujets expliqués et corrigés

À chaque sujet est associé **un corrigé détaillé** ; pour mieux comprendre comment passer de l'un à l'autre, utilisez la rubrique « Les clés du sujet ».

► Des sujets d'oral

Nous vous proposons **également des sujets d'oral**, de façon que vous puissiez, si nécessaire, préparer au mieux l'épreuve orale de rattrapage.

► Divers compléments

L'ouvrage contient également des **conseils méthodologiques généraux** (partie I), un **mémento** et un **lexique** (partie V).



Comment utiliser l'ouvrage ?

► À l'aide du sommaire

Dès le premier bac blanc, vous avez intérêt à sélectionner, à l'aide du sommaire, les sujets correspondant aux **thèmes traités en classe, au fil des mois**.

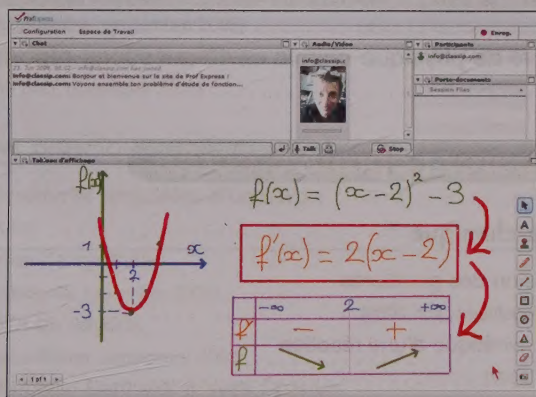
Travaillez-les le plus possible, dans un premier temps, sans le corrigé ; puis confrontez ce que vous avez fait avec le corrigé proposé.

► Des parcours personnalisés

À partir des vacances de printemps, vous pouvez recourir à la rubrique « **Des parcours pour réussir** » qui vous proposera différents parcours dans l'annabac, en fonction de votre profil d'élève et de vos objectifs de révision.

Et l'offre privilège Annabac/Prof Express ?

► **En quoi consiste-t-elle ?** Vous rencontrez un problème dans un devoir de maths, de français ou d'anglais ? Vous pouvez, grâce à l'offre découverte **Annabac/Prof Express**, bénéficier gratuitement d'une **aide individualisée par un enseignant certifié par l'Éducation nationale** : au choix, par téléphone, par mail ou sur votre ordinateur transformé en tableau numérique interactif.



► **Comment procéder ?** Connectez-vous au site www.annabac.com. Cliquez sur la rubrique **Prof Express**, puis laissez-vous guider. Votre accès sera déverrouillé par la saisie d'un mot-clé extrait de l'ouvrage. Cette offre est réservée aux **acheteurs d'un ouvrage** Annabac ou Annabrevet dans la limite des 5 000 premiers inscrits.

Qui a fait cet annabac ?

► L'ouvrage a été écrit par **un enseignant de physique-chimie au lycée** : Olivier Bouvry.

► Les contenus fournis ont été mis en forme par une équipe composée de plusieurs intervenants :

- **des éditrices** : Brigitte Brisse et Gwenaëlle Ohannessian assistées de Inès de Lapasse et de Mailys Souard ;
- **une correctrice** : Gwenn Alvarez ;
- **des graphistes** : Tout pour plaire et Dany Mourain ;
- **des maquettistes** : Hatier, Dany Mourain et Isabelle Vacher ;
- **des infographistes** : MCP ;
- **un compositeur** : MCP.

Sommaire

- Trois parcours pour réussir 7

I. Comprendre les règles de l'épreuve

- L'épreuve de physique-chimie en 10 questions-réponses .. 10

II. Préparer l'épreuve écrite

Cinétique chimique ✕

- 1** Corrosion des gouttières
(France métropolitaine, juin 2006) 18
- 2** Étude cinétique d'une réaction
(Afrique, juin 2007) 29
- 3** Titration avec une réaction lente
(Polynésie française, septembre 2007) 36
- 4** Chimie et mouvement pour un projet scientifique (partie 1)
(Nouvelle-Calédonie, novembre 2007) 45

Équilibres chimiques et réactions acido-basiques

- 5** Comme un poisson dans l'eau
(France métropolitaine, septembre 2006) 51
- 6** Propriétés des solutions d'ammoniac
(Pondichéry, avril 2008) 63
- 7** Réactions totales ?
(Amérique du nord, juin 2008) 72
- 8** Transport du dioxygène dans le sang
(Nouvelle-Calédonie, mars 2007) 83
- 9** Le bleu de bromothymol
(Polynésie française, septembre 2008) 92
- 10** Acide carboxylique inconnu
(Guadeloupe, Guyane, Martinique, septembre 2008) 96
- 11** Le synthol ®
(France métropolitaine, juin 2009) 104

Piles et électrolyses

12 Pile et électrolyse avec le cuivre	
(Afrique, juin 2004)	115
13 Traitement de l'eau d'une piscine	
(France métropolitaine, septembre 2005)	125
14 Transformations spontanées ou forcées	
(Amérique du Sud, novembre 2007)	135
15 Piles et appareils nomades (partie 1)	
(France métropolitaine, septembre 2008)	142
16 La pile sous toutes ses faces	
(Amérique du Sud, novembre 2008)	147

Synthèses organiques

17 Fabrication et propriétés d'un savon	
(Asie, juin 2003)	157
18 Aspirine de synthèse	
(Nouvelle-Calédonie, novembre 2007)	164
19 Histoire de savons	
(France métropolitaine, septembre 2008)	174
20 De Marcellin Berthelot à Yves Chauvin	
(Polynésie française, septembre 2008)	182
21 Déchets radioactifs et synthèse organique (partie 2)	
(Guadeloupe, Guyane, Martinique, septembre 2008)	188
22 Un constituant du beurre	
(Nouvelle-Calédonie, mars 2009)	192

Spécialité

Extraire et identifier

23 Sirop de menthe	
(France métropolitaine, septembre 2008)	199

Créer et reproduire

24 Synthèse d'un conservateur	
(France métropolitaine, juin 2007)	209
25 À propos de conservateurs	
(Polynésie française, juin 2009)	216

Contrôle de qualité

26 Étude de médicaments à base d'aspirine	
(Nouvelle-Calédonie, novembre 2007)	225

27 Titrage des ions nitrate contenus dans un engrais liquide (Asie, juin 2009)	234
--	-----

Élaboration d'un produit

28 Le nylon (Polynésie française, septembre 2008)	240
29 Élaboration industrielle du zinc (Guadeloupe, Guyane, Martinique, septembre 2008)	246

Sujets plurithématiques

30 Chimie à usage domestique (Nouvelle-Calédonie, novembre 2008)	254
31 Préparation d'une phéromone (Pondichéry, avril 2009)	265

Concours d'écoles d'ingénieurs

32 FESIC (France métropolitaine, mai 2009)	275
--	-----

III. Préparer l'épreuve expérimentale

33 Électrolyse du sulfate de cuivre (II)	290
34 Détermination du « degré » d'un vinaigre	296

IV. Préparer l'épreuve orale

35 Sujet d'oral n° 1 – Cinétique chimique	304
36 Sujet d'oral n° 2 – Équilibres chimiques	307
37 Sujet d'oral n° 3 – Piles et électrolyses	311
38 Sujet d'oral n° 4 – Synthèses organiques	314
39 Sujet d'oral n° 5 – Spécialité	318

V. Maîtriser les notions essentielles

• Mémento	322
• Lexique	326

Trois parcours pour réussir

Le bac approche et vous ne savez pas très bien avec quels sujets de cet annabac commencer (ou poursuivre) vos révisions. Pour vous aider, nous vous proposons plusieurs « parcours » en fonction de votre spécialité, mais aussi du temps dont vous disposez et de vos objectifs de révision.

Parcours n° 1 « Les méthodes du bac »

► **Le temps dont vous disposez** : nous sommes à environ **J - 35** du jour de l'épreuve et vous avez décidé de traiter un ou deux exercices de chimie par semaine, au cours des cinq semaines à venir.

► **Votre principal objectif de révision** : vous entraîner sur des exercices mettant en œuvre les **principaux savoir-faire de votre programme**.

N° du sujet	Savoir-faire type
Vous suivez l'enseignement obligatoire	
2	Exploiter un suivi cinétique
8	Utiliser le critère d'évolution spontanée
11	Déterminer le caractère total ou partiel d'une transformation
12	Étudier qualitativement et quantitativement une pile et une électrolyse
19	Analyser la synthèse d'un savon
18	Analyser le protocole d'une synthèse
Vous suivez également l'enseignement de spécialité	
27	Exploiter un titrage indirect
29	Interpréter le fonctionnement d'une électrolyse

Parcours n° 2

« Demandez le programme ! »

- **Le temps dont vous disposez** : le même que pour le parcours n°1.
- **Votre principal objectif de révision** : parcourir tout votre programme de chimie et traiter **un ou deux exercices par grand thème**, selon l'importance du thème.

N° du sujet	Thème du programme
Vous suivez l'enseignement obligatoire	
1	Cinétique chimique
6	Équilibres chimiques et réactions acido-basiques (1)
7	Équilibres chimiques et réactions acido-basiques (2)
13	Piles et électrolyses (1)
16	Piles et électrolyses (2)
22	Synthèses organiques
Vous suivez également l'enseignement de spécialité	
25	Créer et reproduire
26	Contrôle de qualité

Parcours n° 3

« Dernière ligne droite »

- **Le temps dont vous disposez** : nous sommes à **J -10** du jour de l'épreuve et vous voulez travailler encore sur quatre sujets bien représentatifs de l'épreuve.
- **Votre principal objectif de révision** : vous mettre vraiment **dans les conditions de l'examen**, en ne lisant le corrigé qu'après avoir traité complètement l'exercice au brouillon.

N° des sujets **3 • 10 • 15 • 31**

I. Comprendre les règles de l'épreuve



L'épreuve de physique-chimie en 10 questions-réponses

■ Le programme et l'épreuve

1. Quels sont les thèmes abordés dans le programme de physique-chimie Terminale S ?

C'est l'étude de l'évolution temporelle des systèmes qui constitue le fil conducteur du programme obligatoire de sciences physiques de Terminale S.

Pour la partie physique

- En classes de 2^{de} et de 1^{re}, les systèmes étudiés sont à l'équilibre ou en régime permanent. En Terminale, les grandeurs décrivant le système **varient au cours du temps** et le programme aborde le **déterminisme** classique : connaissant les conditions initiales et la loi d'évolution du système, il est possible de prévoir l'état futur de ce système.
- Les différentes parties de la physique étudiées sont :
 - les ondes, dans une approche qualitative ;
 - la radioactivité et les réactions nucléaires ;
 - les systèmes électriques ;
 - les systèmes mécaniques.

Les deux derniers thèmes sont dans le prolongement direct des connaissances acquises en classe de 1^{re}.

Pour la partie chimie

- En classes de 2^{de} et de 1^{re}, les transformations étudiées sont rapides et totales. En Terminale, **toute la diversité des transformations** est abordée :
 - la cinétique chimique avec l'étude de la vitesse des réactions ;
 - les équilibres chimiques illustrant les transformations non totales ;
 - le sens d'évolution d'une transformation et son contrôle ;
 - les synthèses organiques et leur contrôle.
- Les réactions acido-basiques, d'oxydoréduction et de synthèses organiques vues en classe de 1^{re} sont le support des études proposées.

Quelles sont les thèmes propres à l'enseignement de spécialité ?

- En **physique**, un prolongement de l'optique de 1^{re} est présenté : l'association de deux éléments d'optique (miroirs et lentilles) pour réaliser des instruments d'optique.

La partie ondes du tronc commun permet l'étude des sons et des instruments de musique et la partie électricité amène à l'étude du principe de l'émission et de la réception radio.

- En **chimie**, il s'agit d'utiliser les notions du tronc commun sur des situations mises en œuvre dans l'industrie ou dans les laboratoires et mettant en jeu diverses techniques expérimentales : synthèse d'espèces chimiques, extraction, identification, contrôle de qualité, élaboration d'un « produit » à partir de la matière première.

2. Quelles sont les modalités de l'épreuve écrite ?

- Pour tous les candidats, l'épreuve écrite est notée sur 16 points et comporte **trois exercices**. Pour ceux qui ont choisi la spécialité physique-chimie, deux des exercices sont communs avec l'épreuve d'enseignement obligatoire et notés sur 12 points, tandis que le troisième exercice porte sur l'enseignement de spécialité et est noté sur 4 points.

- La durée de l'épreuve est de **3 heures 30**.

- Environ 60 % des points concernent la physique.

Peut-on utiliser une calculatrice ? Quel usage en faire ?

- C'est juste avant le début de l'épreuve (lorsque les sujets sont distribués !) que les candidats apprennent s'ils sont autorisés à utiliser leur calculatrice et il est impossible de faire un pronostic.

- Si la calculatrice est autorisée, elle sert évidemment à effectuer les **applications numériques** !

Les modèles actuels permettent de stocker des « pense-bêtes » en cas de trou de mémoire lié au stress mais n'oubliez pas qu'une formule toute faite ne permet pas de résoudre un exercice.

Pour gagner du temps pendant l'épreuve, il peut être judicieux de se préparer un petit programme effectuant la méthode d'Euler et éventuellement des convertisseurs d'unités (si la calculatrice n'en est pas déjà dotée).

3. Comment sont conçus les sujets ?

Quels sont les critères d'évaluation ?

- Les sujets sont conçus par des professeurs de sciences physiques ayant déjà enseigné en classe de Terminale.

Ils sont bien évidemment en adéquation avec les compétences exigibles du programme officiel (téléchargeable sur [ftp://trf.education.gouv.fr/pub/edutel/bo/2001/hs4/physchim.pdf](http://trf.education.gouv.fr/pub/edutel/bo/2001/hs4/physchim.pdf)).

- Les exercices proposés sont, dans leur résolution, toujours très proches de ceux que vous avez pu rencontrer en cours d'année, même si les situations décrites sont parfois originales. La tendance actuelle est de proposer des exercices abordant plusieurs parties du programme. Aussi, nous vous déconseillons très vivement de faire des impasses lors de vos révisions.

- Ils contiennent systématiquement des questions de cours (définitions...) et parfois une analyse de documents. Certains exercices, à caractère plus expérimental, consistent en une exploitation d'une séance de travaux pratiques.

- Dans tous les cas, un grand nombre de questions restent très typiques. Repérez-les lorsque vous faites des exercices pour pouvoir y répondre correctement lors de l'épreuve.

En résumé, les trois critères clés de l'évaluation

1. Une bonne connaissance du cours : de nombreux points sont attribués à la restitution de connaissances.

2. Clarté, précision et concision : exposez les étapes de votre raisonnement, citez les lois utilisées.

3. Soin : n'oubliez pas que le correcteur sera seul face à votre copie : il doit pouvoir vous lire.

4. Comment se déroule l'épreuve expérimentale ?

- L'épreuve pratique d'évaluation des capacités expérimentales est notée sur 20 points.

- Le jour de l'évaluation, vous tirez au sort une activité de physique ou de chimie. Si vous avez choisi l'enseignement de spécialité, vous pouvez avoir à réaliser une activité spécifique de l'enseignement de spécialité ou bien une activité appartenant à une partie du programme du tronc commun.

- La durée de l'épreuve est d'1 heure, pendant laquelle vous manipulez en suivant un protocole expérimental et rédigez un compte-rendu. Ces deux composantes sont évaluées, la première ayant un poids dans votre note plus important que la seconde.

→ Pour avoir une idée plus précise du déroulement de cette épreuve, reportez-vous aux sujets proposés pages 290 à 302.

5. En quoi consiste l'oral de rattrapage en physique-chimie ?

• Il s'agit d'un **oral de rattrapage** que vous n'êtes amené à passer que si votre moyenne à l'issue des épreuves écrites est comprise entre 8 et 10. La durée de l'épreuve est de **40 minutes**, qui se décomposent en 20 minutes de préparation et 20 minutes d'interrogation.

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

• L'épreuve comporte la **résolution d'un exercice de physique et d'un exercice de chimie**. Si vous avez choisi la physique-chimie en spécialité, l'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 pour qu'on puisse vous interroger sur ce matériel expérimental et son utilisation. Mais vous n'aurez pas à le manipuler.

• Après avoir résolu les deux exercices, vous pouvez être amené à répondre à des **questions complémentaires** sur les exercices ou sur l'ensemble du programme.

→ Pour avoir une idée plus précise du déroulement de cette épreuve, reportez-vous aux sujets proposés pages 304 à 320.

■ Nos conseils de méthode

1. Comment préparer 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**.

• En premier lieu, cependant, apprenez soigneusement le cours correspondant au chapitre de physique-chimie concerné.

• Faites les exercices au fur et à mesure, sans attendre le contrôle.

• Lorsque vous voulez traiter un exercice, commencez par **lire très attentivement l'énoncé** dans sa totalité. Il contient des données, des définitions, voire des indications, qui pourront vous mettre sur la voie de sa résolution.

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

Vous devez l'étudier sous trois aspects :

- la solution proprement dite, les calculs, les résultats ;
- la méthode de résolution pour pouvoir l'utiliser à nouveau dans d'autres exercices ;
- la rédaction de la solution. Elle doit être structurée et argumentée.

Quel usage faire des annabac ?

- Les annabac regroupent une sélection de sujets proposés au baccalauréat présentant la diversité des questions typiques d'un sujet.
- En **cours d'année**, faites deux ou trois exercices à chaque fois qu'une partie du programme a été étudiée. Visualisez les questions qui reviennent d'un sujet à l'autre et travaillez-les intensément, notamment les définitions. Le corrigé fourni dans l'ouvrage donne des aides et des conseils qui peuvent vous permettre de mieux cerner la méthode de résolution.
- En **fin d'année**, lorsque vous abordez vos révisions, commencez par revoir votre cours et vérifiez l'état de vos connaissances en traitant seul un nouvel exercice. Les questions qui vous posent alors souci doivent être retravaillées à l'aide du corrigé proposé.

2. Comment répartir son temps le jour de l'épreuve écrite ?

- Après avoir pris connaissance des thèmes abordés dans le sujet, commencez toujours par **ce qui vous inspire le plus**. Vous entrez rapidement dans l'épreuve et c'est bon pour le moral.
- L'épreuve écrite qui dure 3 heures 30 peut vous rapporter jusqu'à 16 points. Le temps à consacrer à chaque exercice est fonction du nombre de points qu'il vaut : comptez approximativement **1 heure pour un exercice de 4,5 points**.
- Réservez environ **10 minutes à la relecture**. Ne négligez pas cette étape pour, entre autres, encadrer les résultats et vérifier qu'il ne manque aucune unité.
- N'oubliez pas de remplir les en-tête de chacune de vos copies ainsi que de rendre les annexes si le sujet en comporte.

Un exemple de répartition du temps (le sujet national 2009)

Voici la ventilation idéale, en fonction du barème indiqué :

- 1^{er} exercice sur **6,5** points : temps à consacrer : **80** minutes.
- 2^e exercice sur **5,5** points : temps à consacrer : **70** minutes.
- 3^e exercice sur **4** points : temps à consacrer : **50** minutes.
- Relecture : **10** minutes.

3. Comment rédiger et présenter au mieux sa copie ?

- Munissez-vous de tout le matériel nécessaire : votre calculatrice ainsi que votre matériel de dessin (règle, compas, etc.).
- Ne recopiez ni l'énoncé, ni les questions. Utilisez exclusivement la numérotation de l'énoncé et écrivez lisiblement.
- Utilisez exclusivement les **notations de l'énoncé** lorsqu'elle sont précisées, et indiquez 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**.
- Faites aussi souvent que possible des **schémas soignés** qui vous faciliteront la résolution des exercices. Ne négligez pas l'emploi de la couleur.
- 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.
- Faites preuve d'esprit critique et **interrogez-vous toujours sur la vraisemblance de vos résultats numériques**. N'oubliez pas de toujours bien préciser l'unité d'un résultat (quand il en a une).
- Utilisez une nouvelle copie à chaque exercice.

4. Comment préparer l'épreuve expérimentale ?

- **Soyez actif à chaque séance de travaux pratiques**. Essayez de 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, et apprenez à les exécuter avec soin.
- Ne négligez pas la rédaction des **comptes-rendus**, qui consignent vos résultats. Ils vous permettent de raisonner sur les expériences réalisées et de conclure.

Cinq conseils pour l'épreuve expérimentale

1. Munissez-vous de votre blouse, de votre calculatrice ainsi que de votre matériel de dessin (règle, compas, etc.).
2. Surveillez l'heure, pour bien répartir le temps à consacrer à toutes les étapes de l'épreuve.
3. Notez vos **observations** au fur et à mesure de l'expérience, **de façon précise**.
4. 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.
5. Appuyez explicitement vos **conclusions** sur les **résultats de vos expériences**.

5. Comment préparer l'oral de rattrapage ?

Si vous devez passer l'oral de rattrapage, sachez 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.

Vous devez **maîtriser parfaitement l'ensemble des définitions de votre cours**.

Trois conseils pour l'épreuve orale

1. Munissez-vous de votre matériel de dessin (sans oublier règle et compas). En revanche, la blouse est inutile et la calculatrice interdite.
2. Lors de la préparation, rédigez **rapidement au brouillon les réponses** aux questions des exercices ; cela vous permettra d'avoir les grandes lignes du raisonnement sous les yeux pendant votre présentation orale. Notez cependant **soigneusement les définitions**, pour répondre rapidement si on vous les demandait.
3. Lors de l'interrogation, si vous êtes en difficulté, l'examineur va vous poser des questions : soyez très attentif, de façon à montrer que vous êtes capable d'exploiter les aides qu'il vous fournit, d'**entamer un dialogue** avec lui.

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.

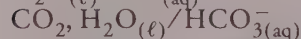
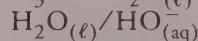
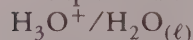
Très souvent, les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc.

Données

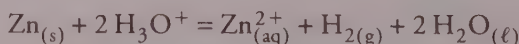
• Masse molaire atomique du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

• Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

• Couples acide/base :



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



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 $t = 0 \text{ s}$, 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 $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

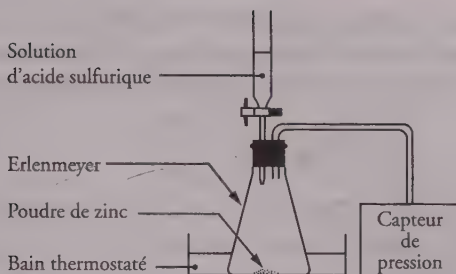


Figure 1

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 par 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 $n(\text{H}_2)$ de dihydrogène formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans l'erlenmeyer :

$$(P - P_i) V_{\text{gaz}} = n(\text{H}_2) RT$$

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 2** ci-dessous les trois courbes (a), (b) et (c) représentant l'avancement de la réaction lors des 50 premières minutes.

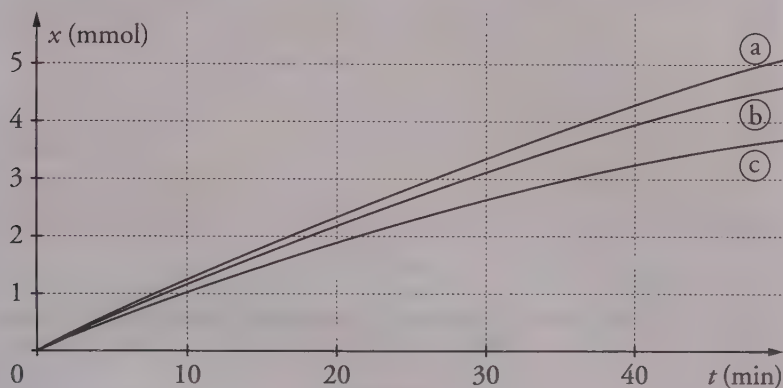


Figure 2

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.

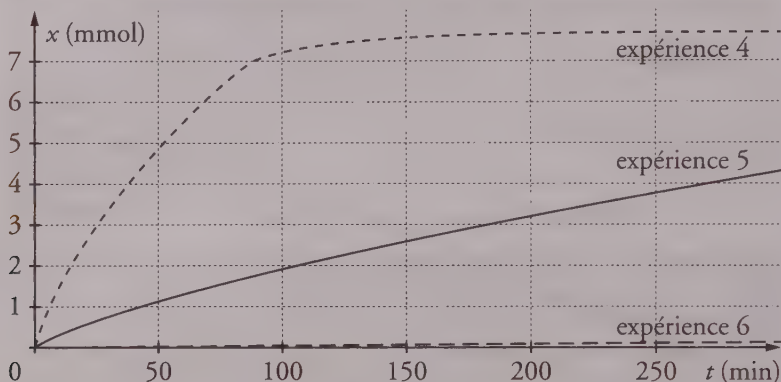


Figure 3

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.

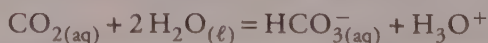
2. En milieu humide, le zinc se couvre d'une mince couche de carbonate de zinc qui lui donne un aspect patiné.

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 :



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

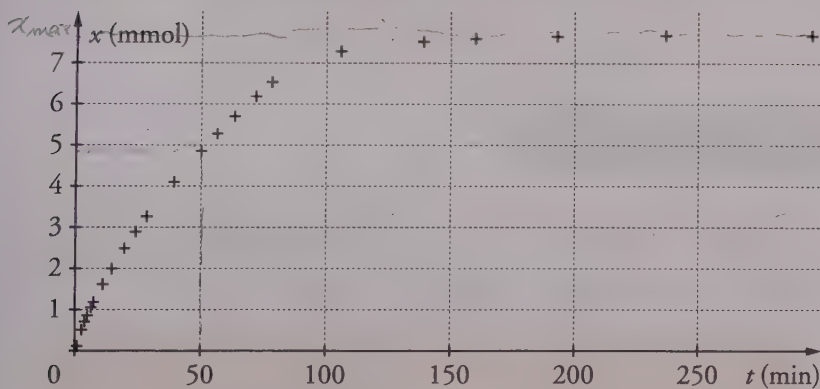
1. À partir de la valeur du pH citée ci-dessus, déterminer la valeur moyenne de la concentration en ions oxonium H_3O^+ rencontrés dans les eaux de pluie.

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		$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	$n(\text{Zn})_i$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i$	0	0	en excès
État en cours de transformation	x	$n(\text{Zn})_i - x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x$	x	$2x$	en excès
État final	x_{max}	$n(\text{Zn})_i - x_{\text{max}}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	$2x_{\text{max}}$	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		$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	$n(\text{Zn})_i$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i$	0	0	solvant
État en cours de transformation	x	$n(\text{Zn})_i - x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x$	x	x	solvant
État final	$x_{\max}$	$n(\text{Zn})_i - x_{\max}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$	solvant

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

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

$$\text{et} \quad n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x \geq 0 \quad \text{donc} \quad x \leq \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_i}{2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_i V}{2}$$

Numériquement, avec $m(\text{Zn})_i = 0,50 \text{ g}$, $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V = 75,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous aboutissons aux inéquations :

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

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

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

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 :

$$(P - P_i) V_{\text{gaz}} = n(\text{H}_2) RT$$

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

$$n(\text{H}_2) = x \quad \text{donc} \quad (P - P_i) V_{\text{gaz}} = x RT$$

soit :

$$x = \frac{(P - P_i) V_{\text{gaz}}}{RT}$$

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

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

Cette expression permet d'écrire :

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

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

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

donc :

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

qui est bien la relation donnée dans le sujet.

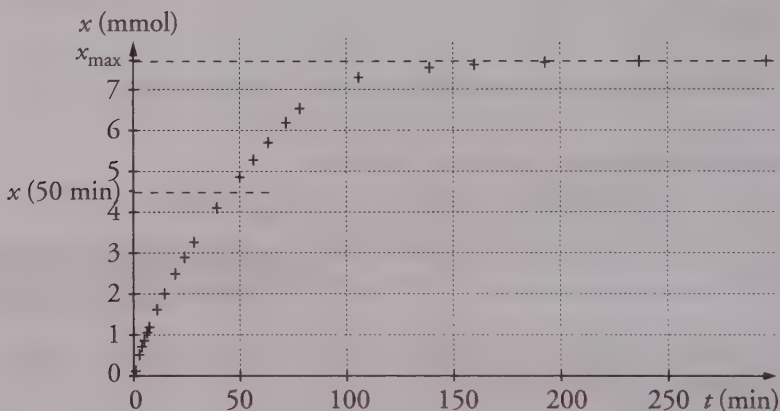
3. Par lecture graphique nous obtenons :

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

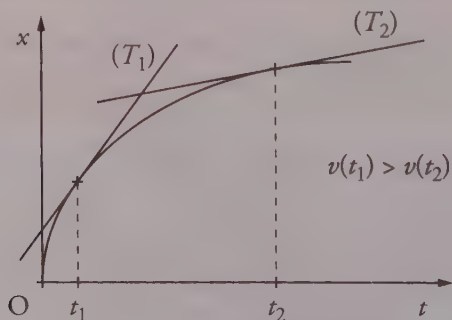
4. À l'instant de date $t = 50,0 \text{ min}$, nous calculons la valeur de l'avancement $x(50,0 \text{ min})$, sachant que $P = 1\,452 \times 10^2 \text{ Pa}$, $P_i = 1\,020 \times 10^2 \text{ Pa}$, $P_{\max} = 1\,757 \times 10^2 \text{ Pa}$ et $x_{\max} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$:

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

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 :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Numériquement, avec $\text{pH} = 5$, nous obtenons :

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

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.

Étude cinétique d'une réaction

1. LA TRANSFORMATION ÉTUDIÉE

Le 2-chloro-2-méthylpropane réagit sur l'eau pour donner naissance à un alcool. Cet alcool est le 2-méthylpropan-2-ol. La réaction est lente et totale. On peut modéliser cette transformation par :



Données

• Masse molaire du 2-chloro-2-méthylpropane : $M = 92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
masse volumique : $\rho = 0,85 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

• La conductivité d'un mélange est donnée par $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 [X_i]$ où $[X_i]$

désigne la concentration des espèces ioniques présentes dans le mélange, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

• Conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = 76,3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Protocole observé

Dans une fiole jaugée, on introduit 1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane et de l'acétone afin d'obtenir un volume de 25,0 mL d'une solution S.

Dans un becher, on place 200,0 mL d'eau distillée dans laquelle est immergée la sonde d'un conductimètre. Puis à l'instant $t = 0 \text{ min}$, on déclenche un chronomètre en versant 5,0 mL de la solution S dans le becher. Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser la solution obtenue, on relève la valeur de la conductivité du mélange au cours du temps.

1 Montrer que la quantité initiale de 2-chloro-2-méthylpropane introduite dans le dernier mélange est $n_0 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

- ✓ 2 Compléter le **tableau d'avancement** donné en **annexe 1** (à rendre avec la copie). Quelle relation lie $[H_3O^+]$ et $[Cl_{(aq)}^-]$ à chaque instant ?
- ✓ 3 Donner l'expression de la conductivité σ du mélange en fonction de $[H_3O^+]$ et des conductivités molaires ioniques.
- ✓ 4 Donner l'expression de la conductivité σ du mélange en fonction de l'avancement x de la réaction, du volume V du mélange réactionnel et des conductivités molaires ioniques des ions présents dans la solution.
- ✓ 5 Pour un temps très grand, la conductivité notée σ_∞ du mélange ne varie plus.
Sachant que $\sigma_\infty = 0,374 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, vérifier que la transformation envisagée est bien totale.
- ✓ 6 Exprimer le rapport $\frac{\sigma}{\sigma_\infty}$. En déduire l'expression de l'avancement x en fonction de σ , σ_∞ et de l'avancement maximal $x_{\max}$ de la réaction.
- ✓ 7 Pour $\sigma = 0,200 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, quelle est la valeur de x ?

2. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

L'expression établie en 1 6 permet de construire la courbe montrant les variations de l'avancement x de la réaction en fonction du temps. La courbe est donnée en **annexe 2** (à rendre avec la copie).

La vitesse volumique v de réaction est donnée par la relation : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$
où V est le volume de la solution et x l'avancement de la réaction.

✓ 1 Expliquer la méthode qui permettrait d'évaluer graphiquement cette vitesse à un instant donné. *on se rend compte de la courbe*

✓ 2 À l'aide de la courbe, indiquer comment évolue cette vitesse au cours du temps. *diminue car la v est proportionnelle au coeff.*

✓ 3 Quel facteur cinétique permet de justifier cette évolution ? *à m...*

✓ 4 Définir le temps de demi-réaction et estimer graphiquement sa valeur.

1/2 - durée au ht de la quelle v a bte ou égal à la 1/2 de v au début

5 On réalise maintenant la même expérience à une température plus élevée.

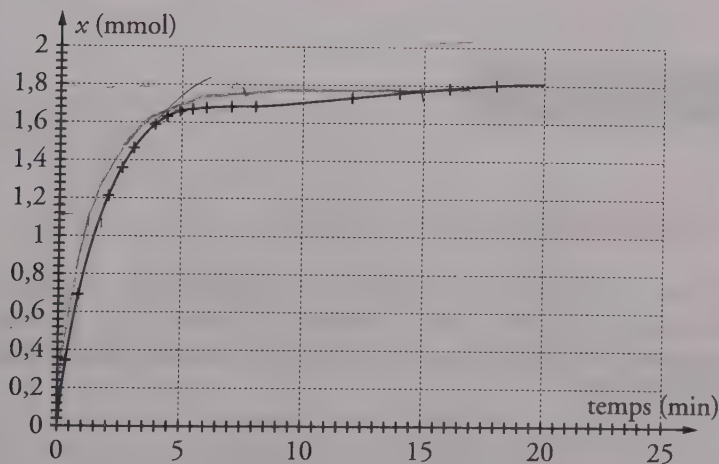
1. Dessiner qualitativement sur le graphique de l'annexe 2 l'allure de la courbe montrant les variations de l'avancement x au cours du temps.

2. La valeur du temps de demi-réaction est-elle identique, inférieure ou supérieure à la valeur précédente ? Justifier. *Non*

Annexe 1

Équation chimique		$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}_{(\ell)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}_{(\ell)} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)				
État initial	0	n_0	excès	0	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	excès	x	x	x
État final	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}}$	excès	x_{max}	x_{max}	x_{max}

Annexe 2



LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Conductimétrie.
- Avancement d'une réaction et avancement maximal.
- Vitesse volumique de réaction, évaluation graphique de cette vitesse.
- Facteurs cinétiques, temps de demi-réaction.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- 5 N'oubliez pas d'exprimer le volume de la solution dans les unités SI, c'est-à-dire en m^3 .

Partie 2

- 1 À un instant de date t_i donné, le terme $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_i}$ dans l'expression de la vitesse correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_i .

CORRIGÉ

1. LA TRANSFORMATION ÉTUDIÉE

1 Nous noterons n'_0 la quantité de matière de 2-chloro-2-méthylpropane contenue dans la solution S de volume $V_S = 25,0 \text{ mL}$. La concentration molaire c_S en 2-chloro-2-méthylpropane de la solution S s'exprime alors :

$$c_S = \frac{n'_0}{V_S} = \frac{m'_0}{M \cdot V_S} = \frac{\rho V_0}{M \cdot V_S}$$

en notant V_0 le volume de 2-chloro-2-méthylpropane introduit.

Sachant que seul un volume V_{PS} de la solution S est prélevé pour être versé dans le becher, nous pouvons déterminer la quantité de matière de 2-chloro-2-méthylpropane introduite dans le dernier mélange :

$$n_0 = c_S \cdot V_{PS} = \frac{\rho V_0 \cdot V_{PS}}{M \cdot V_S}$$

Numériquement, avec $\rho = 0,85 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, $V_{\text{PS}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, $M = 92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_{\text{S}} = 25,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous calculons :

$$n_0 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Il s'agit bien de la valeur fournie dans l'énoncé.

2 Complétons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}_{(\ell)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}_{(\ell)} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)				
État initial	0	n_0	excès	0	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	excès	x	x	x
État final	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}}$	excès	x_{max}	x_{max}	x_{max}

Le tableau montre que :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{Cl}^-) = x \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$$

3 La conductivité d'une solution est liée à la concentration molaire de toutes les espèces ioniques qu'elle contient :

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-] \\ &= \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

donc :

$$\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

4 La concentration molaire du mélange en ions oxonium a pour expression :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x}{V}$$

d'où :

$$\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot \frac{x}{V}$$

5 Calculons la valeur de l'avancement x_{∞} atteint après une durée suffisamment longue :

$$x_{\infty} = \frac{\sigma_{\infty} V}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}$$

soit numériquement, avec $\sigma_{\infty} = 0,374 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $V = 205 \times 10^{-6} \text{ m}^3$,
 $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 349,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 et $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$x_{\infty} = 1,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Or dans l'hypothèse d'une transformation totale, puisque ici le 2-chloro-2-méthylpropane est le réactif limitant, nous aurions :

$$n((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl})_f = n_0 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol}$$

soit $x_{\text{max}} = n_0 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Ainsi nous montrons que $x_{\infty} = x_{\text{max}}$ ce qui permet de vérifier que la transformation est bien totale.

⑥ À l'aide des réponses aux questions ④ et ⑤ nous exprimons le rapport demandé :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{x}{x_{\infty}}$$

qui nous permet de déduire la relation donnant l'avancement en fonction de σ , σ_{∞} et de l'avancement maximal x_{max} qui s'identifie à x_{∞} :

$$x = x_{\text{max}} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_{\infty}}$$

⑦ Numériquement, avec $\sigma = 0,200 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\sigma_{\infty} = 0,374 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ et $x_{\text{max}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$, nous trouvons :

$$x = 9,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

① Pour déterminer la vitesse de la réaction $v(t_1)$ à un instant de date t_1 , il suffit de tracer la tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1 et d'en calculer le coefficient directeur. Celui-ci correspond au terme $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_1}$ à l'instant de date t_1 qui apparaît dans l'expression de la vitesse.

En divisant la valeur de ce coefficient directeur par le volume du mélange réactionnel V , nous aboutissons à la valeur de la vitesse.

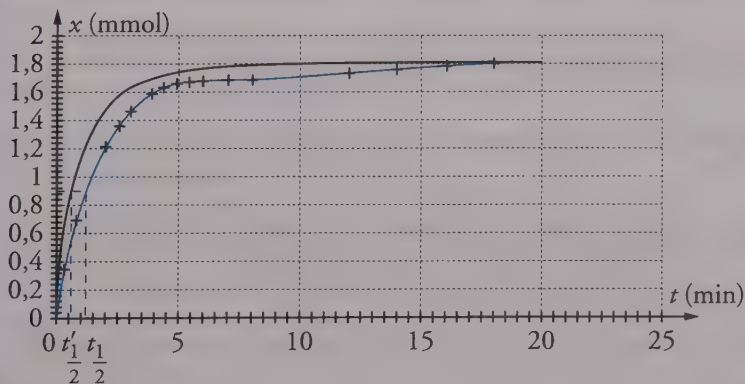
② La vitesse de réaction est proportionnelle au coefficient directeur de chacune des tangentes à la courbe $x = f(t)$. Si nous traçons plusieurs tangentes à la courbe $x = f(t)$, nous constatons que celles-ci sont de moins en moins inclinées par rapport à l'horizontale. Leur coefficient directeur diminue donc au cours du temps, ce qui nous permet d'affirmer que la vitesse de réaction diminue au cours du temps.

③ C'est la concentration des réactifs qui est le facteur cinétique permettant de justifier cette évolution. En effet lorsque la concentration des réactifs diminue, la vitesse de la réaction diminue.

④ 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 :

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

⑤ 1. La température est un facteur cinétique qui, lorsqu'elle augmente, conduit à une augmentation de la vitesse de réaction. Ainsi ici, la valeur de l'avancement maximal sera atteinte plus rapidement que dans l'expérience précédente. L'allure de la courbe est alors la suivante :



2. L'avancement final, ici maximal, est toujours le même, mais les variations de l'avancement étant plus importantes au cours du temps, la moitié de l'avancement final est aussi atteinte plus rapidement. La valeur du temps de demi-réaction $t'_{1/2}$ est donc inférieure à la valeur précédente.

Titrage avec une réaction lente

On souhaite déterminer la concentration C_{com} en peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) contenue dans une solution commerciale.

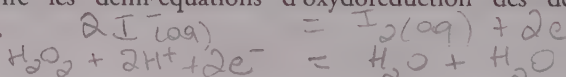
Pour cela, on se propose d'étudier la réaction entre les ions iodure I^- et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu acide. Cette réaction est lente et totale.

Ces deux espèces chimiques appartiennent aux couples d'oxydoréduction $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$. Parmi ces espèces, seul le diiode est coloré (jaune) en solution aqueuse.

L'étude de la cinétique se fait par spectrophotométrie.

1. ÉTUDE DE LA RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION ET PRÉPARATION DE LA SOLUTION

1 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples étudiés.



2 En déduire que la réaction entre ces deux couples a pour équation :



3 Comment évolue la coloration de la solution au cours du temps ?

4 Avant de faire réagir la solution commerciale d'eau oxygénée, on souhaite la diluer d'un facteur 10. Donner les principales étapes du protocole opératoire afin de préparer $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'eau

oxygénée de concentration $C_2 = \frac{C_{\text{com}}}{10}$.

→ on place

2. ÉTUDE D'UNE TRANSFORMATION PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

1 On utilise le spectrophotomètre pour réaliser la mesure de l'absorbance d'une solution aqueuse de diiode de concentration :

$$C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On mesure alors une absorbance $A_0 = 0,60$. Sachant que l'absorbance A est proportionnelle à la concentration en diiode, déterminer le coefficient de proportionnalité k .

$$A_0 = k C_0 \Rightarrow k = \frac{A_0}{C_0}$$

2 À une date $t = 0$, on mélange dans un becher une solution d'iodure de potassium de volume $V_1 = 25 \text{ mL}$ de concentration :

$$C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et acidifiée (les ions oxonium seront considérés en large excès) à une solution d'eau oxygénée de volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ et de concentration inconnue C_2 . On verse alors rapidement un faible volume (négligeable devant V_1 et V_2) de ce mélange réactionnel dans une cuve qu'on introduit dans le spectrophotomètre.

1. Compléter le tableau d'avancement donné en annexe (à rendre avec la copie).

2. Quelle relation littérale existe-t-il entre l'avancement x et la concentration en diiode dans le mélange réactionnel ?

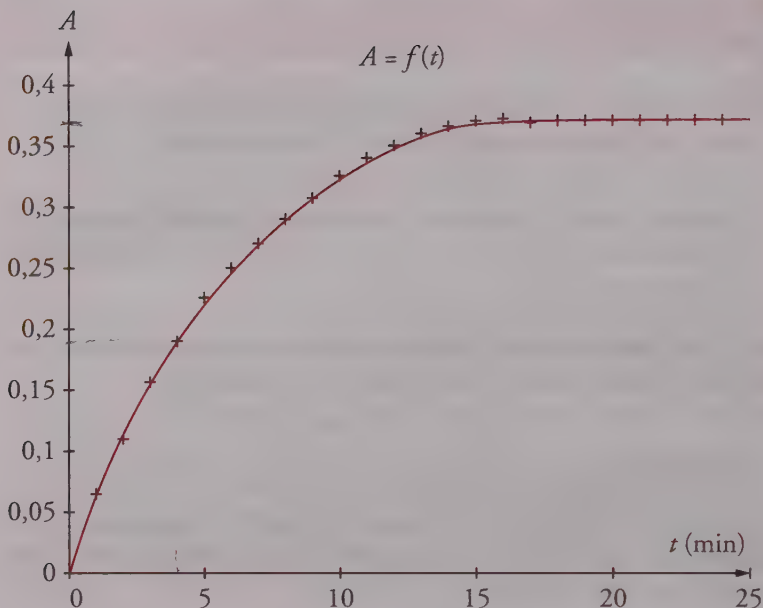
3. En déduire la relation littérale entre l'absorbance A et l'avancement x de la réaction étudiée.

$$A = k \frac{x}{V_1 + V_2}$$

4. En supposant que l'iodure de potassium est le réactif en défaut, quelle valeur numérique l'avancement devrait-il prendre lorsque le système chimique atteindra son état final ? En déduire la valeur finale de l'absorbance.

3. EXPLOITATION DE LA COURBE REPRÉSENTANT L'ABSORBANCE AU COURS DU TEMPS

Le spectrophotomètre est relié à un ordinateur qui trace la courbe représentant l'absorbance au cours du temps, le résultat est tracé sur la page suivante :



✓ 1 Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction v en fonction de V_1 , V_2 et x . Montrer qu'elle peut se mettre sous la forme $v = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA}{dt}$.

✓ 2 À partir de la courbe, dire comment évolue v au cours du temps. Interpréter cette évolution. *diminue*

✓ 3 Expliquer pourquoi on peut considérer qu'au bout de 15 minutes, le système a atteint son état final.

✓ 4 Déterminer après l'avoir défini le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

5 La valeur finale de l'absorbance est inférieure à la valeur trouvée à la question 2 2 4.

1. À partir de la valeur prise par l'absorbance dans l'état final, montrer que l'avancement maximal est $x_{\max} = 4,6 \times 10^{-4}$ mol.

L'hypothèse faite en 2 2 4 est-elle correcte ?

2. Déterminer la valeur de C_2 , en déduire celle de C_{com} .

3. La réaction étudiée a-t-elle toutes les caractéristiques d'une réaction de titrage ? Conclure.

Annexe

Équation chimique		$\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} + 2 \text{I}^-_{(aq)} + 2 \text{H}^+_{(aq)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{I}_{2(aq)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\text{I}^-)$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{I}_2)$
État en cours de transformation	x	$n(\text{H}_2\text{O}_2) - x$	$n(\text{I}^-) - 2x$	$n(\text{H}^+) - 2x$	$n(\text{H}_2\text{O}) + 2x$	$n(\text{I}_2) + x$
État final	x_{max}	$n(\text{H}_2\text{O}_2) - x_{\text{max}}$	$n(\text{I}^-) - 2x_{\text{max}}$	$n(\text{H}^+) - 2x_{\text{max}}$	$n(\text{H}_2\text{O}) + 2x_{\text{max}}$	$n(\text{I}_2) + x_{\text{max}}$

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Écriture de demi-équations d'oxydoréduction pour en déduire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.
- Connaître le mode opératoire d'une dilution.
- Utilisation de la spectrophotométrie.
- Exploitation d'un tableau d'évolution du système chimique pour déterminer l'avancement maximal d'une réaction.
- Vitesse volumique de réaction, temps de demi-réaction.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- ① Écrivez la demi-équation associée au couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en milieu acide.

Partie 2

- ② 2. Pensez que le mélange réactionnel a un volume total égal à $V_1 + V_2$.

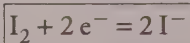
Partie 3

- ① Exprimez l'avancement x en fonction de l'absorbance A puis introduisez cette expression dans celle de la vitesse volumique de réaction pour la dériver par rapport au temps. Repérez les grandeurs constantes au cours du temps.

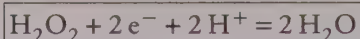
CORRIGÉ

1. ÉTUDE DE LA RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION
ET PRÉPARATION DE LA SOLUTION

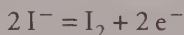
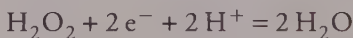
- 1 La demi-équation associée au couple I_2/I^- s'écrit :



et celle associée au couple H_2O_2/H_2O se note, en milieu acide :



- 2 Combinons ces deux demi-équations, de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même, pour obtenir l'équation de la réaction donnée :



- 3 La transformation conduit à la formation de diiode, seule espèce colorée dans le milieu réactionnel, qui donne **une coloration jaune de plus en plus foncée** à la solution.

Des solutions plus concentrées de diiode ont des couleurs pouvant aller de l'orange au marron.

- 4 La dilution de la solution commerciale ne modifie pas la quantité de matière de peroxyde d'hydrogène contenue dans le volume prélevé V_p de celle-ci, soit :

$$n(H_2O_2)_p = n(H_2O_2)_{\text{fil}} \text{ donc } C_{\text{com}} V_p = C_2 V_2 \text{ d'où } V_p = \frac{C_2 V_2}{C_{\text{com}}}$$

Numériquement, avec $C_2 = \frac{C_{\text{com}}}{10}$ et $V_2 = 50 \text{ mL}$, nous calculons :

$$V_p = 5,0 \text{ mL}$$

Nous prélevons donc un volume $V_p = 5,0 \text{ mL}$ de solution commerciale, contenue dans un becher, à l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL munie

d'une poire à pipeter. Ce prélèvement est versé dans une fiole jaugée de 50 mL que nous complétons avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La fiole est ensuite bouchée puis agitée pour homogénéiser la solution fille préparée.

2. ÉTUDE D'UNE TRANSFORMATION PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

1 L'absorbance étant proportionnelle à la concentration de la solution en diiode, nous pouvons écrire :

$$A_0 = k \cdot C_0 \quad \text{soit} \quad k = \frac{A_0}{C_0}.$$

Numériquement, avec $A_0 = 0,60$ et $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous obtenons :

$$k = 60 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 1. Le tableau d'évolution du système chimique est le suivant :

Équation chimique		$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{I}^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{I}_{2(\text{aq})}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$	excès	solvant	0
État en cours de transformation	x	$C_2 V_2 - x$	$C_1 V_1 - 2x$	excès	solvant	x
État final	x_{max}	$C_2 V_2 - x_{\text{max}}$	$C_1 V_1 - 2x_{\text{max}}$	excès	solvant	x_{max}

2. La quantité de matière de diiode dans le mélange à un instant quelconque s'exprime par :

$$n(\text{I}_2) = x, \quad \text{or} \quad [\text{I}_2] = \frac{n(\text{I}_2)}{V_1 + V_2}$$

donc :

$$[\text{I}_2] = \frac{x}{V_1 + V_2}$$

3. L'absorbance du mélange est proportionnelle à la concentration de celui-ci en diiode, soit :

$$A = k \cdot [\text{I}_2] \quad \text{donc} \quad A = \frac{k \cdot x}{V_1 + V_2}$$

4. Dans l'hypothèse où le réactif limitant de la transformation, supposée totale, est l'ion iodure, la quantité de matière de ce réactif sera nulle lorsque la réaction aura atteint son avancement maximal, soit :

$$n(\text{I}^-)_f = C_1 V_1 - 2x_{\max} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\max} = \frac{C_1 V_1}{2}.$$

Numériquement, avec :

$$C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad V_1 = 25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

nous trouvons :

$$x_{\max} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,63 \text{ mmol}$$

et en utilisant la relation établie au 2 2 3 avec $V_1 = 25 \times 10^{-3} \text{ L}$, $V_2 = 50 \times 10^{-3} \text{ L}$, $k = 60 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, ceci conduit à :

$$A_{\max} = 0,50$$

3. EXPLOITATION DE LA COURBE REPRÉSENTANT L'ABSORBANCE AU COURS DU TEMPS

1 Par définition, la vitesse volumique de réaction s'exprime ici par :

$$v = \frac{1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{dx}{dt}$$

Or, sachant que :

$$x = A \cdot \frac{V_1 + V_2}{k} \quad \text{d'après la relation établie au 2 2 3}$$

nous en déduisons que :

$$v = \frac{1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{d}{dt} \left(A \cdot \frac{V_1 + V_2}{k} \right)$$

qui, par dérivation par rapport au temps, où le terme $\frac{V_1 + V_2}{k}$ est constant, nous donne :

$$v = \frac{1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_1 + V_2}{k} \cdot \frac{dA}{dt} \quad \text{donc} \quad v = \frac{1}{k} \cdot \frac{dA}{dt}$$

qui est bien l'expression fournie dans l'énoncé.

2 L'expression établie au 1 montre, qu'à chaque instant, la vitesse volumique de réaction est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe $A = f(t)$. Or, les tangentes à cette courbe étant de moins en moins inclinées par rapport à l'horizontal, nous en déduisons que la **vitesse volumique de réaction décroît au cours du temps**.

Cette diminution de la vitesse volumique de réaction est due à la diminution de la concentration des réactifs (facteur cinétique).

3 Après 15 minutes, l'absorbance du milieu réactionnel n'évolue plus. Nous pouvons donc considérer que le système a atteint son état final.

4 Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de son avancement final :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} \quad \text{ou} \quad A(t_{1/2}) = \frac{A_f}{2} \quad \text{car } A \text{ et } x \text{ sont proportionnels.}$$

Nous cherchons donc l'abscisse $t_{1/2}$ du point de la courbe $A = f(t)$ ayant pour ordonnée $\frac{A_f}{2} = \frac{0,37}{2}$:

$$t_{1/2} = 3,9 \text{ min}$$

5 1. La relation établie au 2 2 3 permet d'écrire :

$$x_{\max} = A_{\max} \cdot \frac{V_1 + V_2}{k}$$

d'où numériquement, avec $A_{\max} = 0,37$, $k = 60 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_1 = 25 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $V_2 = 50 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous calculons :

$$x_{\max} = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,46 \text{ mmol}$$

ce qui est bien la valeur fournie dans l'énoncé. **L'hypothèse faite au 2 2 4 était incorrecte**, c'est donc le peroxyde d'hydrogène qui est le réactif limitant.

2. Dans l'hypothèse maintenant où le réactif limitant de la transformation, supposée totale, est le peroxyde d'hydrogène, la quantité de matière de ce réactif sera nulle lorsque la réaction aura atteint son avancement maximal, soit :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2)_f = C_2 V_2 - x_{\max} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\max} = C_2 V_2 \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{x_{\max}}{V_2}.$$

Numériquement, avec $V_2 = 50 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $x_{\text{max}} = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$, nous obtenons :

$$C_2 = 9,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

puis, comme $C_{\text{com}} = 10 \times C_2$:

$$C_{\text{com}} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 93 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Une réaction de titrage doit être associée à une transformation rapide, totale et unique. **Le premier de ces trois critères n'est pas vérifié pour la transformation** des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène, en conséquence celle-ci ne peut servir de support à un titrage direct.

Chimie et mouvement pour un projet scientifique

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

Dans le cadre d'un atelier scientifique ayant pour thème « Espace et mouvement », trois élèves s'interrogent sur les expériences qu'ils vont effectuer pour étudier des mouvements rectilignes.

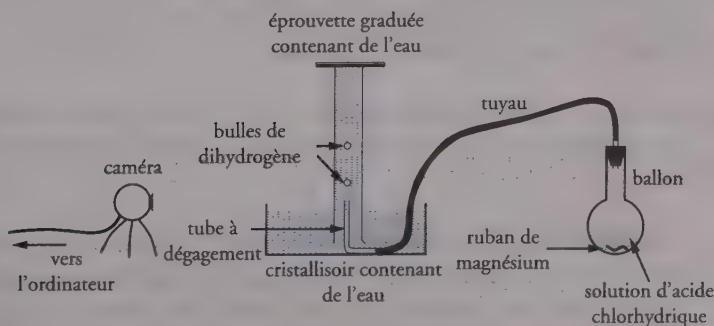
Élodie : Nous devrions étudier un mouvement ascendant et un mouvement descendant.

Arthur : J'ai une idée. Pour étudier le mouvement ascendant, nous pourrions filmer le mouvement dans l'eau de bulles de gaz.

Charlotte : Et si par exemple nous filmions le mouvement ascendant de bulles de dihydrogène produites par réaction de l'acide chlorhydrique avec le magnésium ?

Arthur : Et ensuite, pour comparer, nous pourrions filmer le mouvement d'une bille métallique lâchée dans l'air.

À l'aide d'une caméra reliée à un ordinateur, les élèves filment la transformation chimique entre l'acide chlorhydrique et le magnésium produisant du dihydrogène. Le schéma de l'expérience est reproduit ci-dessous.



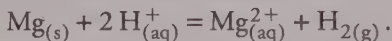
1. ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

À l'instant de date $t = 0$ s, le ruban de magnésium est mis en contact avec la solution d'acide chlorhydrique.

Les données nécessaires à la résolution de cette partie sont rassemblées dans le tableau suivant :

Solution d'acide chlorhydrique	Magnésium
Concentration : $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Volume : 40 mL	Masse du ruban : 0,12 g Masse molaire : $24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$	

L'équation de la réaction associée à la transformation chimique qui a lieu dans le ballon s'écrit :



1 Identifier les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette équation.

2 À partir des quantités de matière de réactifs introduites à l'instant de date $t = 0$ s, montrer que l'avancement maximal est :

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

(on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique).

3 La figure de l'annexe représente la variation de la valeur du volume de dihydrogène dégagé au cours du temps.

Déterminer graphiquement la valeur du volume de dihydrogène à l'état final et en déduire l'avancement final x_f de la réaction.

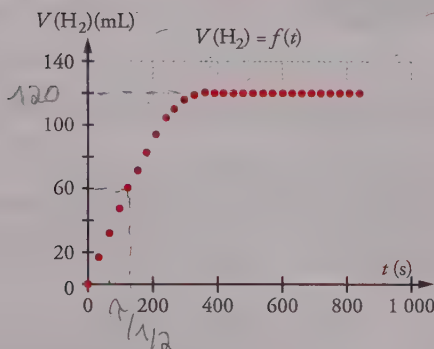
4 La transformation est-elle totale ? Justifier.

5 Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. La méthode doit apparaître sur la figure de l'annexe (à rendre avec la copie).

6 Afin de mieux suivre le mouvement ascendant des bulles de dihydrogène dans l'éprouvette graduée, on souhaite augmenter le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Proposer une méthode pour arriver à ce résultat.

on diminue la vitesse

Annexe



Voir l'Annabac 2009 Corrigés Physique S, sujet 19, pour les parties 2 et 3 de cet exercice.

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Notion de couple oxydant/réducteur.
- Mise en œuvre et utilisation d'un tableau d'évolution du système chimique, avancements final et maximal.
- Temps de demi-réaction, facteurs cinétiques.

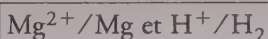
■ Conseils du correcteur

- 5 Pensez que puisque le volume de dihydrogène est proportionnel à l'avancement de la réaction, ces deux grandeurs évoluent de manière analogue.
- 6 Pour augmenter le temps de demi-réaction, il faut diminuer la vitesse de réaction.

CORRIGÉ

1. ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

① Dans une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant d'un couple réagit avec le réducteur de l'autre couple. Le premier capte les électrons qui sont cédés par le second. Compte tenu de l'équation de la réaction donnée nous pouvons ici identifier les couples :



② Calculons les quantités de matière initiales des réactifs mis en jeu :

$$n(\text{Mg})_i = \frac{m(\text{Mg})_i}{M(\text{Mg})} \quad \text{et} \quad n(\text{H}^+)_i = C \cdot V$$

soit numériquement, avec $m(\text{Mg})_i = 0,12 \text{ g}$, $M(\text{Mg}) = 24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V = 40 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous obtenons :

$$n(\text{Mg})_i = \frac{0,12}{24} = \frac{12 \times 10^{-2}}{24} = 0,50 \times 10^{-2} \text{ mol} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

et
$$n(\text{H}^+)_i = 0,50 \times 40 \times 10^{-3} = 20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dressons alors le tableau d'évolution du système chimique en considérant la transformation totale :

Équation chimique		$\text{Mg} + 2 \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$			
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$5,0 \times 10^{-3}$	20×10^{-3}	0	0
État final	x_{max}	$5,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}}$	$20 \times 10^{-3} - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

Si le magnésium est le réactif limitant alors sa quantité de matière sera nulle dans l'état final du système, soit :

$$n(\text{Mg})_f = 5,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}1} = 0 \text{ mol}$$

donc
$$x_{\text{max}1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Distinguez bien les deux valeurs d'avancement $x_{\text{max}1}$ et $x_{\text{max}2}$ qui correspondent chacune à une hypothèse différente quant à la nature du réactif limitant.

Si l'ion oxonium est le réactif limitant alors sa quantité de matière sera nulle dans l'état final du système, soit :

$$n(\text{H}^+)_{\text{f}} = 20 \times 10^{-3} - 2x_{\text{max } 2} = 0 \text{ mol} \text{ donc } x_{\text{max } 2} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Le réactif limitant est celui qui conduit à la plus petite valeur de l'avancement maximal, soit :

$$x_{\text{max}} = x_{\text{max } 1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ce qui correspond bien à la valeur fournie dans l'énoncé.

3 L'avancement final x_{f} de la réaction est atteint lorsque la composition du système chimique ne varie plus à l'échelle macroscopique : les quantités de matière des réactifs et produits restent constantes. Par conséquent, l'état final est atteint lorsque le volume de dihydrogène dégagé ne varie plus. Nous déterminons alors graphiquement :

$$V(\text{H}_2)_{\text{f}} = 120 \text{ mL}.$$

Or ce volume est lié à la quantité de matière de dihydrogène formé suivant la relation :

$$V(\text{H}_2)_{\text{f}} = n(\text{H}_2)_{\text{f}} \cdot V_{\text{m}} = x_{\text{f}} \cdot V_{\text{m}} \quad \text{donc} \quad x_{\text{f}} = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{f}}}{V_{\text{m}}}$$

en exploitant le tableau d'évolution du système chimique.

Numériquement, avec $V(\text{H}_2)_{\text{f}} = 120 \text{ mL}$ et $V_{\text{m}} = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$x_{\text{f}} = \frac{120 \times 10^{-3}}{24} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

4 La transformation est **totale** car $x_{\text{f}} = x_{\text{max}}$.

Remarque. Il est aussi possible de calculer le taux d'avancement final, ici $\tau = 1,0$, pour conclure.

5 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 :

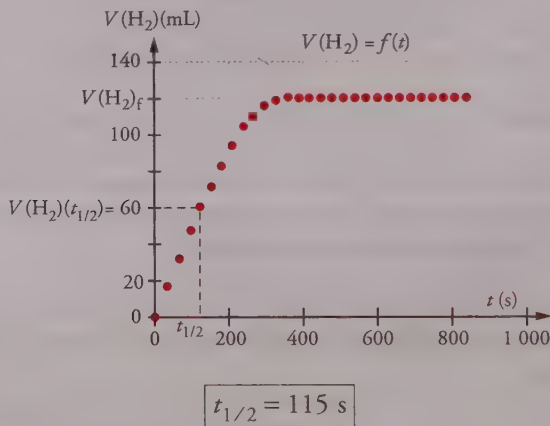
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{f}}}{2}.$$

Ici, lorsque l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale, il en est de même pour le volume de dihydrogène car ces deux

grandeurs sont proportionnelles $V(\text{H}_2) = x \cdot V_m$. Dès lors nous avons :

$$V(\text{H}_2)(t_{1/2}) = \frac{V(\text{H}_2)_f}{2} = \frac{120 \times 10^{-3}}{2} = 60 \times 10^{-3} \text{ L} = 60 \text{ mL}.$$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ s'obtient alors par lecture graphique comme étant l'abscisse du point de la courbe $V(\text{H}_2) = f(t)$ ayant pour ordonnée $V(\text{H}_2)(t_{1/2}) = 60 \text{ mL}$:



6 Pour augmenter le temps de demi-réaction, il faut diminuer la vitesse de réaction. Nous pouvons agir sur le facteur cinétique qu'est la température en refroidissant le ballon contenant le mélange réactionnel de magnésium et d'acide chlorhydrique.

Remarque. Il est aussi possible d'utiliser une solution moins concentrée en chlorure d'hydrogène apporté afin de jouer sur le facteur cinétique qu'est la concentration des réactifs, le magnésium restant le réactif limitant.

Comme un poisson dans l'eau

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

Document

L'aquariophilie est une passion qui touche de plus en plus d'amateurs mais aussi de néophytes. De nombreux facteurs peuvent contribuer à un déséquilibre dangereux pour la vie et la santé des poissons. Il est donc nécessaire de contrôler régulièrement la qualité de l'eau.

Le pH de l'eau est la première grandeur qu'il faut mesurer, au moins une fois par semaine, et ajuster éventuellement. En effet, certains poissons ne peuvent évoluer que dans un milieu acide (c'est le cas des poissons d'Amazonie comme les Néons ou les Tétras), d'autres dans un milieu basique (c'est le cas des poissons d'Amérique centrale comme les Platy et les Molly). Aucun de ces poissons ne tolère une trop forte teneur en ions ammonium (NH_4^+) ou en ions nitrite (NO_2^-) : le cycle de l'azote doit donc être surveillé en évitant soigneusement la surpopulation de l'aquarium et l'excès de nourriture.

D'après *Poissons et aquariums*, Larousse.

L'exercice suivant est destiné à préciser certains points de ce texte. On étudie d'abord un produit commercial utilisé pour diminuer le pH de l'eau de l'aquarium ; on s'intéresse ensuite à la formation des ions ammonium. NH_4^+

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

Certaines aides au calcul peuvent comporter des résultats ne correspondant pas au calcul à effectuer.

Le logarithme décimal est noté lg.

1. ÉTUDE D'UNE SOLUTION COMMERCIALE DESTINÉE À DIMINUER LE PH DE L'AQUARIUM

Sur l'étiquette du produit on peut lire que la solution commerciale S_0 est constituée d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$) mais aucune concentration n'est indiquée. La transformation conduisant à l'acide chlorhydrique étant totale, la concentration c_0 de la solution commerciale est égale à la concentration en ions H_3O^+ . On cherche à déterminer cette concentration en faisant un titrage pH-métrique. Pour cela on dilue 50 fois la solution commerciale et on procède au titrage d'un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution diluée S_A à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium S_B ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient la courbe de la figure 1. On a également fait apparaître la courbe représentant la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé.

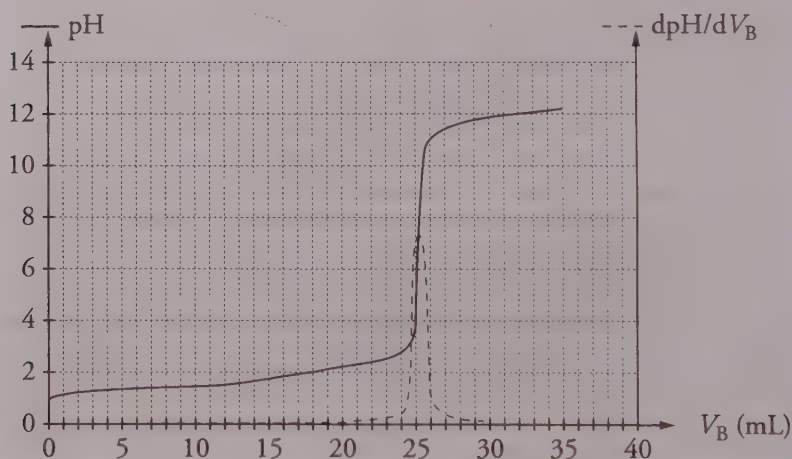


Figure 1. Titrage de la solution commerciale diluée par la soude

Données

- $\lg 8 \approx 0,9$
- $10^{6,4} \approx 2,5 \times 10^6$
- $\lg 5 \approx 0,7$
- $10^{-6,4} \approx 4,0 \times 10^{-7}$

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

2 Équivalence

1. Définir l'équivalence.

2. En déduire la valeur de la concentration des ions oxonium dans la solution diluée S_A .

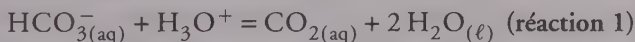
3. Montrer que dans la solution commerciale, la concentration des ions oxonium $[H_3O^+]$ est voisine de $2,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Cette valeur sera utilisée pour la suite de l'exercice.

3 On désire diminuer le pH de l'eau de l'aquarium et l'amener à une valeur proche de 6 alors qu'il était initialement égal à 7. Sur le mode d'emploi du fabricant on peut lire qu'il faut verser, en une fois, 20 mL de la solution commerciale dans 100 L d'eau. Pour simplifier le calcul, on considérera que le volume final reste égal à 100 L.

Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions H_3O^+ ?

4 L'eau étant toujours plus ou moins calcaire, elle contient des ions hydrogénocarbonate ($HCO_{3(aq)}^-$) dont il faut tenir compte. Les ions H_3O^+ introduits vont, en effet, réagir avec ces ions. L'équation associée à la réaction considérée est la suivante :



1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction 1 en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques présentes.

2. Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple $CO_{2(aq)}, H_2O/HCO_{3(aq)}^-$.

Déterminer sa valeur numérique.

Donnée

$$K_A = 10^{-6,4}.$$

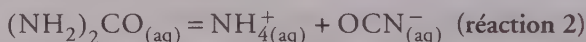
5 L'eau utilisée pour l'aquarium est très calcaire. Dans cette eau, les concentrations molaires initiales des espèces mises en jeu dans la réaction 1 sont telles que le quotient de réaction initial de cette réaction vaut : $Q_{r,i} = 5,0$.

1. En utilisant le critère d'évolution spontanée, montrer que des ions H_3O^+ sont consommés si l'eau est calcaire.

- ✓ 2. Le pH final sera-t-il supérieur, égal ou inférieur au pH calculé à la question 3 ?
- ✓ 3. Dans la notice du fabricant on trouve la phrase suivante : « Assurez-vous par des tests réguliers que votre eau est suffisamment calcaire car sinon il pourrait y avoir des risques de chutes acides... » Expliquer.

2. ÉTUDE DE LA FORMATION DES IONS AMMONIUM

L'urée, de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, est un polluant de l'aquarium. Elle est contenue dans les déjections de certains poissons et conduit, au cours d'une réaction lente, à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions cyanate OCN^- selon l'équation :



L'étude de la cinétique de cette réaction 2 peut être réalisée par conductimétrie. Pour cela on prépare un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution d'urée de concentration molaire en soluté apporté égale à $c = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on suit sa décomposition en la maintenant dans un bain marie à 45°C . À différentes dates, on mesure la conductivité de la solution.

La conductivité σ de cette solution peut s'exprimer en fonction des concentrations des espèces ioniques en solution et des conductivités molaires ioniques (les ions H_3O^+ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ sont en très faible quantité et pourront ne pas être pris en compte). On a donc la relation suivante :

$$\sigma = \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+] + \lambda_{\text{OCN}^-} [\text{OCN}^-].$$

- ✓ 1. Montrer que la concentration de la solution en ions $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

2 Évolution du système chimique

- ✓ 1. Compléter littéralement le tableau descriptif de l'évolution du système, figurant en **annexe** (à rendre avec la copie).
- ✓ 2. En déduire la relation, à chaque instant, entre la concentration en ions $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ en solution et l'avancement de la réaction.
- ✓ 3. Calculer l'avancement maximal x_{max} .

3 On peut ainsi représenter l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps (voir **figure 2** en annexe).

En déduire le taux d'avancement de la réaction à l'instant de date $t = 110$ min.

4 La vitesse volumique de réaction est donnée par la relation :

$v(t) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)$ où x est l'avancement de la réaction à l'instant de date t et V le volume de la solution.

Décrire, en utilisant la courbe précédente, l'évolution de cette vitesse.

5 En poursuivant l'expérience pendant une durée suffisante, on obtient une concentration finale : $[\text{NH}_4^+]_f = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déterminer le taux d'avancement final de cette transformation. Cette transformation est-elle totale ?

6 Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

7 Dans l'aquarium, la valeur de la température est seulement de 27°C . Tracer sur la **figure 2** en annexe l'allure de la courbe précédente à cette température.

8 Les ions ammonium finissent par se transformer en ions nitrate dont l'accumulation risque de compromettre la vie des poissons. Ces derniers ions constituent un aliment essentiel pour les plantes vertes de l'aquarium. Expliquer pourquoi dans tous les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être « bien planté ».

Annexe

État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
		$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	$\text{OCN}^-_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$			
État en cours d'évolution	x			
État final en supposant la transformation totale	x_{max}			

Tableau d'évolution du système chimique

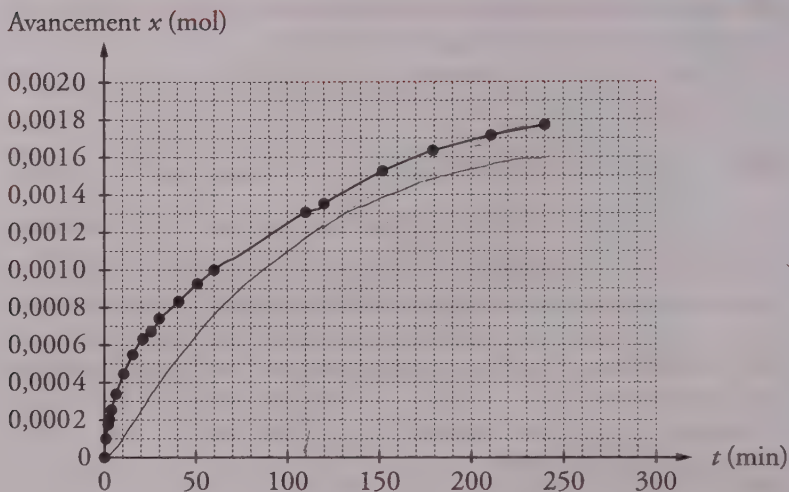


Figure 2. Cinétique de la décomposition de l'urée

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Suivi pH-métrique d'un dosage acido-basique.
- Définitions du pH, de la constante d'équilibre et de la constante d'acidité.
- Critère d'évolution spontanée.
- Suivi cinétique par conductimétrie, temps de demi-réaction.

■ Conseils du correcteur

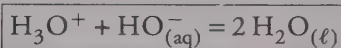
Partie 1

3. Considérez que seule la quantité de matière d'ions oxonium introduite se trouve finalement dans l'aquarium.
4. 2. La constante d'acidité K_A de ce couple est la constante d'équilibre associée à la réaction : $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_{3(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
5. 2. Rappelez-vous que le pH varie en sens inverse de la concentration des ions oxonium.

CORRIGÉ

1. ÉTUDE D'UNE SOLUTION COMMERCIALE DESTINÉE À DIMINUER LE PH DE L'AQUARIUM

1 L'équation de la réaction support du titrage s'écrit :



2 1. L'équivalence est l'état du système chimique à partir duquel 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 proportions stœchiométriques.

2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du dosage.

Équation chimique		$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} V_A$	$c_B V_{\text{BE}}$	solvant
État à l'équivalence	$x = x_E$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} V_A - x_E$	$c_B V_{\text{BE}} - x_E$	solvant

À l'équivalence les quantités de matières des réactifs titrant et à titrer sont nulles, d'où :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{E}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} V_A - x_E = 0 \text{ mol} \text{ donc } x_E = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} V_A$$

$$\text{et } n(\text{HO}^-)_{\text{E}} = c_B V_{\text{BE}} - x_E = 0 \text{ mol} \text{ donc } x_E = c_B V_{\text{BE}}.$$

Nous pouvons alors écrire :

$$x_E = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} V_A = c_B V_{\text{BE}}$$

soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} = \frac{c_B V_{\text{BE}}}{V_A}$$

Numériquement, avec $V_{\text{BE}} \approx 25,5 \text{ mL}$, nous calculons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} \approx \frac{4,0 \times 10^{-2} \times 25,5 \times 10^{-3}}{20,0 \times 10^{-3}} = \frac{4,0 \times 25,5 \times 10^{-2}}{4,0 \times 5,0}$$

donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} \approx 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La solution S_0 ayant été diluée 50 fois pour obtenir la solution S_A , nous avons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 50 \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_A} \approx 50 \times 5,1 \times 10^{-2}$$

donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 26 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ce qui est bien voisin de $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ proposé dans le sujet.

3 Dans le cas d'une simple dilution, la quantité de matière des ions oxonium serait inchangée, par conséquent le pH final de l'eau serait tel que :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]_f = -\lg \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduit}}}{V_{\text{eau}}} \\ &= -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V_{\text{introduit}}}{V_{\text{eau}}} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{2,5 \times 20 \times 10^{-3}}{100} = -\lg 5,0 \times 10^{-4} = -\lg 5,0 - \lg 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -0,7 - (-4)$$

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

Remarque : nous négligeons implicitement la quantité de matière d'ions oxonium initialement présente dans l'eau de l'aquarium devant celle introduite. Faites le calcul pour vérifier que cette approximation est justifiée.

4 1. Exprimons la constante d'équilibre K_1 associée à la **réaction 1** :

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

2. Par définition de la constante d'acidité du couple $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$ nous en déduisons :

$$\boxed{K_1 = \frac{1}{K_A}}$$

Ce qui conduit numériquement à :

$$K_1 = \frac{1}{10^{-6,4}} = 10^{6,4}$$

$$K_1 = 2,5 \times 10^6$$

5 1. Dans son état initial, le système chimique est dans une situation telle que :

$$Q_{r,i} < K_1$$

Il va donc spontanément évoluer dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction 1, ce qui correspond bien à la consommation des ions oxonium.

2. Puisqu'une partie des ions oxonium est consommée par les ions hydrogénocarbonate, la concentration finale des ions oxonium est plus faible que dans le cas d'une simple dilution (question 3). Nous en déduisons donc que le pH final sera en réalité **supérieur** à la valeur calculée au 3.

3. En revanche, si l'eau de l'aquarium n'est pas suffisamment calcaire (peu d'ions HCO_3^-), la concentration en ions oxonium peut devenir relativement importante suite à l'ajout de la solution commerciale S_0 et conduire à un milieu plus acide que prévu en eau calcaire, d'où la « chute acide ».

2. ÉTUDE DE LA FORMATION DES IONS AMMONIUM

1 Compte tenu des nombres stoechiométriques figurant dans l'équation de la réaction 2 de décomposition de l'urée nous pouvons écrire :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OCN}^-].$$

Dès lors, la conductivité de la solution peut s'écrire :

$$\sigma = \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+] + \lambda_{\text{OCN}^-} [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+] (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OCN}^-})$$

d'où :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OCN}^-}}$$

2 1. Complétons le tableau d'évolution :

		$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{aq})} = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OCN}^-_{(\text{aq})}$		
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
		$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	$\text{OCN}^-_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$	cV	0	0
État en cours d'évolution	x	$cV - x$	x	x
État final en supposant la transformation totale	x_{max}	$cV - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

2. À chaque instant, la concentration effective des ions ammonium dans le milieu réactionnel s'écrit :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{V}$$

donc :

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{x}{V}$$

3. Dans l'hypothèse d'une transformation totale, l'état final est atteint lorsque toute l'urée a disparu, soit :

$$n((\text{NH}_2)_2\text{CO})_f = 0 \text{ mol} = cV - x_{\text{max}}$$

donc :

$$x_{\text{max}} = cV$$

Nous calculons alors :

$$x_{\text{max}} = 0,020 \times 100,0 \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3 Le taux d'avancement τ d'une réaction est défini par $\tau = \frac{x}{x_{\text{max}}}$.

Sur le graphe représentant $x = f(t)$ nous lisons :

$$x(t = 110 \text{ min}) = 0,0013 \text{ mol},$$

ce qui nous permet de calculer le taux d'avancement de la réaction à l'instant de date $t = 110 \text{ min}$:

$$\tau(t = 110 \text{ min}) = \frac{x(t = 110 \text{ min})}{x_{\text{max}}} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}}$$

$$\tau(t = 110 \text{ min}) = 0,65$$

④ L'expression de la vitesse volumique de réaction montre qu'à un instant de date t_i , la vitesse est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente (T_i) à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_i . Or les tangentes à la courbe $x = f(t)$ sont de moins en moins inclinées par rapport à l'horizontale, ce qui implique que la vitesse de réaction **diminue** au cours du temps.

⑤ Après une durée suffisante, l'avancement final x_f est tel que :

$$x_f = [\text{NH}_4^+]_f V$$

d'où le taux d'avancement final de la réaction :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_f V}{x_{\max}} = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 100,0 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}}$$

$$\tau = 1,0$$

La transformation est donc **totale**.

⑥ Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de l'avancement final :

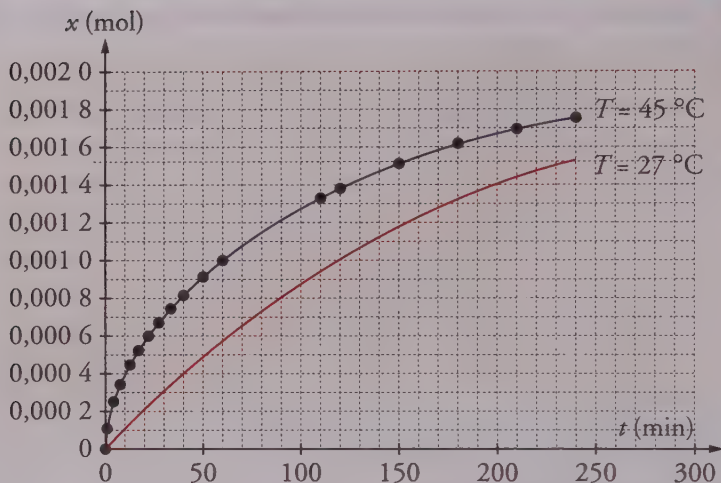
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} \text{ soit } x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} \text{ dans le cas d'une transformation totale.}$$

Nous lisons donc l'abscisse du point de la courbe $x = f(t)$ dont

$$\text{l'ordonnée vaut } \frac{2,0 \times 10^{-3}}{2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol pour déterminer } t_{1/2} :$$

$$t_{1/2} = 60 \text{ min}$$

⑦ La température est un facteur cinétique qui, lorsqu'elle diminue, conduit à une diminution de la vitesse volumique de réaction. L'avancement de la réaction de décomposition de l'urée augmente moins vite à 27 °C dans l'aquarium, qu'à 45 °C dans l'expérience, donc :



- 8 Avec un aquarium « bien planté », la présence de plantes vertes aquatiques conduit à une diminution de la quantité d'ions nitrate dont elles se nourrissent. Ainsi ces ions, résultant de la transformation des ions ammonium, ne s'accumulent pas dans l'aquarium et ne compromettent pas la vie des poissons.

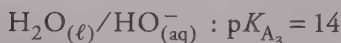
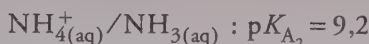
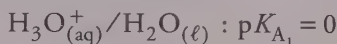
Propriétés des solutions d'ammoniac

$$C_0 V_0 = C V \quad \checkmark$$

$$C = \frac{C_0}{100} = 1,1 \times 10^{-2}$$

Données et rappels

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- pK_A des couples acide/base suivants :



• Conductimétrie :

La conductivité σ d'une solution contenant des espèces ioniques X_i est fonction des concentrations molaires effectives $[X_i]$ de ces ions dans la solution selon la loi :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i].$$

σ s'exprime en $S \cdot m^{-1}$, λ_i conductivité molaire ionique en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et les concentrations $[X_i]$ en $mol \cdot m^{-3}$

- Valeurs des conductivités molaires ioniques (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) :

$$\lambda(HO^-_{(aq)}) = 199 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\lambda(NH_4^+_{(aq)}) = 73,4 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

Une solution commerciale S_0 d'ammoniac $NH_{3(aq)}$ de concentration $C_0 = 1,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ peut être utilisée, après dilution, comme produit nettoyant (évier, lavabos,...) ou comme produit détachant (moquette, tapis,...).

On se propose d'étudier la solution S d'ammoniac de concentration C_S : S est 100 fois plus diluée que S_0 .

1. PRÉPARATION DE LA SOLUTION DILUÉE S

Faire la liste de la verrerie nécessaire pour préparer précisément un volume $V = 1,00 \text{ L}$ de S à partir de S_0 .

*bécher, pipette, arçage, fiole jaugée
de 10 mL, pissette et L*

2. TITRAGE DE LA SOLUTION DILUÉE S

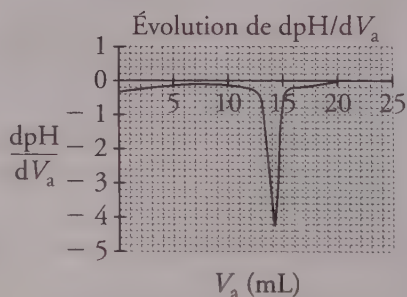
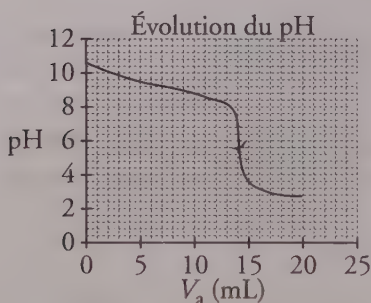
On se propose de vérifier la valeur de la concentration C_0 de S_0 .

Pour cela, la solution S est titrée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans un volume $V_S = 20 \text{ mL}$ de la solution S, on verse progressivement la solution d'acide chlorhydrique et on mesure après chaque ajout le pH du mélange.

On peut alors tracer la courbe d'évolution du pH en fonction du volume de solution acide ajoutée V_a à l'aide d'un logiciel approprié. On trace

aussi la courbe d'évolution de la dérivée $\frac{dpH}{dV_a}$ en fonction de V_a .



Évolutions de pH et de $\frac{dpH}{dV_a}$

❶ Faire un schéma légendé du dispositif expérimental de titrage.

❷ Réaction de titrage

❶ Écrire l'équation bilan de la réaction de titrage (1) de la solution d'ammoniac S.

❸ Détermination des concentrations

❶ À partir des données expérimentales, déterminer le volume de solution acide versé à l'équivalence V_{aE} . Préciser la méthode employée.

- ✓ 2. En déduire la valeur de la concentration C_S de la solution diluée S. Déterminer alors la valeur de la concentration C_0 de la solution S_0 . Comparer la valeur trouvée à la valeur de C_0 donnée au début de l'énoncé.

Remarque. Pour la suite de l'exercice, on utilisera la valeur de C_0 donnée au début de l'énoncé et la valeur correspondante de C_S .

4 Autre repérage de l'équivalence

✓ Parmi les indicateurs colorés du tableau ci-dessous, déterminer celui qu'il faut ajouter à la solution pour procéder le plus efficacement possible au titrage précédent par une méthode colorimétrique. Justifier ce choix. Qu'observe-t-on autour de l'équivalence dans ce cas ?

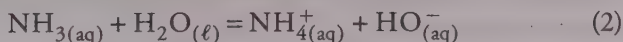
Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 – 4,6	Bleu-violet
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge

3. ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DANS LA SOLUTION DILUÉE S

On considère maintenant un volume $U_S = 1,0$ L de la solution S.

1 Réaction acido-basique dans S

L'équation bilan, notée (2) de la réaction entre l'ammoniac et l'eau est :



- ✓ 1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction (2).
- ✓ 2. Exprimer K en fonction de K_e et K_{A_2} . Calculer K .

2 Composition de S

1. Reproduire puis compléter sur votre copie le tableau d'avancement ci-après, associé à la transformation modélisée par la réaction d'équation (2).

Tableau d'avancement

✓ **2.** En supposant que x_{eq} est négligeable par rapport au produit $C_S U_S$, montrer que :

$$K \approx \frac{x_{\text{eq}}^2}{C_S U_S^2}$$

3. En déduire la valeur de x_{eq} . L'hypothèse faite est-elle justifiée ?

3 Étude conductimétrique

La valeur de la conductivité de la solution diluée S est :

$$\sigma = 8,52 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

1. En déduire la valeur commune de la concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) des ions NH_4^+ et HO^- dans la solution S.

2. Déterminer alors la valeur du pH de la solution S. Ce résultat est-il en accord avec les données expérimentales ?

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Dilution.
- Exploitation de courbes associées à un titrage pH-métrique.
- Expression d'une constante d'équilibre en fonction de K_e et K_A .
- Conductimétrie.

■ Conseils du correcteur

Partie 2

③ 1. L'utilisation de la fonction dérivée $\frac{dpH}{dV_a}$ est plus précise que la mise en œuvre de la méthode des « tangentes parallèles ».

④ N'oubliez pas que le mélange réactionnel voit son pH diminuer au cours du titrage.

Partie 3

2. Multipliez numérateur et dénominateur de l'expression obtenue au

① 1. par $[H_3O^+]_{eq}$.

③ 1. Attention à l'unité de la concentration molaire en conductimétrie.

CORRIGÉ

1. PRÉPARATION DE LA SOLUTION DILUÉE S

Lors de la dilution de la solution S_0 , la quantité de matière d'ammoniac contenue dans le volume V_p prélevé se conserve, d'où :

$$C_0 V_p = C_S V$$

$$\text{soit } V_p = \frac{C_S V}{C_0}.$$

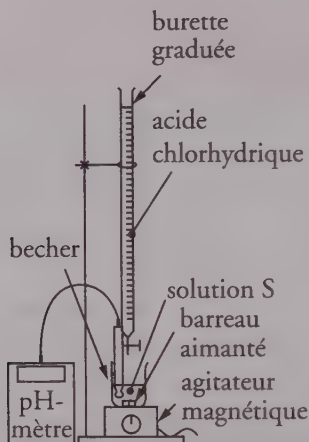
Numériquement, avec $\frac{C_S}{C_0} = \frac{1}{100}$ et $V = 1,00 \text{ L}$, nous calculons :

$$V_p = 1,00 \times 10^{-2} \text{ L} = 10,0 \text{ mL}.$$

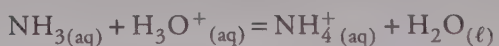
Il nous faudra donc **un becher de 50 mL, une pipette jaugée de 10 mL munie d'une poire à pipeter, une fiole jaugée de 1 L et une pissette d'eau distillée** pour préparer la solution S d'ammoniac.

2. TITRAGE DE LA SOLUTION DILUÉE S

- 1 Représentons le schéma légendé du dispositif de titrage :



- 2 L'équation de la réaction de titrage acido-basique s'écrit :



- 3 1. Le volume versé à l'équivalence V_{aE} correspond à l'abscisse du minimum de la courbe $\frac{\text{d}p\text{H}}{\text{d}V_{\text{a}}}$.

Nous déterminons graphiquement :

$$V_{\text{aE}} = 14 \text{ mL}$$

La petite taille du graphique figurant dans l'énoncé ne nous permet raisonnablement pas de proposer une valeur plus précise.

Remarque. Il est aussi possible d'utiliser la méthode des « tangentes parallèles » sur le graphe représentant $\text{pH} = f(V_{\text{a}})$.

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

Équation chimique		$\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$				
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)				
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$C_S V_S$	$C_a V_{\text{aE}}$	0	solvant	
État à l'équivalence	x_E	$C_S V_S - x_E$	$C_a V_{\text{aE}} - x_E$	x_E	solvant	

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

$$n(\text{NH}_3)_E = 0 \text{ mol} = C_S V_S - x_E \text{ soit } x_E = C_S V_S$$

et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_E = 0 \text{ mol} = C_a V_{aE} - x_E \text{ soit } x_E = C_a V_{aE}.$

Nous obtenons alors par égalisation :

$$C_S V_S = C_a V_{aE} \text{ soit } C_S = \frac{C_a V_{aE}}{V_S}.$$

Numériquement, avec $C_a = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_{aE} = 14 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $V_S = 20 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous obtenons :

$$C_S = 11 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Par suite, puisque $C_0 = 100 \times C_S$, alors :

$$C_0 = 11 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ce qui est exactement la valeur de C_0 donnée au début de l'énoncé.

4 Un indicateur coloré doit être choisi, pour repérer l'équivalence d'un titrage, de manière à ce que sa zone de virage contienne le pH du point équivalent. Ce dernier est légèrement inférieur à 6 pour le titrage auquel nous nous intéressons. Nous choisirons donc le **rouge de méthyle**, dont la zone de virage s'étend de 4,2 à 6,2, pour repérer l'équivalence.

Dans ce cas, l'indicateur coloré vire **du jaune au rouge** lors du titrage.

3. ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DANS LA SOLUTION DILUÉE S

1 1. La constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction (2) s'écrit :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}$$

2. En multipliant les numérateur et dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$, nous obtenons :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

soit après réarrangement :

$$K = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

et nous aboutissons à :

$$K = \frac{K_e}{K_{A_2}}$$

Numériquement, avec $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ et $K_{A_2} = 10^{-pK_{A_2}} = 10^{-9,2}$, nous calculons :

$$K = 1,6 \times 10^{-5}$$

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

Équation		$\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$			
État	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	$C_S U_S$	solvant	0	0
État final	$x_{\text{éq}}$	$C_S U_S - x_{\text{éq}}$	solvant	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

2. Utilisons les données figurant dans le tableau pour exprimer K en fonction de $x_{\text{éq}}$:

$$K = \frac{\frac{x_{\text{éq}}^2}{U_S^2}}{\left(\frac{C_S U_S - x_{\text{éq}}}{U_S}\right)} \simeq \frac{\frac{x_{\text{éq}}^2}{U_S^2}}{\frac{C_S U_S}{U_S}}$$

en considérant que $x_{\text{éq}}$ est négligeable devant $C_S U_S$ soit $C_S U_S - x_{\text{éq}} \simeq C_S U_S$. L'expression approchée de K se simplifie alors et nous aboutissons à :

$$K = \frac{x_{\text{éq}}^2}{C_S U_S^2}$$

3. Nous avons donc $x_{\text{éq}} = U_S \sqrt{K C_S}$, avec numériquement, $U_S = 1,0 \text{ L}$, $K = 1,6 \times 10^{-5}$ et $C_S = 11 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$x_{\text{éq}} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Remarque. La valeur $x_{\text{éq}} = -4,2 \times 10^{-4}$ mol, bien que mathématiquement acceptable, n'a pas de sens d'un point de vue chimique.

Nous montrons ainsi que

$C_S U_S = 11 \times 10^{-3} \text{ mol} \gg 0,42 \times 10^{-3} \text{ mol} = x_{\text{éq}}$, c'est-à-dire que $x_{\text{éq}}$ est bien négligeable devant $C_S U_S$.

3 1. La conductivité de la solution S dépend des concentrations molaires des espèces ioniques en solution et s'exprime par :

$$\sigma = \lambda(\text{NH}_4^+) \cdot [\text{NH}_4^+] + \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-].$$

Or, d'après l'équation de réaction (2),

$[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-]$, donc :

$$\sigma = (\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)) \cdot [\text{HO}^-]$$

puis :

$$[\text{HO}^-] = \frac{\sigma}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)} = [\text{NH}_4^+].$$

Numériquement, avec $\sigma = 8,52 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,

$\lambda(\text{HO}^-) = 199 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

et $\lambda(\text{NH}_4^+) = 73,4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{HO}^-] = 0,313 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \\ &= 3,13 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

La contribution des ions oxonium à la conductivité de la solution est négligée devant celle des autres ions dont les concentrations molaires sont nettement plus importantes, et ce, bien que la conductivité molaire ionique des ions oxonium soit la plus élevée.

2. La concentration molaire des ions hydroxyde en solution aqueuse est toujours liée à celle des ions oxonium par le produit ionique de l'eau, ainsi :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}.$$

$$\text{Et donc : } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

ce qui conduit numériquement, avec $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

et $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 3,13 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à :

$$\text{pH} = 10$$

Ce résultat est en assez bon accord avec la représentation graphique de $\text{pH} = f(V_a)$, laquelle donne un pH initial compris en 10 et 11 pour la solution S dans laquelle l'acide chlorhydrique n'a pas encore été ajouté.

Réactions totales ?

Les trois parties de l'exercice sont indépendantes.

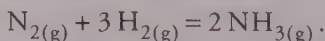
1. L'AMMONIAC

Document

La synthèse industrielle de l'ammoniac s'effectue en phase gazeuse. Les réactifs dihydrogène et diazote sont introduits dans les proportions stœchiométriques. La réaction a lieu en présence d'un catalyseur qui est du ruthénium sur un support de graphite, sous une pression comprise entre $100 \cdot 10^5$ Pa et $200 \cdot 10^5$ Pa et à une température comprise entre 350°C et 500°C .

D'après <http://www.iupac.org>

L'équation associée à la réaction de synthèse est :



Dans un réacteur, on mélange $1,0 \cdot 10^2$ mol de diazote et $3,0 \cdot 10^2$ mol de dihydrogène.

Le taux d'avancement final de cette réaction est $\tau = 0,70$.

- ❶ Donner l'expression du taux d'avancement final et la signification des termes utilisés.
- ❷ La réaction de synthèse de l'ammoniac est-elle une réaction totale ? Justifier la réponse.
- ❸ Établir le tableau d'avancement relatif à cette réaction.
En déduire la composition finale en quantité de matière du mélange.

- 4 Quel intérêt a-t-on d'un point de vue microscopique à choisir une température élevée lors d'une transformation chimique ?
- 5 Quel est le rôle du catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac ?

2. LA SOLUTION AQUEUSE D'AMMONIAC

Données

Dans les conditions expérimentales de l'exercice, on a :

- volume molaire d'un gaz : $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Un volume gazeux d'ammoniac $v = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ L}$ est dissous dans de l'eau distillée pour obtenir $V_s = 1,0 \text{ L}$ de solution aqueuse d'ammoniac S.

- 1 Donner l'expression, puis calculer la quantité de matière d'ammoniac n_0 contenue dans le volume gazeux v .
- 2 Le pH de la solution S est mesuré et a pour valeur 10,6.
1. Rappeler la définition d'une base selon Brönsted.
2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique de l'ammoniac avec l'eau.
3. Calculer la quantité de matière en ions hydroxyde présente dans la solution S.
4. La transformation chimique associée à la réaction dont l'équation a été écrite en 2. est-elle totale ? Justifier la réponse.

3 Détermination de la constante d'acidité

1. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction 2 et déterminer sa valeur.
2. En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

3. ÉTUDE D'UN MÉLANGE D'ACIDE ÉTHANOÏQUE ET D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'AMMONIAC

Données

Dans les conditions expérimentales de l'exercice, on a :

- produit ionique de l'eau $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$;
- pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9,2$;
- pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^- = 4,8$.

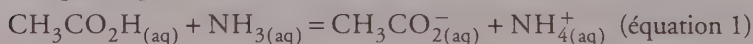
Expérience

État initial : dans un becher, on introduit $V_A = 100,0$ mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_A = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol $\cdot$ L $^{-1}$ et $V_B = 40,0$ mL d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $c_B = 5,0 \cdot 10^{-1}$ mol $\cdot$ L $^{-1}$. Dans cet état, on néglige la présence d'ions CH_3CO_2^- et NH_4^+ . Toutes les grandeurs relatives à cet état seront notées avec i en indice.

État d'équilibre : le pH du mélange est mesuré et a pour valeur 9,2. Toutes les grandeurs dans cet état seront notées avec éq en indice.

Questions

La transformation chimique qui a lieu est modélisée par la réaction chimique d'équation :



1 Détermination du quotient de réaction

1. Donner l'expression littérale puis calculer le quotient de réaction du système dans l'état d'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$.
2. Quelle est la valeur du quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$? Le comparer à $Q_{r,\text{éq}}$ et conclure sur l'évolution du système.

2 Composition du mélange

1. Pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.
2. En déduire la relation entre $[\text{NH}_3]_{\text{éq}}$ et $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$ dans le mélange étudié.
- 3 Donner, en la justifiant, la relation entre $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$.

4 La mesure de la conductivité de la solution S a permis de connaître la concentration en ions ammonium lorsque l'équilibre est atteint. Sa valeur est $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. En déduire la quantité de matière des espèces NH_4^+ , CH_3CO_2^- , NH_3 et CH_3COOH présentes dans le mélange à l'équilibre. On pourra s'aider éventuellement d'un tableau d'avancement.

2. La transformation chimique entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac, modélisée par la réaction chimique d'équation 1, est-elle totale ?

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Utilisation d'un tableau d'évolution du système chimique pour déterminer une composition finale en quantités de matière et un taux d'avancement final.
- Interprétation microscopique du facteur cinétique température, rôle d'un catalyseur.
- Expression et calcul d'une constante d'équilibre de réaction acido-basique en utilisant les valeurs de K_a et K_e , diagramme de prédominance.
- Expression du quotient de réaction, critère d'évolution spontanée.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

4 Pensez qu'au niveau microscopique, la transformation des réactifs en produits nécessite que les premiers se rencontrent avec suffisamment d'énergie.

Partie 2

2 4. La stœchiométrie de l'équation de la réaction écrite au 2 2. montre qu'il se forme autant de quantité de matière d'ammoniac qu'il ne disparaît de quantité de matière d'ions hydroxyde.

Partie 3

2 2. Remarquez que la valeur du pH du mélange est égale à celle du $\text{p}K_a$ du couple en question.

4 2. Calculez la valeur du taux d'avancement final de la réaction pour conclure.

CORRIGÉ

1. L'AMMONIAC

- 1 Le taux d'avancement final s'exprime par :

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

où x_f et $x_{\max}$ sont les **avancements** respectivement **final** et **maximal**.

- 2 La **transformation** qui conduit à l'ammoniac **n'est pas totale** car le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à 1 ($\tau = 0,70$).

- 3 Dressons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$1,0 \times 10^2$	$3,0 \times 10^2$	0
État intermédiaire	x	$1,0 \times 10^2 - x$	$3,0 \times 10^2 - 3x$	$2x$
État final	x_f	$1,0 \times 10^2 - x_f$	$3,0 \times 10^2 - 3x_f$	$2x_f$

Ne soyez pas surpris par les valeurs importantes des quantités de matière mises en jeu ; il s'agit d'une synthèse industrielle.

Sachant que $x_f = \tau \cdot x_{\max}$, nous en déduisons les expressions des quantités de matière finales pour chaque espèce chimique :

$$n(\text{N}_2)_f = 1,0 \times 10^2 - \tau \cdot x_{\max}, \quad n(\text{H}_2)_f = 3,0 \times 10^2 - 3 \times \tau \cdot x_{\max},$$

et

$$n(\text{NH}_3)_f = 2 \times \tau \cdot x_{\max}.$$

Dans l'hypothèse d'une transformation totale, tous les réactifs seraient consommés dans l'état final car le mélange initial est stœchiométrique, donc :

$$n(\text{N}_2)_f = 1,0 \times 10^2 - x_{\max} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\max} = 1,0 \times 10^2 \text{ mol}.$$

Ainsi, avec $\tau = 0,70$, nous pouvons calculer :

$$n(\text{N}_2)_f = 0,3 \times 10^2 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2)_f = 0,9 \times 10^2 \text{ mol},$$

et

$$n(\text{NH}_3)_f = 1,4 \times 10^2 \text{ mol}$$

4 Effectuer une transformation chimique à température élevée conduit, d'un point de vue microscopique, à une **augmentation de la fréquence des chocs efficaces** entre réactifs car l'agitation thermique des espèces chimiques est plus importante, et contribue à les rendre « **plus** » efficaces car plus énergétiques.

5 Le catalyseur permet d'**augmenter la vitesse de la réaction** mais sans modifier l'avancement final de la réaction. Il n'est pas consommé lors de la transformation.

2. LA SOLUTION AQUEUSE D'AMMONIAC

1 Exprimons la quantité n_0 d'ammoniac contenue dans le volume v de gaz :

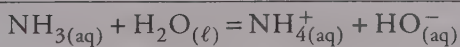
$$n_0 = \frac{v}{V_m}$$

Numériquement, avec $v = 2,4 \times 10^{-1} \text{ L}$ et $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons :

$$n_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2 1. Une base, selon Brönsted, est une **espèce chimique capable de capter un proton H^+** .

2. L'équation de la réaction acido-basique entre l'ammoniac et l'eau s'écrit :



3. Le pH de la solution S permet d'exprimer sa concentration molaire en ions oxonium à l'équilibre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}}$$

laquelle est liée à celle des ions hydroxyde par le produit ionique de l'eau :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = K_e \quad \text{soit} \quad [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

ou encore :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}.$$

$$\text{Rappel : } K_e = 10^{-\text{p}K_e}.$$

La quantité de matière d'ions hydroxyde contenue dans le volume V_s de la solution S s'obtient alors aisément :

$$n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \cdot V_s = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} \cdot V_s.$$

Numériquement, avec $V_s = 1,0 \text{ L}$, $\text{pH} = 10,6$ et $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$,

$$n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

4. Dans l'hypothèse où la transformation modélisée par l'équation de la réaction écrite au 2. serait totale, et compte tenu de sa stœchiométrie, il se formerait autant d'ions hydroxyde que de molécules d'ammoniac initialement présentes, ainsi :

$$n(\text{HO}^-)_{\text{max}} = n_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Or nous constatons que :

$$n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} < n(\text{HO}^-)_{\text{max}}$$

par conséquent la transformation étudiée n'est pas totale.

3 1. La constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction écrite au 2. est telle que :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}$$

avec $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$ compte tenu de la stœchiométrie de la réaction

et $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} = \frac{n_0 - n(\text{HO}^-)_{\text{éq}}}{V_s}$, soit :

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2 \cdot V_s}{n_0 - n(\text{HO}^-)_{\text{éq}}} \\ &= \frac{10^{2 \times (\text{pH} - \text{p}K_e)} \cdot V_s}{n_0 - n(\text{HO}^-)_{\text{éq}}} \end{aligned}$$

Numériquement, avec :

$V_s = 1,0 \text{ L}$, $n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$,
 $n_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, $\text{pH} = 10,6$ et $\text{p}K_e = 14$,
 nous obtenons :

$$K = 1,7 \times 10^{-5}$$

Utilisez les valeurs non arrondies des résultats obtenus précédemment pour faire l'application numérique.

2. Multiplions numérateur et dénominateur de l'expression de la constante d'équilibre K par la concentration molaire effective des ions oxonium :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

nous pouvons alors exprimer K en fonction du produit ionique de l'eau et de la constante d'acidité K_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$K = \frac{1}{K_a} \cdot K_e \quad \text{donc} \quad K_a = \frac{K_e}{K}$$

Numériquement, avec $K = 1,7 \times 10^{-5}$ et $K_e = 10^{-14}$, nous calculons :

$$K_a = 5,9 \times 10^{-10}$$

Nous pouvons calculer :

$$\text{p}K_a = -\log K_a = 9,2,$$

ce qui est bien la valeur donnée dans la partie 3, validant ainsi notre résultat.

3. ÉTUDE D'UN MÉLANGE D'ACIDE ÉTHANOÏQUE ET D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'AMMONIAC

1. Le quotient de la réaction à l'équilibre n'est autre que la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction fournie dans l'énoncé :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

Ce quotient peut s'exprimer à l'aide des constantes d'acidité associées à chacun des couples acide/base mis en jeu, toujours en utilisant « l'artifice » qui consiste à multiplier numérateur et dénominateur par la concentration molaire effective des ions oxonium :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

donc :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}$$

Numériquement, avec $K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 10^{-4,8}$ et $K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 10^{-9,2}$, nous trouvons :

$$Q_{r,\text{éq}} = 2,5 \times 10^4$$

2. Le quotient de réaction initial a pour expression :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{NH}_4^+]_i \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i}{[\text{NH}_3]_i \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_i}$$

avec $[\text{NH}_4^+]_i \approx [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_i \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ car la présence de ces deux espèces est négligée.

Nous calculons alors aisément :

$$Q_{r,i} = 0$$

Le système chimique est donc initialement dans la situation où $Q_{r,i} < Q_{r,\text{éq}}$. Il va donc spontanément évoluer dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction considérée.

2 1. Le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est le suivant :



Aucune des deux espèces chimiques de ce couple ne prédomine dans une solution de pH = 9,2.

2. Pour le mélange étudié, le pH mesuré est égal au $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, en conséquence nous en déduisons que :

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$$

3. Compte tenu de la stœchiométrie de l'équation de la réaction, et du fait que les quantités de matière initiales des ions ammonium et éthanoate sont nulles, nous pouvons conclure que, pour tout état du système :

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

4. 1. Dressons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{NH}_4^+$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$c_A V_A$	$c_B V_B$	0	0
État à l'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$c_A V_A - x_{\text{éq}}$	$c_B V_B - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

Le volume total du système est donc $V_A + V_B$. Nous pouvons alors exprimer les différentes quantités de matière des espèces chimiques en solution à l'équilibre :

$$n(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}} = x_{\text{éq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot (V_A + V_B) = n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{éq}}$$

et :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = c_A V_A - x_{\text{éq}} = c_A V_A - [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot (V_A + V_B)$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{éq}} = c_B V_B - x_{\text{éq}} = c_B V_B - [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot (V_A + V_B).$$

Numériquement, avec :

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_A = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$c_B = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, V_A = 100,0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$\text{et } V_B = 40,0 \times 10^{-3} \text{ L, nous obtenons :}$$

$$n(\text{NH}_4^+)_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)_{\text{éq}} = 9,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{éq}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol et } n(\text{NH}_3)_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2. Évaluons le taux d'avancement final de la réaction pour déterminer si la transformation est totale ou non :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot (V_A + V_B)}{x_{\text{max}}}.$$

Dans l'hypothèse d'une transformation totale, l'avancement maximal $x_{\max}$ est atteint et le réactif limitant est intégralement consommé. Ici, si l'acide éthanóïque est le réactif limitant alors :

$$x_{\max 1} = n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_i = c_A V_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

alors que si c'est l'ammoniac le réactif limitant, nous avons :

$$x_{\max 2} = n(\text{NH}_3)_i = c_B V_B = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La valeur de l'avancement maximal à retenir est la plus faible des deux valeurs obtenues, à savoir : $x_{\max} = x_{\max 1} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Par conséquent, avec :

$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_A = 100,0 \times 10^{-3} \text{ L}$
et $V_B = 40,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous calculons :

$$\tau = 0,99.$$

La transformation peut être considérée totale puisque $\tau \simeq 1$.

Transport du dioxygène dans le sang

Le but de cet exercice est d'étudier, de manière simplifiée, le transport du dioxygène par l'hémoglobine du sang des poumons vers les organes.

Une molécule d'hémoglobine est constituée de plusieurs sous-unités. On ne considérera dans tout l'exercice que la sous-unité notée $\text{Hb}_{(\text{aq})}$.

Le dioxygène est transporté de deux façons dans l'organisme :

- sous forme de dioxygène dissous dans le sang que l'on note $\text{O}_{2(\text{aq})}$;
- sous forme d'oxyhémoglobine que l'on notera $\text{HbO}_{2(\text{aq})}$.

Le sang est assimilé à une solution aqueuse.

Donnée

- Masse molaire de la sous-unité d'hémoglobine :

$$M(\text{Hb}) = 1,6 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les quatre parties sont indépendantes.

1. TRANSPORT DU DIOXYGÈNE DANS L'ORGANISME PAR L'HÉMOGLOBINE DU SANG

Au niveau des poumons, une sous-unité d'hémoglobine fixe une molécule de dioxygène pour donner une sous-unité d'oxyhémoglobine. L'équation de la réaction associée à la transformation chimique est :



① À l'état initial, on suppose qu'un volume $V = 100 \text{ mL}$ de sang contient une quantité de sous-unités d'hémoglobine notée n_0 , un excès de dioxygène et ne contient pas de sous-unités d'oxyhémoglobine.

Ce volume V de sang contient une masse $m = 15 \text{ g}$ de sous-unités d'hémoglobine.

Calculer la quantité de matière n_0 de sous-unités d'hémoglobine correspondante.

- 2 En déduire l'avancement maximum $x_{\max}$ de la réaction. On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système.
- 3 Le taux d'avancement final τ_f de la réaction chimique (1) a pour valeur 0,97.
Donner la relation qui définit le taux d'avancement final τ_f et en déduire la valeur x_f de l'avancement final.
- 4 En déduire la quantité de sous-unités d'oxyhémoglobine HbO_2 formée dans l'état final.
- 5 En une minute, le débit cardiaque moyen permet de traiter $V_S = 5,0 \text{ L}$ de sang au niveau des poumons. En déduire la quantité correspondante n_S de sous-unités d'oxyhémoglobine HbO_2 formées pendant une minute.

2. LIBÉRATION DU DIOXYGÈNE AU NIVEAU DES ORGANES

Le volume V de sang étudié dans la partie 1 arrive au niveau des tissus des organes. À ce stade une partie du dioxygène dissous est absorbée par les tissus faisant ainsi chuter la concentration en dioxygène dans le sang.

Le système chimique étudié dans la partie 1 se trouve alors dans un nouvel état initial, noté état 1, tel que la concentration en dioxygène dissous est $[\text{O}_2]_1 = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; celles des sous-unités d'hémoglobine est alors $[\text{Hb}]_1 = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et celles des sous-unités d'oxyhémoglobine est $[\text{HbO}_2]_1 = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 Calculer la valeur du quotient de réaction Q_{r1} dans l'état 1 correspondant à l'équation (1).
- 2 La constante d'équilibre K_1 liée à l'équation (1) a pour valeur $K_1 = 3,0 \times 10^5$.
Dans quel sens évolue le système ?

3. ET LORS D'UN EFFORT MUSCULAIRE ?

Données

Au cours d'un effort, du dioxyde de carbone est formé au niveau des muscles. Il se dissout dans le sang. Le couple acide-base mis en jeu est $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ de $pK_a = 6,4$.

- 1 Écrire l'équation notée (2) de la réaction associée à la transformation entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau.
- 2 Représenter sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.
- 3 En déduire, en le justifiant, l'espèce prédominante de ce couple dans le sang au niveau des tissus pour un pH du sang égal à 7,4.
- 4 Pourquoi la dissolution du dioxyde de carbone provoque-t-elle une diminution du pH sanguin en l'absence d'autres réactions ?
- 5 Chez l'homme, le pH du sang est compris dans des limites très étroites : 7,36 à 7,42. D'autre part, l'oxyhémoglobine peut réagir avec les ions oxonium selon l'équation :

$$\text{HbO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{HbH}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{équation 3})$$
 Montrer que les ions H_3O^+ produit par la réaction d'équation (2) permettent la libération du dioxygène nécessaire à l'effort musculaire tout en limitant la variation de pH, vue à la question 4.

4. EMPOISONNEMENT AU MONOXYDE DE CARBONE

La combustion d'une substance contenant du carbone produit du monoxyde de carbone dans certaines conditions, par exemple dans les poêles ou fourneaux mal aérés, ou dans la fumée de cigarettes.

L'équation associée à la réaction entre le monoxyde de carbone et une sous-unité d'hémoglobine s'écrit :



Le tableau suivant donne les effets sur l'organisme associés aux valeurs du

rapport des concentrations à l'équilibre $\frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{Hb}]_{\text{éq}}}$.

$\frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{Hb}]_{\text{éq}}}$	de $1,1 \times 10^4$ à $2,6 \times 10^4$	de $2,6 \times 10^4$ à $2,6 \times 10^5$	Supérieur à $2,6 \times 10^5$
Effets	Maux de tête	Intoxication grave	Mort rapide

1 L'analyse du sang d'une personne ayant respiré de l'air pollué par du monoxyde de carbone a révélé une concentration en monoxyde de carbone dissous dans le sang égale à $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quels sont les effets ressentis par la personne ?

2 Au sein de l'organisme, il y a donc compétition entre le dioxygène et le monoxyde de carbone pour se fixer sur l'hémoglobine (équations 1 et 4). On atteint un état d'équilibre correspondant à l'équation :



Donner l'expression de la constante d'équilibre K_5 associée à l'équation 5 en fonction de K_1 et K_4 et calculer sa valeur.

3 Une personne empoisonnée au monoxyde de carbone est placée dans un caisson hyperbare dans lequel on impose une concentration élevée en dioxygène permettant ainsi d'augmenter la concentration de dioxygène dissous dans le sang. Expliquer qualitativement l'action du caisson hyperbare.

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Équilibre chimique, quotient de réaction, constante d'équilibre.
- Taux d'avancement d'une réaction.
- Réaction acido-basique, diagramme de prédominance.
- Déplacement d'équilibre.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

5 La concentration molaire du sang en sous-unités d'oxyhémoglobine est la même dans $V = 100 \text{ mL}$ que dans $V_S = 5,0 \text{ L}$.

Partie 2

② Comparez les valeurs de Q_{r1} et K_1 sachant que le critère d'évolution nous enseigne que le système chimique évolue de sorte que Q_{r1} tende vers K_1 .

Parties 3 et 4

③ Utilisez l'expression littérale de la constante d'acidité K_a du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ et la valeur du pH donnée pour évaluer si

$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}$ est supérieur ou inférieur à 1.

④, ⑤ et ③ Lorsqu'une solution contient un système chimique en équilibre, celui-ci évolue toujours de manière à consommer l'espèce chimique qui y est introduite, lorsque celle-ci intervient dans l'équilibre chimique en question.

CORRIGÉ

1. TRANSPORT DU DIOXYGÈNE DANS L'ORGANISME PAR L'HÉMOGLOBINE DU SANG

① La quantité de matière de sous-unités d'hémoglobine s'exprime par :

$$n_0 = \frac{m}{M(\text{Hb})}$$

soit numériquement, avec $m = 15 \text{ g}$ et $M(\text{Hb}) = 1,6 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$n_0 = 9,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

2 Dressons le tableau d'évolution du système chimique en supposant la transformation totale :

Équation chimique		$\text{Hb}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})} = \text{HbO}_{2(\text{aq})}$		
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	n_0	excès	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	excès	x
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$n_0 - x_{\text{max}}$	excès	x_{max}

Puisque les sous-unités d'hémoglobine constituent le réactif limitant, leur quantité de matière est nulle dans l'état final de la transformation considérée totale, soit :

$$n(\text{Hb})_f = n_0 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol} \quad \text{alors} \quad x_{\text{max}} = n_0$$

donc :

$$x_{\text{max}} = 9,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

3 Le taux d'avancement final de la réaction est défini par :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

donc :

$$x_f = \tau_f x_{\text{max}}$$

Numériquement, avec $\tau_f = 0,97$ et $x_{\text{max}} = 9,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$, nous obtenons :

$$x_f = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

4 En s'appuyant sur le tableau d'évolution du système chimique établi au 2, nous écrivons :

$$n(\text{HbO}_2)_f = x_f = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

5 La quantité d'oxyhémoglobine formée est proportionnelle au volume de sang considéré, donc :

$$n_S = n(\text{HbO}_2)_f \cdot \frac{V_S}{V}$$

Numériquement, avec $n(\text{HbO}_2)_f = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $V_S = 5,0 \text{ L}$ et $V = 100 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous calculons :

$$n_S = 4,5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 45 \text{ mmol}$$

2. LIBÉRATION DU DIOXYGÈNE AU NIVEAU DES ORGANES

① Par définition, le quotient de réaction, dans l'état 1, associé à l'équation de la réaction (1) s'écrit :

$$Q_{r1} = \frac{[\text{HbO}_2]_1}{[\text{Hb}]_1 \cdot [\text{O}_2]_1}.$$

Ceci conduit numériquement, avec $[\text{HbO}_2]_1 = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Hb}]_1 = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{O}_2]_1 = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à :

$$Q_{r1} = 9,0 \times 10^5$$

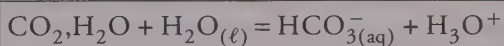
② Dans l'état 1 du système, la situation est telle que $Q_{r1} > K$, celui-ci évolue donc spontanément dans le **sens indirect** de l'écriture de l'équation de la réaction. L'oxyhémoglobine libère donc du dioxygène au niveau des organes.

Remarque. La valeur de $[\text{HbO}_2]_1$ fournie dans l'énoncé est bien en

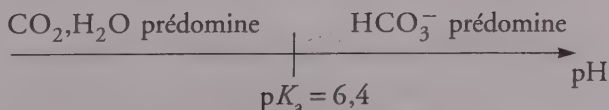
accord avec celle que nous pouvons calculer : $[\text{HbO}_2]_1 = \frac{n(\text{HbO}_2)_f}{V}$.

3. ET LORS D'UN EFFORT MUSCULAIRE ?

① L'équation de la réaction acido-basique (2) entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau s'écrit :



② Le diagramme de prédominance du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ est le suivant :



3 Dans une solution aqueuse où les espèces du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ sont présentes, leurs concentrations sont telles que :

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}.$$

Au niveau des tissus, pour un pH sanguin égal à 7,4, nous avons alors :

$$\text{pH} > \text{p}K_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) \quad \text{d'où} \quad \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} > 1$$

et donc :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}} > 1.$$

Puisque $[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} > [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}$ dans le sang de $\text{pH} = 7,4$, c'est donc que l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- prédomine.

4 La dissolution de dioxyde de carbone supplémentaire modifie l'état d'équilibre de la réaction (2). L'équilibre est déplacée dans le sens de la consommation de l'espèce chimique introduite, ici le dioxyde de carbone, ce qui implique la formation d'ions oxonium H_3O^+ . La concentration molaire des ions oxonium augmente, ce qui induit une **diminution du pH** ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$).

5 Là encore, l'augmentation de la concentration molaire des ions oxonium déplace l'équilibre de la réaction (3) dans le sens direct, ce qui conduit à la **libération de dioxygène** (produit de cette réaction (3)) et à la **consommation d'une partie des ions oxonium**, ce qui limite la baisse du pH sanguin.

4. EMPOISONNEMENT AU MONOXYDE DE CARBONE

1 La constante d'équilibre associée à la réaction (4) s'écrit :

$$K_4 = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{Hb}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CO}]_{\text{éq}}}$$

alors $\frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{Hb}]_{\text{éq}}} = K_4 \cdot [\text{CO}]_{\text{éq}}.$

Pour le sang analysé, où $[\text{CO}]_{\text{éq}} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous pouvons calculer, avec $K_4 = 7,5 \times 10^7$:

$$\frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{Hb}]_{\text{éq}}} = 1,5 \times 10^4.$$

Ainsi nous pouvons en déduire, après consultation du tableau fourni, que puisque :

$$1,1 \times 10^4 < \frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{Hb}]_{\text{éq}}} < 2,6 \times 10^4$$

la personne ne ressentira que des maux de tête.

2 Par définition, la constante d'équilibre K_5 associée à l'équation de la réaction (5) s'exprime par :

$$K_5 = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}} \cdot [\text{O}_2]_{\text{éq}}}{[\text{HbO}_2]_{\text{éq}} \cdot [\text{CO}]_{\text{éq}}}$$

ou encore :

$$K_5 = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{O}_2]_{\text{éq}}}{[\text{HbO}_2]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{Hb}]_{\text{éq}}}{[\text{Hb}]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{O}_2]_{\text{éq}}}{[\text{HbO}_2]_{\text{éq}}}$$

qui peut s'écrire :

$$K_5 = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Hb}]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{Hb}]_{\text{éq}} \cdot [\text{O}_2]_{\text{éq}}}{[\text{HbO}_2]_{\text{éq}}}$$

soit :

$$K_5 = \frac{K_4}{K_1}$$

Numériquement, avec $K_4 = 7,5 \times 10^7$ et $K_1 = 3,0 \times 10^5$, nous trouvons :

$$K_5 = 2,5 \times 10^2$$

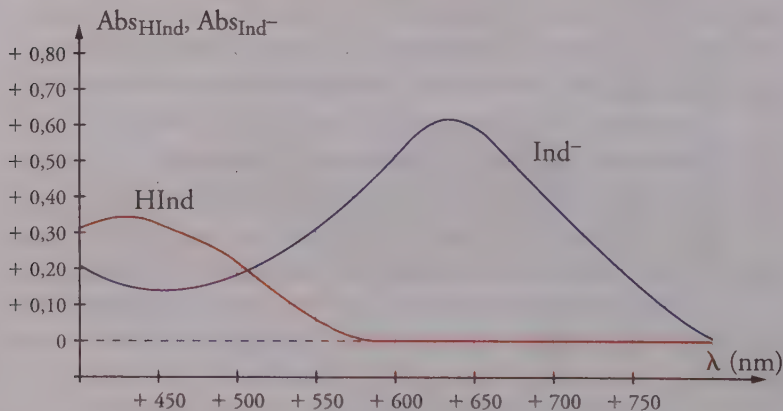
3 En augmentant la concentration du dioxygène, nous déplaçons l'équilibre de la réaction (5) dans le sens indirect, ce qui permet de dissocier la molécule HbCO, et ainsi de libérer des sous-unités d'oxyhémoglobine qui vont de nouveau pouvoir assurer le transport du dioxygène.

Le bleu de bromothymol

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré obtenu par synthèse. Il permet la mesure de pH des eaux de piscine ou d'aquarium. C'est un couple acide/base, noté HInd/Ind^- , la forme acide est jaune, la forme basique bleue. La teinte sensible est verte. Son $\text{p}K_a$ est 6,8.

1. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Les courbes ci-dessous représentent l'absorbance de l'espèce HInd et celle de l'espèce Ind^- en fonction de la longueur d'onde λ .



- 1 Pour quelle longueur d'onde λ_1 l'absorbance de la forme HInd est-elle maximale ?

Justifier la teinte jaune de la forme acide.

- 2 Avec quel appareil mesure-t-on l'absorbance ? Quelle est la relation entre l'absorbance d'une espèce chimique en solution et sa concentration molaire ?
- 3 L'appareil est réglé sur $\lambda = 600 \text{ nm}$. Quel est l'intérêt de ce réglage ?

2. ZONE DE VIRAGE

- 1 Écrire l'équation de la réaction du bleu de bromothymol avec l'eau. Utiliser les notations HInd et Ind^- .
- 2 Donner l'expression de la constante d'acidité K_a .
- 3 La zone de virage de l'indicateur coloré correspond à l'intervalle de pH :

$$\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$$

1. Tracer le domaine de prédominance du bleu de bromothymol en fonction du pH. Indiquer, sur ce même tracé, les trois couleurs du bleu de bromothymol.
2. Exprimer le pH en fonction de $\text{p}K_a$, $[\text{HInd}]$ et $[\text{Ind}^-]$. Calculer le pH pour $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 100$. En déduire la teinte du bleu de bromothymol.

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Spectrophotométrie, loi de Beer-Lambert.
- Constante d'acidité K_a , diagramme de prédominance pour un indicateur coloré.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- 1 La couleur d'une solution est celle de la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe.

CORRIGÉ

1. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

① Le spectre fourni dans l'énoncé permet de déterminer graphiquement la longueur d'onde λ_1 pour laquelle l'absorbance de la forme HInd est maximale :

$$\lambda_1 = 425 \text{ nm}$$

La forme acide du bleu de bromothymol absorbe donc les radiations correspondant aux bleus et laisse passer les radiations dont les longueurs d'onde sont situées au-dessus de 580 nm. La teinte de la solution contenant la forme acide sera donc jaune.

Prenez garde au fait que l'axe des abscisses n'est pas gradué à partir de zéro.

② L'absorbance est mesurée avec un spectrophotomètre. L'absorbance A d'une espèce chimique X est proportionnelle à sa concentration molaire effective $[X]$ en solution, soit :

$$A = k \cdot [X]$$

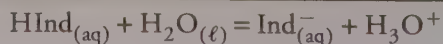
Il s'agit de la loi de Beer-Lambert.

③ À la longueur d'onde de 600 nm, seule l'espèce chimique Ind^- du couple HInd/Ind^- absorbe cette radiation, ainsi l'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration molaire effective de la forme basique Ind^- en solution quelle que soit la concentration de la forme acide HInd, donc :

$$A = k \cdot [\text{Ind}^-]$$

2. ZONE DE VIRAGE

① L'équation de la réaction acido-basique du bleu de bromothymol avec l'eau s'écrit :



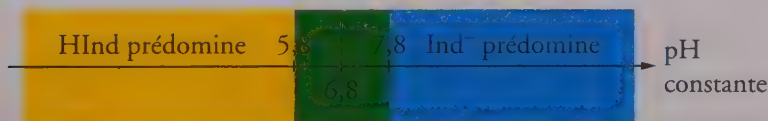
- 2 La constante d'acidité associée à cette équation de réaction a pour expression :

$$K_a = \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HInd}]_{\text{éq}}}$$

L'eau est aussi le solvant dans cette réaction, en conséquence de quoi elle n'apparaît pas dans l'expression de la constante d'équilibre.

- 3 1. L'énoncé nous indique que la zone de virage du bleu de bromothymol est comprise dans l'intervalle $pK_a - 1 < \text{pH} < pK_a + 1$ soit ici $5,8 < \text{pH} < 7,8$, que la forme acide est de couleur jaune et que la forme basique est de couleur bleue, d'où les couleurs figurant sur le diagramme de prédominance ci-après.

La forme acide du bleu de bromothymol prédomine en solution si $[\text{HInd}]_{\text{éq}} > [\text{Ind}^-]_{\text{éq}}$, c'est-à-dire si $\text{pH} < pK_a = 6,8$. Inversement, la forme basique prédomine en solution si $\text{pH} > pK_a = 6,8$. Finalement le diagramme de prédominance est le suivant :



2. Prenons l'opposé du logarithme décimal de la constante d'acidité K_a :

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HInd}]_{\text{éq}}}$$

$$\text{p}K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - \log \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HInd}]_{\text{éq}}}$$

donc :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HInd}]_{\text{éq}}}$$

Ainsi numériquement, avec $\text{p}K_a = 6,8$ et $\frac{[\text{Ind}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HInd}]_{\text{éq}}} = 100$, nous calculons :

$$\text{pH} = 8,8$$

Le bleu de bromothymol prend sa teinte basique à savoir le **bleu**.

Acide carboxylique inconnu

On dispose au laboratoire d'un flacon contenant une solution aqueuse d'acide carboxylique, de nature et de concentration inconnues. L'acide carboxylique est noté $R\text{---COOH}$ avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe d'atomes. On se propose de déterminer la concentration de l'acide par titrage puis de l'identifier (c'est-à-dire de déterminer la nature de R).

1. TITRAGE DE L'ACIDE CARBOXYLIQUE

On titre un volume $V_a = 50,0 \text{ mL}$ d'acide carboxylique $R\text{---COOH}$ de concentration molaire C_a par une solution aqueuse S_b d'hydroxyde de sodium (notée $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) de concentration molaire $C_b = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V_b le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé. Le suivi pH-métrique du titrage permet d'obtenir la courbe donnée en annexe (à rendre avec la copie).

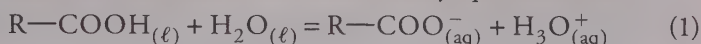
- ❶ Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour effectuer ce titrage.
- ❷ Écrire l'équation de la réaction du titrage.
- ❸ Compléter le tableau d'avancement fourni en annexe, en utilisant les grandeurs C_a , C_b , V_a et V_b .
- ❹ Définir l'équivalence du titrage.
- ❺ Déterminer graphiquement le volume V_{BE} de solution aqueuse de sodium versé à l'équivalence. (Les traits de constructions devront figurer sur la courbe en annexe).

6 Écrire la relation existant entre C_a , V_a , C_b et V_{bE} à l'équivalence. En déduire la valeur de la concentration molaire C_a de l'acide carboxylique titré.

2. IDENTIFICATION DE L'ACIDE CARBOXYLIQUE

R—COOH

L'équation de mise en solution de l'acide carboxylique dans l'eau est :



1 Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple $\text{R—COOH}_{(\text{aq})}/\text{R—COO}^-_{(\text{aq})}$.

2 Montrer qu'à partir de l'expression de la constante d'acidité K_A , on peut écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{RCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}$$

3 1. Quel est le réactif limitant lorsqu'on a versé un volume de solution

$$S_b \text{ égal à } V_b = \frac{V_{bE}}{2} ?$$

2. En utilisant la dernière ligne du **tableau d'avancement** fourni en **annexe**, montrer que, pour un volume de solution S_b égal à $V_b = \frac{V_{bE}}{2}$,

$$\text{on a : } x_f = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{2}.$$

3. À l'aide de la réponse obtenue à la question 1 6 et de la réponse précédente, montrer que $[\text{RCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{RCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}$ lorsque

$$V_b = \frac{V_{bE}}{2}.$$

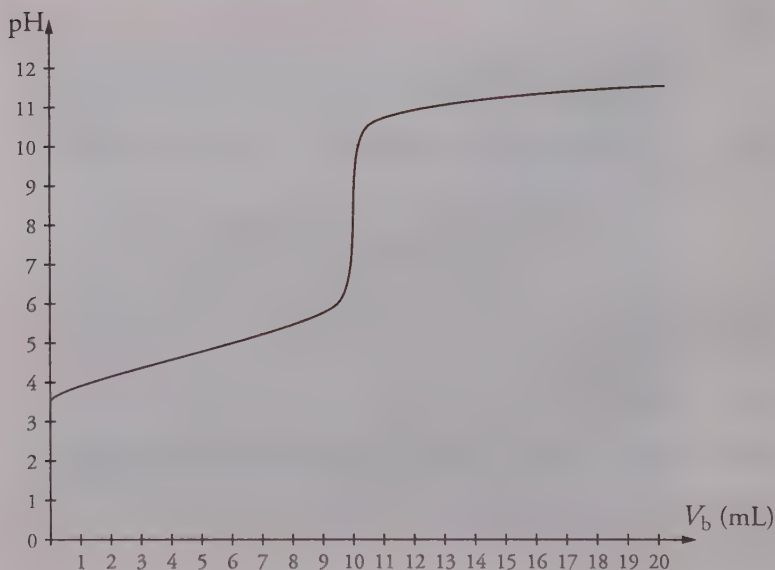
4 À l'aide de la relation établie à la question 2 2 et de l'égalité $[\text{RCOOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{RCOO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}$, déduire l'expression du pH pour

$$V_b = \frac{V_{bE}}{2}.$$

- 5 En utilisant la courbe donnée en annexe et les données de pK_A ci-dessous, identifier la nature de l'acide carboxylique $R-COOH$.

Couple acide/base	pK_A
$HCl_2C-COOH/HCl_2C-COO^-$	1,3
$H_2ClC-COOH/H_2ClC-COO^-$	2,9
$H-COOH/H-COO^-$	3,8
$H_3C-COOH/H_3C-COO^-$	4,8

Annexe



Courbe de titrage de la solution d'acide carboxylique $R-COOH$ par la solution S_b d'hydroxyde de sodium

Équation de la réaction du titrage		+	=	+
État du système	Avancement en mol	Quantités de matière (en mol)		
Initial	$x = 0$			
Intermédiaire	x			
Final	x_f			

Tableau d'avancement

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Dosage acido-basique suivi par pH-métrie, définition de l'équivalence et détermination du volume versé à l'équivalence par la méthode des tangentes parallèles.
- Connaître la définition de la constante d'acidité K_A et en déduire la relation entre le pH et le pK_A .
- Étude de la situation du dosage à la demi-équivalence pour aboutir à la relation $pH = pK_A$.

■ Conseils du correcteur

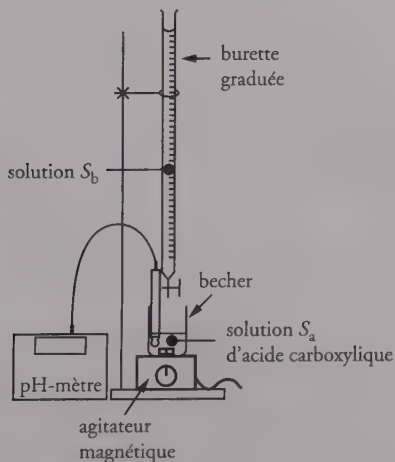
Partie 2

- 2 Par définition, $pK_A = -\log K_A$.
- 3 1. Remémorez-vous qu'avant l'équivalence, c'est le réactif titrant qui est limitant.

CORRIGÉ

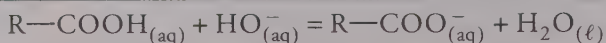
1. TITRAGE DE L'ACIDE CARBOXYLIQUE

- 1 Le dispositif à utiliser pour réaliser le dosage est le suivant :



Selon le matériel utilisé, le pH-mètre est relié à une électrode combinée ou à deux électrodes.

- 2 L'équation de la réaction acido-basique de titrage s'écrit :

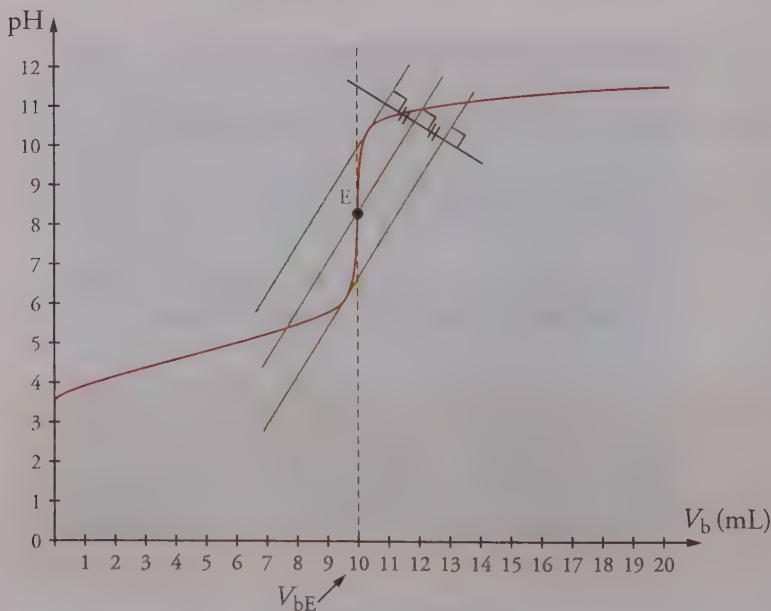


- 3 Complétons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation de la réaction de titrage		$\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}^{-} = \text{R}-\text{COO}^{-} + \text{H}_2\text{O}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x = 0 \text{ mol}$	$C_a \cdot V_a$	$C_b \cdot V_b$	0	solvant
Intermédiaire	x	$C_a \cdot V_a - x$	$C_b \cdot V_b - x$	x	solvant
Final	$x_f = x_{\text{max}}$	$C_a \cdot V_a - x_f$	$C_b \cdot V_b - x_f$	x_f	solvant

- 4 L'état d'équivalence du titrage est l'état du système à partir duquel il y a changement de réactif limitant.

- 5 Nous repérons le point équivalent E du titrage en utilisant la méthode des tangentes parallèles. La lecture de son abscisse nous donne le volume versé à l'équivalence V_{bE} :



Ainsi nous lisons :

$$V_{bE} = 10,0 \text{ mL}$$

6 Nous considérons un état initial fictif où aurait été introduite la quantité de matière d'ions hydroxyde nécessaire pour atteindre l'état d'équivalence soit $C_b V_{bE}$. À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs titrant et à titrer sont nulles, donc :

$$n(\text{R}-\text{COOH})_E = 0 \text{ mol} = C_a \cdot V_a - x_E \quad \text{soit} \quad x_E = C_a \cdot V_a$$

$$\text{et} \quad n(\text{HO}^-)_E = 0 \text{ mol} = C_b \cdot V_{bE} - x_E \quad \text{soit} \quad x_E = C_b \cdot V_{bE}.$$

Par égalisation des deux expressions de l'avancement à l'équivalence, nous tirons :

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \quad \text{donc} \quad C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a}$$

Numériquement, avec $C_b = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_{bE} = 10,0 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $V_a = 50,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous calculons :

$$C_a = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. IDENTIFICATION DE L'ACIDE CARBOXYLIQUE

R-COOH

1 La constante d'acidité K_A du couple $\text{R}-\text{COOH}/\text{R}-\text{COO}^-$ correspond à la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide carboxylique avec l'eau, soit :

$$K_A = \frac{[\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

2 Prenons l'opposé du logarithme décimal de chaque membre de l'égalité, alors :

$$-\log K_A = -\log \frac{[\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

Rappel d'ordre mathématique :

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b$$

$$\text{p}K_A = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - \log \frac{[\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

et finalement, puisque $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \text{pH}$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{[\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

3 1. Lorsqu'un volume égal à la moitié du volume équivalent a été versé, c'est le réactif titrant qui est limitant, à savoir les **ions hydroxyde** HO^- .

2. À la demi-équivalence, la quantité de matière d'ions hydroxyde est donc nulle dans l'état final du système atteint pour un volume $V_{\text{b}} = \frac{V_{\text{bE}}}{2}$ versé, soit :

$$n(\text{HO}^-)_{1/2\text{E}} = 0 \text{ mol} = C_{\text{b}} \cdot V_{\text{b}} - x_{\text{f}} \text{ donc } x_{\text{f}} = C_{\text{b}} \cdot V_{\text{b}}$$

alors :

$$x_{\text{f}} = \frac{C_{\text{b}} \cdot V_{\text{bE}}}{2}$$

3. Exprimons les concentrations molaires des espèces chimiques $\text{R}-\text{COOH}$ et $\text{R}-\text{COO}^-$ dans l'état final du système atteint pour un volume $V_{\text{b}} = \frac{V_{\text{bE}}}{2}$ versé :

$$[\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{f}}}{V_{\text{a}} + V_{\text{b}}} = \frac{\frac{C_{\text{b}} \cdot V_{\text{bE}}}{2}}{V_{\text{a}} + \frac{V_{\text{bE}}}{2}}$$

$$[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{C_{\text{a}} \cdot V_{\text{a}} - x_{\text{f}}}{V_{\text{a}} + V_{\text{b}}}$$

et :

$$\begin{aligned} &= \frac{C_{\text{a}} \cdot V_{\text{a}} - \frac{C_{\text{b}} \cdot V_{\text{bE}}}{2}}{V_{\text{a}} + \frac{V_{\text{bE}}}{2}} \end{aligned}$$

Or, nous avons établi au **6** de la partie 1 que :

$$C_{\text{a}} \cdot V_{\text{a}} = C_{\text{b}} \cdot V_{\text{bE}}$$

La notation « éq » utilisée dans l'énoncé en indice des concentrations peut surprendre car une réaction de dosage est totale pour un élève de Terminale S. En réalité, il s'agit d'un équilibre fortement déplacé vers la droite qui permet de considérer la transformation totale.

donc :

$$[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{C_b \cdot V_{\text{bE}} - \frac{C_b \cdot V_{\text{bE}}}{2}}{V_a + \frac{V_{\text{bE}}}{2}}$$

$$[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{\frac{C_b \cdot V_{\text{bE}}}{2}}{V_a + \frac{V_{\text{bE}}}{2}}$$

ce qui démontre bien que :

$$[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}} = [\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}}$$

- 4 Lorsque $V_b = \frac{V_{\text{bE}}}{2}$, le système chimique est dans la situation où $[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}} = [\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}}$ alors :

$$\frac{[\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}}} = 1$$

soit $\log \frac{[\text{R}-\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{R}-\text{COOH}]_{\text{éq}}} = 0$

donc :

$$\text{pH} = \text{p}K_A$$

Le pH du mélange réactionnel n'est pas toujours égal au $\text{p}K_A$ du couple étudié à la demi-équivalence. Il faut pour cela que l'acide dosé soit moins qu'à moitié dissocié dans l'état initial.

- 5 La valeur du $\text{p}K_A$ du couple acide/base correspond donc à l'ordonnée du point de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ ayant pour abscisse $\frac{V_{\text{bE}}}{2} = 5,0 \text{ mL}$. Nous lisons graphiquement :

$$\text{pH} = \text{p}K_A = 4,8$$

L'acide carboxylique $\text{R}-\text{COOH}$ est donc l'acide éthanoïque CH_3-COOH compte tenu des données de $\text{p}K_A$ fournies.

Le Synthol®

Médicament créé en 1925 par M. Roger, pharmacien à Orléans, le Synthol® est une solution alcoolisée utilisée en application locale pour calmer les douleurs, décongestionner et désinfecter.

La notice donne la composition du médicament :

Pour 100 g de solution, la composition en substance active est :

Levomenthol	0,260 0 g
Vératrole	0,260 0 g
Résorcinol	0,021 0 g
Acide salicylique	0,010 5 g

Les autres composants sont l'huile essentielle de géranium, l'huile essentielle de cédrat, le jaune de quinoléine (E104).

Toutes les espèces chimiques présentes dans le Synthol® sont solubilisées dans un solvant à base d'éthanol à 96 % et d'eau purifiée (titre alcoolique 34,5 % en volume).

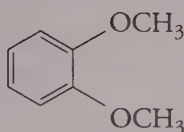
Après une étude de quelques composés du Synthol®, on vérifiera par un dosage la teneur en acide salicylique de la solution commerciale.

Les deux parties sont indépendantes.

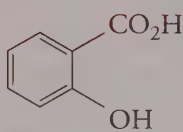
1. QUELQUES COMPOSÉS DU SYNTHOL®

❶ On veut identifier les formules de l'acide salicylique, du résorcinol et du vératrole qui entrent dans la composition du Synthol®.

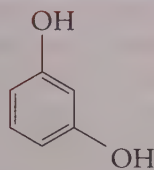
Sachant que l'acide salicylique est un acide carboxylique et que le résorcinol possède deux groupements hydroxyle, identifier les trois molécules en leur attribuant leur numéro.



Molécule n° 1



Molécule n° 2



Molécule n° 3

2 Étude de l'acidité d'une solution d'acide salicylique

On note AH la molécule d'acide salicylique. On introduit une quantité de matière $n_0 = 7,20 \times 10^{-4}$ mol de l'acide AH dans un volume $V_0 = 100,0$ mL d'eau distillée de façon à obtenir une solution de concentration c_0 .

Après agitation, la valeur du pH mesuré est 2,6.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau.
2. Construire le tableau descriptif de l'évolution du système et le compléter en utilisant des expressions littérales.
3. Donner la relation entre l'avancement à l'équilibre x_{eq} , V_0 et le pH de la solution.
4. Pour la solution préparée, calculer l'avancement à l'équilibre x_{eq} .
5. Définir le taux d'avancement à l'équilibre. Calculer sa valeur. La transformation est-elle totale ?

2. DOSAGE DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LE SYNTHOL®

Données

- Formule brute de l'acide salicylique : $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$.
- Masse molaire de l'acide salicylique : $M_A = 138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique de la solution pharmaceutique : $\rho = 0,950 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

On admet que l'acide salicylique est le seul composé acide dans la solution pharmaceutique.

1 Calcul de la concentration de l'acide salicylique dans la solution pharmaceutique

À l'aide des informations fournies sur la notice et des données ci-dessus, calculer la quantité de matière d'acide salicylique contenue dans un volume $V_A = 100,0$ mL de Synthol®.

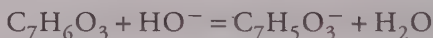
Vérifier que sa concentration est $c_A = 7,23 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 Préparation du dosage

Pour vérifier cette valeur, on souhaite effectuer un dosage acido-basique avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$). Le volume de Synthol® dosé est $V_A = 100,0$ mL.

On admet que les calculs de concentration se conduisent pour la solution pharmaceutique de la même manière qu'en solution aqueuse.

On écrit l'équation de la réaction support du dosage de la manière suivante :



1. Après avoir donné la définition de l'équivalence, écrire la relation entre la quantité de matière d'acide salicylique $n_1(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)$ et la quantité de matière d'ions hydroxyde $n(\text{HO}^-)$, qui permet d'atteindre cette équivalence. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

2. On souhaite obtenir un volume équivalent V_{BE} compris entre 5,0 mL et 20,0 mL.

Donner un encadrement de la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium à utiliser.

3. Au laboratoire, on ne dispose que d'une solution S_0 d'hydroxyde de sodium de concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En justifiant, décrire le protocole pour fabriquer à partir de S_0 , un volume de 50,0 mL d'une solution de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On précisera la verrerie utilisée.

3 Choix du type de dosage

1. Dosage colorimétrique

a) Grâce à un logiciel de simulation, on détermine que le pH à l'équivalence lors du dosage est d'environ 7.

Choisir, en le justifiant, l'indicateur coloré approprié pour le dosage, dans la liste ci-après.

Nom de l'indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose

b) Quel composé, entrant dans la composition du Synthol[®], peut empêcher de bien observer le changement de couleur de l'indicateur coloré ? Justifier.

2. Dosage suivi à l'aide d'un pH-mètre

Les électrodes pH-métriques utilisées en Terminale sont adaptées uniquement à des mesures en solution aqueuse.

D'après le texte introductif, quelle espèce chimique présente en quantité relativement importante dans le Synthol[®] ne permet pas de recommander un dosage pH-métrique ?

4. Réalisation du dosage conductimétrique

On opte finalement pour un dosage suivi par conductimétrie. On ajoute progressivement au volume V_A de Synthol[®], à l'aide d'une burette graduée, une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure la conductivité et on obtient la courbe en **annexe**. Le volume de solution dosée étant grand devant l'ajout de solution titrante, on peut considérer le volume de solution dans le becher constant.

Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.

5. Exploitation de la courbe

On rappelle que la conductivité σ d'une solution s'exprime selon la loi :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

où $[X_i]$ représente la concentration d'une espèce ionique en solution et λ_i la conductivité molaire ionique de cette espèce.

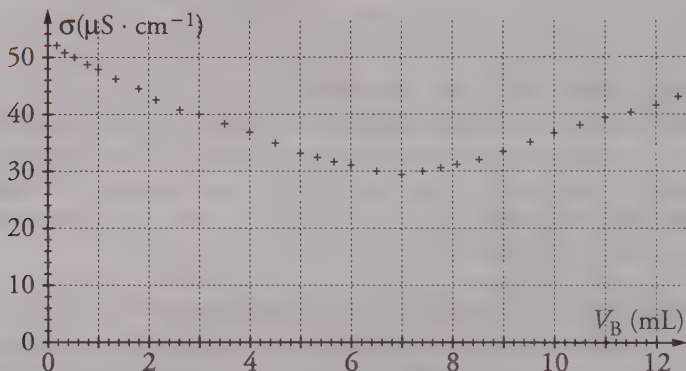
1. Expliquer pourquoi la conductivité augmente après l'équivalence.

2. Dans les conditions de l'expérience, on observe que les deux portions de courbe (avant et après l'équivalence) ne sont pas rectilignes. Pour déterminer le volume versé à l'équivalence, on utilise alors les tangentes aux portions de courbe dans la zone proche de l'équivalence.

Déterminer graphiquement le volume V_{BE} d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

3. Calculer la concentration en acide salicylique de la solution dosée. Comparer cette valeur à celle trouvée dans la question ① de la partie 2.

Annexe



Courbe d'évolution de la conductivité de la solution au cours du dosage

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Reconnaissance de groupes caractéristiques.
- Détermination du taux d'avancement final d'une transformation acido-basique par mesure du pH de la solution.
- Analyse préalable d'un dosage acido-basique afin de choisir la concentration molaire du réactif titrant utilisé.
- Connaissance du protocole à suivre lors d'une dilution.
- Exploitation des résultats d'un dosage conductimétrique.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

② 3. Exprimez littéralement la concentration molaire effective des ions oxonium H_3O^+ à l'équilibre en fonction de x_{eq} et V_0 .

Partie 2

1 Lisez bien les indications fournies sur la notice qui donnent la masse d'acide salicylique pour 100 g de solution de Synthol® et non pour 100 mL.

2 Commencez par lier n_A , c_B et V_{BE} .

CORRIGÉ

1. QUELQUES COMPOSÉS DU SYNTHOL®

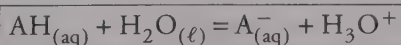
1 L'acide salicylique est un acide carboxylique, il possède donc le groupe d'atomes carboxyle —C—O— . Le résorcinol possède quant à lui



deux groupes hydroxyle —OH . Nous pouvons donc proposer les attributions suivantes :

- molécule n° 1 : vétratrole ;
- molécule n° 2 : acide salicylique ;
- molécule n° 3 : résorcinol.

2 1. L'équation simplifiée de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau s'écrit :



C'est le proton de la fonction acide carboxylique —COOH qui est libéré par la molécule d'acide salicylique lors de cette réaction avec l'eau.

2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique associé à cette transformation :

Équation chimique		$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	n_0	solvant	0	0
État d'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$n_0 - x_{\text{éq}}$	solvant	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

La quantité de matière initiale d'ions oxonium H_3O^+ n'est pas rigoureusement nulle du fait de l'autoprotolyse de l'eau, mais elle est négligeable devant la quantité $x_{\text{éq}}$ qui va être produite.

3. Par définition du pH vue en Terminale S, nous avons :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \quad \text{or} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V_0} = 10^{-\text{pH}}$$

ce qui nous amène à :

$$x_{\text{éq}} = V_0 \cdot 10^{-\text{pH}}$$

4. Numériquement, avec $V_0 = 100,0 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $\text{pH} = 2,6$, nous calculons :

$$x_{\text{éq}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,25 \text{ mmol}$$

5. Le taux d'avancement τ à l'équilibre est défini par :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}}$$

Or l'avancement maximal x_{max} , atteint dans l'hypothèse d'une transformation totale, est celui pour lequel le réactif limitant, ici l'acide AH, a été totalement consommé, d'où :

$$n(\text{AH})_{\text{f}} = n_0 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\text{max}} = n_0.$$

Numériquement, avec $n_0 = 7,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $x_{\text{éq}} = 25 \times 10^{-3} \text{ mol}$, nous calculons :

$$\tau = 0,35 \quad \text{soit } 35 \%$$

La transformation étudiée est donc **partielle** (ou limitée) puisque $\tau < 1$.

2. DOSAGE DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LE SYNTHOL®

① Exprimons la quantité de matière d'acide salicylique dans une masse $m_{\text{sol}} = 100 \text{ g}$ de solution de Synthol® :

$$n(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_{100 \text{ g}} = \frac{m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_{100 \text{ g}}}{M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)}.$$

Cette masse de solution correspond à un volume $V_{100 \text{ g}}$ de solution de Synthol® tel que :

$$V_{100 \text{ g}} = \frac{m_{\text{sol}}}{\rho}$$

d'où la concentration molaire c_A en acide salicylique dans la solution de Synthol® :

$$c_A = \frac{n(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_{100 \text{ g}}}{V_{100 \text{ g}}} = \frac{m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_{100 \text{ g}} \cdot \rho}{M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) \cdot m_{\text{sol}}}.$$

Essayez toujours de mener le calcul littéral à son terme avant de faire l'application numérique.

Numériquement, avec $m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_{100\text{ g}} = 0,0105\text{ g}$,

$\rho = 950\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = 138\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $m_{\text{sol}} = 100\text{ g}$, nous calculons :

$$c_A = 7,23 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ce qui est en parfait accord avec la valeur fournie dans l'énoncé.

Il est ensuite aisé de déterminer la quantité de matière d'acide salicylique n_A contenue dans un volume $V_A = 100,0\text{ mL}$ de solution de Sythol® :

$$n_A = c_A \cdot V_A$$

où $c_A = 7,23 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_A = 100,0 \times 10^{-3}\text{ L}$, donc :

$$n_A = 7,23 \times 10^{-5}\text{ mol}$$

L'équivalence du dosage est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans les mêmes proportions que celles définies par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction de dosage.

2 1. L'état d'équivalence lors d'un dosage est l'état du système à partir duquel il y a changement de réactif limitant.

Dressons un tableau d'évolution du système chimique lors du dosage :

Équation chimique		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{HO}^- = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0\text{ mol}$	$n_i(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)$	$n(\text{HO}^-)$	0	solvant
État d'équivalence	x_E	$n_i(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) - x_E$	$n(\text{HO}^-) - x_E$	x_E	solvant

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

$$n(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_E = n_i(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) - x_E = 0\text{ mol} \text{ donc } x_E = n_i(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) \\ \text{et } n(\text{HO}^-)_E = n(\text{HO}^-) - x_E = 0\text{ mol} \text{ donc } x_E = n(\text{HO}^-).$$

Par égalisation des deux expressions de l'avancement à l'équivalence, nous tirons :

$$n_i(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = n(\text{HO}^-)$$

2. La quantité de matière d'ions hydroxyde introduite pour atteindre l'état d'équivalence s'exprime par :

$$n(\text{HO}^-) = c_B \cdot V_{BE}$$

et la quantité de matière d'acide salicylique $n_i(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)$ initialement présente dans le volume V_A de Synthol[®] dosé ayant été préalablement notée n_A , nous avons l'égalité :

$$n_A = c_B \cdot V_{BE} \quad \text{soit} \quad c_B = \frac{n_A}{V_{BE}}$$

d'après la question précédente. Ainsi puisque nous cherchons à ce que :

$$5,0 \times 10^{-3} \text{ L} < V_{BE} < 20,0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

alors :

$$\frac{1}{5,0 \times 10^{-3}} \text{ L}^{-1} > \frac{1}{V_{BE}} > \frac{1}{20,0 \times 10^{-3}} \text{ L}^{-1}$$

soit en multipliant chaque terme de l'inégalité par n_A :

$$\frac{n_A}{5,0 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > \frac{n_A}{V_{BE}} > \frac{n_A}{20,0 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{n_A}{5,0 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c_B > \frac{n_A}{20,0 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Numériquement, avec $n_A = 7,23 \times 10^{-5} \text{ mol}$, nous obtenons :

$$1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c_B > 3,61 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Lors de la dilution d'un volume V_0 de solution S_0 , la quantité de matière n_0 d'hydroxyde de sodium est conservée et se retrouve intégralement dans la solution fille préparée, d'où :

$$n_0 = c_0 \cdot V_0 = c_B \cdot V_B \quad \text{donc} \quad V_0 = \frac{c_B \cdot V_B}{c_0}.$$

Numériquement, avec

$$c_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad V_B = 50,0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

et $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous calculons :

$$V_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \text{ mL}$$

Expérimentalement, nous prélevons, à partir d'un petit becher, 5,0 mL de solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL munie d'une poire à pipeter. Nous versons ce prélèvement dans une fiole jaugée de 50 mL puis nous complétons avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

La fiole est ensuite bouchée puis agitée afin d'homogénéiser la solution fille réalisée.

Vérifiez la cohérence de vos résultats quand cela est possible. Ici la valeur de c_B fournie est bien comprise dans l'encadrement que nous avons déterminé à la réponse précédente.

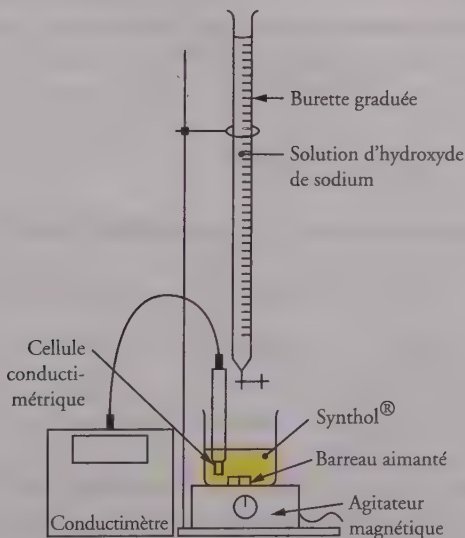
Le becher et la pipette jaugée doivent être conditionnés (c'est-à-dire rincés) avec la solution S_0 , alors que la fiole jaugée sera rincée à l'eau distillée.

3 1. a) Lors d'un dosage colorimétrique, l'indicateur coloré à utiliser doit être celui dont la zone de virage contient le pH du point équivalent. Ici, le pH à l'équivalence étant égal à 7 environ, nous choisirons le **bleu de bromothymol**.

b) La perception du changement de couleur de l'indicateur coloré risque d'être difficile à repérer dans la **solution de Synthol®** car celle-ci contient un **colorant** : le jaune de quinoléine.

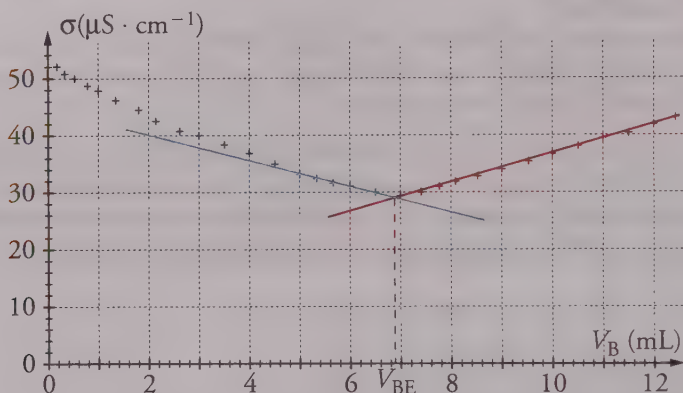
2. La solution de Synthol® est une solution hydro-alcoolique puisqu'elle contient plus d'un tiers d'**éthanol** en volume. Ce n'est donc pas une solution aqueuse *stricto sensu* et il est donc déconseillé d'employer les électrodes pH-métriques utilisées en Terminale pour réaliser ce dosage.

4 Le schéma du montage est le suivant :



5 1. La conductivité d'une solution est d'autant plus importante que la concentration molaire effective des ions qu'elle contient est importante. Lors de ce dosage, la **concentration molaire des ions hydroxyde augmente après l'équivalence** puisqu'ils ne sont plus consommés par l'acide salicylique, ainsi la conductivité σ du mélange réactionnel augmente.

2. L'abscisse du point d'intersection des deux tangentes aux portions de courbes proches de la rupture de pente nous donne la valeur du volume de solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) versé à l'équivalence :



Nous lisons :

$$V_{BE} = 6,9 \text{ mL}$$

3. Nous avons établi au début de la réponse 2. que :

$$c_B = \frac{n_A}{V_{BE}}$$

ainsi, puisque $n_A = c_A \cdot V_A$, nous tirons :

$$c_B = \frac{c_A \cdot V_A}{V_{BE}} \quad \text{donc} \quad c_A = \frac{c_B \cdot V_{BE}}{V_A}.$$

Numériquement, avec $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $V_{BE} = 6,9 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $V_A = 100,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous obtenons :

$$c_A = 6,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est en très bon accord avec celle déterminée au 1 de la partie 2. puisque leur écart relatif n'est que de 4,6 %.

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 : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 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 :

$$[\text{Cu}^{2+}]_1 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}]_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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 $I = 400 \text{ mA}$.

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.

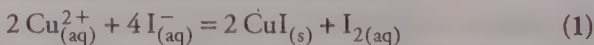
3. Quelle relation existe-t-il entre la quantité de cuivre qui a disparu $n_{\text{disp}}(\text{Cu}^{2+})$ et la quantité de matière $n(e^-)$ d'électrons qui a circulé ?

4. En déduire la quantité de matière de cuivre $n_{\text{dép}}(\text{Cu})$ déposée.

5. Quelle est la masse $m(\text{Cu})$ correspondante ?

3. DÉTERMINATION D'UNE CONCENTRATION EN IONS CUIVRE (II)

① On considère la réaction de précipitation suivante :

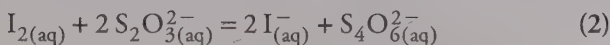


1. Compléter le tableau d'avancement donné en annexe (les ions iodure sont introduits en excès).

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 :



1. Comment repère-t-on l'équivalence ?

2. Quelle relation existe-t-il entre $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 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 $V_E = 10,0 \text{ mL}$. Sachant que la concentration des ions thiosulfate est $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en déduire n_1 .

4. Calculer n_0 .

5. En déduire la concentration C_0 des ions cuivre dans les 100 mL de solution.

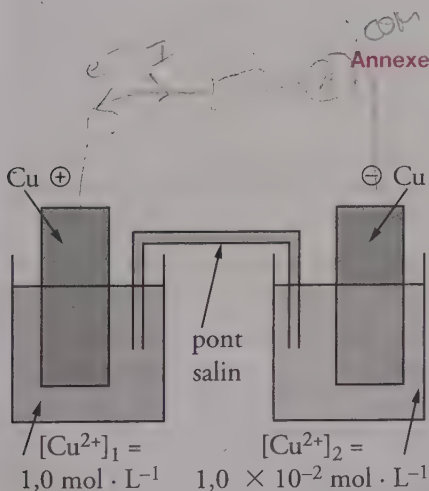


Figure 1

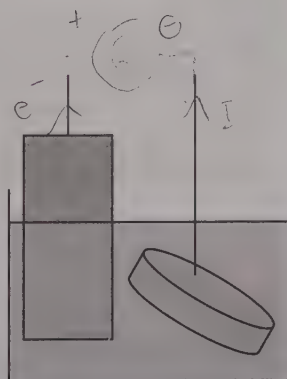


Figure 2

Équation de la réaction		$2 \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{I}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{CuI}_{(\text{s})} + \text{I}_{2(\text{aq})}$			
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).

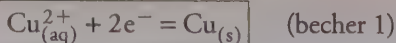
Partie 3

- 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.

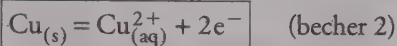
CORRIGÉ

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 :

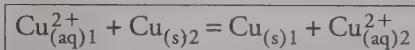


L'électrode de cuivre 2 qui constitue la borne négative de la pile est celle d'où partent les électrons dans le circuit extérieur, donc il s'y produit :



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 :



pour laquelle $K = 1$.

2 1. Le quotient de réaction à l'état initial s'écrit :

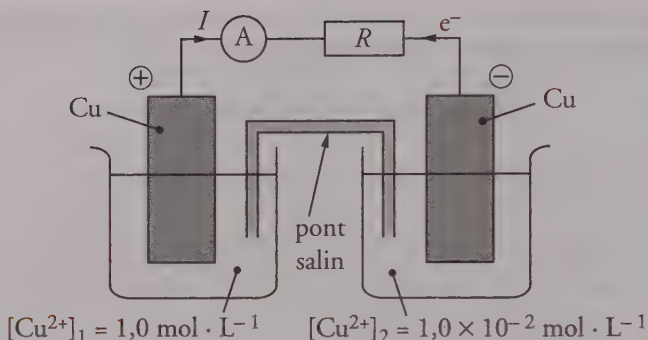
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{i2}}{[\text{Cu}^{2+}]_{i1}}$$

avec $[\text{Cu}^{2+}]_{i2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_{i1} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nous calculons :

$$Q_{r,i} = 1,0 \times 10^{-2}$$

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 $Q_{r, \text{éq}}$ a la même valeur que la constante d'équilibre K , soit ici :

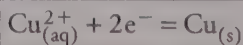
$$K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[Cu^{2+}]_{\text{éq}2}}{[Cu^{2+}]_{\text{éq}1}} = 1.$$

Les concentrations molaires en ions cuivre(II) des solutions dans chacun des bechers sont donc égales.

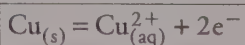
2. DÉPÔT DE CUIVRE PAR ÉLECTROLYSE

❶ 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 :

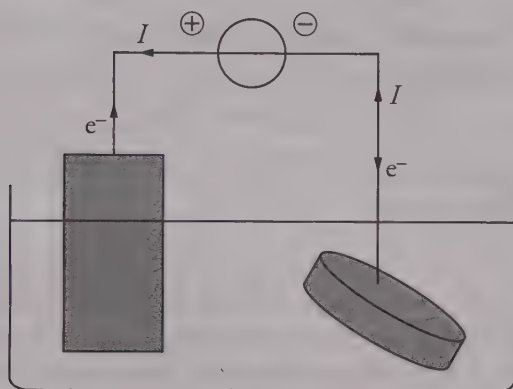


Au niveau de l'électrode de cuivre restante se déroule l'oxydation des atomes de cuivre qui la constituent :



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 $I = 400 \times 10^{-3} \text{ A}$ et $\Delta t = 3\,600 \text{ s}$, nous calculons :

$$Q = 1,44 \times 10^3 \text{ C}$$

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 $Q = 1,44 \times 10^3 \text{ C}$ et $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons :

$$n(e^-) = 1,49 \times 10^{-2} \text{ mol} = 14,9 \text{ mmol}$$

3. Dressons le tableau d'évolution du système chimique concernant la réaction qui a lieu à l'électrode constituée par la bague.

Équation chimique		$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n(\text{Cu}^{2+})_i$	$n(e^-)$	0
État intermédiaire	x	$n(\text{Cu}^{2+})_i - x$	$n(e^-) - 2x$	x
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$n(\text{Cu}^{2+})_i - x_f$	$n(e^-) - 2x_f$	x_f

La variation de la quantité de matière d'ions cuivre(II) s'exprime :

$$\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Cu}^{2+})_f - n(\text{Cu}^{2+})_i = -x_f$$

d'où la quantité d'ions cuivre(II) qui ont disparu :

$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{disp}} = |\Delta n(\text{Cu}^{2+})| = x_f.$$

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 :

$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{disp}} = \frac{n(e^-)}{2}$$

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 :

$$n(\text{Cu})_{\text{dep}} = x_f = \frac{n(e^-)}{2}.$$

Numériquement, en utilisant le résultat de la question 2, nous trouvons :

$$n(\text{Cu})_{\text{dep}} = 7,46 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

5. Nous pouvons alors déterminer la masse de cuivre déposé sur la bague :

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu})_{\text{dep}} M(\text{Cu})$$

soit, avec $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$m(\text{Cu}) = 0,474 \text{ g} = 474 \text{ mg}$$

3. DÉTERMINATION D'UNE CONCENTRATION EN IONS CUIVRE(II)

1. Complétons le tableau 1 fourni dans l'énoncé.

Équation chimique		$2 \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 4 \text{I}_{(\text{aq})}^- = 2 \text{CuI}_{(\text{s})} + \text{I}_{2(\text{aq})}$			
État initial	Avancement $x = 0 \text{ mol}$	n_0	excès	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - 2x$	excès	$2x$	x
État final	x_{max}	$n_0 - 2x_{\text{max}}$	excès	$2x_{\text{max}}$	$n_1 = x_{\text{max}}$

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 :

$$n(\text{Cu}^{2+})_f = n_0 - 2x_{\max} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\max} = \frac{n_0}{2}.$$

Or le tableau d'évolution du système chimique nous donne aussi :

$$n_1 = x_{\max}$$

alors l'égalisation des deux relations conduit à :

$$n_1 = \frac{n_0}{2}$$

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		$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 2\text{I}^{-}_{(\text{aq})} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x' = 0 \text{ mol}$	n_1	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	beaucoup	0
État intermédiaire	x'	$n_1 - x'$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x'$	beaucoup	x'
État à l'équivalence	x'_E	$n_1 - x'_E$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x'_E$	beaucoup	x'_E

À l'équivalence les quantités de matière des réactifs sont nulles, donc :

$$n(\text{I}_2)_E = n_1 - x'_E = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x'_E = n_1$$

$$\text{et } n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 2x'_E = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x'_E = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}.$$

L'égalisation des deux relations conduit à :

$$n_1 = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$$

3. La quantité de matière d'ions thiosulfate introduits à l'équivalence est telle que : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_E$

donc :
$$n_1 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_E}{2}$$

Numériquement, avec :

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad V_E = 10,0 \times 10^{-3} \text{ L},$$

nous calculons :

$$n_1 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

4. La relation établie en ❶ 2 permet de calculer n_0 :

$$n_0 = 2n_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

5. Nous en déduisons la concentration C_0 en ions cuivre(II) de la solution de volume $V_0 = 100 \text{ mL} = 100 \times 10^{-3} \text{ L}$:

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} \quad \text{et} \quad C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 piscines¹. 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 ($\text{Na}_{(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$). 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 :

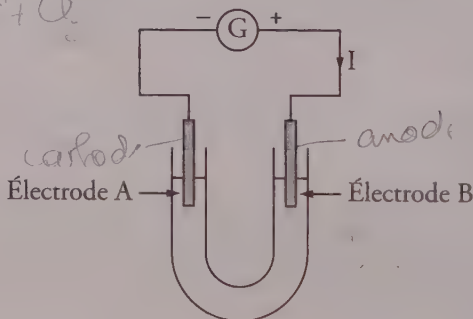
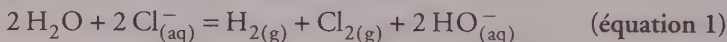
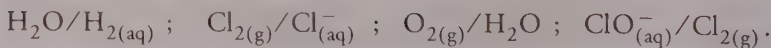


Figure 1

Données

Couples oxydant/réducteur :



- 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.

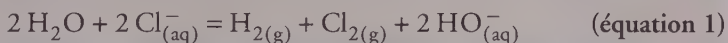
Données

- 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 : $N_A e = 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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 :



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 $n_1(\text{Cl}_2)$ 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 :



- Établir la relation entre la quantité $n(\text{ClO}^-)$ d'ions hypochlorite formés et la quantité $n_2(\text{Cl}_2)$ 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 $n(\text{ClO}^-)$.

- 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

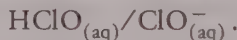
On considère toutes les solutions à 25 °C.

Couples acide/base :

- $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{p}K_{\text{A}_1} = 0$;
 - $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}_{(\text{aq})}^-$ avec $\text{p}K_{\text{A}_2} = 14$;
 - acide hypochloreux/ion hypochlorite :
- $$\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{ClO}_{(\text{aq})}^- \text{ avec } \text{p}K_{\text{A}_3} = 7,5.$$

1 Lors d'un contrôle de pH, la sonde mesure la valeur $\text{pH} = 8,5$. Le pH de cette eau, plus élevé que celui de l'humour aqueux de l'œil humain, est responsable de l'irritation des yeux.

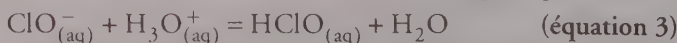
1. À ce pH, indiquer l'espèce prédominante du couple :



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 :



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 $V = 1,0 \times 10^5 \text{ L}$;
- on introduit 0,10 mol d'ions H_3O^+ par ajout d'acide chlorhydrique ;
- le rapport $\frac{[\text{ClO}^-]_i}{[\text{HClO}]_i}$ est égal à celui calculé au **1** **2**.

- a) Calculer la concentration molaire effective initiale en ions H_3O^+ notée $[\text{H}_3\text{O}^+]_i$.
- 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 $\frac{[\text{ClO}^-]_i}{[\text{HClO}]_i}$ calculé au 1 2, montrer que le pH de l'eau de la piscine diminue.

Annexe

	Avancement	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})}$					Quantité (en mol) d'électrons échangés
État initial	0	excès	$n(\text{Cl}^-)_i$	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

- 3 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 $-e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$. La quantité d'électricité molaire transportée par des électrons est donc égale à $N_A e = 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

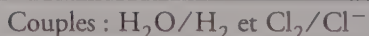
Partie 3

- 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

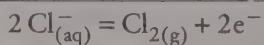
1. ÉLECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE DE SODIUM AU LABORATOIRE

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 :



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 :



Il se dégage donc du dichlore.

2. ÉTUDE D'UN ÉLECTROLYSEUR POUR PISCINE

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	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$					Quantité (en mol) d'électrons échangés
État initial	0	excès	$n(\text{Cl}^-)_i$	0	0	0	0
État en cours de transformation	x	excès	$n(\text{Cl}^-)_i - 2x$	x	x	$2x$	$2x$
État final	x_f	excès	$n(\text{Cl}^-)_i - 2x_f$	x_f	x_f	$2x_f$	$2x_f$

2. Le tableau nous montre donc que :

$$n(\text{Cl}_2)_f = n_1(\text{Cl}_2) = x_f \quad \text{alors que} \quad n(e^-) = 2x_f.$$

Nous pouvons donc écrire :

$$n_1(\text{Cl}_2) = \frac{n(e^-)}{2}$$

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 :

$$n(\text{ClO}^-) = n_2(\text{Cl}_2)$$

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^- :

$$n_1(\text{Cl}_2) = n_2(\text{Cl}_2) = n(\text{ClO}^-)$$

Or, puisque nous avons montré que $n_1(\text{Cl}_2) = \frac{n(e^-)}{2}$, alors :

$$n(\text{ClO}^-) = \frac{n(e^-)}{2}$$

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 :

$$n(e^-) = \frac{I \Delta t}{N_A e} \quad \text{et donc} \quad n(\text{ClO}^-) = \frac{I \Delta t}{2 N_A e}.$$

Numériquement, avec $\Delta t = 1 \text{ h} = 3\,600 \text{ s}$,

$N_A e = 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $I = 20 \text{ A}$, nous calculons :

$$n(\text{ClO}^-) = \frac{20 \times 3\,600}{2 \times 1,0 \times 10^5} = \frac{10 \times 36 \times 10^2}{1,0 \times 10^5}$$

$$n(\text{ClO}^-) = 36 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3. RÉGULATION DU pH DE L'EAU DE PISCINE

1. Le pH de la solution est tel que $\text{pH} > \text{p}K_{A3}$, 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 :

$$K_{A3} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}$$

donc :

$$\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}.$$

Or $K_{A3} = 10^{-\text{p}K_{A3}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}}$, alors :

$$\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_{A3}}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A3}}.$$

Numériquement, avec $\text{pH} = 8,5$ et $\text{p}K_{A3} = 7,5$, nous obtenons :

$$\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} = 10^{8,5 - 7,5} = 1,0 \times 10^1 = 10$$

Remarque. Nous retrouvons bien le fait que ClO^- prédomine en solution devant HClO puisque $\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} > 1$.

- 2 1. La constante d'équilibre K de la réaction 3 s'exprime par :

$$K = \frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_{A3}}$$

donc $K = \frac{1}{10^{-pK_{A3}}} = 10^{pK_{A3}}$.

Numériquement, avec $pK_{A3} = 7,5$, nous trouvons :

$$K = 10^{7,5}$$

2. a) La concentration molaire effective initiale des ions oxonium est telle que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_i}{V} = \frac{n_0 + n}{V}$$

où n_0 est la quantité de matière d'ions oxonium déjà présents dans la piscine de volume $V = 1,0 \times 10^5 \text{ L}$ lorsque le pH est à 8,5, et n la quantité de matière d'ions oxonium injectés avec l'acide chlorhydrique, soit :

- $n_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 V = 10^{-\text{pH}} V = 10^{-8,5} \times 1,0 \times 10^5$

$$= 1,0 \times 10^{-3,5} \text{ mol} ;$$

- $n = 0,10 \text{ mol}.$

Numériquement nous calculons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = \frac{0,10 + 1,0 \times 10^{-3,5}}{1,0 \times 10^5} \approx \frac{0,10}{1,0 \times 10^5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i \approx 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- b) Le quotient de réaction initial s'exprime par :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HClO}]_i}{[\text{ClO}^-]_i \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_i}.$$

Numériquement, avec $\frac{[\text{ClO}^-]_i}{[\text{HClO}]_i} = 10$ établi au ❶ 2, nous pouvons calculer :

$$Q_{r,i} = \frac{1}{10} \times \frac{1}{1,0 \times 10^{-6}}$$

$$Q_{r,i} = 1,0 \times 10^5$$

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^- :

$$K_{A3} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}$$

nous pouvons donner l'expression du pH de l'eau de la piscine où ce couple est présent :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = K_{A3} \cdot \frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log K_{A3} - \log \frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{A3} + \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} \text{ donc}$$

$$\text{p}K_{A3} = \text{pH} - \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} = \text{cte}$$

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 $\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}$ diminue, de

même que $\log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}$. Il s'ensuit que $-\log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}$ va augmen-

ter. Nous en déduisons alors que le pH de l'eau de la piscine va diminuer puisque $\text{p}K_{A3}$ est une constante qui ne dépend que de la température.

Transformations spontanées ou forcées ?

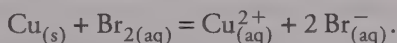
Données

- Masse molaire atomique du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Faraday : $1 \text{ faraday} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Charge électrique élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- On considérera que $8,3 \times 10^{-26} \approx 0$.

1. RÉACTION ENTRE LE CUIVRE MÉTAL ET LE DIBROME EN SOLUTION AQUEUSE

Dans un becher, on verse 100 mL de solution aqueuse jaune de dibrome ($\text{Br}_{2(\text{aq})}$) telle que $[\text{Br}_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on y ajoute, sans variation de volume, de la poudre de cuivre en excès. On place sous agitation. Après filtration, on observe la disparition de la coloration jaune et on obtient un filtrat de couleur bleue.

L'équation de réaction associée à la transformation est :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_1 = 1,2 \times 10^{25}$.

- 1 Donner l'expression du quotient de réaction initial. Calculer sa valeur.
- 2 Dans quel sens le système va-t-il évoluer ? Justifier la réponse.
- 3 La transformation est-elle forcée ou spontanée ?

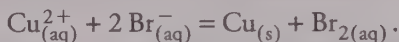
2. LA SOLUTION AQUEUSE

DE BROMURE DE CUIVRE(II)

Dans un becher, on verse 100 mL d'une solution aqueuse de bromure de cuivre(II). Les concentrations des ions en solution sont :

$$[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Au sein de cette solution, on pourrait envisager une réaction entre les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$. L'équation de cette réaction serait :



La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$.

- ❶ Calculer la valeur du quotient de réaction initial.
- ❷ Quelle sera la valeur de ce quotient à l'équilibre ?
- ❸ Justifier l'affirmation « la solution aqueuse de bromure de cuivre(II) est stable ».

3. ÉLECTROLYSE DE LA SOLUTION AQUEUSE

DE BROMURE DE CUIVRE(II)

Pour conduire cette électrolyse, on réalise le montage représenté sur l'**annexe** (à rendre avec la copie).

❶ Étude qualitative

Sur le schéma du montage représenté sur l'**annexe** est indiqué le sens conventionnel du courant électrique imposé par le générateur.

1. Identifier l'anode et la cathode sur l'**annexe**.
2. Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à l'anode.
3. Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à la cathode.
4. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse.
5. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée ? Aucune justification n'est demandée.

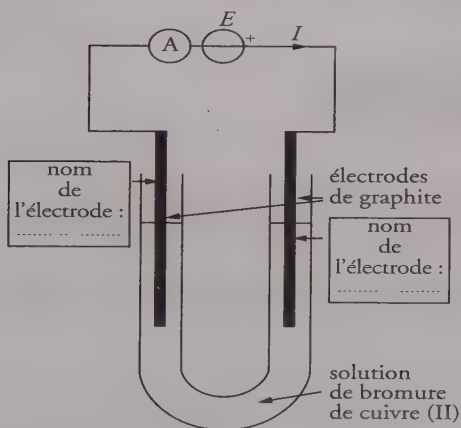
❷ Étude quantitative

L'électrolyse est effectuée pendant 1 heure avec une intensité constante $I = 1,00 \text{ A}$.

Calculer :

1. la quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre(II) ;
2. la quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu ;
3. la quantité de matière (en mol) de cuivre qui s'est formée. On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système ;
4. la masse de cuivre obtenue.

Annexe



LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Expression et calcul d'un quotient de réaction initial.
- Utilisation du critère d'évolution.
- Identifier une anode et une cathode et connaître le type de réactions qui s'y déroulent.
- Calculer la quantité de matière et la masse d'une espèce chimique formée lors d'une électrolyse connaissant la durée et l'intensité du courant de cette opération.

Conseils du correcteur

Partie 1

- ① Les concentrations molaires des produits sont nulles dans l'état initial du système chimique.

Partie 2

- ③ Utilisez l'approximation fournie dans l'énoncé : $8,3 \times 10^{-26} \approx 0$, lors de la comparaison de $Q_{2,r,i}$ à K_2 .

Partie 3

- ③ Dressez le tableau d'évolution du système chimique pour la transformation ayant lieu à la cathode car c'est sur celle-ci que se forme le cuivre.

CORRIGÉ

1. RÉACTION ENTRE LE CUIVRE MÉTAL ET LE DIBROME EN SOLUTION AQUEUSE

- ① Le quotient de réaction initial $Q_{1,r,i}$, associé à l'équation de la réaction donnée s'écrit :

$$Q_{1,r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^-]_i^2}{[\text{Br}_2]_i}$$

Numériquement, avec :

$$[\text{Br}_2]_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Br}^-]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

nous calculons :

$$Q_{1,r,i} = 0$$

- ② Comparons le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre K_1 associée à la même équation de réaction :

$$Q_{1,r,i} < K_1.$$

Le critère d'évolution nous permet d'affirmer que le système chimique évolue alors spontanément **dans le sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction.

- ③ La transformation est **spontanée** puisque le système ne subit aucun apport d'énergie de l'extérieur.

2. LA SOLUTION AQUEUSE DE BROMURE DE CUIVRE(II)

- ① Le quotient de réaction initial $Q_{2r,i}$ associé à l'équation de la réaction donnée s'écrit :

$$Q_{2r,i} = \frac{[\text{Br}_2]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^-]_i^2}$$

Remarquez que :

$$Q_{2r,i} = \frac{1}{Q_{1r,i}},$$

car cette 2^e équation de réaction est écrite dans le sens inverse de la 1^{re}.

Numériquement, avec :

$$[\text{Br}_2]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{Cu}^{2+}]_i = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et

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

nous calculons :

$$Q_{2r,i} = 0$$

- ② À l'état d'équilibre, le quotient de réaction $Q_{2r,eq}$ est égal à la constante d'équilibre K_2 , soit :

$$Q_{2r,eq} = K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$$

- ③ Si nous faisons, à juste titre, l'approximation proposée dans l'énoncé, à savoir $8,3 \times 10^{-26} \approx 0$, nous pouvons considérer que :

$$Q_{2r,i} \approx K_2.$$

Dans ces conditions, la solution de bromure de cuivre(II), qui constitue le système, est initialement dans un état d'équilibre. Elle n'évolue donc pas macroscopiquement. De ce fait nous pouvons considérer que « la solution de bromure de cuivre(II) est stable ».

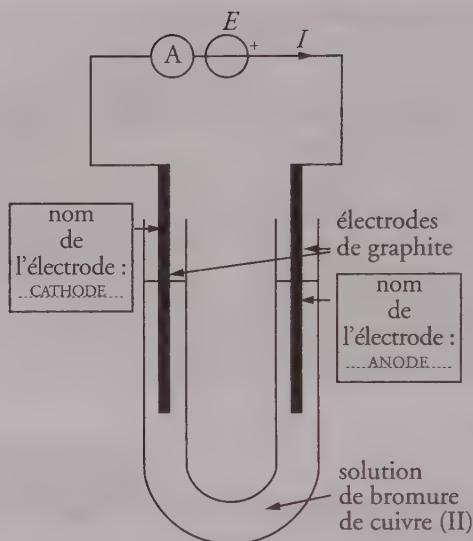
3. ÉLECTROLYSE DE LA SOLUTION AQUEUSE DE BROMURE DE CUIVRE(II)

- ① 1. Par définition, la cathode est l'électrode qui est le siège d'une réaction de réduction, c'est-à-dire celle où arrive les électrons depuis la borne négative du générateur.

L'anode est l'électrode siège d'une réaction d'oxydation, c'est-à-dire celle d'où partent les électrons qui rejoignent la borne positive du générateur.

Moyens mnémotechniques :

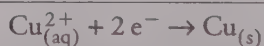
- « Anode » et « Oxydation » commencent par une voyelle.
- « Cathode » et « Réduction » commencent par une consonne.



2. L'équation de la réaction qui a lieu à l'anode est celle d'une oxydation :

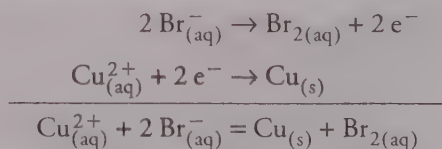


3. L'équation de la réaction qui a lieu à la cathode est celle d'une réduction :



Remarque. Ces équations n'ont rien de demi-équations, elles ont effectivement lieu aux électrodes en question.

4. L'équation de la transformation globale qui a lieu lors de l'électrolyse s'obtient en combinant les deux équations précédentes, de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même :



5. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est **forcée** car c'est le générateur qui fournit l'énergie nécessaire pour faire évoluer le système chimique.

② 1. Exprimons la quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre pendant la durée Δt : $Q = I \cdot \Delta t$.

Numériquement, avec :

$$I = 1,00 \text{ A} \quad \text{et} \quad \Delta t = 1 \times 3\,600 \text{ s},$$

nous calculons :

$$Q = 4 \times 10^3 \text{ C}$$

Attention aux chiffres significatifs, la donnée la moins précise n'en possède qu'un seul.

2. La quantité de matière d'électrons qui a traversé le circuit s'exprime

$$\text{par : } n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

soit numériquement, avec $Q = 4 \times 10^3 \text{ C}$ et $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\text{nous obtenons : } n(e^-) = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Dressons le tableau d'évolution du système chimique pour la transformation ayant lieu à la cathode :

Équation chimique		$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$		
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n(\text{Cu}^{2+})_i$	$n(e^-)_i$	0
État final	x_f	$n(\text{Cu}^{2+})_i - x_f$	$n(e^-)_i - 2x_f$	x_f

Dans l'état final, la totalité des électrons ont été consommés, d'où :

$$n(e^-)_f = n(e^-)_i - 2x_f = 0 \text{ mol}$$

$$\text{donc} \quad x_f = \frac{n(e^-)_i}{2}$$

Or, le tableau d'évolution nous donne :

$$n(\text{Cu})_f = x_f \text{ soit, d'après ce qui précède, } n(\text{Cu})_f = \frac{n(e^-)_i}{2}.$$

Numériquement, avec $n(e^-) = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}$, nous calculons :

$$n(\text{Cu})_f = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

4. La masse de cuivre se calcule alors aisément :

$$m(\text{Cu})_f = n(\text{Cu})_f \cdot M(\text{Cu}).$$

Numériquement, avec :

$$n(\text{Cu})_f = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

nous obtenons :

$$m(\text{Cu})_f = 1 \text{ g}$$

Comprenez bien que l'état initial figurant dans le tableau est ici hypothétique. Mais la quantité de cuivre formé sera la même que les électrons arrivent progressivement à l'électrode, comme c'est le cas dans la réalité, ou que nous considérons qu'ils sont hypothétiquement déjà tous présents dans l'état initial.

Piles et appareils nomades

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

L'utilisation d'appareils nomades (baladeurs, téléphones, ordinateurs portable...) a fait considérablement augmenter les besoins en sources d'énergie mobiles, notamment en piles électriques.

L'exercice étudie le principe d'une pile à hydrogène, puis un prototype de pile miniature et enfin le principe de l'horloge d'un appareil nomade alimenté par une pile.

Les parties 1, 2 et 3 de cet exercice sont indépendantes.

1. PRINCIPE D'UNE PILE À HYDROGÈNE

La pile à hydrogène présente des avantages importants en termes d'environnement (rejets non polluants au cours de son utilisation et absence de nuisance sonore). Elle est constituée de deux électrodes à la surface desquelles ont lieu les réactions chimiques d'oxydoréduction et d'un électrolyte dans lequel se déplacent les ions (voir figure 1).

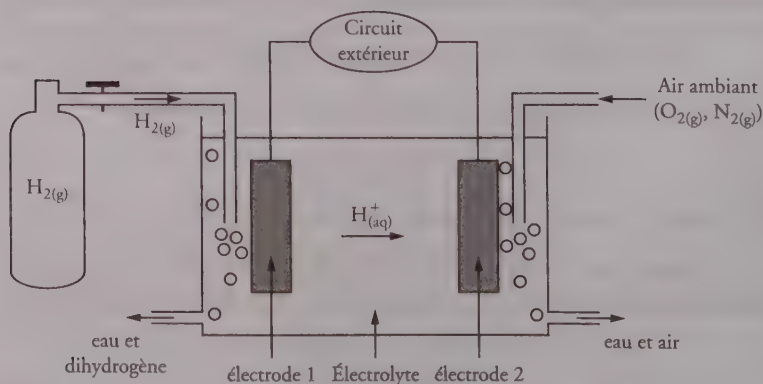


Figure 1

Au niveau de l'électrode 1, les molécules de dihydrogène H_2 , provenant d'un réservoir, sont oxydées en ions H^+ , qui se déplacent dans la solution électrolytique.

Au niveau de l'électrode 2, des électrons, des ions hydrogène H^+ de l'électrolyte et des molécules de dioxygène O_2 , provenant de l'air ambiant, se combinent pour donner de l'eau.

Données

- Couples oxydant/réducteur : $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$ et $O_{2(g)} / H_2O_{(\ell)}$.
- Volume molaire d'un gaz V_m dans les conditions d'utilisation de cette pile : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

❶ Écrire la demi-équation électronique qui correspond à l'oxydation du dihydrogène.

❷ Préciser le sens de circulation du courant électrique dans le circuit extérieur.

❸ Dans la suite de la partie 1, on écrira l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique qui a lieu au sein de la pile lors de son fonctionnement : $O_{2(g)} + 2 H_{2(g)} = 2 H_2O_{(\ell)}$.

Expliquer pourquoi le dihydrogène est le réactif limitant.

❹ On note $n_i(H_2)$ la quantité initiale de dihydrogène.

En exploitant la demi-équation de la question ❶, donner l'expression de la quantité d'électrons échangés $n(e^-)$ en fonction de $n_i(H_2)$.

❺ On note I l'intensité moyenne du courant électrique au cours du fonctionnement de la pile. On suppose que la pile s'arrête de fonctionner lorsque le réactif limitant est épuisé au bout d'une durée notée Δt .

Déterminer l'expression littérale de la quantité de matière $n_i(H_2)$ du réactif limitant en fonction de l'intensité I , de la durée Δt , de la constante d'Avogadro N_A et de la charge élémentaire e .

❻ Réservoir de stockage

Pour une durée de fonctionnement de 200 h et pour une intensité moyenne du courant électrique débité par la pile égale à 200 A, la quantité de matière du réactif limitant est $n_i(H_2) = 7,5 \times 10^2 \text{ mol}$.

1. Calculer le volume $V(H_2)$ du réservoir de stockage nécessaire dans les conditions usuelles de température et de pression.

Aide au calcul		
$\frac{7,5}{2,4} \approx 3,1$	$\frac{2,4}{7,5} \approx 3,2 \times 10^{-1}$	$2,4 \times 7,5 \approx 1,8 \times 10^1$

2. Au regard de ce résultat, quel inconvénient peut présenter l'utilisation de la pile à hydrogène dans les conditions usuelles de pression et de température ?

Voir l'Annabac 2010 Physique S, sujet 40, pour les parties 2 et 3 de cet exercice.

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Demi-équation électronique, détermination du sens de circulation du courant dans une pile à hydrogène.
- Établir l'expression de la quantité d'électrons transférés connaissant la quantité de matière du réactif limitant, l'intensité du courant et la durée de l'électrolyse.
- Calcul du volume d'un gaz dans les conditions usuelles de température et de pression.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- 2 Déterminez dans un premier temps le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur sachant qu'à l'électrode 1, il y a oxydation du dihydrogène.
- 5 Remémorez-vous que la constante de Faraday a pour expression : $F = N_A \cdot e$.

CORRIGÉ

1. PRINCIPE D'UNE PILE À HYDROGÈNE

- 1 La demi-équation électronique associée au couple H^+/H_2 s'écrit :



- 2 Lorsque la pile débite, il y a oxydation du dihydrogène, c'est donc que les électrons sont libérés au niveau de l'électrode 1 et circulent à travers le circuit extérieur pour rejoindre l'électrode 2. Par convention, le courant électrique circule dans le sens opposé des électrons, à savoir ici de l'électrode 2 vers l'électrode 1 à travers le circuit extérieur.

- 3 La quantité de matière de dihydrogène disponible est limitée par la contenance du réservoir où il est stocké alors que la quantité de matière de dioxygène disponible est celle contenue dans l'atmosphère, ce qui représente une grande quantité de matière. Ainsi c'est le dihydrogène qui est le réactif limitant.

- 4 **Remarque :** l'adjectif « échangés » employé dans l'énoncé pour qualifier les électrons est mal choisi, ceux-ci ne sont que transférés.

Dressons le tableau d'évolution du système chimique au niveau de l'électrode 1 :

Équation chimique		$\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n_i(\text{H}_2)$	$n_i(\text{H}^+)$	0
État final	x_f	$n_i(\text{H}_2) - x_f$	$n_i(\text{H}^+) + 2 x_f$	$2 x_f$

Le système contient déjà initialement des ions oxonium $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ car ceux-ci sont contenus dans l'électrolyte.

Dans l'hypothèse d'une transformation totale, le dihydrogène sera totalement consommé dans l'état final du système, ainsi :

$$n(\text{H}_2)_f = 0 \text{ mol} = n_i(\text{H}_2) - x_f \text{ donc } x_f = n_i(\text{H}_2)$$

et puisque $n(\text{e}^-) = 2x_f$, alors :

$$n(\text{e}^-) = 2 \times n_i(\text{H}_2)$$

5 La quantité de matière d'électrons transférés pendant la durée Δt de l'électrolyse réalisée à intensité de courant moyenne I s'exprime par :

$$n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{N_A \cdot e}$$

d'où en remplaçant $n(e^-)$ par cette expression dans la relation établie au

4, nous trouvons :

$$n_i(H_2) = \frac{I \cdot \Delta t}{2 \times N_A \cdot e}$$

6 1. Le volume de dihydrogène contenu dans le réservoir de stockage dans les conditions usuelles de température et de pression est tel que :

$$V(H_2) = n_i(H_2) \cdot V_m = 7,5 \times 10^2 \times 24 = 2,4 \times 7,5 \times 10^3$$

donc :

$$V(H_2) \approx 1,8 \times 10^1 \times 10^3 \text{ L} = 1,8 \times 10^4 \text{ L}$$

2. Le réservoir de stockage du dihydrogène doit posséder un volume très important (pratiquement vingt mille litres !), ce qui le rend, dans les conditions usuelles de température et de pression, inutilisable pour des appareils nomades.

La solution réside dans le stockage du gaz à pression élevée dans un réservoir de plus petite dimension.

La pile sous toutes ses faces

Depuis la découverte de la pile par Alessandro Volta en 1800, de nombreux scientifiques ont cherché (et cherchent encore) à fabriquer des piles de plus en plus performantes (transport plus facile, encombrement plus faible, durée de fonctionnement plus longue, intensité débitée plus grande...). On se propose dans cet exercice d'étudier quelques caractéristiques de trois modèles de piles :

- une pile « classique », celle de J. Daniell ;
- un accumulateur rechargeable ;
- une pile à combustible.

Les trois parties de cet exercice sont indépendantes.

1. LA PILE DANIELL

Conçue en 1836 par le physicien britannique John Daniell, elle met en jeu les deux couples $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$. Elle offre l'avantage sur la pile de Volta de délivrer un courant constant. Initialement, les deux solutions étaient séparées par une paroi en terre poreuse. Cette paroi fut remplacée par une feuille de parchemin permettant à la pile de débiter un courant plus intense.

Le modèle présenté sur l'**annexe** (à rendre avec la copie) est constitué de deux demi-piles reliées par un pont salin au nitrate de potassium $\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$.

Les solutions aqueuses de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre utilisées ont la même concentration molaire en ions zinc et en ions cuivre : $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'électrode positive de cette pile est l'électrode de cuivre.

1 Légender le schéma de la **figure 1** de l'**annexe**, en indiquant :

- la nature de chaque électrode ;
- la nature des ions métalliques présents dans les bechers ;
- le sens conventionnel du courant et le sens du mouvement des électrons.

2 Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes en précisant pour chacune d'elles s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

3 En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

4 1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction associé à la réaction dont l'équation a été donnée en réponse à la question 3.

2. Calculer sa valeur $Q_{r,i}$ dans l'état initial du système.

3. Cette valeur est-elle en accord avec la polarité de la pile indiquée dans l'énoncé ? Justifier.

Donnée

Pour la réaction d'équation $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$, la constante d'équilibre vaut $K = 1,9 \times 10^{37}$.

5 Comment évoluent les concentrations des ions métalliques dans chacun des bechers ?

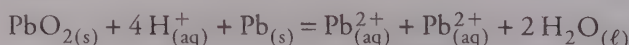
6 En déduire le sens du mouvement des ions présents dans le pont salin.

2. L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par Gaston Planté. Robuste et bon marché, il peut débiter des courants de très grandes intensités (plusieurs centaines d'ampères). C'est pourquoi il est utilisé pour alimenter les démarreurs des moteurs thermiques (voitures et camions).

Un élément d'accumulateur est constitué de deux électrodes, l'une en plomb $\text{Pb}_{(\text{s})}$, l'autre en plomb recouverte d'oxyde de plomb $\text{PbO}_{2(\text{s})}$. Ces deux électrodes sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

L'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en générateur s'écrit :



1 Identifier les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent dans le fonctionnement de ce générateur.

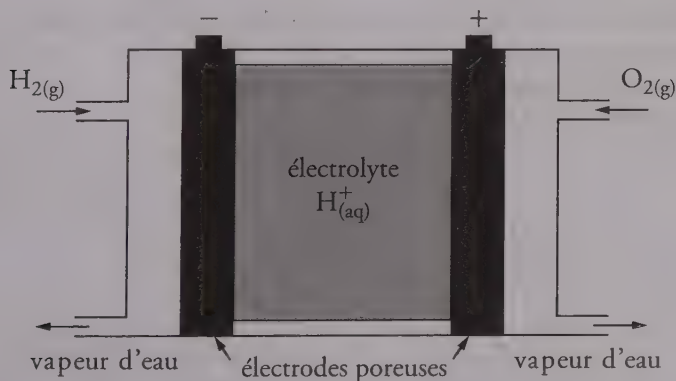
On s'intéresse dans ce qui suit à la charge de l'accumulateur.

Lors de la charge, l'accumulateur joue le rôle d'électrolyseur. Un générateur de charge, de force électromotrice supérieure à celle de l'accumulateur impose le sens du courant (voir figure 2 de l'annexe).

- 2 Sur la figure 2, indiquer l'anode et la cathode de l'accumulateur.
- 3 La transformation est-elle spontanée ou forcée ?
- 4 Écrire l'équation de la réaction chimique qui modélise dans le sens direct la transformation chimique qui se produit lors de la charge.
- 5 Comment évolue le quotient de cette réaction par rapport à la constante d'équilibre lors de cette transformation ?

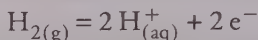
3. LA PILE À COMBUSTIBLE À HYDROGÈNE

Si le principe de la pile à combustible est connu depuis 1839 (C. Schönbein puis William R. Grove), ce n'est que dans les années 1950 que Francis T. Bacon réalise les premiers prototypes. Les piles à hydrogène alimentaient en électricité les missions Apollo qui permirent aux astronautes américains de se poser sur la Lune. Elles équipent encore actuellement les navettes spatiales. Convertisseur d'énergie non polluant, la pile à hydrogène serait le générateur idéal des voitures à moteur électrique mais le coût de fabrication élevé (les électrodes contiennent du platine qui joue le rôle de catalyseur) et la difficulté de stocker le dihydrogène freinent son développement.

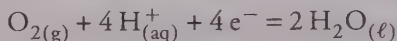


Une cellule de pile à hydrogène est constituée de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte (acide dans le cas présent).

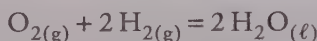
À la borne négative, le dihydrogène réagit suivant l'équation :



À la borne positive, le dioxygène réagit suivant l'équation :



L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit alors :



Des essais montrent qu'une voiture munie d'un moteur électrique alimenté par une pile à hydrogène consomme 2,5 kg de dihydrogène pour parcourir 500 km en 6 h 40 min.

- ➊ Calculer la quantité de matière de dihydrogène consommée pendant la durée du trajet.
- ➋ En déduire la quantité d'électrons (en mol) qui circule dans le circuit extérieur (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système).
- ➌ Calculer la quantité d'électricité totale débitée par la pile, puis l'intensité du courant, supposée constante pendant la durée du trajet.

Remarque : l'intensité calculée, très grande, ne correspond pas à la réalité car, dans une voiture, plusieurs éléments de pile sont montés en série.

Données

- Masse molaire atomique de l'hydrogène $M(\text{H}) = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 1 faraday (1 F) = $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Annexe

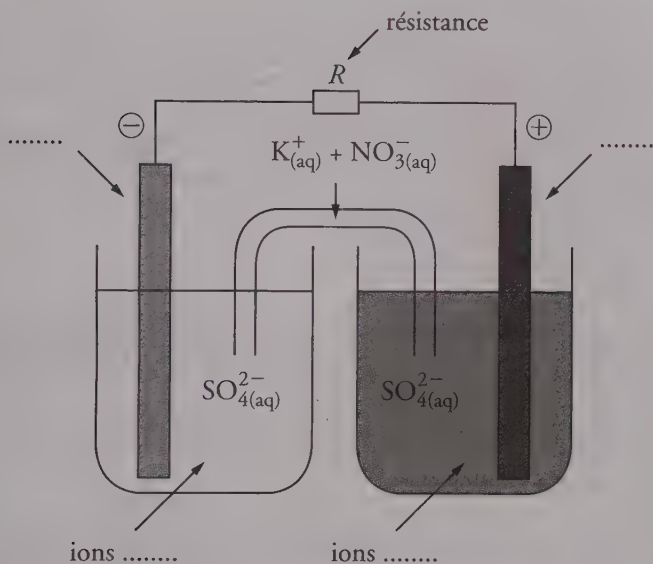


Figure 1

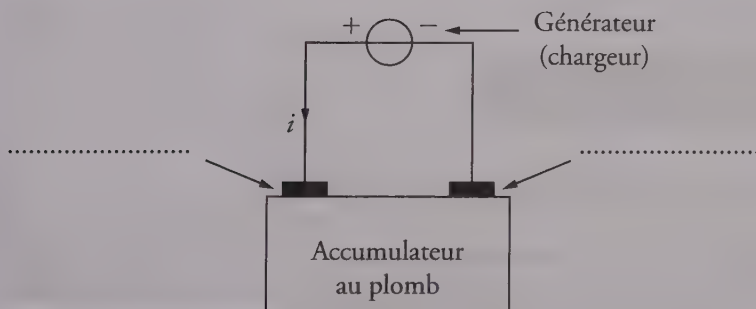


Figure 2

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Analyse qualitative d'une pile Daniell connaissant sa polarité.
- Quotient de réaction, utilisation du critère d'évolution spontanée.
- Analyse qualitative de la charge d'un accumulateur au plomb.
- Analyse quantitative de la pile à hydrogène, détermination de la quantité de matière d'électrons débités et de l'intensité du courant connaissant la quantité de matière de dihydrogène consommé.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- ④ 3. Utilisez le critère d'évolution en comparant $Q_{r,i}$ à K afin de déterminer dans quel sens doit évoluer spontanément le système chimique, et vérifiez que les électrons doivent bien aller vers l'électrode de cuivre.
- ⑥ Les particules chargées de même signe se déplacent dans le même sens lorsque le courant circule.

Partie 2

- ① Remémorez-vous qu'une équation d'oxydo-réduction fait toujours intervenir l'oxydant d'un couple qui réagit avec le réducteur d'un autre couple.

CORRIGÉ

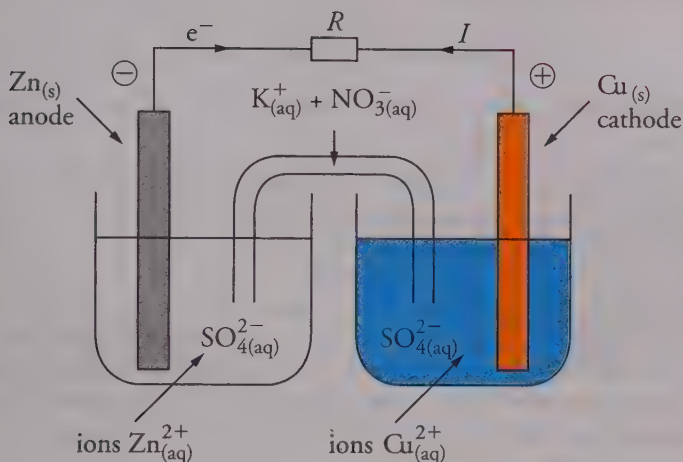
1. LA PILE DANIELL

① L'électrode de cuivre est l'électrode positive de la pile. Il arrive donc des électrons à cette électrode qui va être le siège d'une réaction de réduction dans sa partie immergée : elle constitue donc la **cathode**. L'électrode de zinc constitue donc l'**anode**.

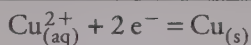
Chaque électrode plonge dans une solution contenant des ions du même élément chimique que les atomes qui la constituent, ainsi l'électrode de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc quand l'électrode de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre.

Par convention, le **courant électrique** circule de la borne positive de la pile vers la borne négative, à l'extérieur de celle-ci.

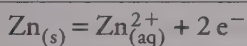
En résumé :



- 2 À l'électrode de cuivre, où arrivent les électrons, se produit une réaction de **réduction** d'équation :

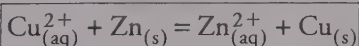
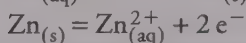
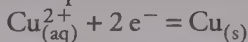


À l'électrode de zinc, d'où partent les électrons, se produit une réaction d'**oxydation** d'équation :



Ici, nous n'avons plus à faire à des demi-équations d'oxydo-réduction mais bel et bien à des réactions d'oxydation ou de réduction qui ont effectivement lieu à la surface des électrodes.

- 3 L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'obtient en combinant les deux équations précédentes de sorte qu'aucun électron n'y figure :



- 4 1. Le quotient de réaction associé à l'équation de la réaction précédente s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

2. Dans l'état initial du système chimique nous avons alors :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i}.$$

Numériquement, avec $[\text{Zn}^{2+}]_i = [\text{Cu}^{2+}]_i = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous calculons :

$$Q_{r,i} = 1,0$$

3. Utilisons le critère d'évolution spontanée :

$$Q_{r,i} < K$$

donc le système chimique doit évoluer spontanément dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction donnée au 3. Ainsi nous en déduisons que le transfert d'électrons se fait du zinc vers les ions cuivre(II) via le circuit extérieur, c'est-à-dire qu'ils partent de l'**électrode de zinc, borne négative** de la pile en conséquence, et arrivent à l'**électrode de cuivre (borne positive)** de la pile).

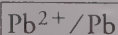
5 L'équation de la réaction considérée dans le sens direct montre qu'il y a disparition d'ions cuivre(II) et formation d'ions zinc(II). Par conséquent, la concentration molaire des premiers diminue dans la demi-pile de droite alors que la concentration molaire des seconds augmente dans la demi-pile de gauche.

6 Pour que l'électroneutralité des solutions soit conservée, des ions potassium K^+ doivent arriver là où disparaissent les ions cuivre(II) et des ions nitrate NO_3^- doivent arriver là où apparaissent les ions zinc(II). Les ions K^+ se déplacent donc vers la droite et les ions nitrate vers la gauche dans le pont salin sur le schéma.

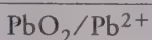
Ayez bien conscience que les déplacements des particules chargées positivement ou négativement décrivent une « boucle ».

2. L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

1 Dans l'équation de réaction proposée, nous identifions aisément le couple du type M^{n+}/M qu'est :

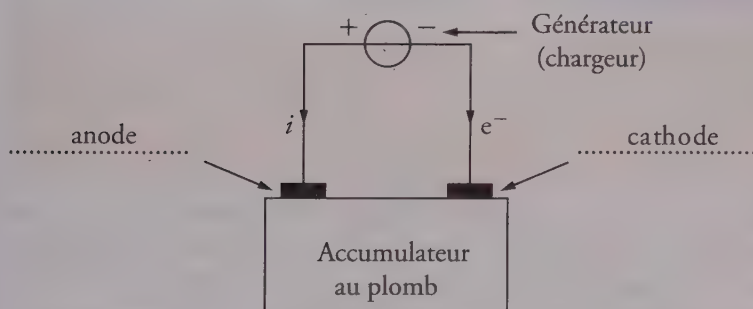


Le réactif qu'est le plomb Pb, réducteur de ce couple, réagit donc avec l'oxydant PbO_2 pour donner son oxydant conjugué Pb^{2+} qui s'avère être aussi le réducteur conjugué de PbO_2 , d'où le second couple :



- ② La cathode est l'électrode où va avoir lieu la réaction de réduction lors de la charge de l'accumulateur, c'est-à-dire celle où arrivent les électrons qui circulent dans le sens opposé au courant, donc :

Moyen mnémotechnique pour associer les bons termes :
Cathode et **R**éduction commencent par une consonne, **A**node et **O**xydation par une voyelle.



- ③ Lors de la charge de l'accumulateur, il se produit une électrolyse, il s'agit donc d'une **transformation forcée**. C'est le générateur qui impose le sens de déplacement des électrons et non le système chimique.

- ④ Lors de la charge de l'accumulateur, il se produit la transformation opposée à celle qui se déroule lorsqu'il fonctionne en générateur. L'équation de la réaction modélisant cette dernière nous est donnée dans l'énoncé, donc :



- ⑤ Durant cette phase de charge, la valeur du quotient de réaction s'éloigne de celle de la constante d'équilibre K .

3. LA PILE À COMBUSTIBLE À HYDROGÈNE

- 1 Exprimons la quantité de matière de dihydrogène consommée :

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}$$

soit numériquement, avec $m(\text{H}_2) = 2,5 \times 10^3 \text{ g}$
et $M(\text{H}_2) = 2,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$n(\text{H}_2) = 1,3 \times 10^3 \text{ mol}$$

- 2 Dressons le tableau d'évolution du système chimique au niveau de l'anode où est consommé le dihydrogène :

Équation chimique		$\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n(\text{H}_2)_i$	excès	0
État final	x_f	$n(\text{H}_2)_i - x_f$	excès	$2x_f$

Dans l'état final du système chimique, tout le dihydrogène a été consommé, d'où : $n(\text{H}_2)_f = 0 \text{ mol} = n(\text{H}_2)_i - x_f$ donc $x_f = n(\text{H}_2)_i$

or : $n(\text{e}^-)_f = 2 \times x_f$ alors $n(\text{e}^-)_f = 2 \times n(\text{H}_2)_i$.

Numériquement, avec $n(\text{H}_2)_i = 1,3 \times 10^3 \text{ mol}$, nous déterminons :

$$n(\text{e}^-)_f = 2,5 \times 10^3 \text{ mol}$$

- 3 La quantité d'électricité débitée par la pile durant le parcours de la voiture est telle que : $Q = n(\text{e}^-)_f \cdot F$

où $n(\text{e}^-)_f = 2,5 \times 10^3 \text{ mol}$ et $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui conduit numériquement à :

$$Q = 2,4 \times 10^8 \text{ C}$$

Par suite, nous pouvons déterminer l'intensité du courant supposée constante pendant la durée Δt du parcours : $I = \frac{Q}{\Delta t}$.

Numériquement, avec $Q = 2,4 \times 10^8 \text{ C}$

et $\Delta t = 6 \times 3\,600 + 40 \times 60 \text{ s}$, nous obtenons :

$$I = 1,0 \times 10^4 \text{ A}$$

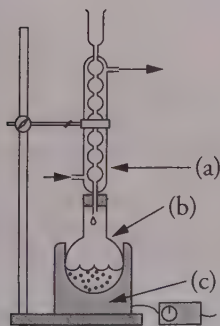


Fabrication et propriétés d'un savon

1. LA FABRICATION D'UN SAVON

La fabrication du savon est l'une des plus anciennes utilisations des corps gras. Jusqu'au milieu du XX^e 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.

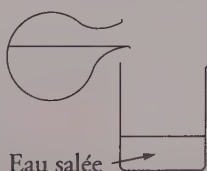
Étape 1



On chauffe pendant trente minutes, un mélange de :

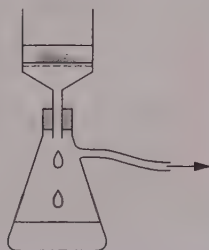
- $2,0 \times 10^{-2}$ mol d'huile de soja (essentiellement constituée d'oléine) ;
- $5,0 \times 10^{-2}$ mol d'hydroxyde de sodium (soude) ;
- 2 mL d'éthanol ;
- quelques grains de pierre ponce.

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.

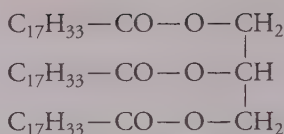
Étape 3



Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau salée, séché puis pesé. La masse expérimentale obtenue est : $m_{\text{exp}} = 10,5 \text{ g}$.

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 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	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)	0,01	0,01		
Quantité de matière en cours de transformation (en mol)	0,01	0,01	0,01	0,01
Quantité de matière dans l'état final (en mol)	0	0	0,01	0,01

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.

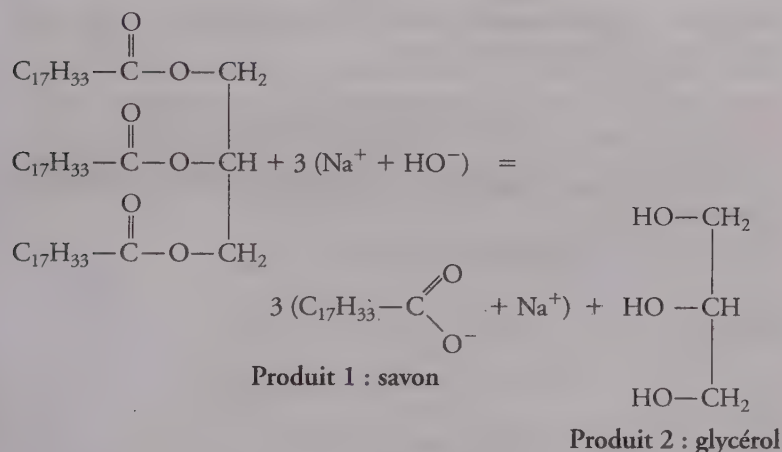
Le réfrigérant permet de refroidir les vapeurs émises par le mélange réactionnel porté à ébullition. Celles-ci se liquéfient au contact des parois froides et retombent dans le ballon. Nous pouvons ainsi maintenir une ébullition prolongée sans aucune perte pour les réactifs et produits.

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 :



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 :

$$n(\text{oléine}) = 2,0 \times 10^{-2} - x \geq 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x \leq 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

et

$$n(\text{soude}) = 5,0 \times 10^{-2} - 3x \geq 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x \leq 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Les deux inégalités sont satisfaites simultanément tant que $x \leq 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 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 :

$$n(\text{oléine})_f = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

et

$$n(\text{soude})_f = 5,0 \times 10^{-2} - 3x_{\max}$$

donc :

$$n(\text{soude})_f = 0 \text{ mol}$$

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

$$r = \frac{m(\text{savon})_{\text{obtenu}}}{3x_{\max} M(\text{savon})}.$$

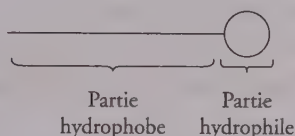
Avec $m(\text{savon})_{\text{obtenu}} = 10,5 \text{ g}$, $x_{\max} = \frac{5,0 \times 10^{-2}}{3} \text{ mol}$

et $M(\text{savon}) = 304 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

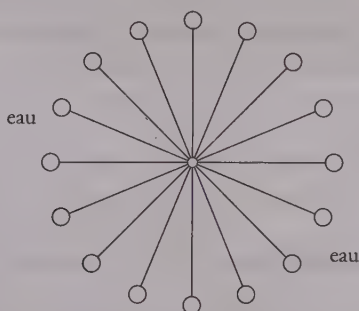
$$r = 0,69 \text{ soit un rendement de } 69 \%$$

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 :

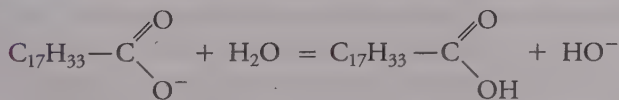


En solution aqueuse les ions carboxylate se regroupent en structures de forme sphérique, des micelles, de manière à regrouper leur partie hydrophobe au cœur de celles-ci et de ne présenter aux molécules d'eau que leur tête polaire :



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 :



et



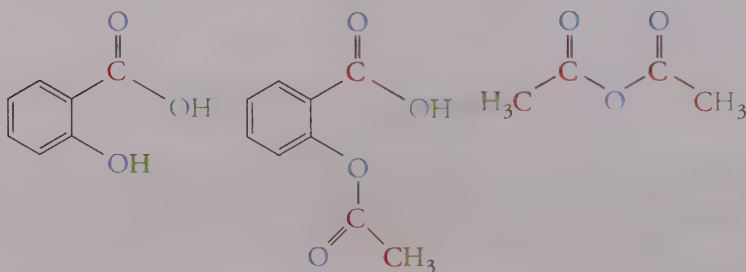
Aspirine de synthèse

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

En 1825, un pharmacien italien, Francesco Fontana, isole le « principe actif » de l'écorce de saule et le baptise salicine. Par la suite, la salicine donnera de l'acide salicylique, plus efficace, puis un procédé de synthèse à partir de l'acide salicylique produira l'acide acétylsalicylique. C'est la naissance de l'aspirine mise sur le marché en 1899.

Données

- Formules chimiques :



Acide salicylique

Acide acétylsalicylique

Anhydride éthanoïque

- Masses molaires : $M(\text{acide salicylique}) = 138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M(\text{anhydride éthanoïque}) = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $M(\text{acide acétylsalicylique}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique de l'anhydride éthanoïque :
 $\mu = 1,08 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- $\text{p}K_a$ du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate : 3,5 à la température de l'expérience. L'acide acétylsalicylique est très peu soluble dans l'eau.

1. NÉCESSITÉ DE L'ASPIRINE DE SYNTHÈSE

Chaque année, environ quarante mille tonnes d'aspirine sont consommées à travers le monde.

Un saule nécessite une superficie de terre d'environ 20 m^2 pour son développement et pourrait fournir $2,6 \text{ kg}$ d'aspirine. À titre d'exemple, la superficie de la ville de Paris couvre $10\,500$ hectares.

Sur quelle surface de terre exprimée en hectares ($1 \text{ ha} = 10\,000 \text{ m}^2$) devrait-on abattre des saules, chaque année, pour produire l'aspirine uniquement à partir des saules ? Le résultat confirme-t-il la nécessité de synthétiser l'aspirine ?

Aide aux calculs : $\frac{40}{2,6} = 15$; $40 \times 2,6 = 104$

2. SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE EN LABORATOIRE

On réalise la synthèse de l'aspirine à partir de l'anhydride éthanoïque et de l'acide salicylique. Les produits de la transformation sont l'aspirine et l'acide éthanoïque.

1 Sur le schéma de la molécule d'acide acétylsalicylique, donné en annexe 1, nommer les groupes caractéristiques entourés.

2 Les étapes du protocole de la synthèse de l'aspirine sont données en désordre ci-dessous :

Étape A : Ajouter de l'eau froide dans le milieu réactionnel.

Étape B : Réaliser un montage de chauffage à reflux et chauffer pendant une vingtaine de minutes.

Étape C : Les cristaux récupérés sont impurs. Les purifier par recristallisation. Filtrer de nouveau sur bûchner et peser les cristaux récupérés.

Étape D : Introduire dans un ballon $5,0 \text{ g}$ d'acide salicylique, 10 mL d'anhydride éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique.

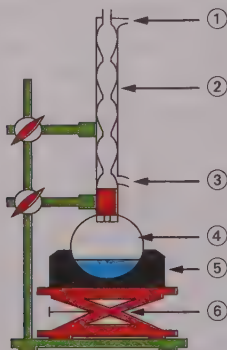
Étape E : Filtrer sur bûchner le mélange obtenu et récupérer les cristaux d'aspirine.

Indiquer l'ordre des étapes qu'il faut mener pour réaliser la synthèse de l'aspirine au laboratoire de chimie.

3 Par quel autre composé aurait-on pu remplacer l'anhydride éthanoïque ? Quel(s) avantage(s) apporte l'utilisation de l'anhydride éthanoïque ?

4 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

5 Le montage du chauffage à reflux est schématisé ci-dessous. Nommer sur la copie les points du montage numérotés de ① à ⑥. Quel est l'intérêt du montage à reflux ?



6 Lors d'une séance de Travaux Pratiques, un groupe d'élèves applique le protocole précédent. Il étudie l'évolution du système chimique à l'aide du tableau fourni en **annexe 2**.

1. Vérifier que l'anhydride éthanoïque est en excès au début de la transformation.

$$\text{Aide aux calculs : } \frac{5}{138} = 0,036 ; \quad \frac{10,8}{102} = 0,11 ;$$

$$5 \times 138 = 690 ; \quad \frac{102}{10,8} = 9,44$$

2. La masse de cristaux d'aspirine obtenue est de 6,0 g.

Compléter et utiliser le tableau d'avancement fourni en **annexe 2** pour déterminer le rendement de la transformation.

$$\text{Aide aux calculs : } \frac{6}{180} = 0,033 ; \quad \frac{36}{33} = 1,1 ; \quad \frac{33}{36} = 0,92$$

3. MISE EN SOLUTION D'UN COMPRIMÉ D'ASPIRINE SIMPLE

Les médicaments à base d'aspirine se présentent actuellement sous diverses formulations : comprimés, poudre, comprimés effervescents...

On notera, dans cette partie, l'acide acétylsalicylique AH et l'ion acétylsalicylate A^- .

1 On dissout un comprimé contenant 500 mg d'aspirine simple dans de l'eau distillée de façon à obtenir un volume V_S de 200 mL de solution S.

L'acide acétylsalicylique AH réagit avec l'eau.

Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation.

2 Calculer la concentration molaire c_S en soluté apporté de la solution S.

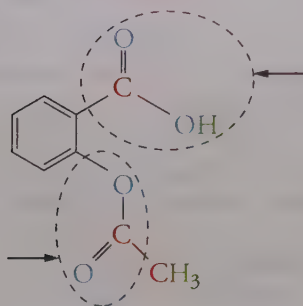
Aide aux calculs : $\frac{2,5}{180} = 1,4 \times 10^{-2}$; $2,5 \times 180 = 4,5 \times 10^2$

3 Le pH de l'estomac d'un individu est d'environ 2.

1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces chimiques du couple AH/A⁻.

2. Sous quelle forme, AH ou A⁻, l'organisme de cet individu assimile-t-il l'aspirine dans l'estomac ?

Annexe 1



Acide acétylsalicylique

Annexe 2

		$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{CH}_3$ $= \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
État initial	0				
État intermédiaire	x				
État final	x_f				

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Constitution et rôles d'un montage de chauffage à reflux.
- Utilisation d'un tableau d'évolution du système chimique, réactif en excès.
- Rendement d'une synthèse.
- Tracé et utilisation d'un diagramme de prédominance.

■ Conseils du correcteur

Partie 2

- 6 1. Chaque réactif ayant pour nombre stœchiométrique 1, celui dont la quantité de matière initiale est la plus élevée est le réactif en excès.

Partie 3

- 3 2. Le pH des liquides dans l'estomac est voisin de 2.

CORRIGÉ

1. NÉCESSITÉ DE L'ASPIRINE DE SYNTHÈSE

Nous considérons qu'un saule cultivé sur une surface s de terre peut produire annuellement une masse m_s d'aspirine. En outre, nous supposons que cette masse d'aspirine produite augmente proportionnellement à la surface cultivée. Dans ce cas, il faudrait une surface S de culture pour produire la masse m d'aspirine consommée chaque année à travers le monde, telle que :

$$\frac{m}{S} = \frac{m_s}{s} \quad \text{d'où} \quad S = s \cdot \frac{m}{m_s}$$

Numériquement, avec $s = 20 \text{ m}^2$, $m = 40 \times 10^6 \text{ kg}$ et $m_s = 2,6 \text{ kg}$, nous calculons :

$$S = 20 \times \left(\frac{40 \times 10^6}{2,6} \right) = 2,0 \times 10^7 \times 15 \quad \text{soit} \quad S = 30 \times 10^7 \text{ m}^2$$

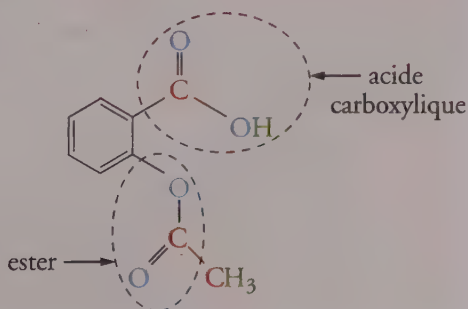
et donc :

$$S = 30 \times \frac{10^7}{10\,000} \quad \text{pour la conversion en hectares} \quad \boxed{S = 30 \times 10^3 \text{ ha}}$$

Ceci représente une surface de l'ordre de trois fois celle de Paris sur laquelle il faudrait abattre des saules tous les ans, sans compter celle mobilisée pour que ceux-ci atteignent un stade de développement suffisant. Il est donc nécessaire de synthétiser l'aspirine.

2. SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE EN LABORATOIRE

① La molécule d'aspirine présente une fonction **acide carboxylique** et une fonction **ester** :



② Pour mener la synthèse de l'aspirine, il faut réaliser les étapes dans l'ordre suivant :

1. Étape D
2. Étape B
3. Étape A
4. Étape E
5. Étape C

③ L'anhydride éthanoïque aurait pu être remplacé par l'**acide éthanoïque**. Cependant l'anhydride éthanoïque donne lieu à une transformation **rapide** et **totale** de l'acide salicylique, ce qui n'est pas le cas avec l'acide éthanoïque.

④ L'acide sulfurique joue le rôle de **catalyseur**. Il permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

Un catalyseur ne permet cependant pas de modifier l'état d'équilibre d'un système chimique.

⑤ Le montage du chauffage à reflux est composé des matériels suivants :

1. Sortie d'eau
2. Réfrigérant à boules
3. Entrée d'eau
4. Ballon
5. Chauffe-ballon
6. Support élévateur

Le dispositif permettant le chauffage à reflux du milieu réactionnel présente deux intérêts : il permet d'**augmenter la vitesse de la réaction** en jouant sur le facteur cinétique température, et ce, **sans** perte de réactifs et/ou de produits par vaporisation.

6 1. Il nous faut calculer les quantités de matière initiales de chacun des réactifs, or :

$$n(\text{anh})_i = \frac{\mu \cdot V_{\text{anh}}}{M(\text{anhydride éthanoïque})}$$

et :

$$n(\text{ac})_i = \frac{m(\text{ac})_i}{M(\text{acide salicylique})}$$

Numériquement, avec $\mu = 1,08 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_{\text{anh}} = 10 \times 10^{-3} \text{ L}$,
 $M(\text{anhydride éthanoïque}) = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m(\text{ac})_i = 5,0 \text{ g}$
 et $M(\text{acide salicylique}) = 138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons :

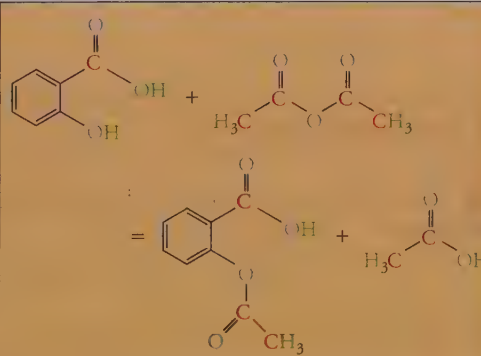
$$n(\text{anh})_i = \frac{1,08 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3}}{102} = \frac{10,8}{102}$$

donc $n(\text{anh})_i = 0,11 \text{ mol}$

et : $n(\text{ac})_i = \frac{5,0}{138} = 0,036 \text{ mol}.$

La stœchiométrie de la réaction étant 1:1 pour les réactifs, celui dont la quantité de matière initiale est la plus élevée est en excès. Ici, compte tenu des conditions initiales, c'est bien l'anhydride éthanoïque qui est le réactif en excès.

2. Complétons le tableau d'évolution du système chimique fourni en annexe :

Équation chimique						
	Avancement	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	$3,6 \times 10^{-2}$	0,11	0	0	0
État intermédiaire	x	$3,6 \times 10^{-2} - x$	$0,11 - x$	x	x	x
État final	x_f	$3,6 \times 10^{-2} - x_f$	$0,11 - x_f$	x_f	x_f	x_f

Dans l'hypothèse d'une transformation totale d'avancement maximal $x_{\max}$, l'acide salicylique, réactif limitant, serait totalement consommé en fin de réaction, donc :

$$n(\text{ac})_f = 0 \text{ mol} = 3,6 \times 10^{-2} - x_{\max} \quad \text{soit} \quad x_{\max} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Nous attendons donc la formation de :

$$n(\text{aspirine})_{f \text{ attendu}} = x_{\max} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol au maximum.}$$

Le rendement r de la synthèse de l'aspirine s'exprime par :

$$r = \frac{m(\text{aspirine})_{\text{obtenu}}}{m(\text{aspirine})_{f \text{ attendu}}}$$

$$\text{soit : } r = \frac{m(\text{aspirine})_{\text{obtenu}}}{x_{\max} \cdot M(\text{acide acétylsalicylique})}$$

Numériquement, avec :

$$m(\text{aspirine})_{\text{obtenu}} = 6,0 \text{ g}, \quad x_{\max} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et} \quad M(\text{acide acétylsalicylique}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

nous calculons :

$$r = \frac{6,0}{3,6 \times 10^{-2} \times 180} = \frac{0,033}{36 \times 10^{-3}} = \frac{33}{36}$$

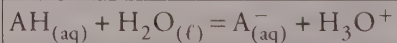
donc :

$$r = 0,92 \text{ soit } 92 \% \text{ de rendement}$$

Il est préférable de parler de rendement de la synthèse plutôt que de la transformation car celle-ci n'intègre pas, en toute rigueur, les différentes étapes d'extraction et de purification.

3. MISE EN SOLUTION D'UN COMPRIMÉ D'ASPIRINE SIMPLE

① Il se produit une réaction acido-basique entre l'aspirine et l'eau d'équation :



② Exprimons la concentration molaire de la solution S en aspirine apportée :

$$c_S = \frac{n(\text{AH})}{V_S} = \frac{m(\text{AH})}{M(\text{AH}) \cdot V_S}$$

soit numériquement, avec :

$$m(\text{AH}) = 500 \times 10^{-3} \text{ g}, \quad M(\text{AH}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

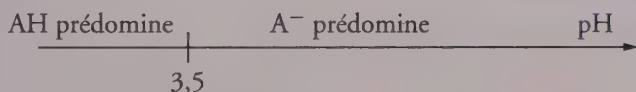
$$V_S = 200 \times 10^{-3} \text{ L},$$

nous obtenons :

$$c_S = \frac{500 \times 10^{-3}}{180 \times 200 \times 10^{-3}} = \frac{2,50}{180} \quad \text{soit} \quad c_S = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3 1. Le pK_a du couple AH/A^- vaut 3,5 à la température de l'expérience, d'où le diagramme de prédominance associé à ce couple et à cette température :

AH prédomine devant
A lorsque :
[AH] > [A⁻].



2. Le pH du milieu gastrique étant voisin de 2, c'est sous sa forme acide AH que l'aspirine est assimilée dans l'estomac.

Histoire de savons

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

Document

Les premiers savons ont été réalisés au Proche-Orient 2 500 à 3 000 ans avant notre ère. Selon Claude Galien, médecin grec du II^e siècle, le meilleur savon s'obtient en traitant la graisse de mouton, de bœuf ou de chèvre par une lessive de cendres et de chaux⁽¹⁾. Au cours du premier millénaire, le savon reste généralement employé comme remède dans les maladies de peau. La fabrication du savon, par ébullition d'un corps gras et d'une base, ne se développera qu'au XV^e siècle ; le mélange initial est alors une composition faite d'huile d'olive brute, de lessives tirées de cendres ou de plantes marines et d'eau de chaux.

Le savon tire son nom du premier centre de fabrication : Savona, port ligurien ouvert sur le golfe de Gênes.

En 1779, William Scheele identifie le glycérol, alors qu'il saponifiait divers corps gras. À partir de 1809, Eugène Chevreul entreprend une étude approfondie des corps gras ; il identifie les principales matières grasses et interprète la saponification comme une réaction chimique. La formule brute du glycérol est établie en 1836 par Jules Pelouze ; en 1859, Adolphe Wurtz découvre « la série des glycols » (diols) et en 1873, Charles Friedel fait la synthèse du glycérol.

La révolution industrielle développe les besoins en savon, qui cesse d'être un produit de luxe et devient un produit de première nécessité.

D'après un site Internet.

1. Le texte utilise l'expression « lessive de cendres et de chaux » pour nommer une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de potassium et de calcium.

L'objectif de l'exercice est d'étudier différentes étapes de la fabrication d'un savon au laboratoire et quelques propriétés des savons.

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes.

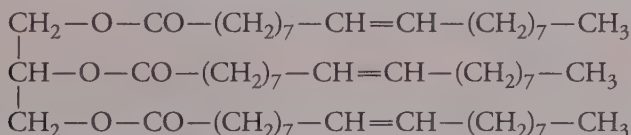
Données

Réactif	Oléate de glycéryle	Hydroxyde de potassium (potasse)	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 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_{\text{Olé}} = 884$	$M_{\text{Pot}} = 56$	$M_{\text{Sav}} = 320$

1. FABRICATION DU SAVON

Le principal constituant de la graisse de bœuf est l'oléate de glycéryle (ou oléine).

On réalise la saponification par une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$) d'une huile que l'on considérera comme constituée exclusivement d'oléine, de formule semi-développée :



Dans cet exercice, on appelle indifféremment savon, l'oléate de sodium ou de potassium, solide ou en solution.

- ✓ 1 Quelle(s) caractéristique(s) différencie(nt) les réactions de saponification (ou hydrolyse basique) et d'hydrolyse d'un ester en termes de cinétique et d'avancement final ?

2 Première partie : synthèse du savon

1. Choisir parmi les 3 montages proposés à la figure 1, celui à utiliser pour réaliser une saponification.

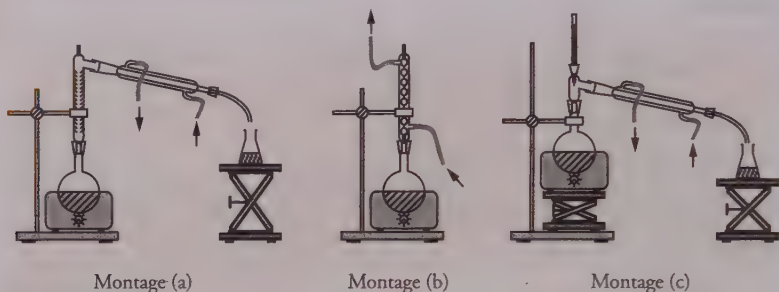


Figure 1. Montage mis en œuvre dans l'étape 1

2. Donner son nom.

3. Quel est l'intérêt d'un tel montage ?

3 Deuxième partie : obtention du savon solide

Après la synthèse, on réalise les deux étapes suivantes décrites sur la figure 2 ci-dessous :

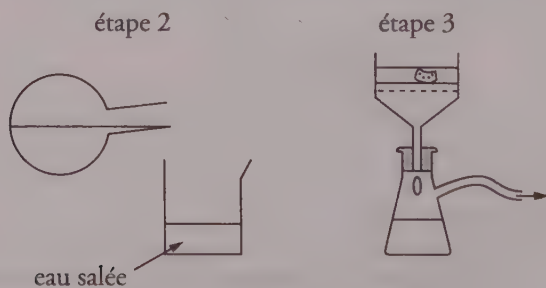


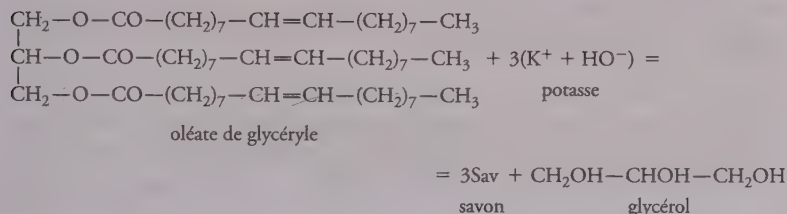
Figure 2

1. Justifier, à l'aide du tableau des données, l'utilisation d'eau salée dans l'étape 2.

2. Quel est le nom du dispositif utilisé à l'étape 3 ? Quel est son intérêt ?

4 Troisième partie : étude quantitative

On donne l'équation de la réaction de saponification de l'oléate de glycéryle :



- ✓ 1. Écrire une formule semi-développée du savon noté Sav dans l'équation.
- ✓ 2. Sachant que l'hydroxyde de potassium a été introduit en excès, calculer la quantité de matière maximale de savon n_{Sav} que l'on peut obtenir lors de la saponification de 884 kg de cette huile végétale.
- ✓ 3. Montrer que la masse maximale de savon m_{Sav} susceptible d'être obtenue est 960 kg.
- ✓ 4. Quelle est la masse de savon réellement obtenue m_r si le rendement de l'expérience est égal à 90 % ?

Aide au calcul		
$\frac{9,6}{9} \approx 3,1$	$9,6 \times 0,9 \approx 8,6$	$\frac{90}{9,6} \approx 9,4$

2. QUESTIONS RELATIVES À L'HISTOIRE DES SAVONS

1 Le texte utilise les termes « savons » et « graisses de mouton, de bœuf ou de chèvre ». Attribuer à chacun de ces deux termes la famille chimique correspondante choisie parmi les trois suivantes :

triester d'acides gras – acide carboxylique – carboxylate de potassium.

2 Quel facteur cinétique a permis d'améliorer la recette de Galien au XV^e siècle ?

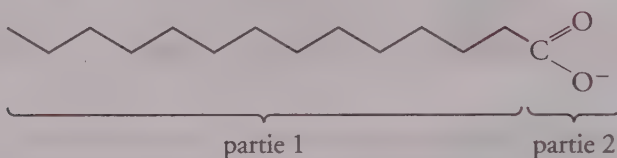
3 Le glycol est le plus simple des diols. On donne sa formule semi-développée :



Recopier cette formule, entourer le (ou les) groupe(s) caractéristique(s) et nommer la fonction correspondante.

3. LE POUVOIR NETTOYANT DU SAVON

Un ion carboxylate peut être schématisé par :



- 1 Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe de l'ion.
- 2 Que représente la partie 1 de l'ion carboxylate ?

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Connaître les caractéristiques des réactions d'hydrolyse et d'hydrolyse basique des esters.
- Montages de chauffage à reflux et de filtration sous vide : principes et intérêts.
- Détermination de la masse de savon obtenu lors d'une synthèse dont le rendement est donné.
- Caractéristiques et propriétés des savons.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- 2 1. Pensez que la réalisation d'une saponification nécessite d'effectuer un chauffage à reflux.
- 4 1. Il s'agit de l'oléate de potassium solide.
2. Dressez un tableau d'évolution du système chimique où l'oléate de glycéryle est le réactif limitant. Sa quantité de matière sera donc nulle dans l'état final de la transformation considérée totale.

CORRIGÉ

1. FABRICATION DU SAVON

① La réaction de saponification est **rapide et totale** à chaud (l'avancement final s'identifie à l'avancement maximal) alors que la réaction d'hydrolyse d'un ester est **lente et partielle** à chaud (l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal).

② 1. Pour réaliser une réaction de saponification, nous utilisons un montage de chauffage à reflux qui est le **montage (b)**.

2. Il s'agit d'un montage de **chauffage à reflux**.

3. Un tel montage permet de chauffer le milieu réactionnel afin d'**augmenter la vitesse de la réaction**, en augmentant la température qui est un facteur cinétique. En outre, la mise en place d'un reflux permet de chauffer le milieu réactionnel **sans perte de réactifs et produits** puisque leurs vapeurs se liquéfient au contact des parois froides du réfrigérant.

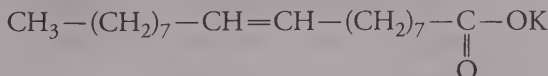
La circulation d'eau froide dans le réfrigérant doit toujours se faire de bas en haut quel que soit la disposition du réfrigérant.

③ 1. Le fait de verser le mélange réactionnel contenant l'oléate de potassium dissous dans une solution d'eau salée où il est insoluble conduit à le **faire précipiter**.

Cette étape porte le nom de relargage.

2. Le dispositif utilisé lors de l'étape 3 permet une **filtration sous vide sur un filtre Büchner**. Ce type de filtration permet de **filtrer plus rapidement** que lors d'une simple filtration par gravité.

④ 1. La formule semi-développée du savon solide s'écrit :



2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors de la réaction de saponification :

Équation chimique		Oléate de glycéryle + 3 (K ⁺ + HO ⁻) = 3Sav + glycérol			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$ mol	$n_{\text{Olé i}}$	excès	0	0
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$n_{\text{Olé i}} - x_{\text{max}}$	excès	$3x_{\text{max}}$	x_{max}

Dans l'état final de la transformation chimique considérée comme totale, l'oléate de glycéryle a totalement disparu puisqu'il s'agit du réactif limitant, d'où :

$$n_{\text{Olé f}} = n_{\text{Olé i}} - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\text{max}} = n_{\text{Olé i}} = \frac{m_{\text{Olé i}}}{M_{\text{Olé}}}$$

La quantité de matière de savon dans cet état du système est donc telle que :

$$n_{\text{Sav f}} = 3 \times x_{\text{max}} = 3 \times \frac{m_{\text{Olé i}}}{M_{\text{Olé}}}$$

Sachant qu'une masse de 884 kg = 884×10^3 g d'oléine est mise en jeu, nous obtenons :

$$n_{\text{Sav f}} = 3 \times \frac{884 \times 10^3}{884} \quad \text{soit} \quad n_{\text{Sav f}} = 3,00 \times 10^3 \text{ mol}$$

3. Ceci correspond à une masse de savon :

$$m_{\text{Sav f}} = n_{\text{Sav f}} \cdot M_{\text{Sav}} = 3 \times \frac{m_{\text{Olé i}}}{M_{\text{Olé}}} \cdot M_{\text{Sav}}$$

Numériquement, nous calculons alors :

$$m_{\text{Sav f}} = 3 \times \frac{884 \times 10^3}{884} \times 320$$

soit

$$m_{\text{Sav f}} = 960 \times 10^3 \text{ g} = 960 \text{ kg}$$

N'oubliez pas que l'unité usuelle en chimie est le gramme et non le kilogramme, l'unité SI.

4. La masse de savon réellement obtenue a pour expression :

$$m_r = r \cdot m_{\text{Sav f}} \quad \text{où } r \text{ est le rendement de l'expérience,}$$

alors numériquement :

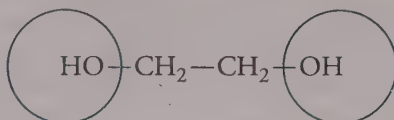
$$m_r = 0,90 \times 960 = 0,90 \times 9,60 \times 10^2 \quad \text{donc} \quad m_r \approx 8,6 \times 10^2 \text{ kg}$$

2. QUESTIONS RELATIVES À L'HISTOIRE DES SAVONS

① Les « savons » sont des **carboxylates de potassium** (ou de sodium) alors que les « *graisses de mouton, de bœuf ou de chèvre* » sont des **triesters d'acides gras**.

② Au XV^e siècle, les savons sont obtenus « *par ébullition d'un corps gras et d'une base* », ainsi le mélange réactionnel est chauffé. Le fait de jouer sur le facteur cinétique qu'est la **température** a permis d'améliorer la recette de Galien.

③ Le glycol possède **deux groupes caractéristiques hydroxyle —OH** portés par des atomes de carbone tétraonaux qui confèrent la **fonction alcool** à la molécule :



3. LE POUVOIR NETTOYANT DU SAVON

① La partie hydrophile est la **partie 2** alors que la partie hydrophobe est la **partie 1**.

② La partie 1 de l'ion carboxylate est une longue **chaîne carbonée linéaire**.

La molécule d'eau est polaire, elle va donc solvater préférentiellement les molécules polaires et les ions. Les longues chaînes carbonées sont pratiquement apolaires.

De Marcellin Berthelot à Yves Chauvin

Document

En 1862, Marcellin Berthelot, qui a étudié la réaction d'estérification, écrit dans les annales de chimie et physique « Trois phénomènes¹ essentiels caractérisent la combinaison d'un acide avec un alcool ».

Par ailleurs, on peut lire sur le site de l'institut Français du Pétrole : « En 2005, Yves Chauvin obtient le prix Nobel de chimie pour l'étude de la réaction de métathèse (changer de place) sur les doubles liaisons carbone-carbone. Grâce au développement de catalyseurs, on produit de nouveaux médicaments, polymères et surtout on économise de nombreuses étapes dans les processus de synthèses organiques. La métathèse s'intègre dans une chimie verte ».

1. Phénomènes : caractéristiques.

1. LES ACTIVITÉS DU CHIMISTE

① Citer au moins un « phénomène » sur les trois « phénomènes essentiels » cités par Berthelot. *la réaction d'estérification*

② Quel nom donne-t-on à la réaction d'un ester et de l'eau ? *hydrolyse d'un ester*

③ Quel est l'intérêt d'un catalyseur ? *accélérer la réaction de la réaction*

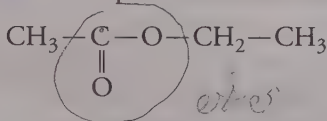
2. UNE ESTÉRIFICATION HISTORIQUE

PAR BERTHELOT

Marcellin Berthelot a utilisé un mélange équimolaire d'acide acétique (acide éthanoïque) et d'éthanol. Par titrage de l'acide, il a obtenu les résultats suivants à 20 °C.

Durée en jours	15	22	70	128	154	277	368
Pourcentage de l'acide initial estérifié	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53,7	55,0

L'un des produits de réaction a pour formule semi-développée :



1 Reproduire sur votre copie la formule semi-développée du produit, entourer le groupe caractéristique et donner le nom de ce groupe.

2 Nommer le produit obtenu. *éthanoate d'éthyle*

3 Écrire l'équation de la réaction d'estérification et sa constante d'équilibre K .



4 La quantité initiale d'acide acétique est de 1,00 mol.

1. Dresser le tableau d'avancement du système.

2. Déterminer l'avancement final.

3. Calculer le rendement de la transformation.

4. Actuellement, on obtient, comme valeur finale, 0,67 mol d'ester. Comment interpréter la différence avec l'expérience historique ?

3. LA MÉTATHÈSE PAR CHAUVIN

1 Dans le texte, on cite « les doubles liaisons carbone-carbone ». Quel est le nom de la famille qui contient de telles liaisons ?

2 La catalyse utilisée peut être homogène ou hétérogène. Expliquer les deux termes homogène et hétérogène.

en phase

3 En production industrielle pétrochimique, l'eau formée par la réaction de métathèse est évacuée en continu. Quel est l'intérêt de cette élimination ?
déplace l'équilibre de vers le produit

4 Proposer un facteur cinétique qui peut augmenter la vitesse de réaction de métathèse.
température

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Réactions d'estérification et d'hydrolyse.
- Caractéristiques de la réaction d'estérification, constante d'équilibre associée, rendement, déplacement d'équilibre.
- Notions de catalyseur et de catalyses homogène et hétérogène.

■ Conseils du correcteur

Partie 2

3 La réaction d'estérification n'a pas lieu en solution aqueuse. L'eau est donc un produit qui ne constitue pas le solvant et doit intervenir dans l'expression de la constante d'équilibre.

4 Considérez que l'état final est atteint au bout de 368 jours.

CORRIGÉ

1. LES ACTIVITÉS DU CHIMISTE

1 La réaction d'estérification mettant en jeu un acide carboxylique et un alcool est une transformation **lente**, **partielle** (ou limitée) et **athermique**.

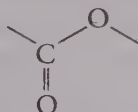
2 La réaction d'un ester avec l'eau est l'opposé de la réaction d'estérification, il s'agit d'une réaction d'**hydrolyse**.

3 Un catalyseur permet d'**augmenter la vitesse** d'une réaction, mais il ne modifie pas l'état d'équilibre atteint par le système chimique.

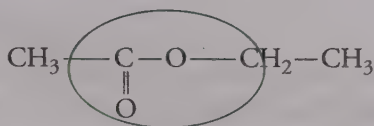
Notez que lorsqu'un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction dans le sens direct, il augmente aussi la vitesse de la réaction dans le sens indirect.

2. UNE ESTÉRIFICATION HISTORIQUE PAR BERTHELOT

- 1 La molécule possède le groupe caractéristique **carboxyle** :



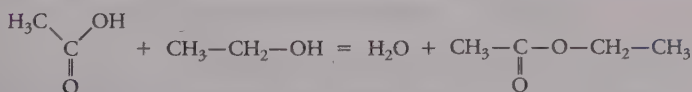
qui confère ici à la molécule la fonction **ester** car l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone :



- 2 Le produit obtenu est l'**éthanoate d'éthyle**.

Le nom usuel de ce produit est l'**acétate d'éthyle**.

- 3 L'équation de la réaction d'estérification s'écrit :



dont la constante d'équilibre associée a pour expression :

$$K = \frac{[\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}]_{\text{éq}}}$$

- 4 1. Dressons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} = \text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (en mol)			
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n(\text{ac})_i$	$n(\text{ol})_i$	0	0
État final	x_f	$n(\text{ac})_i - x_f$	$n(\text{ol})_i - x_f$	x_f	x_f

2. Considérons que le système chimique atteigne l'état final au bout de 368 jours, alors :

$$n(\text{ester})_f = x_f = p \cdot n(\text{ac})_i$$

où p est le pourcentage de l'acide initial estérifié.

Numériquement, avec $p = 0,550$ et $n(\text{ac})_i = 1,00 \text{ mol}$, nous calculons :

$$x_f = 0,550 \text{ mol} = 550 \text{ mmol}$$

3. Le rendement r de la transformation est défini par :

$$r = \frac{n(\text{ester})_f}{n(\text{ester})_{\text{max attendu}}} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

Or, dans l'hypothèse d'une transformation totale, l'acide carboxylique et l'alcool auraient totalement disparu dans l'état final puisque le mélange initial, en plus d'être équimolaire, est stœchiométrique, ainsi :

$$n(\text{ac})_f = n(\text{ac})_i - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\text{max}} = n(\text{ac})_i.$$

Numériquement, avec $x_f = 0,550 \text{ mol}$ et $x_{\text{max}} = 1,00 \text{ mol}$, nous déterminons :

$$r = 0,550 \quad \text{soit un rendement de } 55,0 \text{ \%}.$$

4. En 1860, Berthelot réalisait ses expériences à la température de 20°C , ce qui, malgré une attente de 368 jours (plus d'un an !), n'avait pas permis au système chimique d'atteindre l'état d'équilibre. L'estérification étant une transformation très lente, il aurait fallu attendre davantage pour obtenir les $0,67 \text{ mol}$ d'ester obtenu actuellement. Pour ce faire, nous opérons en chauffant le milieu réactionnel en présence d'un catalyseur, ce qui réduit notablement la durée pour atteindre l'état d'équilibre (quelques dizaines de minutes !).

Souvenez-vous que la réaction d'estérification étant athermique, une augmentation de température ne modifie pas la valeur de la constante d'équilibre et ne modifie donc pas le rendement.

3. LA MÉTATHÈSE PAR CHAUVIN

① Les alcènes sont une famille de molécules qui possèdent une unique double liaison carbone-carbone.

- ② Dans le cas d'une catalyse **homogène**, le catalyseur et les réactifs sont **dans la même phase**. En catalyse **hétérogène**, ils se trouvent **dans des phases différentes**.
- ③ L'élimination en continu de l'eau, qui est un produit de la réaction, permet de **déplacer l'équilibre dans le sens direct** de l'écriture de l'équation de la réaction, c'est-à-dire dans le sens de la formation des produits recherchés.
- ④ L'augmentation du facteur cinétique **température** permet d'accroître la vitesse de la réaction de métathèse.

Déchets radioactifs et synthèse organique

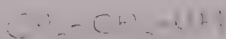
Voir l'Annabac 2010 Physique S, sujet 7, pour la partie 1 de cet exercice.

2. SYNTHÈSE D'UN ESTER : « L'ESTER DE RHUM »

Pour réaliser la synthèse de cet ester, on introduit dans un ballon 10 mL d'acide méthanoïque et 10 mL d'éthanol. On introduit également dans le ballon quelques grains de pierre ponce ainsi qu'une pointe de spatule d'acide paratoluène sulfonique (solide blanc). On chauffe à reflux pendant une vingtaine de minutes, puis on verse le contenu du ballon dans un grand becher contenant de l'eau glacée.

① Étude de la réaction

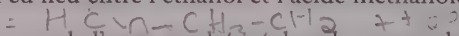
1. Écrire la formule semi-développée de l'éthanol.



2. Écrire la formule semi-développée de l'acide méthanoïque.



3. En utilisant ces deux formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu entre l'éthanol et l'acide méthanoïque.



4. Quel est le nom de l'ester synthétisé dans la nomenclature officielle ?

méthanoate d'éthyle

② Quel est l'intérêt d'utiliser un dispositif de chauffage à reflux ?

pour éviter la perte de produits par évaporation

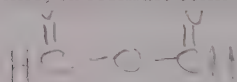
③ À la place de l'acide paratoluène sulfonique, on aurait pu utiliser de l'acide sulfurique.

Quel est le rôle de ces deux acides ?

ils agissent comme catalyseurs

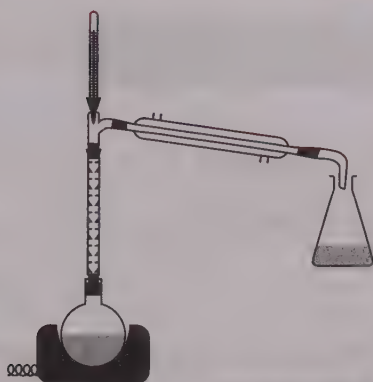
④ Pour augmenter le rendement de cette synthèse, on aurait pu utiliser, à la place de l'acide méthanoïque, un autre réactif.

Donner sa formule semi-développée et son nom.



anhydride
méthanoïque

5 Pour améliorer le rendement sans changer la nature des réactifs, on peut utiliser le dispositif ci-contre :



1. Quel est le nom de ce dispositif ? *montage de distillation fractionnée*
2. Après avoir identifié, à l'aide du tableau de données ci-après, la première espèce chimique récupérée dans l'erenmeyer, expliquer pourquoi ce dispositif permet d'améliorer le rendement.

	Température d'ébullition en °C sous la pression atmosphérique
Acide méthanoïque	101
Éthanol	78
Ester synthétisé	54

on élimine par distillation la première espèce chimique à se volatiliser, c'est-à-dire l'éthanol.

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Représenter les formules semi-développées des réactifs d'une réaction d'estérification et savoir écrire son équation de réaction.
- Intérêts de l'utilisation d'un catalyseur, d'un montage de chauffage à reflux et d'un montage de distillation fractionnée.

■ Conseils du correcteur

- 2 Le chauffage à reflux présente deux intérêts, seul l'un d'entre eux peut être évoqué ici.
- 5 Pensez qu'un déplacement d'équilibre peut s'opérer par élimination d'un des produits de la réaction.

CORRIGÉ

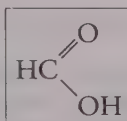
2. SYNTHÈSE D'UN ESTER : « L'ESTER DE RHUM »

1. L'éthanol a pour formule semi-développée :

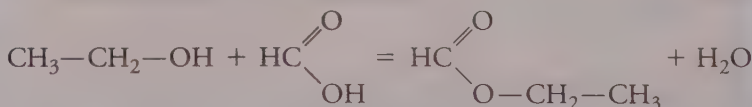


Dans une formule semi-développée n'apparaissent que les doublets liants (ou liaisons covalentes) entre les atomes de carbone et les hétéroatomes.

2. L'acide méthanoïque a pour formule semi-développée :



3. Entre l'éthanol et l'acide méthanoïque se produit une réaction d'estérification dont l'équation s'écrit :



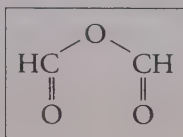
4. L'ester formé est de **méthanoate d'éthyle**.

- 2 L'intérêt d'un chauffage à reflux est en fait double ! Il permet d'**augmenter la vitesse de la réaction** qui se déroule au sein du mélange réactionnel par une augmentation de sa température, mais aussi d'**opérer sans perte de réactifs et de produits** par vaporisation puisque les vapeurs sont liquéfiées dans le réfrigérant.

- 3 Ces deux acides jouent le rôle de **catalyseur**. Ils permettent d'augmenter la vitesse de la réaction sans en modifier le rendement. Ils ne sont pas consommés au cours de celle-ci.

Lors d'une transformation partielle, le catalyseur augmente la vitesse de la transformation dans le sens direct autant que dans le sens indirect, il ne modifie donc pas la position de l'équilibre.

4 À la place de l'acide méthanoïque, nous aurions pu utiliser l'anhydride d'acide correspondant, à savoir l'**anhydride méthanoïque** de formule semi-développée :



5 1. Il s'agit d'un **montage de distillation fractionnée**.

2. Lors d'une distillation fractionnée, c'est le composé le plus volatil, c'est-à-dire ayant la température d'ébullition la plus basse, qui est séparé en premier du mélange réactionnel. C'est ici le cas de l'**ester synthétisé**, qui va donc être la première espèce chimique récupérée.

Ainsi nous éliminons un des produits de la réaction du mélange réactionnel, **ce qui déplace l'équilibre dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction**, c'est-à-dire vers la formation d'ester supplémentaire.

L'élimination de l'ester du mélange réactionnel rend impossible son hydrolyse par l'eau qui se forme simultanément avec lui.

Un constituant du beurre

Cet exercice est un QROC (Questions à Réponses Ouvertes et Courtes). À chaque affirmation **a)**, **b)**, etc, répondre par « VRAI » ou « FAUX ». Toute réponse « VRAI » doit être accompagnée de justifications ou de commentaires brefs (définitions, calculs, exemples ou contre-exemples, connaissances de cours...).

Document

Le chimiste français T.J. Pelouze fut le premier, au XIX^e siècle, à décrire la synthèse d'un triglycéride : la butyrine (notée (E) dans tout l'exercice), principal constituant du beurre.

Le texte ci-dessous est inspiré de son mémoire, paru dans les Annales de Chimie et Physique, en 1844.

L'acide butyrique (ou acide butanoïque) a été découvert en 1814, parmi les produits de la saponification du beurre, par M. Chevreul, qui en a décrit l'histoire avec beaucoup de soin dans son ouvrage sur les corps gras d'origine animale. [...]

Nous nous bornerons aujourd'hui à présenter quelques observations relatives à l'action de l'acide butyrique sur la glycérine.

(1) Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de ces deux substances et d'acide sulfurique concentré et qu'on le verse ensuite dans une grande quantité d'eau, on voit aussitôt se séparer de la solution aqueuse une huile liquide légèrement jaunâtre notée (E). On peut laver cette huile avec de grandes quantités d'eau car elle est peu soluble dans l'eau.

(2) Si l'on mélange à chaud cette matière grasse (E) avec une solution concentrée de potasse caustique, on en retire du butanoate de potassium et de la glycérine.

Données

- La potasse caustique est une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium ($K^+ + HO^-$).
- Masse molaire de la butyrine : $M_1 = 302 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du butanoate de potassium : $M_2 = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nom du composé	Acide butanoïque (Acide butyrique)	Glycérine	Butyrine (E)
Formule semi-développée	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array} $

1 La réaction associée à la transformation décrite en (1) est une :

- a) estérification b) hydrolyse

2 La transformation décrite dans l'étape (1) est :

- a) limitée b) rapide

3 Lors de la transformation décrite dans l'étape (1), l'acide sulfurique joue le rôle de :

- a) solvant b) réactif c) catalyseur

4 Le chauffage utilisé dans l'étape (1) permet de :

- a) homogénéiser le milieu réactionnel
 b) augmenter le rendement
 c) accélérer la transformation

5 Pour séparer l'huile obtenue dans l'étape (1) de la solution aqueuse, on peut utiliser :

- a) une filtration sur Büchner
- ☒ b) une ampoule à décanter
- c) une filtration sur papier filtre

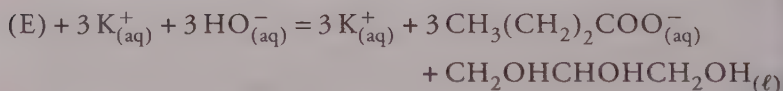
6 La transformation citée dans l'étape (2) est une :

- a) estérification
- ☒ b) hydrolyse basique d'un ester
- c) réaction acide-base
- ☒ d) saponification

7 L'ion butanoate obtenu lors de l'étape décrite en (2) possède :

- ☒ a) une partie hydrophobe
- b) une partie anhydre
- ☒ c) une partie hydrophile

8 La réaction associée à la transformation citée dans l'étape (2) a pour équation :



1. On mélange 15 g de butyrine avec 0,15 mol d'hydroxyde de potassium. Les réactifs sont introduits dans les proportions :

- ☒ a) stœchiométriques
- ☒ b) non-stœchiométriques : la butyrine est en excès
- c) non-stœchiométriques : la potasse est en excès

2. On obtient une masse $m = 6,3$ g de butanoate de potassium. Le rendement de la réaction est :

- a) 33 %
- b) 50 %
- ☒ c) 99 %

m = 15 g - 15 g = 0 g

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Reconnaître une réaction d'estérification, une réaction d'hydrolyse basique et en connaître les caractéristiques.
- Analyser un protocole expérimental.
- Déterminer si un mélange est stœchiométrique ou non, calculer le rendement d'une réaction de saponification.

■ Conseils du correcteur

- 5 a) Remémorez-vous vos séances de travaux pratiques. Une filtration sous vide sur Büchner permet de séparer un solide d'une solution, tout comme une simple filtration par gravité sur papier filtre.
- 8 1. a) Le mélange initial est stœchiométrique si les quantités de matière initiales des réactifs ont été introduites dans les mêmes proportions que celles données par les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction (ici 3 mol d'ions hydroxyde pour 1 mol de butyryne).

CORRIGÉ

1 a) Vrai. La réaction d'un acide carboxylique, ici l'acide butanoïque (ou butyrique), avec un alcool, ici la glycérine (en fait un triol), porte le nom de réaction d'estérification.

b) Faux.

2 a) Vrai. La transformation mettant en jeu un acide carboxylique et un alcool n'est que partielle (ou limitée).

Elle est de surcroît lente et athermique.

b) Faux.

3 a) Faux.

b) Faux.

c) Vrai. L'acide sulfurique n'est pas consommé lors de la réaction, ce n'est donc pas un réactif. En revanche, sa présence permet d'augmenter la vitesse de la réaction : il joue le rôle de catalyseur.

4 a) Faux.

b) Faux.

c) Vrai. La température est un facteur cinétique. Lorsque celle-ci augmente, la vitesse de la réaction augmente également.

5 a) Faux.

b) Vrai. L'huile obtenue est un liquide peu soluble dans l'eau. Le mélange réactionnel contient donc deux phases liquides, après l'ajout de la grande quantité d'eau, lesquelles peuvent être séparées par décantation dans une ampoule à décanter où la moins dense surnage.

c) Faux.

6 a) Faux.

b) Vrai. La butyryne (E) est un triester du glycérol (ou glycérine) dont les trois fonctions ester vont être hydrolysées par l'ion hydroxyde HO^- de la solution de potasse, qui est basique du fait de la présence de cet ion.

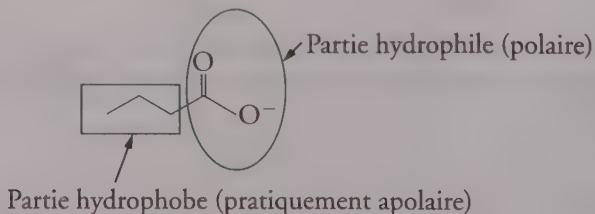
c) Faux.

d) Vrai. Une réaction de saponification est une réaction d'hydrolyse basique d'un corps gras tel la butyryne.

7 a) Vrai. La chaîne carbonée de l'ion butanoate est constituée de liaisons covalentes très peu polarisées, compte tenu des électronégativités voisines du carbone et de l'hydrogène. En conséquence, cette partie de l'ion n'a pas d'affinité pour la molécule d'eau, qui est polaire.

b) Faux.

c) Vrai. La partie chargée électriquement de l'ion butanoate a de l'affinité pour la molécule d'eau polaire. En résumé :



Dans le cas général, une modification de température conduit à une modification du rendement de la transformation puisque la valeur de constante d'équilibre est modifiée. Cependant, la réaction d'estérification étant athermique, cet effet n'est pas observé et le rendement reste inchangé lors d'une modification de la température.

8 1. a) Vrai. Calculons la quantité de matière n_1 de butyrine introduite initialement :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}.$$

Avec $m_1 = 15 \text{ g}$ et $M_1 = 302 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons :

$$n_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Il y a donc bien une quantité de matière d'ions hydroxyde introduite ($15 \times 10^{-2} \text{ mol}$) trois fois plus élevée que celle de la butyrine, ce qui est bien en accord avec la stœchiométrie de la réaction fournie dans l'énoncé.

b) Faux.

c) Faux.

2. a) Vrai. Dressons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		(E) + 3 K ⁺ + 3 HO ⁻ = 3 K ⁺ + 3 butanoate + glycérol					
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	n_1	n_3	n_3	n_1	0	0
État final	x_f	$n_1 - x_f$	$n_3 - 3x_f$	$n_3 - 3x_f$	$n_3 + 3x_f$	$3x_f$	x_f

Dans l'hypothèse d'une transformation totale, où l'avancement maximal x_{max} est atteint, les quantités de matière de tous les réactifs sont nulles dans l'état final puisque le mélange initial est stœchiométrique, ainsi :

$$n(\text{E})_f = n_1 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad x_{\text{max}} = n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

et la quantité de matière d'ion butanoate maximale attendue est donc telle que :

$$n(\text{butanoate})_{\text{max attendu}} = 3x_{\text{max}} = 3 \times \frac{m_1}{M_1}$$

Expérimentalement, l'état final réellement atteint est tel que :

$$n(\text{butanoate})_f = 3x_f = \frac{m}{M_2}$$

Par définition, le rendement r de la transformation s'exprime alors :

$$r = \frac{n(\text{butanoate})_f}{n(\text{butanoate})_{\text{max attendu}}} \quad \text{donc} \quad r = \frac{m \cdot M_1}{3 \times m_1 \cdot M_2}.$$

Numériquement, avec :

$m = 6,3 \text{ g}$, $M_1 = 302 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m_1 = 15 \text{ g}$ et
 $M_2 = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons :

$$r = 0,34 \quad \text{soit } 34 \% \text{ (voisin de } 33 \%).$$

b) Faux.

c) Faux.

Nous sommes loin du rendement de 100 % attendu pour une réaction de saponification, présentée comme une transformation totale ! En fait, il ne faut pas oublier qu'expérimentalement, il est impossible de s'affranchir de pertes de produit qui interviennent lors des différentes étapes de traitement du mélange réactionnel.

Sirop de menthe

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

Sur l'étiquette d'une bouteille de sirop de menthe, on peut lire les indications suivantes :

Sucre, eau, sirop de glucose-fructose, arôme naturel de menthe, colorants : E102-E131.

L'objectif de cet exercice est d'étudier une méthode d'extraction d'un arôme naturel de menthe puis d'analyser les colorants contenus dans ce sirop.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

1. EXTRACTION DE L'ARÔME NATUREL DE MENTHE

L'arôme naturel de menthe est principalement dû à deux molécules : le menthol et la menthone que l'on trouve dans l'huile essentielle de menthe. Cette dernière est extraite à partir des feuilles de menthe.

On donne quelques caractéristiques physiques :

	Huile essentielle de menthe	Dichlorométhane	Eau salée saturée
Densité par rapport à l'eau	0,9	1,3	1,1
Solubilité dans l'eau	faible	quasi nulle	—
Solubilité dans l'eau salée	très faible	quasi nulle	—
Solubilité dans le dichlorométhane	importante	—	quasi nulle

	Menthol	Dichlorométhane	Menthone
Température d'ébullition	212 °C	40 °C	207 °C

1 Pour extraire l'arôme naturel de menthe au laboratoire, on utilise le montage schématisé ci-dessous (figure 1).

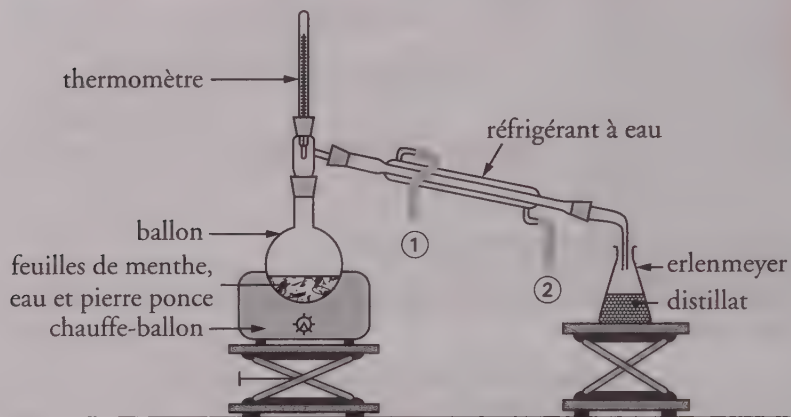


Figure 1

1. Quel est le nom du procédé d'extraction correspondant à ce montage ?

2. Sur la figure 1, la légende ① correspond-elle à l'entrée ou à la sortie de l'eau ? Préciser le rôle du réfrigérant.

2 Le distillat obtenu est trouble car il contient deux phases mal séparées : l'huile essentielle de menthe et l'eau. Afin de faciliter leur séparation, on ajoute une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium dans le distillat recueilli. On place ensuite le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter. On verse du dichlorométhane dans l'ampoule, puis après agitation et décantation, on recueille la phase organique. On ajoute du sulfate de magnésium anhydre à la phase organique afin de la sécher. Après filtration, on procède à l'évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif afin d'isoler l'huile essentielle de menthe.

1. À l'aide du tableau des caractéristiques physiques, justifier l'ajout de chlorure de sodium dans le distillat.

2. Citer deux raisons qui justifient le choix du dichlorométhane comme solvant extracteur.

3. Faire un schéma de l'ampoule à décanter en indiquant la position des phases aqueuse et organique obtenues. Justifier.

2. ANALYSES QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES COLORANTS CONTENUS DANS LE SIROP

1 Chromatographie des colorants

On ne peut pas réaliser directement la chromatographie du sirop de menthe à cause de la présence des sucres. On procède alors en deux étapes.

Étape 1 : extraction des colorants

Des brins de laine écrue (c'est-à-dire non teintée) sont trempés dans une solution d'ammoniac pendant quelques minutes, puis ils sont rincés et séchés. Ils sont ensuite placés dans un becher contenant du sirop de menthe. Les colorants contenus dans le sirop se fixent, à chaud et en présence d'acide éthanóique, sur les brins de laine. Après rinçage et essorage, les brins de laine teints en vert sont placés dans une solution d'ammoniac où ils se décolorent. La solution verte obtenue est portée à ébullition afin de la concentrer par évaporation d'eau. Cette solution est ensuite analysée par chromatographie.

Étape 2 : chromatographie

Sur un papier filtre, on réalise les trois dépôts suivants :

- colorant alimentaire E102 (tartrazine) ;
- colorant alimentaire E131 (bleu patenté V) ;
- solution verte obtenue S.

L'éluant utilisé est une solution de chlorure de sodium de concentration égale à $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le chromatogramme obtenu est schématisé ci-dessous (figure 2).

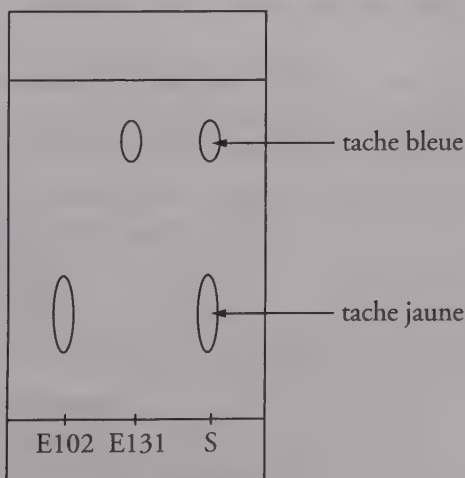


Figure 2

Données

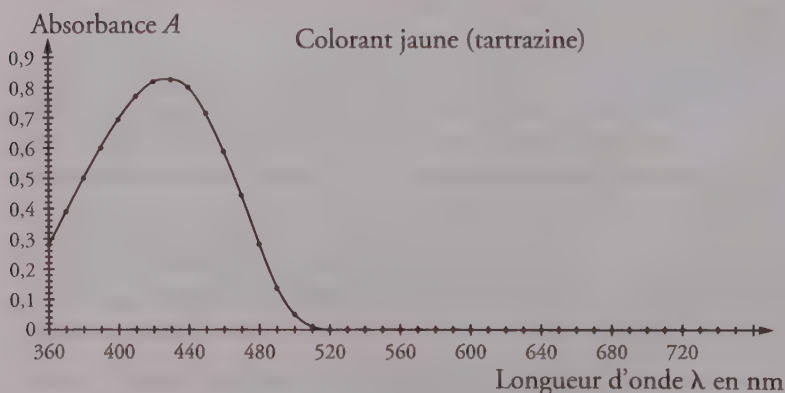
	E102	E131
Solubilité dans une solution de chlorure de sodium	faible	importante

1. Une révélation du chromatogramme est-elle nécessaire ? Pourquoi ?
2. Le chromatogramme est-il en accord avec les indications portées sur la bouteille de sirop ? Justifier la réponse.
3. À partir des données, proposer une interprétation de la disposition relative des taches sur le chromatogramme.

② Détermination de la concentration de chaque colorant dans le sirop par spectrophotométrie

Pour déterminer la concentration en colorant jaune et en colorant bleu dans le sirop, on réalise les expériences suivantes à partir du sirop de menthe dilué dix fois, d'une solution de tartrazine à $2,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'une solution de bleu patenté V à $1,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

À l'aide d'un spectrophotomètre, on obtient les courbes donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ pour les trois solutions. Les courbes obtenues pour les colorants sont représentées sur la figure 3 ci-dessous et celle obtenue pour le sirop de menthe dilué est représentée sur la figure 4 de l'annexe (à rendre avec la copie).



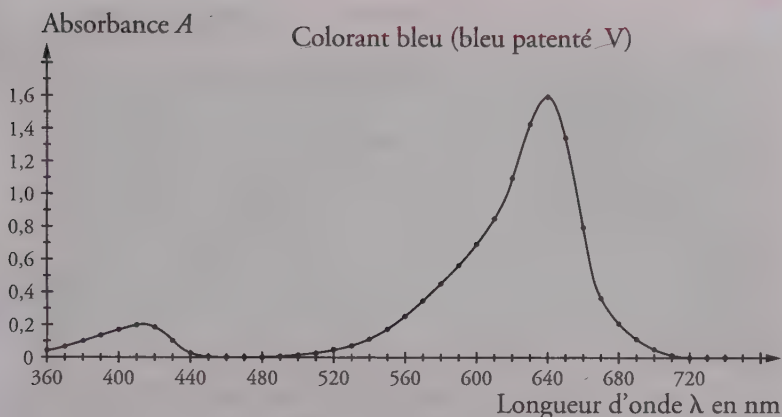


Figure 3

On réalise ensuite une échelle de teintes à partir des solutions de colorants. On mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide du spectrophotomètre en se plaçant à la longueur d'onde $\lambda_1 = 450$ nm pour la tartrazine et à la longueur d'onde $\lambda_2 = 640$ nm pour le bleu patenté V. On obtient (figure 5 de l'annexe) les graphiques $A = f(c)$ pour chaque colorant alimentaire, c étant exprimée en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Pourquoi choisit-on de se placer à la longueur d'onde $\lambda = 450$ nm plutôt que 420 nm pour réaliser le dosage par étalonnage de la tartrazine dans le mélange ?
2. À partir des figures 4 et 5, déterminer graphiquement la concentration massique en colorants jaune et bleu dans le sirop dilué. On fera apparaître clairement les constructions sur les figures 4 et 5 de l'annexe.
3. En déduire les concentrations massiques en colorant tartrazine c_{mT} et en colorant bleu patenté c_{mB} dans le sirop.

Annexe

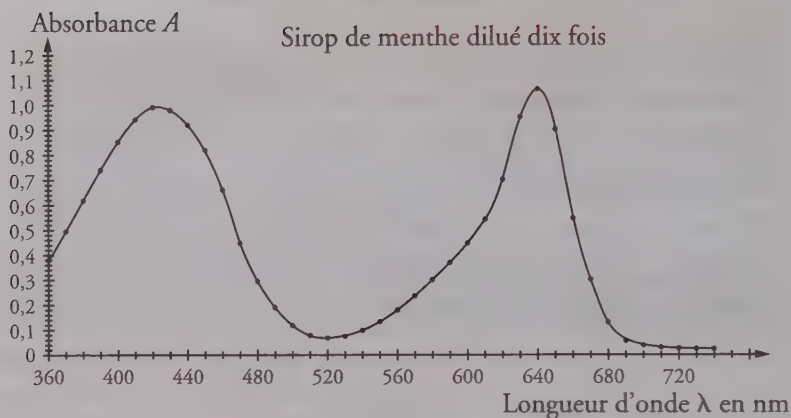


Figure 4

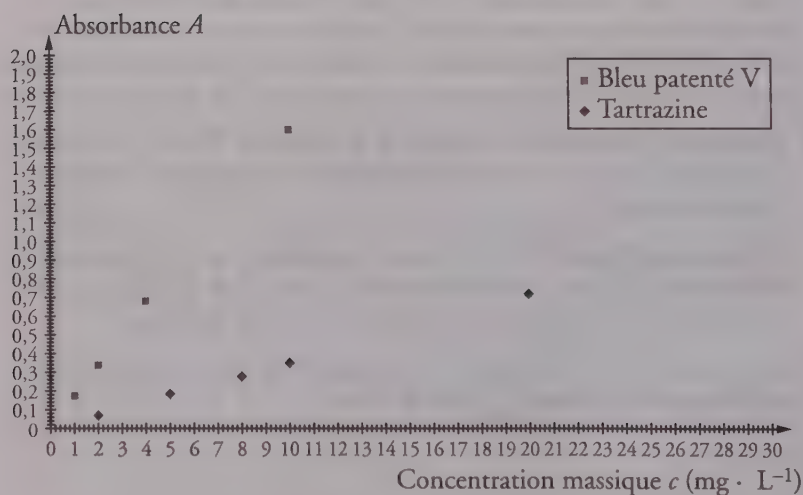


Figure 5

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Hydrodistillation et principe de l'extraction par solvant.
- Chromatographie et spectrophotométrie.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- ② 3. Notez que le dichlorométhane est plus dense que l'eau salée.

Partie 2

- ① 1. Remémorez-vous que la révélation d'un chromatogramme consiste à faire apparaître, sous forme de taches, les produits après qu'ils aient migré sur la plaque de chromatographie.

- ② 2. Comprenez que l'absorbance du sirop de menthe dilué dix fois à 640 nm est proportionnelle à la concentration massique du bleu patenté V dans celui-ci.

CORRIGÉ

1. EXTRACTION DE L'ARÔME NATUREL DE LA MENTHE

- ① 1. Le procédé d'extraction utilisé est une hydrodistillation.

2. La légende ① correspond à la sortie d'eau. Le réfrigérant permet de liquéfier les vapeurs émises par le mélange réactionnel porté à ébullition.

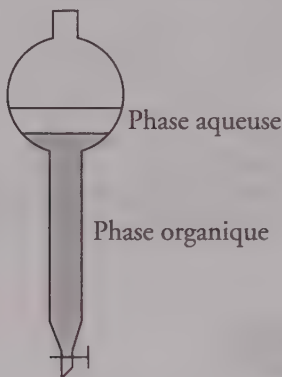
La circulation d'eau froide dans le réfrigérant doit toujours se faire de bas en haut quelle que soit la disposition du réfrigérant.

- ② 1. Le trouble du distillat a deux origines : d'une part le fait que l'huile essentielle de menthe possède une densité très proche de celle de l'eau ce qui ralentit la démixion, d'autre part le fait que cette huile soit, malgré tout, faiblement soluble dans l'eau. En ajoutant une solution de chlorure de sodium au distillat, nous augmentons la différence de densité entre les deux phases à séparer (l'huile et l'eau salée) et nous rendons l'huile encore moins soluble dans l'autre phase qu'est maintenant l'eau salée.

Cette opération s'appelle un relargage.

2. Le solvant d'extraction qu'est le dichlorométhane est tel qu'il va aisément solubiliser l'huile essentielle de menthe que nous cherchons à extraire, tout en étant peu soluble dans l'eau salée. Il a également une température d'ébullition plus faible que celle de l'huile essentielle (40 °C contre environ 200 °C) ce qui lui permet d'être facilement éliminé par évaporation à l'évaporateur rotatif.

3. Le dichlorométhane est plus dense que l'eau salée (densité de 1,3 contre 1), il constituera donc la phase inférieure (ici organique) du mélange hétérogène contenu dans l'ampoule à décanter.



2. ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES COLORANTS CONTENUS DANS LE SIROP

❶ 1. Le chromatogramme n'a pas besoin d'être révélé puisque les produits qui migrent sur la plaque de chromatographie sont colorés et donc facilement visibles à l'œil nu.

2. Nous observons que la solution verte laisse apparaître deux taches colorées après élution, dont les centres se situent aux mêmes niveaux que ceux de celles obtenues après élution des colorants E102 et E131. Le front de solvant ayant migré de façon parfaitement rectiligne, nous pouvons en conclure que la solution verte contient bien les colorants cités figurant sur la bouteille.

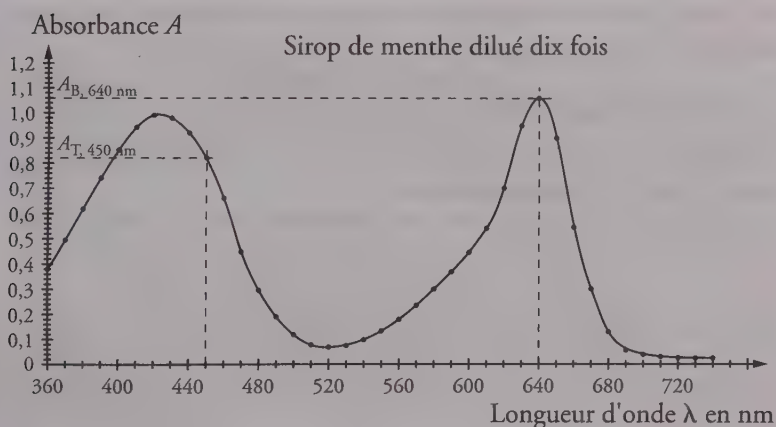
Dans la pratique, quand le front de l'éluant n'est pas droit, il faut mesurer et comparer le rapport frontal R_f de chaque tache afin de pouvoir les considérer comme étant des produits identiques.

3. L'éluant entraîne d'autant plus haut un produit sur la plaque de chromatographie que celui-ci possède une solubilité importante dans l'éluant. Ainsi le colorant E131 (bleu patenté V) étant plus soluble dans l'éluant qu'est l'eau salée que le colorant E102 (jaune tartrazine), c'est donc la tache bleue que nous observons en haut du chromatogramme.

2. 1. Pour réaliser le dosage par étalonnage de la tartrazine dans le mélange contenant de la tartrazine et du bleu patenté V, nous cherchons à régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde correspondant à **une absorption très élevée de la tartrazine et très faible du bleu patenté V**. Ces deux conditions sont vérifiées pour $\lambda = 450 \text{ nm}$ alors qu'à la longueur d'onde 420 nm , le bleu patenté V absorbe encore le rayonnement de façon non négligeable.

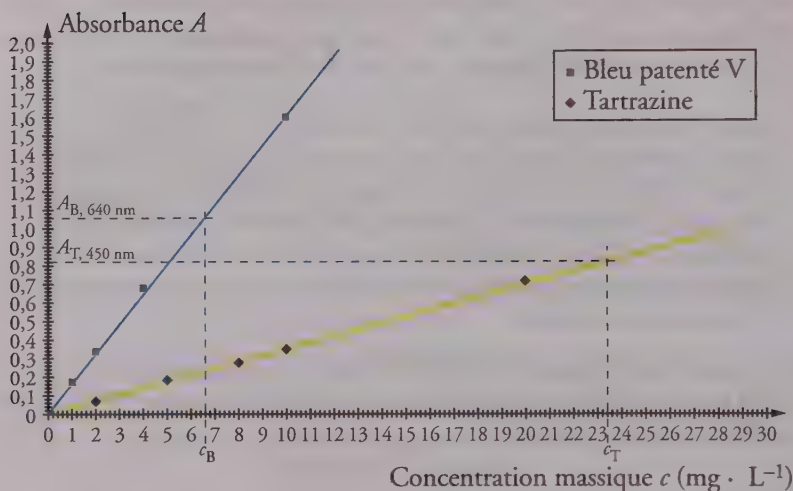
2. L'absorbance du sirop de menthe dilué dix fois à la longueur d'onde 640 nm n'est due qu'à l'absorbance du colorant bleu patenté V. Nous pouvons relever l'ordonnée $A_{B, 640 \text{ nm}}$ de ce point de la courbe :

$$A_{B, 640 \text{ nm}} = 1,06$$



Considérons alors le nuage de points donnant l'absorbance d'une solution de bleu patenté V en fonction de sa concentration massique c_B en ce colorant. Il peut être modélisé par une fonction linéaire. La concentration massique c_B du sirop de menthe dilué dix fois en bleu patenté V est alors l'abscisse du point de la droite ayant pour ordonnée $A_{B, 640 \text{ nm}} = 1,06$. Nous lisons graphiquement :

$$c_B = 6,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$



Par un raisonnement analogue à la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$ pour la tartrazine, nous déterminons :

$$A_{T, 450 \text{ nm}} = 0,82 \quad \text{soit} \quad c_T = 23,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Sachant que le sirop de menthe a été dilué dix fois pour l'enregistrement du spectre, nous en déduisons :

$$c_{mB} = 10 \times c_B = 10 \times 6,6 = 66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

et

$$c_{mT} = 10 \times c_T = 10 \times 23,4 = 234 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Synthèse d'un conservateur

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

L'acide benzoïque est un conservateur présent dans de nombreuses boissons sans alcool. Son code européen est E 210. Il peut être préparé par synthèse en laboratoire.

Principe de cette synthèse : l'oxydation, en milieu basique et à chaud de l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ par les ions permanganate MnO_4^- en excès, conduit à la formation d'ions benzoate $C_6H_5CO_2^-$ et de dioxyde de manganèse MnO_2 (solide brun). Cette transformation est totale.

Après réduction, par l'éthanol, des ions permanganate MnO_4^- excédentaires et élimination du dioxyde de manganèse MnO_2 , on obtient une solution incolore contenant les ions benzoate.

L'addition d'acide chlorhydrique à cette solution permet la cristallisation de l'acide benzoïque $C_6H_5CH_2OH$ (solide blanc), que l'on recueille après filtration, lavage et séchage.

Certaines aides au calcul comportent des résultats ne correspondant pas au calcul à effectuer.

1. QUESTIONS RELATIVES

AU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

① Donner, sans justifier, le nom des parties manquantes (verrerie, nom de montage...), notées de ① à ③ dans le texte de l'encadré ci-dessous décrivant le protocole expérimental.

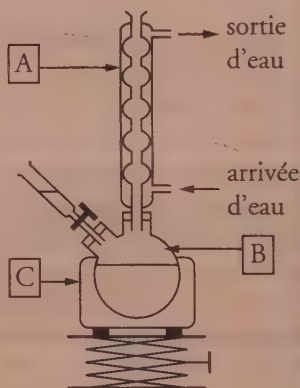
Document

1. Formation de l'acide benzoïque

Après avoir versé dans un ballon bicol posé sur un valet et sous la hotte un volume $V_1 = 2,0 \text{ mL}$ d'alcool benzylique, puis bouché l'ensemble, on ajoute **environ** 20 mL de soude de concentration $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide d'①. On introduit ensuite quelques grains de pierre ponce dans le ballon pour réguler l'ébullition lors du chauffage.

On réalise alors ②, permettant de chauffer le mélange sans perte de matière ni surpression.

Après avoir versé lentement une solution aqueuse de permanganate de potassium dans le ballon, on porte le mélange à ébullition douce pendant 10 minutes environ. On ajoute quelques millilitres d'éthanol afin d'éliminer le réactif en excès, puis on refroidit le ballon et son mélange.

**2. Cristallisation de l'acide benzoïque**

On filtre le mélange obtenu, **rapidement**, en utilisant ③ et on recueille un filtrat limpide et incolore. Le filtrat est ensuite versé dans un becher et refroidi dans la glace.

On ajoute prudemment 8,0 mL d'acide chlorhydrique concentré goutte à goutte et on observe la formation du précipité blanc d'acide benzoïque. On filtre et on rince avec un peu d'eau bien froide.

On récupère les cristaux d'acide benzoïque sur une coupelle **préalablement pesée** dont la masse est $m = 140,4 \text{ g}$.

On les sèche dans une étuve, **puis on pèse l'ensemble** et on trouve une masse $m' = 141,8 \text{ g}$.

② Nommer sur la copie les éléments du montage de la figure ci-dessus repérés par les lettres A, B et C.

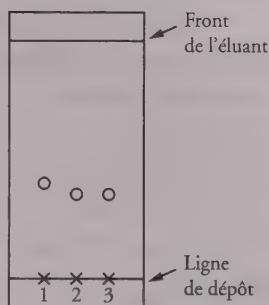
③ Afin de caractériser le produit formé, on réalise une chromatographie sur couche mince.

Dans trois tubes à essais, on verse 1 mL d'éluant E ; dans le tube 1 on ajoute une goutte d'alcool benzylique, dans le tube 2 une pointe de

spatule du solide obtenu et dans le tube 3 une pointe de spatule d'acide benzoïque pur.

On réalise une chromatographie sur couche mince à partir du contenu des trois tubes et l'éluant E, puis on révèle le chromatogramme sous rayonnement UV.

Interpréter le chromatogramme réalisé lors de la synthèse et conclure quant à la nature du solide obtenu.



2. RENDEMENT DE LA SYNTHÈSE

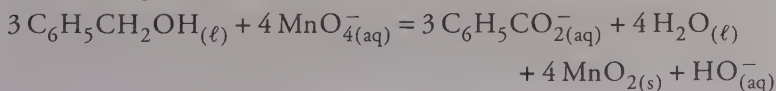
Répondre, dans cette seconde partie, en choisissant la bonne réponse. Justifier clairement ce choix (définition, expression littérale et application numérique, tableau d'avancement...).

Une réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.

Données

Nom	Alcool benzylique	Permanganate de potassium	Acide benzoïque
Formule	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	KMnO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$
Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_1 = 108$	$M_2 = 158$	$M_3 = 122$
Masse volumique en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\rho_1 = 1,0$		$\rho_3 = 1,3$

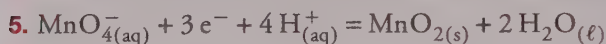
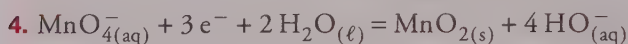
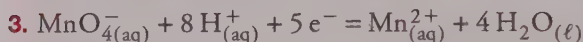
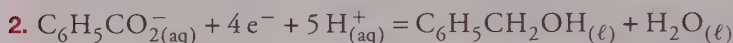
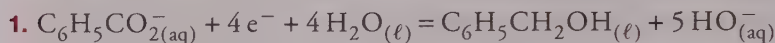
① L'oxydation se fait en milieu basique. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit entre l'alcool benzylique et les ions permanganate s'écrit :



Les couples oxydant/réducteur mis en jeu lors de la synthèse de l'acide benzoïque sont les suivants :



Choisir les deux demi-équations électroniques associées à la transformation décrite ci-avant.



2 La quantité n_1 d'alcool benzylique contenue dans la prise d'essai de 2,0 mL vaut :

1. $n_1 = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

2. $n_1 = 5,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

3. $n_1 = 1,9 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

Aide au calcul

$$\frac{2,0}{108} = 1,9 \times 10^{-2} ; \quad \frac{108}{2,0} = 54 ; \quad \frac{2,0 \times 10^{-3}}{108} = 1,9 \times 10^{-5}.$$

Pour toute la suite, on précise que la quantité d'ions permanganate apportée vaut $n_2 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

3 Lors de l'oxydation de l'alcool benzylique, les ions permanganate doivent être introduits en excès. Choisir la bonne proposition (on pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système).

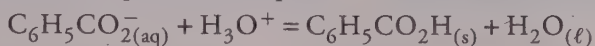
1. Les ions permanganate ont été introduits en excès.

2. Les ions permanganate n'ont pas été introduits en excès.

Aide au calcul

$$\frac{1,9}{3} = 0,63 ; \quad 1,9 \times 3 = 5,7.$$

- 4 Lors de la cristallisation, le passage des ions benzoate à l'acide benzoïque se fait selon l'équation chimique :



La masse théorique maximale m_{max} d'acide benzoïque qu'il aurait été possible d'obtenir vaut :

1. $m_{\text{max}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ g}$;
2. $m_{\text{max}} = 6,6 \text{ g}$;
3. $m_{\text{max}} = 2,3 \text{ g}$.

Aide au calcul

$$\frac{1,9}{122} = 1,6 \times 10^{-2} ; \quad 5,4 \times 122 = 6,6 \times 10^2 ; \quad 1,9 \times 122 = 2,3 \times 10^2.$$

- 5 Le rendement r de la synthèse effectuée vaut :

1. $r = 21 \%$;
2. $r = 61 \%$;
3. $r = 88 \%$.

Aide au calcul

$$\frac{1,4}{6,6} = 0,21 ; \quad \frac{1,4}{2,3} = 0,61 ; \quad \frac{1,4}{2,3} = 0,61.$$

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Commenter un montage expérimental, choisir le matériel approprié pour réaliser une manipulation.
- Exploiter un chromatogramme.
- Calculer un rendement.

■ Conseils du correcteur

- 2 1. Si l'oxydation se fait en milieu basique, elle nécessite la présence d'ions hydroxyde HO^- .
3. Le réactif limitant est celui qui, dans les conditions expérimentales décrites, conduirait au plus faible avancement final dans le cas d'une transformation totale.
4. La quantité de matière d'ions benzoate formée est identique à la quantité de matière d'acide benzoïque recueillie.

CORRIGÉ

1. QUESTIONS RELATIVES AU PROTOCOLE EXPÉRIMENTALE

- ① Nommons les parties manquantes :
- ① une éprouvette graduée ;
 - ② un montage de chauffage à reflux ;
 - ③ une filtration sous vide sur filtre Büchner.
- ② Les éléments du montage de la **figure 3** sont les suivants :
- A un réfrigérant à boules ;
 - B un ballon bicol ;
 - C un chauffe-ballon.

③ Le solide obtenu ne contient qu'une substance chimique puisque nous ne voyons qu'une seule et unique tache à la verticale du dépôt 2. Il s'agit de la même espèce chimique que celle déposée au point 3 car toutes deux présentent le même rapport frontal R_f . Le solide obtenu est donc bien de l'acide benzoïque.

2. RENDEMENT DE LA SYNTHÈSE

① Les demi-équations d'oxydoréduction à retenir doivent faire apparaître les réactifs et produits de l'équation donnée dans le sujet. Par ailleurs, celle-ci ayant lieu en milieu basique, chacune des demi-équations devra faire apparaître des ions hydroxyde HO^- . Les demi-équations d'oxydoréduction 1 et 4 satisfont ces deux critères.

② Calculons la quantité de matière d'alcool benzylique dans la prise d'essai :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho_1 V_1}{M_1} = \frac{1,0 \times 2,0}{108} = \frac{2,0}{108}$$

$$n_1 = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Nous retenons donc la **proposition 1**.

3 Dressons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$3 \text{ C}_7\text{H}_8\text{O} + 4 \text{ MnO}_4^- = 3 \text{ C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- + 4 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ MnO}_2 + \text{HO}^-$					
		Quantités de matière (mol)					
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	n_1	n_2	0	excès	0	0
État intermédiaire	x	$n_1 - 3x$	$n_2 - 4x$	$3x$	excès	$4x$	x
État final	x_f	$n_1 - 3x_f$	$n_2 - 4x_f$	$3x_f$	excès	$4x_f$	x_f

Ainsi dans l'hypothèse où l'alcool benzylique est le réactif limitant, et où nous supposons la transformation totale :

$$n_1 - 3x_{\max 1} = 0 \text{ mol}$$

donc :
$$x_{\max 1} = \frac{n_1}{3} = \frac{1,9 \times 10^{-2}}{3} = 0,63 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

En revanche, dans l'hypothèse où les ions permanganate constituent le réactif limitant, nous avons :

$$n_2 - 4x_{\max 2} = 0 \text{ mol}$$

donc :
$$x_{\max 2} = \frac{n_2}{4} = \frac{3,0 \times 10^{-2}}{4} = 0,75 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Le réactif limitant est celui qui conduit à la plus faible valeur de l'avancement maximal, il s'agit donc de l'alcool benzylique ($x_{\max 1} < x_{\max 2}$). En conséquence les ions permanganate ont bien été introduits en excès, la **proposition 1** est juste.

4 Le tableau d'évolution nous permet d'exprimer la quantité de matière maximale d'acide benzoïque que nous pouvons espérer récupérer :

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)_{\max} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_{\max} = 3x_{\max 1}$$

d'où la masse théorique maximale d'acide benzoïque attendue :

$$m_{\max} = 3x_{\max 1} \cdot M_3 = 3 \times 0,63 \times 10^{-2} \times 122 = 1,9 \times 122 \times 10^{-2} \\ = 2,3 \times 10^2 \times 10^{-2}$$

$$m_{\max} = 2,3 \text{ g}$$

Nous retenons donc la **proposition 3**.

5 Le rendement r de la synthèse a pour expression :

$$r = \frac{m}{m_{\max}} = \frac{141,8 - 140,4}{2,3} = \frac{1,4}{2,3}$$

$$r = 0,61 \quad \text{soit } 61 \% \text{ de rendement}$$

La **proposition 2** est correcte.

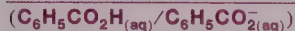
À propos de conservateurs

L'acide benzoïque (E210), les benzoates de sodium (E211), de potassium (E212) et de calcium (E213) sont des conservateurs alimentaires utilisés pour leurs propriétés fongicides. Pour leur usage alimentaire, ils sont obtenus par synthèse.

Données

- $\text{p}K_{\text{A}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^{-}_{(\text{aq})}) = 4,2.$

Espèce chimique	Alcool benzylique	Permanganate de potassium	Benzoate de sodium	Acide benzoïque	Cyclohexane
Formule	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	KMnO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	—
État physique à 20° C	liquide	solide	solide	solide	liquide
Masse molaire M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	108	158	144	122	—
Masse volumique ρ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1,05	—	—	—	0,78
Solubilité dans l'eau	faible	grande	grande	1,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 10 °C 2,4 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C 68 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 95 °C	insoluble
Solubilité dans le cyclohexane	grande	insoluble	insoluble	très faible	—

1. ÉTUDE DU COUPLE ACIDE/BASE :**ACIDE BENZOÏQUE/ION BENZOATE**

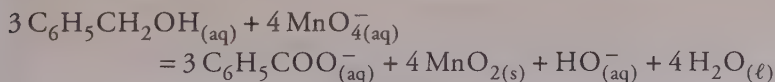
- 1 Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted.
- 2 Écrire la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
- 3 Déterminer le domaine de prédominance de chaque espèce du couple.

2. SYNTHÈSE DU BENZOATE DE SODIUM : OXYDATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ **PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM KMnO_4 EN MILIEU BASIQUE**

Mettre dans un ballon :

- 100 mL de solution aqueuse de soude à $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 2,5 mL d'alcool benzylique ;
- 4,5 g de permanganate de potassium ;
- quelques grains de pierre ponce.

Réaliser un montage à reflux et chauffer à ébullition douce pendant 20 min. Il apparaît un précipité marron de dioxyde de manganèse MnO_2 . L'équation de la réaction notée (1) s'écrit :

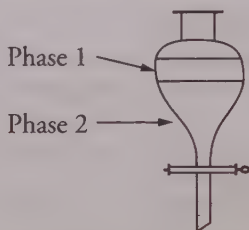


Après refroidissement, filtrer le mélange à l'aide d'un filtre Büchner : le filtrat obtenu est incolore.

Verser le filtrat dans une ampoule à décanter, y ajouter environ 40 mL de cyclohexane, agiter et dégazer plusieurs fois, laisser reposer : on recueille la phase contenant le benzoate de sodium en solution.

- 1 Annoter le schéma du montage à reflux sur le document 1 de l'annexe.
Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?
- 2 Quel composé recueille-t-on dans le filtre du Büchner ? Justifier.

- 3 Déterminer la quantité de matière initiale des deux réactifs, l'alcool et l'ion permanganate.
- 4 Compléter (numériquement quand c'est possible) le tableau d'avancement sur le **document 2 de l'annexe**.
Montrer que le réactif en excès est l'alcool.
- 5 Sur la copie, donner le nom des phases 1 et 2 notées sur le schéma ci-dessous et leur composition. Justifier.



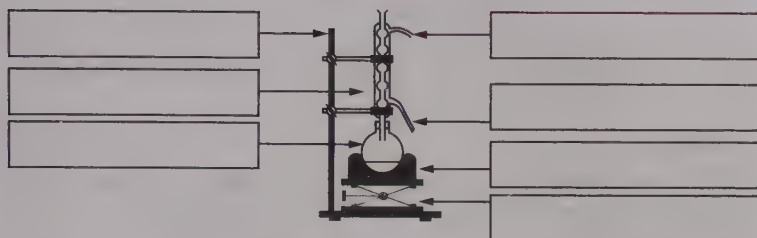
3. OBTENTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE

On récupère la phase contenant le benzoate de sodium dans un erlenmeyer que l'on dépose dans de la glace pilée. On verse alors prudemment de l'acide chlorhydrique concentré ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) jusqu'à cristallisation totale de l'acide benzoïque selon la réaction d'équation :



- 1 Pourquoi est-il intéressant de laisser l'erlenmeyer dans la glace ?
- 2 Déterminer la quantité de matière maximale d'acide benzoïque que l'on peut obtenir.
- 3 On filtre et on rince à l'eau froide les cristaux obtenus. Après séchage, la masse pesée est $m = 1,2 \text{ g}$.
 1. Citer une méthode permettant d'identifier et de vérifier la pureté de l'acide formé.
 2. Le solide obtenu étant pur, déterminer le rendement η de la synthèse réalisée.

Annexe



Document 1

Équation chimique		$3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + 4 \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} = 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + 4 \text{MnO}_{2(\text{s})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$					
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
État initial	0					excès	solvant
État intermédiaire	x					excès	solvant
État final si la réaction est totale	x_{max}					excès	solvant

Document 2

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Notions d'acide de Brønsted et de diagramme de prédominance.
- Exploitation d'un tableau d'évolution du système chimique pour déterminer le réactif limitant lors d'une transformation.
- Analyse de techniques expérimentales : chauffage à reflux, extraction par solvant, précipitation, vérification de la pureté d'un produit synthétisé.
- Calcul d'un rendement.

■ Conseils du correcteur

Partie 2

- 5 Les espèces ioniques, donc chargées, n'ont pas d'affinité pour un solvant apolaire comme le cyclohexane.

Partie 3

- 1 Regardez dans le tableau de données comment évolue la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température.

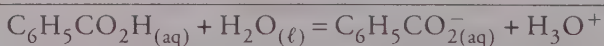
CORRIGÉ

1. ÉTUDE DU COUPLE ACIDE/BASE :

ACIDE BENZOÏQUE/ION BENZOATE

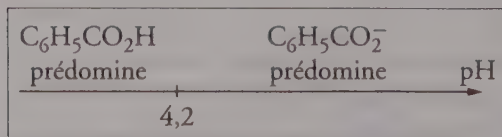


- 1 Un acide est une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .
- 2 L'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau s'écrit :



- 3 Pour un couple acide/base donné, l'acide prédomine sur sa base conjuguée en solution lorsque le pH de celle-ci est inférieur au $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple considéré, d'où ici pour l'acide benzoïque :

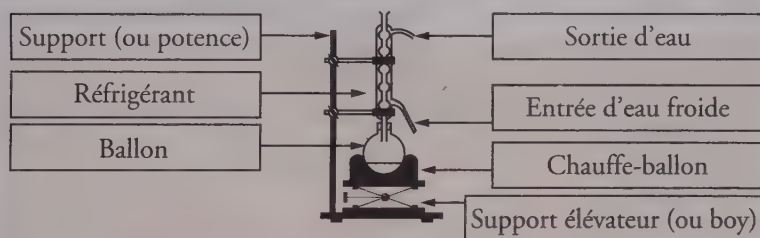
En Terminale, l'espèce chimique A prédomine en solution devant l'espèce chimique B si $[\text{A}] > [\text{B}]$.



La base prédomine en solution lorsque le pH de cette dernière est supérieur au $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple considéré.

2. SYNTHÈSE DU BENZOATE DE SODIUM : OXYDATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE $C_6H_5CH_2OH$ PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM $KMnO_4$ EN MILIEU BASIQUE

❶ Le montage de chauffage à reflux présente en réalité deux intérêts. D'une part, il permet d'augmenter la température du mélange réactionnel, laquelle est un facteur cinétique qui, lorsque sa valeur augmente contribue à **augmenter la vitesse de la réaction**. D'autre part, il permet que ce chauffage soit effectué **sans pertes de réactifs ni de produits par vaporisation**, puisque les vapeurs du mélange viennent se liquéfier sur les parois froides du réfrigérant avant de retomber dans le ballon.



❷ Le filtre Büchner permet de séparer le dioxyde de manganèse MnO_2 , formé lors de la réaction, du reste de la solution.

❸ Exprimons littéralement les quantités de matière initiales des deux réactifs :

$$n(MnO_4^-)_i = \frac{m(KMnO_4)_i}{M(KMnO_4)}$$

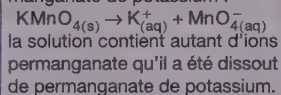
et :

$$n(C_6H_5CH_2OH)_i = \frac{m(C_6H_5CH_2OH)_i}{M(C_6H_5CH_2OH)}$$

soit :

$$n(C_6H_5CH_2OH)_i = \frac{\rho(C_6H_5CH_2OH) \cdot V(C_6H_5CH_2OH)_i}{M(C_6H_5CH_2OH)}$$

Compte tenu de l'équation de la réaction de dissolution du permanganate de potassium :



Numériquement, avec :

$$m(\text{KMnO}_4)_i = 4,5 \text{ g},$$

$$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}) = 1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1},$$

$$V(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH})_i = 2,5 \text{ mL et}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ nous calculons :}$$

$$n(\text{MnO}_4^-)_i = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol} = 28 \text{ mmol}$$

et

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH})_i = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol} = 24 \text{ mmol}$$

La masse en chimie ne s'exprime pas dans l'USI mais en grammes.

4 Complétons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + 4 \text{ MnO}_4^- = 3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + 4 \text{ MnO}_2 + \text{HO}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$					
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
État initial	0	24×10^{-3}	28×10^{-3}	0	0	excès	solvant
État intermédiaire	x	$24 \times 10^{-3} - 3x$	$28 \times 10^{-3} - 4x$	$3x$	$4x$	excès	solvant
État final si la réaction est totale	x_{max}	$24 \times 10^{-3} - 3x_{\text{max}}$	$28 \times 10^{-3} - 4x_{\text{max}}$	$3x_{\text{max}}$	$4x_{\text{max}}$	excès	solvant

Dans l'hypothèse d'une transformation totale où l'alcool benzylique est le réactif limitant, nous avons :

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH})_f = 24 \times 10^{-3} - 3x_{\text{max}1} = 0 \text{ mol}$$

$$\text{d'où } x_{\text{max}1} = 8,1 \times 10^{-3} \text{ mol} = 8,1 \text{ mmol}.$$

Toujours dans l'hypothèse d'une transformation totale mais où c'est l'ion permanganate qui est le réactif limitant, nous avons :

$$n(\text{MnO}_4^-)_f = 28 \times 10^{-3} - 4x_{\text{max}2} = 0 \text{ mol}$$

$$\text{d'où } x_{\text{max}2} = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 7,1 \text{ mmol}.$$

Pensez à reprendre les résultats non arrondis conservés en mémoire dans votre calculatrice pour faire ces calculs.

Dans des conditions initiales données, le réactif limitant est celui des deux réactifs qui conduit à l'avancement maximal de plus faible valeur, or :

$$x_{\max 1} > x_{\max 2}$$

donc $x_{\max} = 7,1$ mmol et l'ion permanganate MnO_4^- est le réactif limitant alors que l'alcool benzylique est en excès.

5 La phase 1 se trouve au-dessus de la phase 2, c'est donc que la phase 1 a une densité inférieure à celle de la phase 2, ces deux phases étant immiscibles. Or la phase organique, majoritairement constituée de cyclohexane, a une densité inférieure à 1 (probablement proche de 0,78, celle du solvant organique utilisé), c'est-à-dire plus faible que celle de la phase aqueuse. La phase 1 est donc la phase organique et la phase 2 constitue la phase aqueuse.

La phase 1 contient donc majoritairement du cyclohexane et l'excès d'alcool benzylique.

La phase 2 contient principalement de l'eau et des ions benzoate, hydroxyde, sodium et potassium.

Les électronégativités des éléments carbone et hydrogène étant voisines, la molécule de cyclohexane, qui ne contient que ces deux types d'atomes, est apolaire.

3. OBTENTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE

1 Le tableau de données nous enseigne que la solubilité de l'acide benzoïque décroît dans l'eau, lorsque la température décroît. Ainsi le fait d'opérer dans la glace, pour précipiter l'acide benzoïque, permet d'en cristalliser une quantité plus importante que si nous procédions à température ambiante.

2 Il est possible d'envisager la formation maximale d'autant d'acide benzoïque que d'ions benzoate formés lors de la réaction (1), soit :

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_{\max} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-)_{\max} = 3x_{\max}.$$

Numériquement, avec $x_{\max} = 7,1$ mmol, nous calculons :

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_{\max} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol} = 21 \text{ mmol}$$

3 1. L'acide benzoïque est obtenu sous forme solide, nous pouvons donc vérifier sa pureté en mesurant sa température de fusion sur un banc Köfler. Le produit synthétisé doit fondre à la température de fusion donnée pour l'acide benzoïque dans les tables s'il est effectivement pur.

Nous pouvons aussi envisager de réaliser une chromatographie sur couche mince (ou C.C.M.) si nous disposons de plus de temps.

2. Le rendement de la synthèse est défini par le rapport :

$$\eta = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_f}{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_{\max}} = \frac{m}{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_{\max}}$$

soit :
$$\eta = \frac{m}{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_{\max} \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})}$$

Numériquement, avec $m = 1,2 \text{ g}$,

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H})_{\max} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol et}$$

$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous trouvons :

$$\boxed{\eta = 0,46} \quad \text{soit } 46 \text{ \%}.$$

Étude de médicaments à base d'aspirine

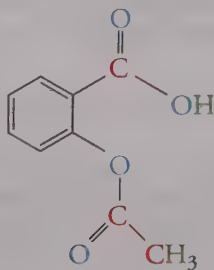
L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

L'acide acétylsalicylique, ou aspirine, est le médicament le plus vendu dans le monde.

Cependant, la prise d'aspirine n'est pas sans danger, elle peut provoquer des ulcères à l'estomac ou être à l'origine de saignements. C'est afin de limiter ces risques que ce médicament se présente sous différentes formulations. On se propose dans cet exercice d'en étudier deux : l'aspirine simple et l'aspirine pH8.

Données

- Formule de l'acide acétylsalicylique :



- L'acide acétylsalicylique sera noté AH et l'ion acétylsalicylate A^- .
- La forme AH est liposoluble tandis que la forme A^- est hydrosoluble.
- La muqueuse de l'estomac (muqueuse gastrique) présente des lipides au niveau de ses tissus.
- Masse molaire : $M(\text{acide acétylsalicylique}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- pK_a du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate AH/A^- : 3,5 à la température de l'étude expérimentale.
- $pH_{\text{estomac}} = 2$; $pH_{\text{intestin}} = 8$.

D'après la notice de l'aspirine simple

• **COMPOSITION :**
 Acide acétylsalicylique 500 mg
 Excipients : Amidon de maïs, poudre de cellulose granulée

• **FORME PHARMACEUTIQUE :**
 Comprimés

• **CLASSE**
PHARMACOTHÉRAPEUTIQUE :
 Antalgique périphérique, antipyrétique

• **MODE ET VOIE**
D'ADMINISTRATION :
 Voie orale. Boire immédiatement après dispersion complète des comprimés dans un grand verre d'eau, de préférence au moment des repas.

D'après la notice de l'aspirine pH8

• **COMPOSITION QUALITATIVE :**
 Acide acétylsalicylique 500 mg
 Excipients : Amidon de riz, acétophtalate cellulose, phtalate d'éthyle

• **FORME PHARMACEUTIQUE :**
 Comprimé gastro-résistant

• **CLASSE**
PHARMACOTHÉRAPEUTIQUE :
 Antalgique périphérique, antipyrétique, anti-inflammatoire à dose élevée, antiagrégant plaquettaire

• **MODE ET VOIE**
D'ADMINISTRATION :
 Voie orale. Les comprimés sont à avaler tels quels avec une boisson (par exemple eau, lait, jus de fruits).

1. QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

- ❶ Recopier la formule de l'aspirine et préciser, après les avoir encadrés, le nom des groupes caractéristiques (ou fonctionnels) qu'elle contient.
- ❷ Tracer le diagramme de prédominance des espèces chimiques du couple AH/A^- .
- ❸ Sous quelle forme, AH ou A^- , l'organisme assimile-t-il l'aspirine dans l'estomac et dans l'intestin ?

2. L'ASPIRINE SIMPLE

- ❶ Pourquoi l'aspirine simple est-elle absorbée par la muqueuse gastrique ?
- ❷ Justifier le mode d'administration de cette formulation d'aspirine décrit dans le texte.

3 Afin de vérifier l'indication « 500 mg » de la notice, on saponifie l'aspirine par un excès de soude et on dose cet excès par une solution d'acide chlorhydrique.

Le protocole opératoire est le suivant.

Introduire dans un ballon un comprimé d'aspirine simple, 10 mL d'eau distillée, 10,0 mL de solution de soude de concentration molaire $c_B = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce.

Chauffer le mélange à reflux pendant une vingtaine de minutes.

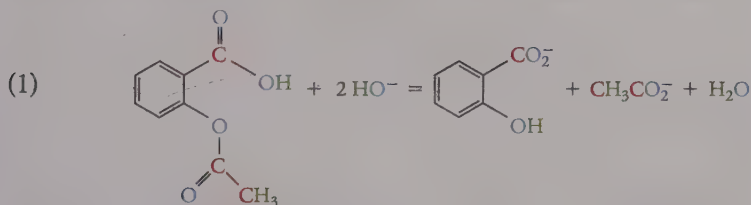
Verser le contenu refroidi du ballon dans une fiole jaugée de 100,0 mL, récupérer l'eau de rinçage et compléter le niveau au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Doser alors 10,0 mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $c_A = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence de phénolphthaléine.

Expérimentalement, le volume équivalent d'acide versé vaut :

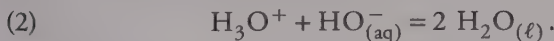
$$V_{AE} = 8,4 \text{ mL}.$$

On modélise la transformation chimique ayant lieu avant le dosage par la réaction dont l'équation s'écrit :



L'indicateur coloré choisi permet de ne doser que la base HO^- présente dans le milieu.

L'équation support du dosage s'écrit :



1. Calculer la quantité de matière $n_i(\text{HO}^-)$ d'ions hydroxyde introduits dans le ballon.

2. Dédire du volume équivalent versé, la quantité de matière n d'ions hydroxyde en excès présente dans le prélèvement de 10,0 mL puis la quantité de matière n' d'ions hydroxyde en excès présente dans les 100,0 mL de départ.

3. Utiliser l'équation (1) pour déterminer la quantité d'ions hydroxyde $n(\text{HO}^-)$ consommée lors de la transformation et en déduire la quantité

d'aspirine présente dans le ballon. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

4. En déduire la masse m d'aspirine contenue dans le comprimé.

Calculer l'écart relatif : $\frac{\Delta m}{m} = \frac{m - m_{\text{notice}}}{m_{\text{notice}}}$.

Le résultat confirme-t-il l'indication « 500 mg » de la notice ?

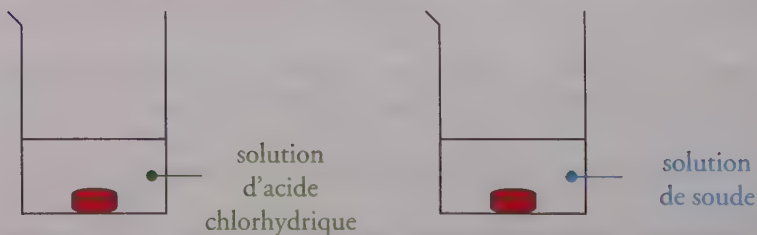
$$\text{Aide au calcul : } 2,9 \times 180 = 522 ; \frac{2,9}{180} = 1,6 \times 10^{-2} ; \frac{22}{500} = 0,044$$

3. L'ASPIRINE pH8

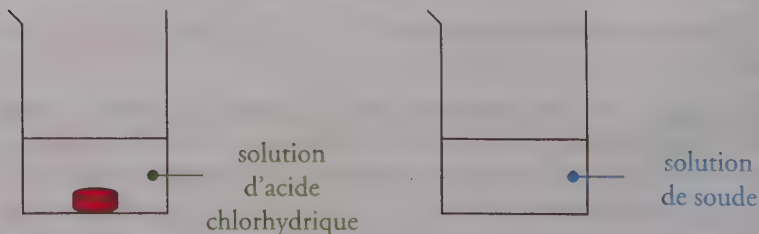
Expériences

A. On dispose de deux bechers contenant respectivement 50 mL de solution d'acide chlorhydrique et 50 mL de solution de soude. Les deux solutions ont la même concentration molaire : $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ajoute dans chacun d'eux un comprimé d'aspirine pH8 et on agite.



Après quelques minutes, on constate que le comprimé s'est dissous dans le becher contenant la solution de soude alors que le comprimé ajouté dans la solution d'acide reste intact.



B. Dans un becher contenant 50 mL d'eau distillée additionnée de quelques gouttes de bleu de bromothymol, on introduit un comprimé d'aspirine pH8. Le bleu de bromothymol apparaît alors bleu (sa couleur en

milieu basique). On écrase ensuite le comprimé, détruisant ainsi son enrobage, le bleu de bromothymol vire alors au jaune (sa couleur en milieu acide).

- 1 Interpréter l'expérience A et justifier l'indication de la notice « comprimé gastro-résistant ».
- 2 On qualifie l'aspirine pH8 d'aspirine « retard », pourquoi ?
- 3 Interpréter l'expérience B pour expliquer pourquoi, d'après la notice, les comprimés doivent être avalés « tels quels » (c'est-à-dire sans les croquer).
- 4 Dans quel(s) but(s) cette formulation a-t-elle été créée ?

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Identification de fonctions chimiques.
- Tracé et exploitation d'un diagramme de prédominance.
- Dosage indirect de l'aspirine.
- Analyses d'expérience permettant de comprendre l'intérêt de la formulation pH8.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- 3 Comparez le pK_a du couple AH/A^- aux valeurs du pH dans le milieu gastrique ou intestinal données dans l'énoncé.

Partie 2

- 3 2. La quantité de matière n' d'ions hydroxyde dans la fiole jaugée est dix fois plus importante que celle n contenue dans les 10 mL de solution prélevée pour le dosage.

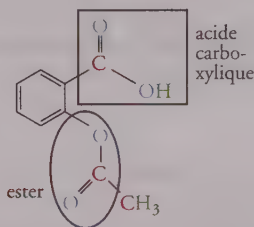
Partie 3

- 2 Le bol alimentaire passe d'abord par l'estomac avant de se retrouver dans l'intestin.

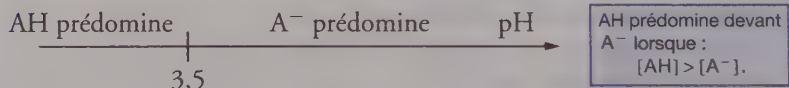
CORRIGÉ

1. QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

1 La molécule d'aspirine possède une fonction **acide carboxylique** et une fonction **ester** :



2 Le pK_a du couple AH/A^- étant égal à 3,5 à la température de l'étude, le diagramme de prédominance qui lui est associé est le suivant :



3 Le pH dans l'estomac est inférieur au pK_a du couple AH/A^- , puisqu'il est de l'ordre de 2. L'aspirine s'y trouve donc principalement sous sa **forme acide AH**.

Le pH dans l'intestin est supérieur au pK_a du couple AH/A^- , puisqu'il est de l'ordre de 8. L'aspirine s'y trouve donc principalement sous sa **forme basique A⁻**.

2. L'ASPIRINE SIMPLE

1 L'aspirine simple, de formulation AH, est **liposoluble**. Elle est donc capable de se dissoudre dans les lipides présents au niveau des tissus de la muqueuse gastrique.

2 L'aspirine sous sa forme AH est peu soluble dans l'eau, il faut donc l'ingérer sous la forme d'un solide dispersé dans de l'eau, c'est-à-dire non complètement dissout.

3 1. La quantité de matière d'ions hydroxyde introduits initialement s'exprime par :

$$n_i(\text{HO}^-) = c_B \cdot V_B$$

d'où numériquement, avec $c_B = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_B = 10,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous calculons :

$$n_i(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10,0 \times 10^{-3}$$

donc : $n_i(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 10 \text{ mmol}$

2. La quantité de matière d'ions oxonium ajoutés pour atteindre l'équivalence du titrage permet de consommer intégralement les ions hydroxyde en excès présents dans le prélèvement de 10,0 mL. La stœchiométrie de la réaction nous permet alors d'écrire :

$$n = c_A \cdot V_{AE}$$

soit numériquement, avec :

$$c_A = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad V_{AE} = 8,4 \times 10^{-3} \text{ L},$$

nous obtenons :

$$n = 5,0 \times 10^{-2} \times 8,4 \times 10^{-3}$$

donc : $n = 42 \times 10^{-5} \text{ mol}$

N'ayant dosé qu'un dixième du volume total de la solution contenue dans la fiole jaugée de 100,0 mL, nous pouvons écrire :

$$n' = 10 \times n \quad \text{soit} \quad n' = 10 \times 42 \times 10^{-5}$$

donc : $n' = 42 \times 10^{-4} \text{ mol} = 4,2 \text{ mmol}$

3. Dressons le tableau d'évolution du système chimique associé à l'équation de la réaction (1) dont la transformation est considérée totale puisqu'il s'agit d'une réaction de saponification couplée à une réaction acido-basique :

Équation chimique		$\text{AH} + 2 \text{HO}^- = \text{Ion salicylate} + \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$				
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)				
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n(\text{AH})_i$	$n_i(\text{HO}^-)$	0	0	solvant
État final	x_{max}	$n(\text{AH})_i - x_{\text{max}}$	$n_i(\text{HO}^-) - 2x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}	solvant

La quantité de matière d'ions hydroxyde n' correspond à la quantité de matière finale de ces ions obtenue après la réaction (1), d'où :

$$n' = n_i(\text{HO}^-) - 2x_{\max} \quad \text{soit} \quad 2x_{\max} = n_i(\text{HO}^-) - n'$$

d'où la quantité de matière d'ions hydroxyde consommés lors de la transformation :

$$n(\text{HO}^-) = n_i(\text{HO}^-) - n'$$

Lors de la réaction de saponification couplée à la réaction acido-basique, l'aspirine est le réactif limitant. Sa quantité de matière est donc nulle dans l'état final de la transformation, d'où :

$$n(\text{AH})_f = n(\text{AH})_i - x_{\max} = 0 \quad \text{donc} \quad n(\text{AH})_i = x_{\max}.$$

Or, nous tirons du raisonnement développé précédemment que :

$$x_{\max} = \frac{n_i(\text{HO}^-) - n'}{2} \quad \text{donc} \quad n(\text{AH})_i = \frac{n_i(\text{HO}^-) - n'}{2}.$$

4. Par suite, la masse initiale d'aspirine contenue dans le comprimé s'obtient aisément puisque :

$$m(\text{AH})_i = n(\text{AH})_i \cdot M(\text{AH})$$

$$\text{soit} \quad m(\text{AH})_i = \frac{(n_i(\text{HO}^-) - n') \cdot M(\text{AH})}{2}.$$

Numériquement, avec :

$$M(\text{AH}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$n_i(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et} \quad n' = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

nous calculons :

$$\begin{aligned} m(\text{AH})_i &= \frac{(1,0 \times 10^{-2} - 0,42 \times 10^{-2}) \times 180}{2} \\ &= \frac{0,58 \times 10^{-2} \times 180}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{alors :} \quad m(\text{AH})_i &= 0,29 \times 10^{-2} \times 180 \\ &= 2,9 \times 180 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{donc} \quad m(\text{AH})_i = 0,52 \text{ g}$$

La première aide au calcul ne respecte pas les règles en matière d'expression des résultats avec le bon nombre de chiffres significatifs !

$$\begin{aligned} 2,9 \times 180 &= 52 \times 10^1 \\ &\neq 522 \end{aligned}$$

et, en toute rigueur, le résultat final ne devrait comporter qu'un seul chiffre significatif puisque conformément aux règles de l'art dans le domaine :

$$\begin{aligned} 1,0 \times 10^{-2} - 0,42 \times 10^{-2} \\ &= 0,6 \times 10^{-2}. \end{aligned}$$

L'écart relatif entre la valeur déterminée expérimentalement et celle de 500 mg = 0,500 g annoncée sur la notice vaut :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,522 - 0,500}{0,500} = \frac{22,0 \times 10^{-3}}{500 \times 10^{-3}} = \frac{22,0}{500}$$

soit :

$$\frac{\Delta m}{m} = 0,0440 \quad \text{soit } 4,40 \%$$

Le très faible écart relatif entre ces deux valeurs confirme bien l'indication de la notice.

3. L'ASPIRINE pH8

① L'expérience A montre que l'enrobage du comprimé d'aspirine pH8 résiste à l'attaque acide d'une solution d'acide chlorhydrique alors qu'il est dissout par une solution basique de soude.

Ainsi le comprimé d'aspirine pH8 ne sera pas dissout lors de son passage dans l'estomac où le milieu est acide puisque son pH est voisin de 2. Le comprimé est donc « gastro-résistant ».

② Contrairement à ce qui se passe avec un comprimé d'aspirine de simple formulation AH, qui est dissout dès son passage en milieu acide dans l'estomac, le comprimé d'aspirine pH8 n'est dissout qu'ultérieurement lors de son passage dans l'intestin, c'est-à-dire « en retard » par rapport à un comprimé classique.

③ Lorsqu'il n'est pas broyé, le comprimé d'aspirine pH8 rend la solution dans laquelle il se trouve basique du fait de la réaction des excipients basiques qu'il contient (acétophthalate cellulose et phthalate d'éthyle). Le bleu de bromothymol colore la solution en bleu.

Lorsque le comprimé est broyé, l'acide acétylsalicylique se trouve en contact direct avec la solution, rendant ainsi la solution acide. Le bleu de bromothymol vire alors au jaune.

Afin que l'aspirine AH ne soit libérée de son enrobage qu'au niveau de l'intestin et non de l'estomac, il ne faut donc pas que l'enrobage du comprimé soit détérioré, c'est-à-dire croqué.

④ Cette formulation d'aspirine pH8 évite que l'aspirine soit au contact de la muqueuse gastrique, ce qui diminue les risques de formation d'ulcères à l'estomac.

Titrage des ions nitrate contenus dans un engrais liquide

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

La toxicité des nitrates provient essentiellement de leur transformation en nitrites dans l'organisme. La principale source de pollution de l'eau par les nitrates est l'utilisation massive d'engrais. L'exercice suivant se propose d'étudier un protocole permettant de déterminer la teneur en ions nitrate NO_3^- d'un engrais de jardin.

Principe du titrage

Un excès connu d'ions Fe^{2+} réagit avec les ions nitrate contenus dans une solution préparée à partir d'un engrais liquide. Les ions Fe^{2+} qui n'ont pas réagi sont titrés par une solution de dichromate de potassium.

Protocole expérimental

On introduit dans un ballon bicol de 500 mL, muni d'un réfrigérant à eau disposé verticalement, 1,00 g d'engrais liquide, 115 mL d'eau distillée, 45,0 mL d'une solution acidifiée de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire $c_1 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 40,0 mL d'acide sulfurique concentré. L'ensemble est porté à ébullition pendant 5 minutes. Après refroidissement, le milieu réactionnel est transvasé en totalité dans un becher de 500 mL. Une solution de dichromate de potassium de concentration molaire $c_2 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ permet d'effectuer le titrage des ions Fe^{2+} restants.

Données

- $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Sel de Mohr : $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- Masse molaire $M = 392,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 Quelle masse m faut-il peser pour préparer $V = 50,0$ mL d'une solution de sel de Mohr de concentration molaire $c = 0,200$ mol $\cdot$ L $^{-1}$?

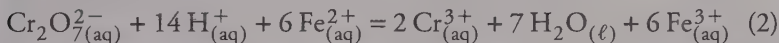
2 Quelle est la quantité de matière en ions Fe^{2+} , notée n_1 , présente dans un prélèvement de volume $V_1 = 45,0$ mL d'une solution de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire de $c_1 = 0,200$ mol $\cdot$ L $^{-1}$?

3 Quel est le nom du montage utilisé dans le protocole expérimental ?

4 Sachant que les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}$, en déduire que l'équation de la réaction entre les ions nitrate, issus de l'engrais liquide et les ions Fe^{2+} , contenus dans la solution de sel de Mohr est :



5 On donne par la suite l'équation de la réaction entre les ions dichromate et les ions Fe^{2+} :



Sachant que le volume équivalent trouvé lors du titrage est $V_{\text{eq}} = 10,0$ mL, en déduire la quantité de matière n_2 d'ions dichromate versée à l'équivalence.

6 À partir de l'équation de la réaction (2), déterminer la quantité de matière n_3 en ions Fe^{2+} dosée par les ions dichromate. (On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement).

7 Vérifier que la quantité de matière n_4 en ions Fe^{2+} qui a réagi avec les ions nitrate est $n_4 = 3,00 \times 10^{-3}$ mol.

8 À partir de l'équation de la réaction (1), déterminer la quantité de matière n_5 d'ions nitrate présente dans 1,00 g d'engrais liquide. (On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.)

9 En déduire la masse d'ions nitrate m_{nitrate} présente dans 1,00 g d'engrais liquide puis trouver le pourcentage massique en ions nitrate p_{nitrate} dans l'engrais liquide.

Le pourcentage massique est défini par $p_{\text{nitrate}} = \frac{m_{\text{nitrate}}}{m_{\text{engrais}}} \times 100$.

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Calculs de quantités de matière d'espèces dissoutes.
- Écriture de demi-équations d'oxydo-réduction pour obtenir une équation de réaction d'oxydo-réduction.
- Dosage indirect.

■ Conseils du correcteur

- ④ Pensez que la réaction a lieu en milieu acide, par conséquent vous pouvez faire intervenir des ions $H_{(aq)}^+$ pour assurer les lois de conservation de la charge électrique et des éléments dans les demi-équations d'oxydo-réduction.
- ⑥ Comprenez que la quantité de matière n_3 d'ions $fer(II)$ est celle présente dans le mélange juste après le chauffage à reflux, c'est-à-dire celle présente dans l'état initial du dosage.
- ⑦ Initialement, le mélange contenait une quantité de matière n_1 d'ions $fer(II)$. Or il n'en reste plus qu'une quantité de matière n_3 après le chauffage à reflux où une partie d'entre eux (quantité de matière n_4) a réagi avec les ions nitrate.
- ⑧ Considérez totale la transformation à laquelle est associée la réaction (1).

CORRIGÉ

- ① Notons n la quantité de matière de sel de Mohr à dissoudre pour préparer la solution demandée, alors :

$$n = c \cdot V \quad \text{or} \quad n = \frac{m}{M} \quad \text{donc} \quad m = c \cdot V \cdot M.$$

Numériquement, avec

$c = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 5,00 \times 10^{-2} \text{ L}$
et $M = 392,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$\begin{aligned} m &= 2,00 \times 10^{-1} \times 5,00 \times 10^{-2} \times 392,1 \\ &= 10,0 \times 10^{-3} \times 392,1 \end{aligned}$$

donc

$$m = 3,92 \text{ g}$$

Attention au respect des règles concernant le nombre de chiffres significatifs. Ici le résultat doit en comporter autant que la donnée la moins précise, à savoir trois.

2 La quantité de matière n_1 d'ions ferreux Fe^{2+} présente dans le prélèvement s'exprime par :

$$n_1 = [\text{Fe}^{2+}] \times V_1 = c_1 \times V_1$$

soit numériquement, avec $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_1 = 4,50 \times 10^{-2} \text{ L}$, nous obtenons :

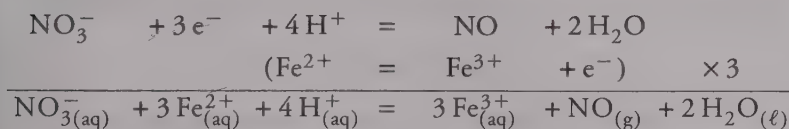
$$n_1 = 2,00 \times 10^{-1} \times 4,50 \times 10^{-2}$$

donc

$$n_1 = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 9,00 \text{ mmol}$$

3 Il s'agit d'un montage de chauffage à reflux.

4 Écrivons les deux demi-équations d'oxydo-réduction associées à chacun des couples et combinons-les, de manière à ce que le nombre d'électrons transférés soit le même, pour obtenir l'équation de la réaction d'oxydo-réduction :



Nous retrouvons bien l'équation de la réaction fournie dans l'énoncé.

5 Là encore, compte tenu de l'équation de la réaction de dissolution du dichromate de potassium, nous avons :



Nous pouvons alors exprimer la quantité de matière n_2 d'ions dichromate versée pour atteindre l'état d'équivalence :

$$n_2 = c_2 \cdot V_{\text{eq}}$$

soit numériquement, avec $c_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

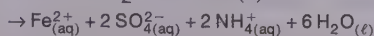
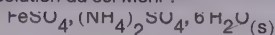
et $V_{\text{eq}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ L}$, nous trouvons :

$$n_2 = 1,00 \times 10^{-1} \times 1,00 \times 10^{-2}$$

donc

$$n_2 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,00 \text{ mmol}$$

Compte tenu de l'équation de la réaction de dissolution du sel Mohr :



nous avons $[\text{Fe}^{2+}] = c_1$ mais $[\text{NH}_4^+] = 2 \times c_1$.

Remarque. La notation « éq » en indice peut prêter confusion avec « équilibre », c'est pourquoi nous lui préférons la notation « E » quand il s'agit d'équivalence.

6 Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors du dosage, auquel est associée l'équation de la réaction (2) :

Attention, des ions fer(III) ont déjà été formés lors du chauffage à reflux par réaction des ions fer(II) avec les ions nitrate présents dans l'engrais liquide.

Équation chimique		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$					
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	n_2	n_3	excès	0	$n_1 - n_3$	solvant
État à l'équivalence	x_E	$n_2 - x_E$	$n_3 - 6x_E$	excès	$2x_E$	$n_1 - n_3 + 6x_E$	solvant

Dans l'état d'équivalence, les réactifs titrant et à titrer ont été intégralement consommés, d'où :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_E = 0 \text{ mol} = n_2 - x_E \quad \text{donc} \quad x_E = n_2$$

$$\text{et} \quad n(\text{Fe}^{2+})_E = 0 \text{ mol} = n_3 - 6x_E \quad \text{donc} \quad x_E = \frac{n_3}{6}$$

puis par égalisation des deux expressions de x_E , nous aboutissons à :

$$n_3 = 6 \times n_2.$$

Numériquement, avec $n_2 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, nous calculons :

$$n_3 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 6,00 \text{ mmol}$$

7 La quantité de matière n_4 d'ions fer(II) ayant réagi avec les ions nitrate s'exprime donc :

$$n_4 = n_1 - n_3$$

et vaut, puisque $n_1 = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_3 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$:

$$n_4 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 3,00 \text{ mmol}$$

8 Dressons le tableau d'évolution du système chimique lors de la transformation supposée totale, à laquelle est associée l'équation de la réaction (1) :

Équation chimique		$\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$					
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	n_5	n_1	excès	0	0	solvant
État à l'équivalence	x_{max}	$n_5 - x_{\text{max}}$	$n_1 - 3x_{\text{max}}$	excès	x_{max}	$3x_{\text{max}}$	solvant

Les ions fer(II) ont été introduits en excès, ce sont donc les ions nitrate qui constituent le réactif en défaut, lequel sera entièrement consommé dans l'état final de la transformation supposée totale, ainsi :

$$n(\text{NO}_3^-)_f = 0 \text{ mol} = n_5 - x_{\text{max}} \quad \text{donc} \quad n_5 = x_{\text{max}}$$

$$\text{et} \quad n(\text{Fe}^{2+})_f = n_1 - 3x_{\text{max}} \quad \text{donc} \quad x_{\text{max}} = \frac{n_1 - n_3}{3} = \frac{n_4}{3}.$$

Par égalisation des expressions de l'avancement maximal, nous obtenons :

$$n_5 = \frac{n_4}{3}$$

ce qui conduit numériquement, avec $n_4 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, à :

$$n_5 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,00 \text{ mmol}$$

9 La masse d'ions nitrate peut s'obtenir par la relation :

$$m_{\text{nitrate}} = n_5 \cdot M(\text{NO}_3^-)$$

avec numériquement, $n_5 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$m_{\text{nitrate}} = 1,00 \times 10^{-3} \times (14,0 + 3 \times 16,0) = 1,00 \times 10^{-3} \times 62,0$$

donc :

$$m_{\text{nitrate}} = 62,0 \times 10^{-3} \text{ g} = 62,0 \text{ mg}$$

Ceci correspond à un pourcentage massique en nitrate tel que :

$$p_{\text{nitrate}} = \frac{62,0 \times 10^{-3}}{1,00} \times 100 \quad \text{d'où} \quad p_{\text{nitrate}} = 6,20 \%$$

Le nylon

Document

En 1937, W.H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposait aux États-Unis le brevet du nylon. Le nylon est un polyamide obtenu par une réaction chimique appelée polycondensation. C'est une réaction de polymérisation entre motifs monomères avec élimination de petites molécules. Une application industrielle est le « bas nylon » ou « soie synthétique ». Cette fibre est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, elle se dissout dans le phénol et fond à 263 °C. Elle présente une meilleure élasticité que les fibres naturelles.

Le nylon-6,6 est produit par la réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque. Le polymère a pour formule $\text{OH} - [-\text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} -]_n - \text{H}$.

Au laboratoire, on utilise le dichlorure d'hexanedioyle au lieu de l'acide. Dans un becher, on verse avec précaution 10 mL d'une solution de dichlorure d'hexanedioyle en solution à 5 % en masse dans le dichlorométhane. Le long d'un agitateur en verre, on fait couler la solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine. Il se forme deux phases. On rajoute quelques gouttes de phénolphtaléine. À l'aide d'un crochet, on tire une fibre que l'on enroule autour d'un agitateur. On obtient un fil nylon rose. On effectue un lavage du fil à l'eau puis on le met à l'étuve.

Données physico-chimiques

Espèces chimiques	Solubilité dans l'eau	Densité	Sécurité
Dichlorure d'hexanedioyle	Insoluble	1,1	Corrosif
Hexane-1,6-diamine	Soluble	0,9	Corrosif
Dichlorométhane	Insoluble	1,3	Inflammable

- Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: C = 12 ; H = 1 ; N = 14 ; O = 16.
- Zone de virage de la phénolphtaléine pH : 8,2-10 ; couleur acide incolore ; couleur basique rose.

1. POLYMÈRE-MONOMÈRE

- 1 Recopier la formule du nylon-6,6 et entourer le groupe amide.
 - 2 Donner la formule semi-développée du monomère hexane-1,6-diamine.
 - 3 Dans le texte, on lit « *avec élimination de petites molécules* ». Quelle petite molécule est éliminée lorsque le nylon-6,6 est synthétisé à partir du diacide (acide hexanedioïque) ?
 - 4 Dans la formule du polymère, n est appelé degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif se répète dans la macromolécule (n est très grand). Il est possible de déterminer la masse molaire du polymère par chromatographie.
1. Rappeler le principe de la chromatographie.
 2. Le motif du polymère étant

$$\text{—}[\text{—CO—}(\text{CH}_2)_4\text{—CO—NH—}(\text{CH}_2)_6\text{—NH—}]\text{—},$$
calculer sa masse molaire.
 3. On obtient une masse molaire égale à $1,2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le nylon-6,6, calculer dans ces conditions le degré n de polymérisation.

2. SYNTHÈSE DU NYLON

- 1 À l'aide des données physico-chimiques, expliquer pourquoi les deux solutions ne sont pas miscibles.
- 2 Justifier l'ordre dans lequel les solutions sont versées.
- 3 Pourquoi qualifie-t-on cette polycondensation d'interfaciale ?
- 4 Dans quel état physique obtient-on la fibre de nylon ?

- 5 La solution aqueuse est colorée ainsi que la fibre de nylon. La solution d'hexane-1,6-diamine est-elle acide, neutre ou basique ?
- 6 Quel est le rôle du lavage ? Quelle opération effectue-t-on dans l'étuve ?

3. RECYCLAGE ET RENDEMENT

Document

« Le procédé d'ammonolyse développé par Dupont permet de traiter des mélanges de polyamide 6,6 et de polyamide 6. Le cœur du procédé repose sur la dépolymérisation... le Nylon® réagit avec un excès d'ammoniaque entre 300 et 350 °C, à des pressions comprises entre 35 et 175 bars en présence d'un catalyseur au phosphate. Les produits obtenus correspondent à un mélange de monomères et d'eau. Le rendement en monomère atteint 18 % avec le nylon.

Les moquettes ou tapis de sol automobiles récupérés sont triés manuellement afin de conserver uniquement ceux ayant du polyamide et du polypropylène. L'unité de production de l'Ontario devrait traiter 1 000 tonnes par an. »

D'après le site ademe.fr.

- 1 Quel est le réactif utilisé par l'ammonolyse ?
- 2 Pourquoi utilise-t-on un catalyseur ?
- 3 Quel est l'intérêt de l'évacuation de l'eau ?
- 4 Quelle masse annuelle de monomère l'unité de l'Ontario va-t-elle produire ?

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Réaction de polycondensation, fonction amide.
- Principe de la chromatographie.

- Analyse d'un protocole expérimental.
- Rôle d'un catalyseur, déplacement d'équilibre.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- ② Le préfixe *hex* indique que la chaîne carbonée principale contient six atomes de carbone. Le groupe fonctionnel amine primaire s'écrit : —NH_2 .
- ③ Écrivez l'équation de la réaction de synthèse du nylon-6,6 et voyez quelle petite molécule doit être éliminée pour que la loi de conservation des éléments soit vérifiée.

Partie 2

- ② Pour qu'il ne se forme pas d'émulsion entre les deux solutions, la plus dense doit être versée en premier afin de se trouver tout de suite au fond du récipient.

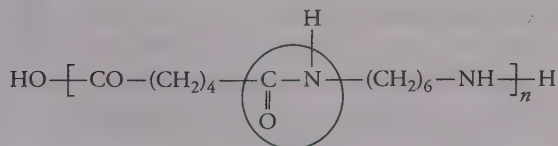
Partie 3

- ③ Pensez que c'est un produit de la réaction qui est éliminé, ce qui provoque un déplacement de l'équilibre.

CORRIGÉ

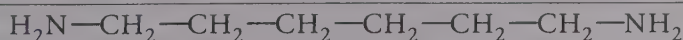
1. POLYMÈRE MONOMÈRE

- ① Entourons le groupe amide dans la molécule de nylon-6,6 :

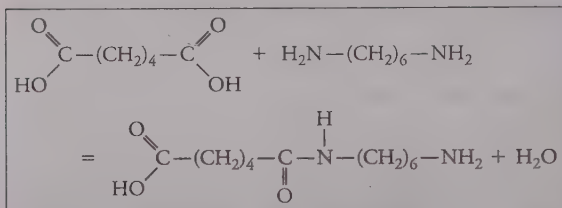


Rigoureusement, l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote ne fait pas partie du groupe amide.

- ② La formule semi-développée de la molécule hexane-1,6-diamine s'écrit :



3 Écrivons l'équation de la réaction de condensation de la molécule d'acide hexanedioïque avec la molécule d'hexane-1,6-diamine :



La réaction de condensation peut se poursuivre à chaque extrémité de la molécule formée où les fonctions acide carboxylique et amine peuvent réagir avec respectivement les fonctions amine et acide carboxylique des réactifs. Il se produit ainsi une réaction de polycondensation où plusieurs molécules d'eau seront éliminées.

La petite molécule éliminée est de l'eau.

4 1. Un mélange d'espèces chimiques est déposé sur une phase stationnaire (silice, alumine, papier...) dont l'extrémité est plongée dans un éluant (phase mobile). L'éluant migre sur la phase stationnaire en entraînant avec lui les différentes espèces chimiques du mélange. Celles ayant le plus d'affinité avec l'éluant migrent d'autant plus haut sur la phase stationnaire. Nous obtenons alors un chromatogramme présentant différentes taches dont chacune correspond idéalement à une des espèces chimiques présentes dans le mélange initial.

2. Exprimons la masse molaire du motif :

$$M(\text{motif}) = 12 \times M(\text{C}) + 2 \times M(\text{O}) + 2 \times M(\text{N}) + 22 \times M(\text{H})$$

Numériquement, avec $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$M(\text{motif}) = 226 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Le motif du monomère se répète n fois dans le polymère, soit :

$$M(\text{nylon-6,6}) = n \cdot M(\text{motif}) \text{ donc } n = \frac{M(\text{nylon-6,6})}{M(\text{motif})}$$

Numériquement, avec $M(\text{nylon-6,6}) = 1,2 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{motif}) = 226 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous obtenons : $n = 5,3 \times 10^2$ motifs

2. SYNTHÈSE DU NYLON

1 Les molécules d'hexane-1,6-diamine et de dichlorure d'hexanedioyle ont des affinités antagonistes pour l'eau puisque la première y est soluble alors que la seconde y est insoluble. Ainsi ces deux molécules n'ont pas d'affinité l'une pour l'autre, ce qui explique qu'elles soient immiscibles.

- 2 La réaction de polycondensation a lieu à l'interface des deux solutions immiscibles. La plus dense des deux, à savoir le dichlorure d'hexanedioyle ($d = 1,1$) en solution à 5 % dans le dichlorométhane ($d = 1,3$), doit donc être versée en premier afin que l'ajout ultérieur de la solution aqueuse ($d = 0,9$) vienne s'y superposer sans créer d'émulsion.
- 3 La réaction de polycondensation a lieu **au niveau de la surface de contact** entre les deux solutions, c'est-à-dire au niveau de l'interface entre ces deux solutions, d'où le nom de polycondensation interfaciale.
- 4 Le nylon obtenu est une fibre, c'est-à-dire **un solide**.
- 5 Il a été ajouté au mélange, de la phénolphthaléine dont la couleur est rose lorsqu'elle se trouve dans une solution de pH supérieur à 10, c'est-à-dire en milieu basique. Ainsi nous en déduisons que la solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine est **basique**.
- 6 Le but du lavage est de recueillir une fibre de nylon de **pH neutre**. Le passage à l'étuve permet de **sécher** la fibre en évaporant les solvants dont elle est imprégnée.

3. RECYCLAGE ET RENDEMENT

- 1 L'ammonolyse utilise de l'**ammoniac** NH_3 comme réactif.
- 2 L'utilisation d'un catalyseur permet d'**augmenter la vitesse** de la réaction sans modifier le rendement de la réaction.
- 3 L'évacuation d'eau conduit à éliminer un des produits de la réaction, ainsi nous déplaçons l'équilibre dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction d'ammonolyse, ce qui permet d'**augmenter le rendement** de celle-ci.
- 4 Le rendement du procédé d'ammonolyse est de 18 % en masse pour l'obtention de monomère à partir de nylon, soit :

$$m(\text{monomère}) = 0,18 \times m(\text{nylon})$$

Numériquement, avec $m(\text{nylon}) = 1\,000 \text{ t}$, nous trouvons :

$$m(\text{monomère}) = 1,8 \times 10^2 \text{ t} = 1,8 \times 10^5 \text{ kg}$$

Élaboration industrielle du zinc

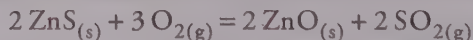
Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la blende, minerai constitué essentiellement de sulfure de zinc solide $\text{ZnS}_{(s)}$. Pour récupérer le métal zinc $\text{Zn}_{(s)}$, dont la principale utilisation est l'élaboration de l'acier zingué, la blende subit des transformations physico-chimiques.

La blende est transformée en calcine (constituée principalement de $\text{ZnO}_{(s)}$) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est alors traitée par hydrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

Les différentes parties de cet exercice sont indépendantes.

1. GRILLAGE DE LA BLENDE

Le principe du grillage consiste à transformer le sulfure de zinc solide $\text{ZnS}_{(s)}$ (constituant principal de la blende) en oxyde de zinc solide $\text{ZnO}_{(s)}$ (constituant principal de la calcine). Le grillage est effectué en chauffant fortement le sulfure de zinc en présence du dioxygène de l'air. L'équation de la réaction associée à la transformation s'écrit :



Déterminer la masse m_{ZnS} de sulfure de zinc qu'il faut utiliser pour produire une masse $m_{\text{ZnO}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}$ d'oxyde de zinc. On pourra éventuellement utiliser un tableau descriptif de l'évolution du système chimique.

Données

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

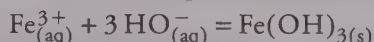
$M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{S}) = 32,1$ et $M(\text{Zn}) = 65,4$.

2. OBTENTION DU ZINC PAR HYDROMÉTALLURGIE DE LA CALCINE

L'obtention du zinc par hydrométallurgie se déroule en plusieurs étapes : lixiviation, élimination des ions fer(III), cémentation et enfin électrolyse.

1 Lixiviation et élimination des ions fer(III)

Au cours de l'étape appelée lixiviation, la calcine issue du grillage est attaquée par une solution d'acide sulfurique. La solution obtenue contient des ions Zn^{2+} mais également un grand nombre d'impuretés. Parmi ces impuretés figurent les ions fer(III) Fe^{3+} qu'on élimine par précipitation avec les ions hydroxyde HO^- . L'équation de la réaction est :

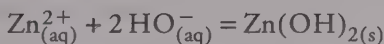


Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles tel que l'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

L'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ commence à précipiter dès que le pH est supérieur à 2,0. Le domaine d'existence de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ en fonction du pH est hachuré sur le diagramme ci-dessous :



En présence d'ions hydroxyde, les ions zinc peuvent également précipiter selon l'équation :



La valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation est : $K = 1,0 \times 10^{17}$ à 25 °C.

1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation précédente.

2. Pour une concentration molaire effective en ions zinc $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}] = 2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calculer la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[\text{HO}_{(\text{aq})}^-]$ lorsque l'hydroxyde de zinc(II) $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ commence à précipiter.

3. En déduire la valeur du pH pour laquelle l'hydroxyde de zinc(II) commence à précipiter.

Donnée

Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

4. Sur le diagramme fourni en **annexe** (à **rendre avec la copie**) indiquer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc(II) et hachurer le domaine d'existence de l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$.

5. Dans quel intervalle de pH se place-t-on industriellement pour faire seulement précipiter l'hydroxyde de fer(III) ? Justifier la réponse.

2 Cémentation

La cémentation est une opération de purification qui vise à débarrasser la solution contenant les ions Zn^{2+} , destinée à l'électrolyse, de cations métalliques gênants tels que Cu^{2+} . Ces derniers sont réduits à l'aide d'une poudre de zinc métallique. Le métal cuivre ainsi obtenu se dépose sur le zinc.

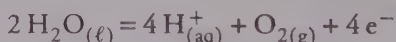
1. À l'aide du texte ci-dessus, écrire l'équation de la réaction associée à la transformation entre les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ et le métal zinc $\text{Zn}_{(s)}$. On précisera les couples oxydant/réducteur mis en jeu.

2. Nommer une technique de laboratoire simple permettant de séparer la solution destinée à l'électrolyse des impuretés solides.

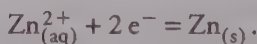
3 Électrolyse

Industriellement, l'électrolyse est réalisée dans de grandes cuves. Le zinc métallique obtenu est très pur. L'intensité du courant électrique dans le circuit atteint $1,0 \times 10^5 \text{ A}$. La solution électrolytique est recyclée lorsque sa teneur en ions Zn^{2+} a atteint le tiers de sa valeur initiale.

Les électrodes en alliage de plomb sont le siège d'une réaction dont l'équation est :



Les électrodes en aluminium sont le siège d'une réaction dont l'équation est :



1. Le zinc métallique se dépose-t-il aux électrodes appelées anode ou cathode ? Justifier la réponse.

2. On considère une solution de concentration molaire effective initiale en ions Zn^{2+} $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_i = 2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de volume $V = 1,0 \times 10^3 \text{ L}$. Déterminer la durée d'électrolyse Δt nécessaire pour atteindre une concentration molaire effective finale en ions Zn^{2+} telle que $[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}]_f = 0,76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sachant que l'intensité I du courant électrique traversant le circuit est supposée constante et égale à $1,0 \times 10^5 \text{ A}$.

Données

- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Annexe



LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Détermination de la quantité de matière initiale d'un réactif afin d'obtenir une masse donnée de produit.
- Précipitation sélective d'hydroxydes métalliques, constante d'équilibre, produit ionique de l'eau et définition du pH.
- Détermination de la durée d'une électrolyse pour atteindre un état final donné à partir d'un état initial précisé.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

Considérez que le dioxygène est en excès puisqu'il provient de l'air. La transformation chimique cesse donc lorsque tout le sulfure de zinc a disparu.

Partie 2

- ① 3. Remémorez-vous que quelle que soit la solution aqueuse que vous considérez, le produit ionique de l'eau $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-14}$ (à 25 °C) est toujours vérifié.

CORRIGÉ

1. GRILLAGE DE LA BLENDE

Dressons le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$\frac{m_{\text{ZnS}}}{M_{\text{ZnS}}}$	excès	0	0
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$\frac{m_{\text{ZnS}}}{M_{\text{ZnS}}} - 2x_f$	excès	$2x_f$	$2x_f$

Dans l'état final de la transformation, tout le sulfure de zinc a disparu, donc :

$$n(\text{ZnS})_f = 0 \text{ mol} = \frac{m_{\text{ZnS}}}{M_{\text{ZnS}}} - 2x_f \text{ soit } m_{\text{ZnS}} = 2x_f \cdot M_{\text{ZnS}}$$

Par ailleurs, la quantité de matière d'oxyde de zinc formé est également liée à l'avancement final de la transformation, en effet :

$$n(\text{ZnO})_f = 2x_f = \frac{m_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}}$$

d'où d'après ce qui précède :

$$m_{\text{ZnS}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} \cdot M_{\text{ZnS}}$$

Numériquement, avec $m_{\text{ZnO}} = 1,0 \times 10^6 \text{ g}$, $M_{\text{ZnO}} = 81,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{ZnS}} = 97,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$m_{\text{ZnS}} = 1,2 \times 10^6 \text{ g} = 1,2 \times 10^3 \text{ kg}$$

2. OBTENTION DU ZINC PAR HYDROMÉTALLURGIE DE LA CALCINE

1. La constante d'équilibre associée à cette équation de réaction s'écrit :

$$K = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}$$

2. La relation précédente permet de calculer la concentration molaire des ions hydroxyde en solution lorsque l'hydroxyde de zinc(II) commence à précipiter :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{1}{\sqrt{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot K}}$$

Numériquement, avec $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} = 2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $K = 1,0 \times 10^{17}$ à 25°C , nous obtenons :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 2,1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Bien que l'hydroxyde de zinc(II) n'intervienne pas dans cette expression, celle-ci ne peut être utilisée que lorsqu'il est effectivement présent dans le mélange, sans quoi nous ne pouvons parler d'équilibre chimique.

3. Le pH est défini en Terminale par la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

Or en solution aqueuse la concentration molaire des ions oxonium est toujours liée à celle des ions hydroxyde par le produit ionique de l'eau K_e :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

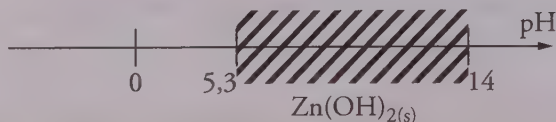
et donc :

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

Numériquement, avec $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ et $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 2,1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nous trouvons :

$$\text{pH} = 5,3$$

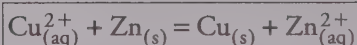
4. Pour une solution aqueuse dont la concentration molaire en ions zinc(II) est de $2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'hydroxyde de zinc(II) existe à partir d'un pH de 5,3, soit :



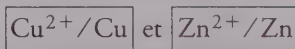
5. Pour que l'hydroxyde de fer(III) précipite alors que l'hydroxyde de zinc(II) ne le fait pas, il faut se trouver dans un domaine de pH tel que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ existe en solution alors que $\text{Zn}(\text{OH})_2$ n'est pas encore présent, soit :

$$\text{pH} \in [2,0 ; 5,3[$$

2 1. L'équation de la réaction modélisant la transformation s'écrit :



où les couples oxydant/réducteur intervenant sont :



2. Pour séparer des impuretés solides un mélange, il suffit de le **filtrer par gravité**.

3 1. Le zinc métallique est obtenu par réduction des ions zinc(II), l'électrode d'aluminium où a lieu cette réaction est donc par définition la **cathode**.

Moyen mnémotechnique : **C**athode et **R**éduction commencent par une consonne.

2. Dressons le tableau d'évolution du système chimique à la cathode :

Équation chimique		Zn^{2+}	+	2e^-	=	Zn
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)				
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$[\text{Zn}^{2+}]_i \cdot V$		$n(\text{e}^-)_i$		0
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$[\text{Zn}^{2+}]_i \cdot V - x_f$		$n(\text{e}^-)_i - 2x_f$		x_f

Dans l'état final du système, la concentration molaire en ions zinc(II) est telle que :

$$[\text{Zn}^{2+}]_f = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i \cdot V - x_f}{V} \quad \text{donc} \quad x_f = [\text{Zn}^{2+}]_i \cdot V - [\text{Zn}^{2+}]_f \cdot V.$$

Or, pour atteindre cet état final, la consommation de la quantité de matière d'électrons $n(e^-)_i$ a été nécessaire, soit :

$$n(e^-)_f = 0 \text{ mol} = n(e^-)_i - 2x_f \quad \text{donc} \quad x_f = \frac{n(e^-)_i}{2}.$$

Par égalisation des deux expressions de x_f , nous tirons :

$$\frac{n(e^-)_i}{2} = ([\text{Zn}^{2+}]_i - [\text{Zn}^{2+}]_f) \cdot V$$

et avec $n(e^-)_i = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$, nous aboutissons à :

$$\Delta t = \frac{2 \times ([\text{Zn}^{2+}]_i - [\text{Zn}^{2+}]_f) \cdot V \cdot F}{I}.$$

Numériquement, avec $[\text{Zn}^{2+}]_i = 2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{Zn}^{2+}]_f = 0,76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 1,0 \times 10^3 \text{ L}$,
 $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $I = 1,0 \times 10^5 \text{ A}$, nous calculons :

$$\Delta t = 3,0 \times 10^3 \text{ s} = 50 \text{ min}$$

Chimie à usage domestique

On s'intéresse dans cet exercice à l'étude de deux produits ménagers d'usage courant.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

1. ANALYSE D'UN DÉBOUCHEUR DE CANALISATIONS DOMESTIQUES

Document

Le DesTop® est un produit ménager qui permet de déboucher les canalisations. Sur l'étiquette, on trouve les indications suivantes :

Contient de l'hydroxyde de sodium en solution

20 % en masse

N'attaque pas l'émail

Dissout toute matière organique



Corrosif

La solution commerciale S_c , de concentration c_c , étant trop concentrée, on la dilue 100 fois. On obtient une solution, notée S , d'apparence incolore.

① Titrage, en présence d'un indicateur coloré, de la solution diluée de DesTop®

Dans cette partie, on considère, pour simplifier, que le DesTop® est uniquement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).

On prélève un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ de la solution S que l'on verse dans un erlenmeyer. On y ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré, le bleu

de bromothymol (B.B.T.). On dose par de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), de concentration $c_a = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut verser un volume $V_E = 15,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique pour observer le changement de couleur de l'indicateur coloré.

Données

- Couples acide/base : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$; $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C .
- Bleu de bromothymol :
 - teinte acide : jaune ; teinte basique : bleue ;
 - dans le domaine de la zone de virage ($6 \leq \text{pH} \leq 7,6$) le B.B.T. prend une teinte verte.
- Masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique du DesTop® : $\rho = 1,20 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique qui se produit lors du titrage.
2. Donner l'expression littérale, puis calculer la valeur de la constante d'équilibre, notée K_1 , associée à la réaction.
3. Après avoir défini l'équivalence, établir l'expression de la concentration c de la solution diluée S . Calculer c .
4. Comment repère-t-on expérimentalement le passage à l'équivalence ?
5. En utilisant les indications du texte encadré et les données, calculer la concentration c_c de la solution commerciale S_c . Comparer avec le résultat du dosage.

2 Présence d'ammoniac dans le DesTop®

En réalité, la solution commerciale ne contient pas que de l'hydroxyde de sodium en solution. Quand on ouvre prudemment une bouteille de DesTop®, il se dégage notamment, une odeur d'ammoniac.

Données

- Couple ion ammonium/ammoniac : $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$.
- Constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac :

$$K_A = 6,3 \times 10^{-10} \text{ donc } \text{p}K_A = 9,2 \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$
- Masse molaire de l'ammoniac : $M = 17,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac NH_3 et les ions oxonium H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique lors du titrage.

2. Donner l'expression littérale puis calculer la valeur de la constante d'équilibre, notée K_2 , associée à l'équation de la réaction précédente.
3. Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ dont fait partie l'ammoniac.

3 Titrage pH-métrique de la solution diluée de DesTop®

On souhaite connaître la composition quantitative du DesTop® en ammoniac et en hydroxyde de sodium. On procède alors à un titrage pH-métrique, réalisé dans les conditions de l'expérience précédente, permettant de déterminer les concentrations molaires volumiques de l'ammoniac et des ions hydroxyde en solution.

Un logiciel permet de tracer les courbes $\text{pH} = f(V_a)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV_a} = g(V_a)$.

On obtient les graphes de la **figure 1** ci-dessous.

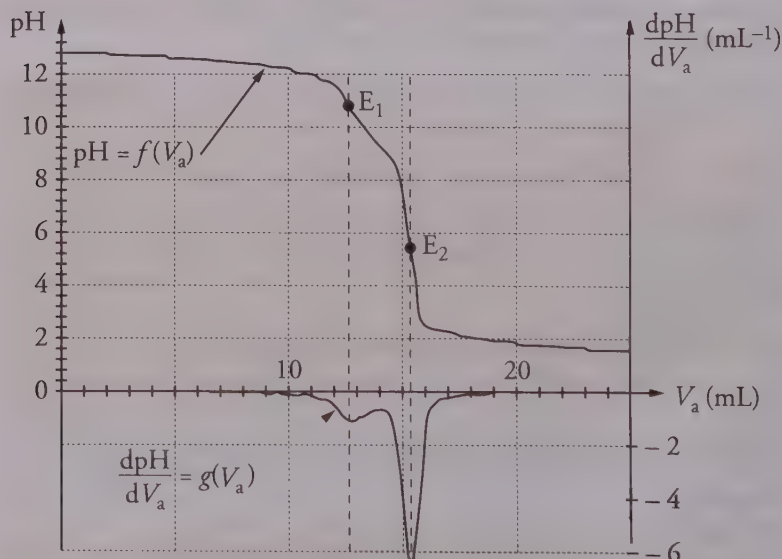


Figure 1

1. Justifier, à l'aide de la **figure 1**, le fait que l'indicateur coloré de l'expérience précédente a changé de couleur pour un volume $V_a = 15,0 \text{ mL}$. On admet que, lors du dosage d'une solution contenant un mélange d'ions hydroxyde et d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique, ce dernier réagit d'abord avec les ions hydroxyde (ce qui correspond au premier

point d'équivalence E_1) puis avec l'ammoniac (ce qui correspond au second point d'équivalence E_2).

2. Quelle est la valeur du pH au premier point d'équivalence E_1 ? Déduire, en s'aidant du diagramme établi à la question 1. **2 3.**, que l'ammoniac est toujours présent dans le mélange à la première équivalence.

3. Déterminer graphiquement le volume équivalent V_{E_1} et en déduire la concentration en ions hydroxyde dans la solution diluée.

4. En raisonnant de la même façon qu'à la question 1. **3 2.**, montrer que tout l'ammoniac a réagi à la seconde équivalence E_2 .

5. En déduire le volume V'_a d'acide chlorhydrique qui a servi à doser l'ammoniac.

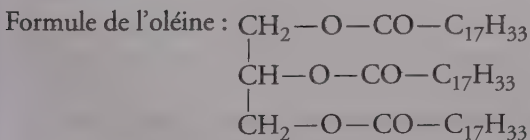
6. Calculer la concentration en ammoniac dans la solution diluée de Des-Top®.

2. OBTENTION DE SAVON

1 Synthèse d'un savon au laboratoire

Dans un ballon, on introduit 10 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, 5 mL d'éthanol, 20 mL d'huile d'olive et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux pendant 30 minutes. On verse le mélange obtenu dans de l'eau salée et froide, un précipité blanc-jaune apparaît. L'huile d'olive contient essentiellement l'oléine.

Données

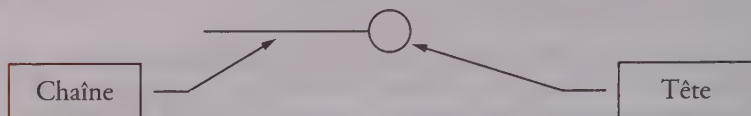


1. Faire un schéma annoté du montage utilisé pour fabriquer le savon.
2. Écrire l'équation chimique de la réaction de synthèse du savon.

2 Propriétés du savon

1. Donner la définition des mots hydrophile et hydrophobe

2. a) On représente l'ion carboxylate du savon par le schéma ci-dessous :



Reproduire ce schéma sur la copie en indiquant la partie hydrophile et la partie hydrophobe.

b) Choisir parmi les schémas proposés figure 2 ci-dessous, celui qui montre comment se positionnent les ions carboxylate à la surface d'une goutte d'huile en suspension dans l'eau. Justifier la réponse.

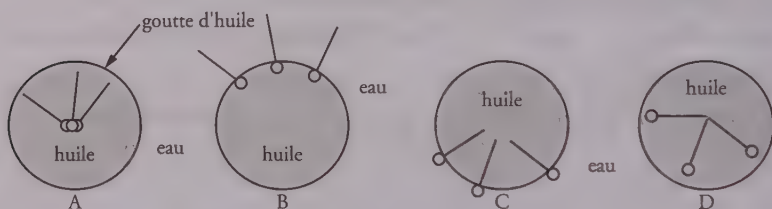


Figure 2

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Donner des équations de réaction de titrage et calculer les constantes d'équilibre associées.
- Exploiter des dosages colorimétrique et pH-métrique pour déterminer la concentration en hydroxyde de sodium d'un produit commercial.
- Diagramme de prédominance.
- Schéma d'un montage à reflux, équation de la réaction de synthèse d'un savon.
- Connaissance des parties hydrophile et hydrophobe d'un ion carboxylate et conséquence.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- 1 4. Le milieu réactionnel possède un pH basique avant l'équivalence et acide ensuite. Qu'advient-il de la couleur du BBT qui s'y trouve ?

- 3 4. Calculez le rapport $\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$ au pH du point équivalent E_2 pour

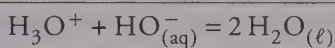
montrer que l'ammoniac est en quantité très négligeable devant l'ion ammonium à ce point du titrage.

- 3 5. Comprenez que seul le volume d'acide chlorhydrique versé entre E_1 et E_2 a servi à faire réagir l'ammoniac.

CORRIGÉ

1. ANALYSE D'UN DÉBOUCHEUR DE CANALISATIONS DOMESTIQUES

- 1 1. L'équation de la réaction de titrage est une réaction acido-basique :



2. La constante d'équilibre associée à cette équation de réaction s'écrit :

$$K_1 = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_e}$$

Numériquement, avec $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25 °C, nous calculons :

$$K_1 = 1,0 \times 10^{14} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

3. L'état d'équivalence est l'état du système à partir duquel il y a changement de réactif limitant.

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

Équation chimique		$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$c_a V_E$	cV	solvant
État à l'équivalence	x_E	$c_a V_E - x_E$	$cV - x_E$	solvant

L'état initial est un état fictif dans lequel nous considérons déjà présente la quantité de matière du réactif titrant qui va permettre d'atteindre l'état d'équivalence.

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

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{E}} = 0 \text{ mol} = c_{\text{a}} V_{\text{E}} - x_{\text{E}} \text{ soit } x_{\text{E}} = c_{\text{a}} V_{\text{E}}$$

$$\text{et } n(\text{HO}^-)_{\text{E}} = 0 \text{ mol} = cV - x_{\text{E}} \text{ soit } x_{\text{E}} = cV$$

Par égalisation des expressions de l'avancement à l'équivalence nous tirons :

$$c = c_{\text{a}} \cdot \frac{V_{\text{E}}}{V}$$

Numériquement, avec $c_{\text{a}} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_{\text{E}} = 15,0 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $V = 50,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous obtenons :

$$c = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Ici le passage à l'équivalence est repéré expérimentalement par le **changement de couleur du B.B.T.** qui vire du bleu au vert voire au jaune si nous ajoutons trop d'acide chlorhydrique.

5. Commençons par exprimer la concentration molaire c_{c} en hydroxyde de sodium apporté dans un volume V_{D} de DesTop® :

$$c_{\text{c}} = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{\text{D}}} = \frac{m(\text{NaOH})}{M \cdot V_{\text{D}}}$$

Or la masse d'hydroxyde de sodium dissoute dans ce produit commercial représente un pourcentage $p = 20 \%$ de la masse m_{D} d'un volume V_{D} de cette solution commerciale, soit :

$$m(\text{NaOH}) = p \cdot m_{\text{D}} = p \cdot \rho \cdot V_{\text{D}} \text{ ainsi } c_{\text{c}} = \frac{p \cdot \rho \cdot V_{\text{D}}}{M \cdot V_{\text{D}}} = p \cdot \frac{\rho}{M}$$

Numériquement, avec $p = 0,20$,
 $\rho = 1,20 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $M = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 nous trouvons :

$$c_{\text{c}} = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Sachant que la solution S dosée résultait d'une dilution d'un facteur 100 de la solution commerciale S_{c} , alors :

$$c_{\text{c}} = 100 \times c$$

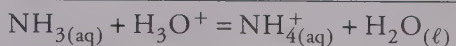
qui conduit numériquement, avec $c = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à :

$$c_{\text{c}} = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pensez à convertir la valeur de la masse volumique dans les unités usuelles en chimie, et ne soyez pas surpris par la valeur élevée de concentration, il s'agit d'un produit commercial corrosif.

Le résultat du dosage est donc en parfait accord avec les indications de l'étiquette.

2 1. L'ammoniac peut réagir avec les ions oxonium suivant l'équation de la réaction acido-basique suivante :



2. La constante d'équilibre associée à cette équation de réaction s'écrit :

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_A}$$

Numériquement, avec $K_A = 6,3 \times 10^{-10}$ à 25°C , nous calculons :

$$K_2 = 1,6 \times 10^9 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

3. Prenons l'opposé du logarithme décimal de la constante d'acidité K_A :

$$-\log K_A = -\log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$$

$$\text{p}K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - \log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$$

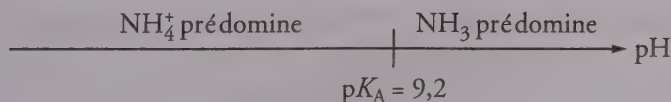
donc :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$$

L'ion ammonium prédomine en solution si $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} > [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$, c'est-

à-dire si $\log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} < 1$ alors $\text{pH} < \text{p}K_A$. Inversement l'ammoniac

prédomine en solution si $\text{pH} > \text{p}K_A$. Le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est donc :



3 1. Pour un volume $V_a = 15,0$ mL d'acide chlorhydrique versé, nous déterminons graphiquement que le pH du mélange réactionnel, dans lequel se trouve le BBT, prend la valeur de 7,6. L'indicateur coloré vire donc du bleu au vert.

2. Nous lisons graphiquement que :

$$\text{pH}_{E_1} = 10,8$$

Ainsi le pH du mélange réactionnel est tel que $\text{pH}_{E_1} > \text{p}K_A$, c'est alors l'ammoniac NH_3 qui prédomine dans le mélange devant l'ion ammonium NH_4^+ .

3. La courbe dérivée $g(V_a) = \frac{d\text{pH}}{dV_a}$ présente des pics dont les abscisses des extremum correspondent aux valeurs des volumes équivalents V_{E_1} et V_{E_2} des points équivalents E_1 et E_2 . Nous déterminons donc graphiquement :

$$V_{E_1} = 12,8 \text{ mL}$$

En reprenant l'expression établie au 1. ① 3 mais en remplaçant V_E par $V_{E_1} = 12,8 \times 10^{-3}$ L, nous calculons :

$$c = 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Nous lisons graphiquement que :

$$\text{pH}_{E_2} = 5,4$$

Ainsi le pH du mélange réactionnel est tel que $\text{pH}_{E_2} < \text{p}K_A$, c'est alors l'ion ammonium NH_4^+ qui prédomine dans le mélange devant l'ammoniac NH_3 . L'expression de la constante d'acidité associée à ce couple conduit à :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} \quad \text{donc} \quad \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}.$$

Numériquement, avec $\text{pH}_{E_2} = 5,4$ et $\text{p}K_A = 9,2$, nous calculons :

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} = 1,6 \times 10^{-4}$$

Nous pouvons donc considérer que pratiquement tout l'ammoniac a été converti en ions ammonium.

5. Seul le volume $V'_a = V_{E_2} - V_{E_1}$ a été utile pour doser l'ammoniac, soit numériquement, avec $V_{E_1} = 12,8 \text{ mL}$ et $V_{E_2} = 15,3 \text{ mL}$:

$$V'_a = 2,5 \text{ mL}$$

6. Le raisonnement est analogue à celui développé au 1 1 3 où l'ammoniac joue maintenant le rôle de l'ion hydroxyde et où le volume d'acide chlorhydrique nécessaire à le doser est V'_a , donc :

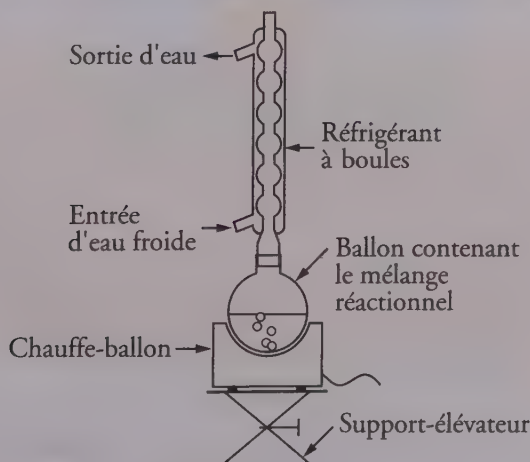
$$[\text{NH}_3] = \frac{c_a \cdot V'_a}{V}$$

Numériquement, avec $c_a = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V'_a = 2,5 \times 10^{-3} \text{ L}$ et $V = 50,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, nous obtenons :

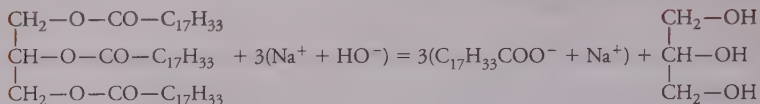
$$[\text{NH}_3] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. OBTENTION DE SAVON

1. Représentons le schéma légendé du montage de chauffage à reflux :

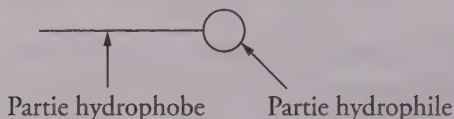


2. L'équation de la réaction de synthèse du savon s'écrit :



2 1. Hydrophile signifie **qui aime l'eau**, alors qu'hydrophobe signifie **qui n'aime pas l'eau**.

2. a) La partie hydrophile est la tête qui représente l'extrémité chargée de l'ion carboxylate alors que la queue est la partie hydrophobe qui représente la longue chaîne carbonée :



La longue chaîne carbonée est apolaire d'où son absence d'affinité pour l'eau qui est une molécule polaire.

b) Les ions carboxylate vont se positionner de manière à ce que leurs têtes hydrophiles se trouvent dans l'eau alors que leurs queues hydrophobes, mais lipophiles, soient dans l'huile (schéma C) :



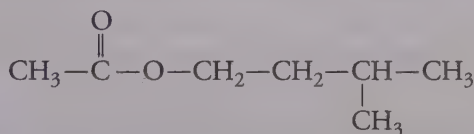
Préparation d'une phéromone

Les phéromones sont des espèces chimiques servant à la communication au sein d'espèces vivantes.

Il existe des phéromones de rassemblement, de pistage, d'attraction sexuelle, d'alarme, de défense... De nombreuses phéromones d'insectes sont des molécules relativement simples.

Lors d'une séance de travaux pratiques, on étudie la synthèse d'une phéromone P, phéromone d'alarme chez les abeilles.

La formule semi-développée de la molécule P est :



Données

	Masse molaire moléculaire (g · mol ⁻¹)	Masse volumique (g · mL ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau
A : CH ₃ COOH	60,0	1,05	118	Soluble
Alcool B	88,0	8,10 × 10 ⁻¹	128	Très peu soluble
Eau	18,0	1,00	100	
Phéromone P	130	8,70 × 10 ⁻¹	143	Très peu soluble

Tableau 1

Verrerie disponible

- bechers : 10 mL ; 25 mL ; 100 mL ;
- éprouvettes graduées : 10 mL ; 25 mL ; 100 mL ;

- pipettes graduées : 1 mL ; 2 mL ; 5 mL ; 10 mL ;
- burette graduée au 1/10 : 25 mL ;
- pipettes jaugées : 1,0 mL ; 5,0 mL ; 10,0 mL ; 20,0 mL.

La molécule P peut être préparée à partir de l'acide éthanoïque A et d'un alcool B. Au laboratoire, dans un ballon de 100 mL, le préparateur introduit un volume $V_A = 14,3$ mL d'acide éthanoïque et une masse $m_B = 22,0$ g d'alcool B. Il ajoute avec précaution 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. Il adapte un réfrigérant à boules sur le ballon et chauffe à reflux pendant 4 heures. Après extraction, il obtient une masse $m_P = 21,7$ g de phéromone P.

Les parties 1, 2, 3 et 4 sont indépendantes.

1. RÉACTION DE SYNTHÈSE

- 1 Sur la formule semi-développée de la molécule P, entourer le groupe fonctionnel présent et donner le nom de ce groupement.
- 2 Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcool B.
- 3 Écrire l'équation de la réaction de synthèse permettant d'obtenir la molécule de la phéromone P.
- 4 Préciser les deux caractéristiques principales de cette transformation.

2. PRÉPARATION DE LA PHÉROMONE P

- 1 Pourquoi chauffe-t-on le mélange acide A-alcool B ? Quel est l'intérêt d'un dispositif à reflux ?
- 2 Quel matériel choisi dans la verrerie disponible, utiliseriez-vous pour mesurer le volume V_A d'acide éthanoïque ?

3. ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA RÉACTION

- 1 Calculer les quantités de matière initiales, $n_{A(0)}$ et $n_{B(0)}$ de chacun des réactifs. On utilisera pour cela les données du tableau 1.

- 2** Compléter le tableau d'avancement (tableau 2 : lignes 3, 4 et 5 de l'annexe).
- 3** Calculer l'avancement maximal x_M .
- 4 a)** Donner la relation liant la quantité n_p de phéromone formée dans l'état final et l'avancement final x_f .
En déduire la valeur de x_f et compléter le tableau d'avancement, ligne 5, en donnant les valeurs numériques.
- b)** Exprimer et calculer le taux d'avancement τ (ou rendement) de cette réaction.
- 5 a)** Définir la constante d'équilibre K associée à cette réaction de synthèse.
- b)** L'exprimer en fonction de x_p , $n_{A(0)}$ et $n_{B(0)}$.
- c)** Montrer que $K = 4,0$.
- 6 a)** Dans les mêmes conditions, on mélange $n'_{A(0)} = 2,5 \times 10^{-1}$ mol du même acide éthanoïque A et $n'_{B(0)} = 5,0 \times 10^{-1}$ mol d'alcool B, puis on chauffe à reflux.
Que pouvez-vous dire du quotient de réaction $Q_{r,f}$ dans l'état final ? Calculer l'avancement final x'_f de cette transformation, en utilisant la question **5 b)**.
- b)** Calculer le taux d'avancement final τ' (rendement) de la réaction précédente et le comparer à τ . En déduire une façon assez générale d'améliorer le rendement de la réaction.

4. AUGMENTATION DU RENDEMENT DE LA RÉACTION

Des élèves font des propositions pour augmenter le rendement de cette réaction :

- Ajouter une plus grande quantité d'acide sulfurique concentré dans le mélange réactionnel.
 - Éliminer l'eau par distillation au fur et à mesure de sa formation.
 - Remplacer l'acide éthanoïque par de l'anhydride éthanoïque.
- Pour chaque proposition, précisez si vous êtes en accord ou en désaccord avec ces élèves et pour quelle raison.

Annexe

Ligne 1	Équation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{B} = \text{P} + \text{E}$			
Ligne 2	État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Ligne 3	Initial	0	$n_{\text{A}(0)} =$	$n_{\text{B}(0)} =$		
Ligne 4	Intermédiaire	x				
Ligne 5	Final réel	x_f				

Tableau 2. Tableau d'avancement

LES CLÉS DU SUJET

■ Notions et compétences en jeu

- Identification du groupe carboxyle et de la fonction ester dans une phéromone.
- Écriture de l'équation d'une réaction d'estérification, caractéristiques de celle-ci.
- Analyse d'un protocole expérimental, choix de matériels, calculs de quantités de matière initiales.
- Calculs de taux d'avancement final, expression d'une constante d'équilibre.
- Augmentation du rendement d'une transformation.

■ Conseils du correcteur

Partie 1

- ② Remémorez-vous que la chaîne carbonée principale se numérote de manière à ce que l'atome de carbone fonctionnel, ici celui qui porte le groupe hydroxyle $-\text{OH}$, possède le plus petit numéro possible.

Partie 2

- ② Remarquez que la valeur du volume est donnée avec trois chiffres significatifs.

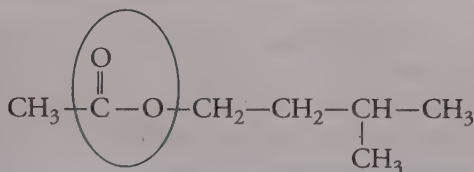
Partie 3

- ⑥ a) Développez l'expression de la constante d'équilibre K , exprimée en fonction de x_f , et résolvez numériquement l'équation du second degré obtenue.

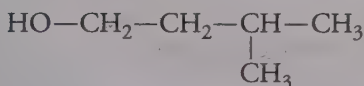
CORRIGÉ

1. RÉACTION DE SYNTHÈSE

1 La molécule P possède le groupe caractéristique carboxyle (entouré ci-après) où l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone tétragonal, conférant ainsi la fonction ester à la molécule P.

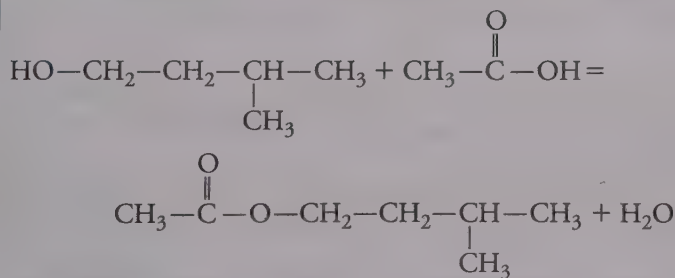


2 L'alcool B est le 3-méthylbutan-1-ol de formule semi-développée :



En nomenclature officielle, les alternances lettre-chiffre ou chiffre-lettre dans le nom d'une molécule sont toujours séparées d'un trait d'union, alors que les suites de chiffres sont séparées par une virgule.

3 L'équation de la réaction de synthèse de la phéromone P s'écrit donc :



4 Il s'agit d'une réaction d'estérification. Cette transformation est lente et limitée (ou partielle).

Remarque. Elle est également athermique.

2. PRÉPARATION DE LA PHÉROMONE P

① Le mélange réactionnel est chauffé afin de jouer sur le facteur cinétique température. En effet, une élévation de celle-ci conduit à une **augmentation de la vitesse de la réaction**.

C'est un des intérêts du chauffage à reflux qui permet, en outre, de pouvoir chauffer le mélange réactionnel **sans perte de réactifs ni de produits par vaporisation**. Les vapeurs de ceux-ci se liquéfient en effet sur les parois froides du réfrigérant et retombent ainsi dans le mélange.

② Le volume d'acide éthanoïque doit être mesuré avec précision comme en témoignent les trois chiffres significatifs exprimant sa valeur. Nous choisirons donc la **burette graduée au 1/10 de millilitre, de contenance maximale 25 mL**.

L'utilisation d'une pipette graduée de 10 mL oblige à faire deux prélèvements pour obtenir 14,3 mL. Son utilisation conduit à de plus amples incertitudes de mesure.

3. ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA RÉACTION

① Commençons par exprimer littéralement les quantités de matière initiales de chacun des réactifs :

$$n_{A(0)} = \frac{\rho_A \cdot V_A}{M_A} \quad \text{et} \quad n_{B(0)} = \frac{m_B}{M_B}$$

Numériquement, avec $\rho_A = 1,05 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_A = 14,3 \times 10^{-3} \text{ L}$, $M_A = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m_B = 22,0 \text{ g}$ et $M_B = 88,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, nous calculons :

$$n_{A(0)} = 0,250 \text{ mol} = 250 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad n_{B(0)} = 0,250 \text{ mol} = 250 \text{ mmol}$$

2 Complétons le tableau d'évolution du système chimique fourni :

Les nombres stœchiométriques des réactifs dans l'équation de la réaction étant identiques, comme les quantités de matière initiales, le mélange initial est stœchiométrique.

Ligne 1	Équation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{B} = \text{P} + \text{E}$			
Ligne 2	État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Ligne 3	Initial	0	$n_{\text{A}(0)} = 0,250 \text{ mol}$	$n_{\text{B}(0)} = 0,250 \text{ mol}$	0	0
Ligne 4	Intermédiaire	x	$n_{\text{A}(0)} - x$	$n_{\text{B}(0)} - x$	x	x
Ligne 5	Final réel	x_f	$n_{\text{A}(0)} - x_f$	$n_{\text{B}(0)} - x_f$	x_f	x_f

3 Afin de calculer l'avancement maximal, nous faisons l'hypothèse que la transformation est totale, ainsi l'avancement final x_f atteint s'identifie à l'avancement maximal x_M . Le mélange initial étant stœchiométrique, les quantités de matière des deux réactifs sont nulles dans l'état final de la transformation supposée totale, soit :

$$n_{\text{A}(f)} = 0 \text{ mol} = n_{\text{A}(0)} - x_M$$

donc :

$$x_M = n_{\text{A}(0)} = 0,250 \text{ mol} = 250 \text{ mmol}$$

4 a) Par simple lecture du tableau d'évolution du système chimique, nous tirons :

$$n_P = x_f$$

Par suite, sachant que nous obtenons une masse m_P de phéromone, nous avons :

$$n_P = \frac{m_P}{M_P} = x_f$$

ce qui conduit numériquement, avec $m_P = 21,7 \text{ g}$ et $M_P = 130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$x_f = 0,167 \text{ mol} = 167 \text{ mmol}$$

et dès lors, avec $n_{A(0)} = n_{B(0)} = 0,250 \text{ mol}$, on a :

$$n_{A(f)} = n_{B(f)} = 0,083 \text{ mol} = 83 \text{ mmol}$$

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

$$\tau = \frac{x_f}{x_M}$$

Numériquement, avec $x_f = 0,167 \text{ mol}$ et $x_M = 0,250 \text{ mol}$, nous obtenons :

$$\tau = 0,668 \quad \text{soit } 66,8 \%$$

5 a) Par définition, la constante d'équilibre associée à la réaction de synthèse de la phéromone P s'écrit :

$$K = \frac{[P]_{\text{éq}} \cdot [H_2O]_{\text{éq}}}{[CH_3COOH]_{\text{éq}} \cdot [B]_{\text{éq}}}$$

Rigoureusement, le rendement η d'une synthèse, qui prend notamment en compte toutes les étapes d'extraction et de purification, ne s'identifie pas avec le taux d'avancement final τ de la réaction.

b) Développons l'expression des concentrations molaires qui apparaissent dans l'expression de la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{\frac{n_{P(\text{éq})}}{V} \cdot \frac{n_{H_2O(\text{éq})}}{V}}{\frac{n_{CH_3COOH(\text{éq})}}{V} \cdot \frac{n_{B(\text{éq})}}{V}}$$

Nous supposons implicitement que le mélange réactionnel est homogène de volume V .

soit en considérant que l'état d'équilibre est l'état final de la transformation :

$$K = \frac{n_{P(f)} \cdot n_{H_2O(f)}}{n_{CH_3COOH(f)} \cdot n_{B(f)}}$$

donc avec $n_{P(f)} = n_{H_2O(f)} = x_f$:

$$K = \frac{x_f^2}{(n_{A(0)} - x_f) \cdot (n_{B(0)} - x_f)}$$

c) Numériquement, avec $x_f = 0,167 \text{ mol}$ et $n_{A(0)} = n_{B(0)} = 0,250 \text{ mol}$, nous calculons :

$$K = 4,0$$

ce qui correspond bien à la valeur donnée dans le sujet.

6 a) Quelles que soient les quantités de matière initiales des réactifs A et B, le quotient de réaction dans l'état final sera toujours égal à la constante d'équilibre K , à une température donnée :

$$Q_{r,f}(T) = K(T)$$

La nouvelle valeur de l'avancement final x'_f sera en revanche différente de celle de x_f et vérifiera l'équation :

$$K = \frac{x_f'^2}{(n'_{A(0)} - x'_f) \cdot (n'_{B(0)} - x'_f)}$$

soit en développant cette expression, nous aboutissons à une équation du second degré en x'_f :

$$(1 - K) \cdot x_f'^2 + (n'_{A(0)} + n'_{B(0)}) \cdot K \cdot x'_f - K \cdot n'_{A(0)} \cdot n'_{B(0)} = 0.$$

Exprimons alors le discriminant de cette équation :

$$\Delta = (n'_{A(0)} + n'_{B(0)})^2 \cdot K^2 + 4 \times (1 - K) \cdot K \cdot n'_{A(0)} \cdot n'_{B(0)}$$

qui nous permet de calculer numériquement, avec $n'_{A(0)} = 2,5 \times 10^{-1}$ mol, $n'_{B(0)} = 5,0 \times 10^{-1}$ mol et $K = 4,0$:

$$\Delta = 3,0 \text{ mol}^2.$$

Calculons alors les deux racines réelles de l'équation du second degré :

$$x'_{f1} = \frac{-(n'_{A(0)} + n'_{B(0)}) \cdot K + \sqrt{\Delta}}{2 \times (1 - K)} \quad \text{et} \quad x'_{f2} = \frac{-(n'_{A(0)} + n'_{B(0)}) \cdot K - \sqrt{\Delta}}{2 \times (1 - K)}$$

avec $\Delta = 3,0 \text{ mol}^2$, $n'_{A(0)} = 2,5 \times 10^{-1}$ mol, $n'_{B(0)} = 5,0 \times 10^{-1}$ mol et $K = 4,0$, nous trouvons :

$$x'_{f1} = 0,21 \text{ mol} \quad \text{et} \quad x'_{f2} = 0,79 \text{ mol}.$$

Or $x'_{f2} > x_M$ donc nous retiendrons comme nouvelle valeur de l'avancement final :

$$x'_f = x'_{f1} = 0,21 \text{ mol}$$

b) Nous avons à présent :

$$\tau' = \frac{x'_f}{x_M}$$

Numériquement, avec $x'_f = 0,21$ mol et $x_M = 0,250$ mol, nous obtenons :

$$\tau = 0,84 \quad \text{soit } 84 \text{ \%}.$$

La comparaison de ce nouveau taux d'avancement final au précédent donne :

$$\frac{\tau'}{\tau} = 1,3$$

Nous constatons ainsi que le fait d'introduire un des réactifs en excès, ici l'alcool B, conduit à une amélioration du rendement.

4. AUGMENTATION DU RENDEMENT DE LA RÉACTION

- Nous sommes en **désaccord** avec cette première proposition. Ajouter une plus grande quantité d'acide sulfurique ne fait qu'accroître la vitesse de la réaction car celui-ci joue le rôle de catalyseur de la réaction d'estérification. Il s'agit d'un facteur cinétique.
- Nous sommes en **accord** avec cette deuxième proposition. Éliminer un des produits de la réaction permet de déplacer l'équilibre dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction, et donc d'augmenter le rendement.
- Nous sommes en **accord** avec cette troisième proposition. Le remplacement de l'acide éthanoïque par de l'anhydride éthanoïque permet d'observer une transformation totale, avec un rendement théoriquement égal à 100 %.

Instructions aux candidats

L'usage de la calculatrice est **interdit** ainsi que tout document ou formulaire.

L'épreuve comporte 16 exercices indépendants. Vous ne devez en traiter que 12 maximum. Si vous en traitez davantage, seuls les 12 premiers seront corrigés.

Un exercice comporte 4 affirmations repérées par les lettres **a), b), c), d)**. Vous devez indiquer pour chacune d'elles si elle est vraie (**V**) ou fausse (**F**).

Un exercice est considéré comme traité dès qu'une réponse à une des 4 affirmations est donnée (l'abstention et l'annulation ne sont pas considérées comme réponse).

Toute réponse exacte rapporte un point.

Toute réponse inexacte entraîne le retrait d'un point.

L'annulation d'une réponse ou l'abstention n'est pas prise en compte, c'est-à-dire ne rapporte ni ne retire aucun point.

Une bonification d'un point est ajoutée chaque fois qu'un exercice est traité correctement en entier (c'est-à-dire lorsque les réponses aux 4 affirmations sont exactes).

L'attention des candidats est attirée sur le fait que, dans le type d'exercices proposés, une lecture attentive des énoncés est absolument nécessaire, le vocabulaire employé et les questions posées étant très précis.

Données

• Masses atomiques molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

H	C	O	K	Ca	Pb	Zn	N
1,0	12,0	16,0	39,0	40,0	208,0	65,0	14,0

EXERCICE N° 1

En solution aqueuse, on étudie la réaction des ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ avec les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}^{2-}_{8(\text{aq})}$. Cette transformation est modélisée par l'équation chimique : $\text{S}_2\text{O}^{2-}_{8(\text{aq})} + 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{SO}^{2-}_{4(\text{aq})}$.

a) Les ions iodure I^- sont oxydants.

b) La solution devient brune au fur et à mesure que la réaction progresse.

On réalise trois expériences, à volume constant, pour différentes concentrations initiales en réactifs et à différentes températures. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Numéro de l'expérience	1	2	3
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[\text{I}^-]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Température $\theta \text{ (}^\circ\text{C)}$	20	20	35

c) À la date t_∞ , les milieux réactionnels 1 et 3 ont la même coloration.

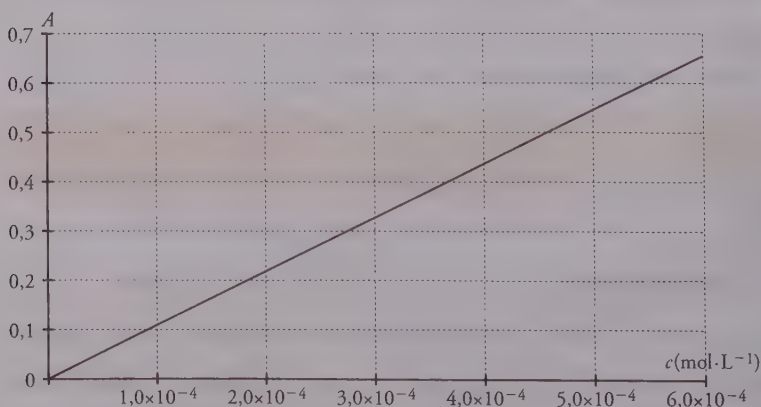
d) La concentration finale du diiode I_2 , dans le cas de l'expérience 2, est $[\text{I}_2]_\infty = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

EXERCICE N° 2

On plonge une lame de zinc $\text{Zn}_{(\text{s})}$ dans une solution aqueuse d'ions triiodure $\text{I}_{3(\text{aq})}^-$. La transformation qui se produit est modélisée par l'équation chimique : $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{I}_{3(\text{aq})}^- = \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 3 \text{I}_{(\text{aq})}^-$.

Sachant que l'espèce chimique $\text{I}_{3(\text{aq})}^-$ est colorée, on peut effectuer le suivi spectrophotométrique de cette réaction.

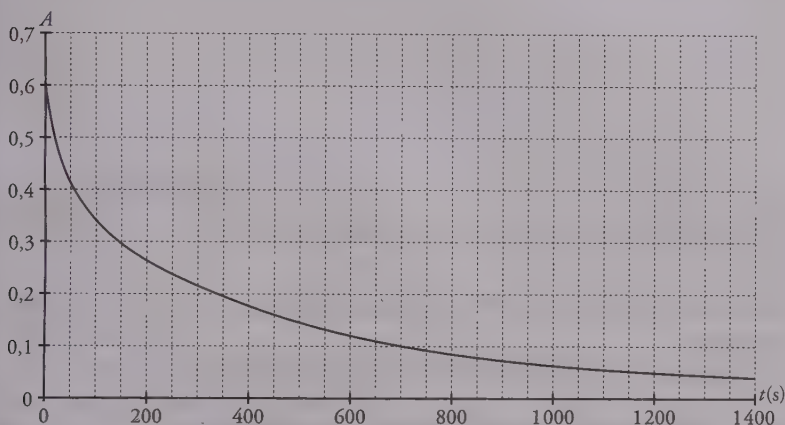
Préalablement aux mesures, on emploie des solutions de concentrations c connues en ions triiodure $\text{I}_{3(\text{aq})}^-$, dont on mesure l'absorbance. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'étalonnage suivante :



Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

- a) La courbe d'étalonnage obtenue peut être utilisée à n'importe quelle longueur d'onde, pourvu que celle-ci se situe dans le spectre visible.
 b) Le coefficient directeur de la courbe d'étalonnage est égal à 1,1 S.I.

On mesure l'absorbance A de la solution d'ions triiodure dans laquelle on a plongé la lame de zinc. L'évolution de cette absorbance au cours du temps est donnée par la courbe suivante :

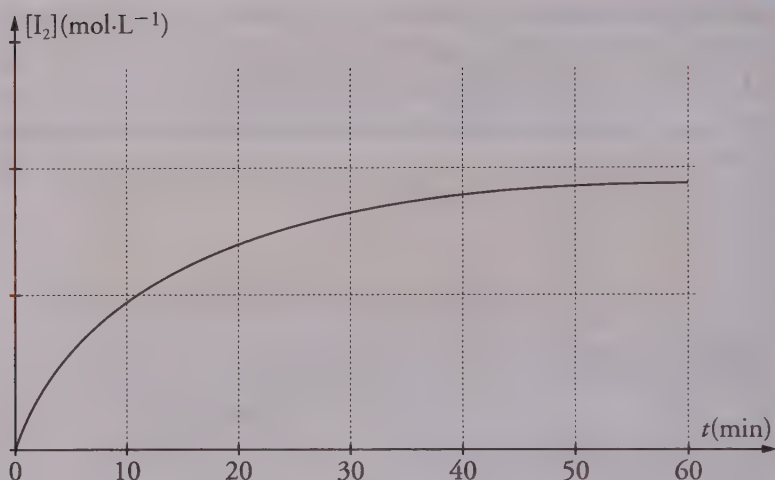


Évolution de l'absorbance de la solution au cours du temps

- c) À la date $t_0 = 0$ s, la vitesse volumique de la réaction est nulle.
 d) À la date $t_1 = 300$ s, la vitesse volumique de la réaction a pour ordre de grandeur $v = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

EXERCICE N° 3

On étudie, à 20 °C, la cinétique en milieu acide de la réaction de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ avec les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$. Il s'agit d'une transformation totale qui produit du diiode et de l'eau. L'acide est en excès. Les concentrations initiales des réactifs sont : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-]_0 = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- a)** Les ions oxonium H_3O^+ sont des réactifs dans cette transformation chimique.
- b)** Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est le réactif limitant.
- c)** La vitesse volumique de réaction peut s'écrire $v = -2 \cdot \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$, si l'avancement x de la réaction est défini de la manière suivante : $x = n_{\text{I}_2}$ formé.
- d)** La courbe $[\text{I}_2] = f(t)$ obtenue tend asymptotiquement vers la concentration $[\text{I}_2]_\infty = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

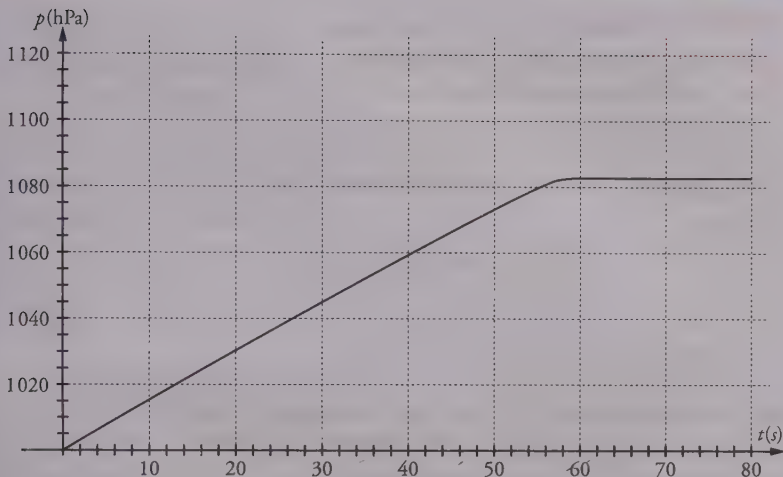
EXERCICE N° 4

À température constante θ , on suit la cinétique de l'évolution de 78 mg de potassium solide $\text{K}_{(\text{s})}$ plongé dans un excès d'eau distillée. Il y a formation de dihydrogène, d'ions potassium $\text{K}_{(\text{aq})}^+$ et d'ions hydroxyde au cours de la réaction. La transformation est totale.

La réaction a lieu dans une enceinte fermée et thermostatée. La cinétique est suivie par mesure de la pression totale dans l'enceinte. La courbe $p = f(t)$ est donnée ci-après. La valeur de la pression totale p dans l'enceinte en fin de réaction est égale à 1 083 hPa.

Données

- $\theta = 27^\circ \text{C}$.
- $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.



- a) La pression totale p dans l'enceinte est proportionnelle à la quantité de dihydrogène formée.
- b) La quantité de matière de dihydrogène formé est égale à la quantité de matière de potassium consommé.
- c) La quantité de matière de dihydrogène formé en fin de réaction est égale à 1 mmol.
- d) Le volume de gaz dans l'enceinte est de 300 cm^3 .

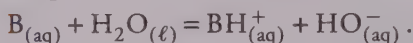
EXERCICE N° 5

À l'aide d'un montage à reflux, on chauffe à 70°C , un mélange constitué par 1 mol d'acide éthanoïque et de 1 mol de butan-2-ol. On suit l'avancement de la réaction et lorsque l'équilibre est atteint, on constate que le taux d'avancement final a pour valeur : $\tau_f = 0,60$.

- a) Le nom systématique de l'ester obtenu est éthanoate de butyle.
- b) Le quotient initial de la réaction est égal à 1.
- c) La valeur de la constante d'équilibre de la réaction est égale à 0,36.
- d) L'état d'équilibre de la réaction est atteint plus rapidement en augmentant la température.

EXERCICE N° 6

Cette étiquette est collée sur la bouteille d'une solution aqueuse de base notée B qu'un laborantin vient de préparer en dissolvant 1,2 g de cette base pure dans de l'eau distillée selon l'équation modélisée par :



Solution aqueuse de base : B

Volume : 3 litres

Concentration de la solution :
 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

pH = 11 à 25 °C

Données

- $\text{p}K_e = 14$ à 25 °C.
- $\log 9 = 0,95$.

- En solution aqueuse, la base B est totalement dissociée.
- La masse molaire de la base B est égale à $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- La constante d'acidité du couple $\text{BH}_{(\text{aq})}^+/\text{B}_{(\text{aq})}$ est égale à la constante d'équilibre de la réaction entre la base B et l'eau.
- À 25 °C, le $\text{p}K_a$ du couple $\text{BH}_{(\text{aq})}^+/\text{B}_{(\text{aq})}$ est égal à 10.

EXERCICE N° 7

À la température $\theta_2 = 37$ °C, le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 2,4 \times 10^{-14}$.

Données

- $\log (2,4 \times 10^{-14}) = -13,6$.
- $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25 °C.

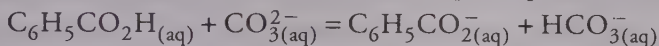
- À cette température θ_2 , le pH de l'eau pure est pH = 6,8.
La salive a un pH de 6,85 à 37 °C.
- La salive est basique à 37 °C.
- Lorsque la température passe de $\theta_1 = 25$ °C à $\theta_2 = 37$ °C, la concentration en ions hydroxyde HO^- augmente dans l'eau pure.
- Lors de l'étalonnage d'un pH-mètre, on doit prendre en compte la température de la solution dont on veut mesurer le pH.

EXERCICE N° 8

On réalise un mélange contenant de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$, des ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, des ions benzoate

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ et des ions carbonate CO_3^{2-} . Le volume total du mélange est $V = 100 \text{ mL}$. Les quantités de chacune des espèces dissoutes sont égales et valent $n = 0,100 \text{ mol}$.

La transformation qui se produit est modélisée par l'équation chimique :



Données

- À 25°C , $\text{p}K_{\text{a}_1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 4,2$.
- $\text{p}K_{\text{a}_2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

a) Le quotient de cette réaction s'écrit : $Q_r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}][\text{CO}_3^{2-}]}$.

b) Le quotient initial de réaction est $Q_{r,i} = 1$.

c) La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^{-6,1}$.

d) La réaction qui se produit forme de l'acide benzoïque.

EXERCICE N° 9

Sur un catalogue de vente de produits chimiques on peut lire, concernant le benzoate de sodium : la température de fusion du benzoate de sodium est $\theta_{\text{fus}} = 300^\circ\text{C}$.

a) À 25°C , le benzoate de sodium pur est liquide.

b) La fusion est une transformation chimique.

Un becher contient un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ajoute dans ce becher un volume $V' = 5,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'acide chlorhydrique de même concentration c .

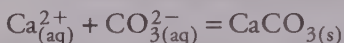
La transformation chimique obtenue est considérée comme une réaction totale.

Données

- $\text{p}K_{\text{a}}$ (acide benzoïque/ion benzoate) = $4,2$ à 25°C .
- $\log 19 = 1,3$.
- c)** Dans l'état final, il reste des ions benzoate.
- d)** Le pH du mélange est égal à $5,5$.

EXERCICE N° 10

On verse un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de calcium ($\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$), de concentration molaire en soluté apporté $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dans un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de carbonate de sodium ($2 \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}$), de concentration molaire en soluté apporté $c_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On observe alors la formation d'un précipité blanc de carbonate de calcium. La transformation est modélisée par la réaction chimique d'équation :



La valeur de la constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^8$.

- a) Le carbonate de calcium est très peu soluble dans l'eau.
- b) Le quotient initial de la réaction a pour valeur $Q_{r,i} = 400$.
- c) La concentration en ions carbonate à l'équilibre est :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- d) Le précipité pesé après passage à l'étuve a une masse de 100 mg.

EXERCICE N° 11

Une unité de fabrication de dihydrogène par électrolyse de l'eau, de puissance 2,2 MW, fabrique 450 m^3 à l'heure de ce gaz (volume rapporté aux conditions de température et de pression où le volume molaire des gaz est de $25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de formule chimique ($\text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$). La force électromotrice de l'électrolyseur est de 1,8 V.

À l'une des électrodes, on a la demi-équation électronique suivante :



Donnée

- 1 Faraday : $F \approx 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- a) L'eau est l'oxydant du couple rédox auquel appartient le dihydrogène.
- b) Le dihydrogène apparaît à la cathode de l'électrolyseur.
- c) La quantité de matière de dihydrogène produite est égale à 9 kmol par heure.
- d) La charge ayant circulé dans l'électrolyseur en une heure est environ égale à $3,6 \times 10^9 \text{ C}$.

EXERCICE N° 12

On électrolyse, pendant une durée $\Delta t = 10$ min, une solution aqueuse de nitrate de plomb(II) ($\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$) entre deux électrodes de plomb.

- a) On réalise une électrolyse à anode soluble.
- b) L'électrode reliée à la borne positive du générateur est l'anode.
- c) La masse de l'électrode reliée à la borne négative diminue au cours de l'électrolyse.

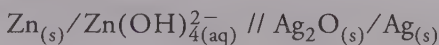
La variation de masse est $|\Delta m| = 20,8$ g durant les 10 minutes de l'électrolyse.

Donnée

- 1 Faraday : $F \approx 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d) L'intensité du courant d'électrolyse est environ égale à 16,7 A.

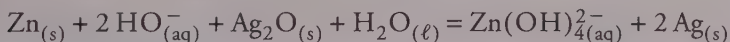
EXERCICE N° 13

Les piles utilisées pour alimenter les montres sont souvent des piles à l'oxyde d'argent modélisées par :



L'électrolyte est une solution aqueuse concentrée de potasse de formule ($\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{HO}_{(\text{aq})}^{-}$).

L'équation de réaction modélisant la transformation chimique de fonctionnement de la pile est :



Données

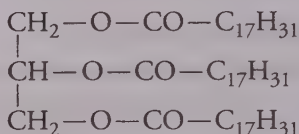
- 1 Faraday : $F \approx 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $1,8 \times 6,5 \approx 12$.
- a) Ce type de pile est une pile saline.
- b) Le pôle positif de cette pile est réalisé par l'électrode de zinc.

La masse de l'électrode de zinc est égale à 0,12 g. Le zinc est le réactif limitant.

- c) La capacité de cette pile est égale à 100 mA · h.
- d) La pile en fonctionnement est un système à l'équilibre.

EXERCICE N° 14

L'huile de colza est constituée essentiellement de trilinoléate de glycéryle de formule :



Le trilinoléate de glycéryle s'hydrolyse naturellement au cours du temps en libérant de l'acide linoléique, ce qui peut rendre l'huile inconsommable.

Afin de vérifier la teneur massique en acide, on réalise le dosage acide-base suivant : dans un erlenmeyer, on mélange 10 g d'huile de colza, 10 mL d'éthanol et quelques gouttes d'indicateur coloré ; puis on réalise, à 25 °C, le titrage de l'acide linoléique contenu dans le mélange par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le virage est obtenu pour un volume équivalent $V_E = 4,0 \text{ mL}$.

Données

- La masse molaire de l'acide linoléique est $M = 280 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $\text{p}K_a$ (acide linoléique) = 7,6.

Indicateur coloré	Zone de virage et couleurs
Rouge de méthyle	Rouge 4,4 – 6,2 jaune
Bleu de bromothymol	Jaune 6,0 – 7,6 bleu
Phénolphthaléine	Incolore 8,2 – 10,0 rose

- a) L'hydrolyse de l'huile libère du glycérol.
b) L'éthanol est un réactif de la réaction de titrage.

Pour être consommable, cette huile ne doit pas contenir plus de 1 % en masse d'acide.

- c) L'huile est consommable.
d) Parmi les indicateurs colorés cités ci-dessus, la phénolphthaléine est adaptée au dosage.

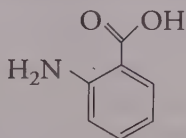
EXERCICE N° 15

Pour parfumer les gâteaux et les crèmes, les pâtisseries utilisent de la fleur d'oranger qui peut être obtenue artificiellement à partir d'acide anthranilique et de méthanol.

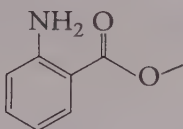
Au laboratoire, on réalise un montage à reflux avec un mélange stœchiométrique des deux réactifs en présence d'acide sulfurique et de quelques grains de pierre ponce. Grâce à un dispositif approprié, on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Données

- Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{acide anthranilique})$: 137 ; $M(\text{méthanol})$: 32.
- Masse volumique du méthanol : $0,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- Formule topologique de l'acide anthranilique :



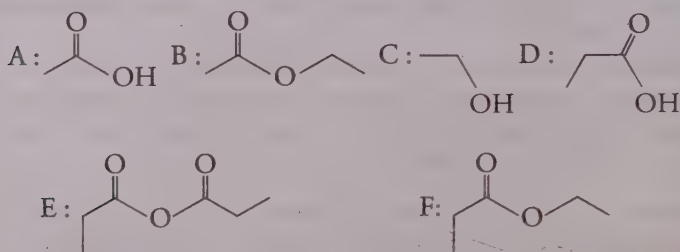
- a) La formule topologique de la fleur d'oranger est :



- b) Pour obtenir 1,51 kg d'arôme de fleur d'oranger, il faut environ 0,4 L de méthanol.
- c) L'acide sulfurique est un facteur cinétique.
- d) L'élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation augmente la vitesse de la transformation.

EXERCICE N° 16

On considère la liste des molécules de formules topologiques suivantes :



Données

- Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{éthanol}) = 60$; $M(\text{F}) = 102$.
- Masse volumique de l'éthanol : $0,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

a) Le nom de la molécule B est méthanoate d'éthyle.

Il existe deux méthodes pour préparer le composé F à partir des réactifs présents dans la liste. Dans ces deux méthodes, les proportions des réactifs sont équimolaires et la température est la même.

La première méthode (méthode n° 1) conduit à un rendement de 60 % et il faut attendre plusieurs jours pour que l'avancement n'évolue plus.

La seconde méthode (méthode n° 2) conduit à un rendement de 90 % au bout de quelques heures.

Dans la méthode n° 1 :

b) La transformation chimique ayant lieu fait intervenir les réactifs C et D.

c) À partir de 300 mL d'alcool, il se forme environ 4 g de produit F.

Dans la méthode n° 2 :

d) La transformation chimique ayant lieu se traduit par l'équation de réaction : $\text{E} + \text{C} = \text{F} + \text{D}$.

CORRIGÉ

Exercice n°	Affirmations			
	a)	b)	c)	d)
1	Faux	Vrai	Vrai	Vrai
2	Faux	Vrai	Faux	Faux
3	Vrai	Vrai	Faux	Faux
4	Faux	Faux	Vrai	Vrai
5	Faux	Faux	Faux	Vrai
6	Faux	Vrai	Faux	Vrai
7	Vrai	Vrai	Vrai	Vrai
8	Vrai	Vrai	Faux	Faux
9	Faux	Faux	Vrai	Vrai
10	Vrai	Vrai	Faux	Vrai
11	Vrai	Vrai	Faux	Vrai
12	Vrai	Vrai	Faux	Faux
13	Faux	Faux	Vrai	Faux
14	Vrai	Faux	Vrai	Vrai
15	Vrai	Vrai	Vrai	Faux
16	Faux	Vrai	Faux	Vrai

III. Préparer

l'épreuve expérimentale

Électrolyse du sulfate de cuivre (II)

Matériel à disposition

- Sulfate de cuivre pentahydraté solide.
- Balance au centigramme, coupelle, spatule.
- Pissette d'eau distillée.
- Fiole jaugée de 100 mL.
- Entonnoir à solide.
- Becher (100 mL).
- Anode de cuivre, cathode en graphite.
- Électrolyseur.
- Générateur de tension continue ajustable.
- Multimètre.
- Rhéostat.
- Interrupteur, fils de connexion, pinces crocodile.
- Électrode de cuivre décapée et électrode en carbone graphite nettoyée.
- Chronomètre.
- Sèche-cheveux.

■ Énoncé destiné au candidat

Ce sujet est accompagné de deux feuilles individuelles de réponses sur lesquelles vous devez consigner vos résultats.

Le port de la blouse correctement attachée est obligatoire au laboratoire de chimie.

BUT DE LA MANIPULATION

Préparer une solution de sulfate de cuivre (II) et étudier son électrolyse avec une *anode en cuivre* et une *cathode en graphite*.

TRAVAIL À EFFECTUER

1 Préparation de la solution électrolytique

1. On désire préparer un volume $V = 100,0$ mL d'une solution S de sulfate de cuivre (II) contenant 12,45 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$).

Choisir la verrerie nécessaire à la préparation de cette solution.

Attention ! Appeler le professeur pour qu'il observe la pesée (appel 1).

2. Réaliser la pesée puis la dissolution.

Attention ! Appeler le professeur pour vérification (appel 2).

3. Répondre à la question 1 de la feuille de réponses.

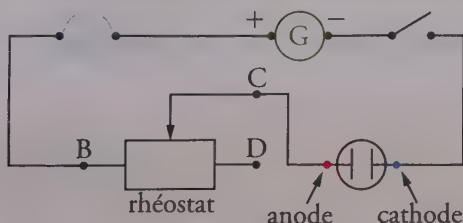
2 Préparation de la cuve à électrolyse

1. Peser l'anode de cuivre. Reporter la valeur sur la feuille de réponses.

2. Verser dans le becher la solution de sulfate de cuivre (II) préalablement préparée. Fixer les électrodes dans le dispositif prévu à cet effet. Adapter les pinces crocodile ou les bornes aux extrémités des électrodes. Prévoir l'agitation de cette solution.

3 Réalisation du montage électrique

1. À partir du schéma ci-dessous, réaliser le montage correspondant, en respectant l'ordre des dipôles et les polarités, **sans le mettre sous tension**.



2. Effectuer les réglages nécessaires permettant au générateur de délivrer une tension continue de 12 V.

3. Choisir le calibre de l'ampèremètre sachant que l'intensité du courant débité sera voisine de 0,5 A.

Attention ! Appeler le professeur pour la vérification du montage (appel 3).

4 Déclencher le chronomètre à la fermeture de l'interrupteur. Régler rapidement le curseur du rhéostat pour que l'intensité atteigne une valeur proche de 0,5 A. Noter, sur la feuille de réponses, la valeur précise de l'intensité obtenue.

5 La durée de l'électrolyse est fixée à **15,0 min**, valeur qui sera mesurée avec précision. S'assurer de la régularité de l'agitation (**pas trop rapide**) et de la stabilité de l'intensité du courant. Si l'on observe une variation de l'intensité, corriger le réglage à l'aide du curseur du rhéostat.
Pendant la durée de l'électrolyse, répondre aux questions 5 1 à 4 et à la question 6 1 de la feuille de réponses.

Attention ! Appeler le professeur avant de réaliser les opérations suivantes (appel 4).

6 Après 15,0 min d'électrolyse, couper l'alimentation. Retirer l'anode. La rincer à l'eau distillée. La sécher à l'aide d'un sèche-cheveux. La peser et consigner la valeur de la nouvelle masse sur la feuille de réponses. Répondre aux questions **6 2 et 3** de la feuille de réponses.

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 :	Manipulation : /13
Numéro de candidat :	Fiche réponse : /7
Classe :	Note proposée : /20

1 Calculer la concentration molaire c de la solution en sulfate de cuivre pentahydraté apporté.

2 Masse de l'anode de cuivre : $m_{\text{anode}} =$

- 3 1. Au niveau de quelle électrode va s'effectuer le dépôt de cuivre métallique ?
2. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation à cette électrode.
3. Donner l'équation de la réaction qui se déroule simultanément à l'autre électrode.
- 4 Valeur de l'intensité mesurée : $I =$
- 5 1. Donner l'expression littérale de la quantité d'électricité Q mise en jeu lors de cette électrolyse en fonction de sa durée Δt et de l'intensité du courant I .
2. Relier cette quantité d'électricité à la quantité de matière d'électrons $n(e^-)$ qui a été transférée lors de cette électrolyse.
3. Quelle relation lie cette quantité de matière d'électrons à la quantité de matière de cuivre disparue attendue $n_{\text{Cu attendu}}$?
4. Calculer la masse de cuivre disparue attendue $m_{\text{Cu attendu}}$ à l'issue de l'électrolyse.
- 6 1. Noter la nouvelle valeur de la masse de l'anode : $m'_{\text{anode}} =$
2. En déduire la masse de cuivre m_{Cu} disparue lors de l'électrolyse.
3. Calculer le rendement r de l'électrolyse en comparant la masse de cuivre disparue à celle disparue attendue en théorie.

Données

- Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masses molaires : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

CORRIGÉ

■ Partie expérimentale

1 Appel n° 1

La coupelle est posée sur la balance puis nous effectuons la tare. Le solide est alors disposé dans la coupelle au moyen d'une spatule, sans en faire

tomber sur le plateau de la balance. Ensuite le contenu de la coupelle est transvasé dans une fiole jaugée de 100 mL à l'aide d'un entonnoir à solide.

Appel n° 2

La fiole jaugée est remplie à moitié d'eau distillée, puis nous lui imprimons un mouvement circulaire pour dissoudre un maximum de solide. Nous complétons la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le bas du ménisque de liquide soit tangent au trait de jauge, en prenant soin de placer notre œil face à ce dernier. Nous bouchons la fiole et nous l'agitons pour homogénéiser la solution.

3 Appel n° 3

Le montage est réalisé en partant de la borne positive du générateur, par exemple, et en plaçant les différents dipôles en série les uns des autres tel que nous les rencontrons lors de notre progression vers la borne négative du générateur. Le multimètre doit être utilisé entre ses bornes A et COM pour fonctionner en ampèremètre et le sélecteur de fonction doit être sur le calibre 2 A dans la zone permettant les mesures en mode continu. Un multimètre est branché par ses bornes V et COM en dérivation du générateur pour fonctionner en voltmètre et mesurer la tension aux bornes de celui-ci, afin de l'ajuster à 12 V. Il faut donc utiliser le calibre 20 V en mode continu.

Observation en continu : le chronomètre est déclenché à la fermeture de l'interrupteur et l'intensité du courant est maintenue constante en agissant sur le curseur du rhéostat.

5 Appel n° 4

Le chronomètre est arrêté au moment de l'ouverture de l'interrupteur. L'électrode de cuivre est séchée puis posée sur le plateau de la balance après avoir effectué la tare.

■ Réponses du candidat

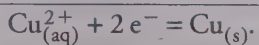
- 1 Calcul de la concentration molaire c de la solution en sulfate de cuivre pentahydraté apporté :

$$\begin{aligned} c &= \frac{m(\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}) \cdot V} \\ &= \frac{12,45}{249,6 \times 100,0 \times 10^{-3}} = 0,498 \text{ 8 mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

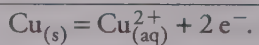
- 2 Masse de l'anode de cuivre : $m_{\text{anode}} = 25,64 \text{ g}$

3 1. Le cuivre métallique s'obtient par réduction des ions cuivre (II), c'est donc au niveau de la cathode en carbone graphite que se formera le dépôt de cuivre.

2. Équation de la réaction modélisant la transformation à cette électrode :



3. Au niveau de l'anode en cuivre se déroule une réaction d'oxydation :



4 Valeur de l'intensité mesurée : $I = 0,50 \text{ A}$.

5 1. Expression littérale de la quantité d'électricité Q mise en jeu lors de cette électrolyse en fonction de sa durée Δt et de l'intensité du courant I :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

2. $Q = n(\text{e}^-) \cdot F$

3. À l'anode, il se produit : $\text{Cu}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^-$, par conséquent, nous

avons :

$$n_{\text{Cu attendu}} = \frac{n(\text{e}^-)}{2}$$

4. Calcul de la masse de cuivre disparue attendue $m_{\text{Cu attendu}}$ à l'issue de l'électrolyse :

$$m_{\text{Cu attendu}} = n_{\text{Cu attendu}} \cdot M(\text{Cu}) = \frac{n(\text{e}^-) \cdot M(\text{Cu})}{2}$$

$$m_{\text{Cu attendu}} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Cu})}{2 \times F} = \frac{0,50 \times 15 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96,5 \times 10^3}$$

$$m_{\text{Cu attendu}} = 0,15 \text{ g.}$$

6 1. Nouvelle valeur de la masse de l'anode : $m'_{\text{anode}} = 25,53 \text{ g.}$

2. Masse de cuivre m_{Cu} disparue lors de l'électrolyse :

$$m_{\text{Cu}} = |m'_{\text{anode}} - m_{\text{anode}}| = |25,53 - 25,64| = 0,11 \text{ g.}$$

3. Calcul du rendement r de l'électrolyse en comparant la masse de cuivre disparue à celle disparue attendue en théorie :

$$r = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu attendu}}} = \frac{0,11}{0,15} = 0,73 \quad \text{soit } 73 \text{ \%.}$$

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 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 éthanóique (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 éthanóique 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 $c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en choisissant de façon pertinente les volumes ajoutés entre chaque lecture de pH sachant que l'équivalence se situe entre $V_B = 11 \text{ mL}$ et $V_B = 15 \text{ mL}$. 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.

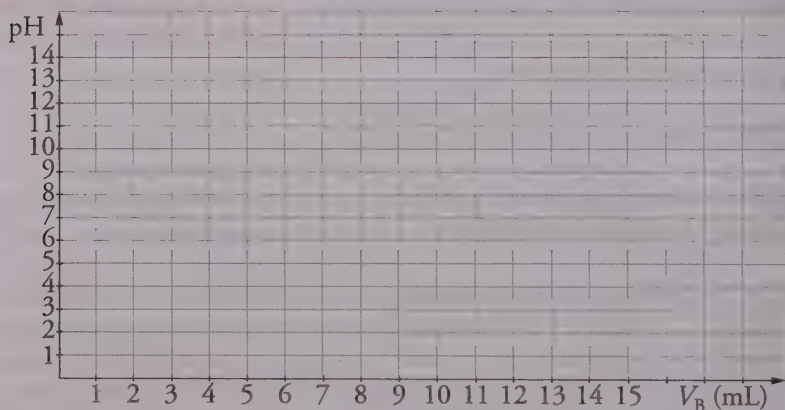
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

■ Réponses du candidat

Document à compléter pendant l'épreuve et à rendre au jury en sortant de la salle d'examen.

NOM :	Manipulation :	/13
Prénom :	Fiche réponse :	/7
Numéro de candidat :	Note proposée :	/20
Classe :		

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') :	Concentration molaire c de l'acide contenu dans le vinaigre (solution S)
$c' = \frac{c_B \times V_{BE}}{V_A}$	
$c' =$	$c =$

- Sachant que la masse molaire de l'acide éthanóïque est $M = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer la masse d'acide éthanóïque contenue dans 100 mL de vinaigre : $m_A =$
- En déduire le degré du vinaigre sachant que la masse volumique du vinaigre est voisine de $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$: $d^\circ =$

■ Partie expérimentale

❶ **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 :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c V_p = c' V'$$

$$\frac{c}{c'} = \frac{V'}{V_p} \quad \text{alors} \quad V_p = \frac{V'}{10} = 10 \text{ mL.}$$

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)

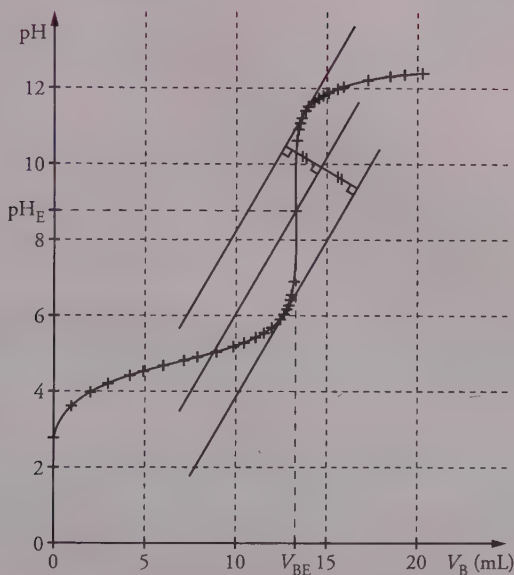
④ et ⑤ Appeler le professeur pour lui montrer un ajout de soude. Celui-ci doit être de l'ordre de **1,0 mL au début du dosage**, sachant que l'équivalence n'est attendue qu'aux alentours de 13 mL de soude versée. Le pH de la solution peut être relevé après **quelques secondes d'agitation**. Tracer la 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)

Réponses du candidat

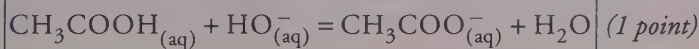
5



(2 points)

6 • Volume à l'équivalence : $V_{BE} = 13,3 \text{ mL}$ (1 point)

• Équation de la réaction support du dosage :



Concentration molaire c' de l'acide contenu dans la prise d'essai (solution S') :

$$c' = \frac{c_B V_{BE}}{V_A}$$

$$c' = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 13,3 \times 10^{-3}}{10,0 \times 10^{-3}}$$

$$= 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(0,5 point)

Concentration molaire c de l'acide contenu dans le vinaigre (solution S)

$$c = 10c' = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(0,5 point)

- Sachant que la masse molaire de l'acide éthanóïque est $M = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculons la masse d'acide éthanóïque 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 :

$$m_a = 7,8 \text{ g} \quad (1 \text{ point})$$

- 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 éthanóïque pur, donc :

$$d^\circ = 7,8^\circ \quad (1 \text{ point})$$

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 $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$. 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 : $\text{H}_{(\text{aq})}^{+} / \text{H}_{2(\text{g})}$; $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Mg}_{(\text{s})}$.

- ❶ Écrire l'équation de la réaction étudiée.
- ❷ Établir un tableau d'avancement de la transformation. En déduire la relation entre l'avancement de la réaction et le volume de dihydrogène dégagé.
- ❸ 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.

$t \text{ (min)}$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$x \text{ (} 10^{-3} \text{ mol)}$	0	0,50	0,80	1,05	1,20	1,35	1,45	1,50	1,55
$\frac{dx}{dt} \text{ (} 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{)}$	0,60	0,20	0,15	0,10	0,08	0,06	0,04	0,025	0,025

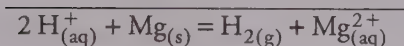
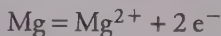
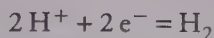
- ❹ Donner l'expression de la vitesse volumique d'une réaction. Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?
- ❺ Comment procéder pour déterminer la vitesse de la réaction à la date $t = 1 \text{ min}$?
- ❻ Définir le temps de demi-réaction. Évaluer le temps de demi-réaction pour la réaction étudiée qui est totale.

PISTES POUR L'ORAL

PRÉSENTATION

Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

1



2

Équation chimique		$2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{Mg}_{(\text{s})} = \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$	0	0
État intermédiaire	x	$1,0 \times 10^{-2} - 2x$	$1,6 \times 10^{-3} - x$	x	x
État final	$x_f = x_{\text{max}}$	$1,0 \times 10^{-2} - 2x_{\text{max}}$	$1,6 \times 10^{-3} - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

D'où $n(\text{H}_2) = x$, or $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) V_m$ donc $V(\text{H}_2) = x V_m$

3 Les quantités de matière des réactifs sont des grandeurs positives ou nulles quel que soit l'état du système, donc :

$$\bullet n(\text{H}^+) = 1,0 \times 10^{-2} - 2x \geq 0 \quad \text{alors} \quad x \leq 0,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\bullet n(\text{Mg}) = 1,6 \times 10^{-3} - x \geq 0 \quad \text{alors} \quad x \leq 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Ces deux inégalités sont vérifiées simultanément tant que $x \leq 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$, donc :

$$x_{\text{max}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

4 $v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx(t)}{dt}$ où V est le volume du mélange réactionnel. La

vitesse d'une réaction est donc proportionnelle à $\frac{dx(t)}{dt}$.

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 $t = 1 \text{ min}$ par le volume du mélange réactionnel ($V = 20 \times 10^{-3} \text{ L}$).

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 $x(t_{1/2}) = 0,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et :

$$t_{1/2} = 4 \text{ min}$$

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 :

$$\text{pH}_1 = 2,9 \quad \text{et} \quad \text{pH}_2 = 5,6.$$

L'une des solutions est une solution de chlorure d'ammonium et l'autre est une solution d'acide méthanoïque.

Données

$$\text{pK}_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 \quad \text{et} \quad \text{pK}_A(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,8.$$

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 :

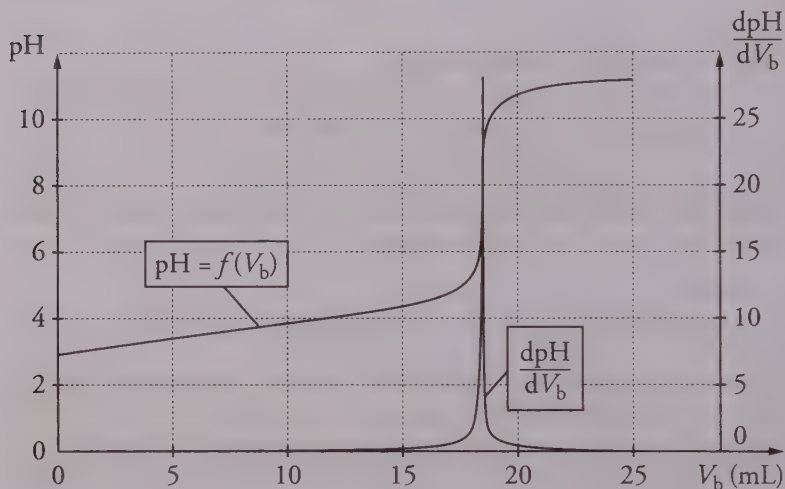
$$c_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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 ?

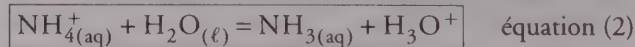
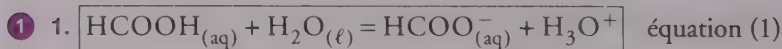
4. À l'aide du graphe, déterminer le volume de soude versé à l'équivalence.
5. En déduire la concentration molaire c_1 de la solution d'acide méthanoïque titré.



PISTES POUR L'ORAL

PRÉSENTATION

Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.



2. Pour la réaction (1) :

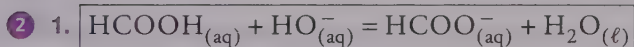
$$K_1 = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}} = K_A(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 10^{-3,8}$$

Pour la réaction (2) :

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 10^{-9,2}$$

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 : pH₁ = 2,9, solution d'acide méthanoïque
 S_2 : pH₂ = 5,6, solution de chlorure d'ammonium



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 $\frac{\text{d}p\text{H}}{\text{d}V}$ qui présente un extremum lorsque le volume versé à l'équivalence est atteint.

4. Nous lisons $V_{\text{bE}} = 18 \text{ mL}$

5. Soit le tableau d'évolution du système chimique :

Équation chimique		$\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0 \text{ mol}$	$c_1 V_1$	$c_b V_{\text{bE}}$	0	solvant
État à l'équivalence	x_E	$c_1 V_1 - x_E$	$c_b V_{\text{bE}} - x_E$	x_E	solvant

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

$$n(\text{HCOOH})_{\text{E}} = c_1 V_1 - x_{\text{E}} = 0 \quad \text{donc} \quad x_{\text{E}} = c_1 V_1$$

et $n(\text{HO}^-)_{\text{E}} = c_{\text{b}} V_{\text{bE}} - x_{\text{E}} = 0 \quad \text{donc} \quad x_{\text{E}} = c_{\text{b}} V_{\text{bE}}$

alors :

$$c_1 V_1 = c_{\text{b}} V_{\text{bE}}$$

soit :

$$c_1 = \frac{c_{\text{b}} V_{\text{bE}}}{V_1} = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 18 \times 10^{-3}}{20,0 \times 10^{-3}}$$

donc :

$$c_1 = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ qui prédomine en solution ?

Ici $\text{pH} > \text{p}K_{\text{A}}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)$, 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.

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 $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Al}_{(\text{s})}$ 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 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

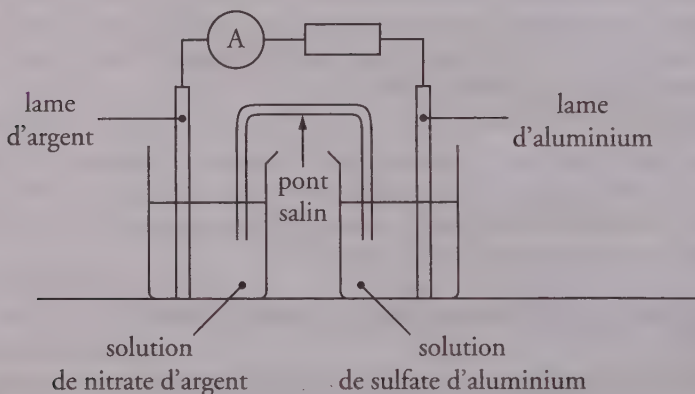
- 1 Faire un schéma de la pile reliée au circuit extérieur.
- 2 À l'aide des données, écrire les équations des réactions aux électrodes. Préciser où ont lieu l'oxydation et la réduction.
- 3 Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction spontanée qui se produit dans la pile.
- 4 Déterminer à partir 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 $Q_{\text{r},i}$ du système constituant la pile ?
- 7 Soit K la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction. Situer K par rapport à $Q_{\text{r},i}$.
- 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



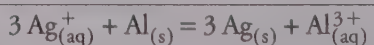
2 À l'électrode d'argent : $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$

À l'électrode d'aluminium : $\text{Al}_{(\text{s})} = \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{e}^-$

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 :



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.

$$6 \quad Q_{r,i} = \frac{[Al^{3+}]_i}{[Ag^+]_i^3} = \frac{0,1}{(0,1)^3} = \frac{1,0}{(1,0 \times 10^{-1})^2} \text{ donc :}$$

$$Q_{r,i} = 1,0 \times 10^2$$

7 Lorsque la pile débite, le système chimique évolue spontanément dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction donc :

$$Q_{r,i} < K$$

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 · 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.

- ❶ Parmi le matériel présenté, reconnaître les éléments nécessaires à la réalisation de ce montage.
- ❷ Calculer les volumes d'acide et d'alcool à introduire dans le ballon.
- ❸ Donner les formules semi-développées des réactifs.
- ❹ Écrire l'équation de la réaction. Nommer les produits de la réaction.
- ❺ Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- ❻ Pourquoi chauffe-t-on dans cette expérience ?
- ❼ Quel est le rôle de la pierre ponce ?
- ❽ Quel est le premier produit récupéré pendant la distillation ?
- ❾ Quel est l'effet de cette distillation sur l'évolution du système chimique ?

LISTES POUR L'ORAL

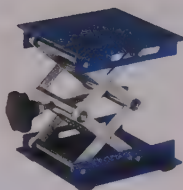
PRÉSENTATION

Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

1



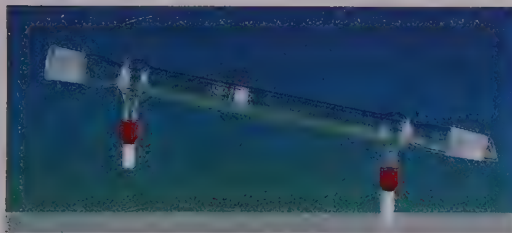
Chauffe-ballon



Élévateur



Colonne de Vigreux



Réfrigérant



Erlenmeyers



Allonge coudée



Thermomètre à mercure

Ph © JEULIN

2

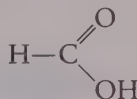
$$V(\text{acide}) = \frac{m(\text{acide})}{\mu(\text{acide})} = \frac{m(\text{acide})}{d(\text{acide}) \cdot \mu(\text{eau})} = \frac{121}{1,21 \times 1,0 \times 10^3} = \frac{1,21 \times 10^2}{1,21 \times 1,0 \times 10^3}$$

$$V(\text{acide}) = 1,0 \times 10^{-1} \text{ L} = 100 \text{ mL}$$

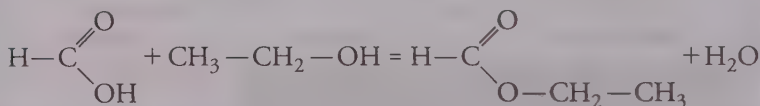
$$V(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{\mu(\text{alcool})} = \frac{m(\text{alcool})}{d(\text{alcool}) \cdot \mu(\text{eau})} = \frac{79}{0,79 \times 1,0 \times 10^3} = \frac{0,79 \times 10^2}{0,79 \times 1,0 \times 10^3}$$

$$V(\text{alcool}) = 1,0 \times 10^{-1} \text{ L} = 100 \text{ mL}$$

3 Acide méthanoïque :

Éthanol : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$

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 la 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.

$$Q_r = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3]}{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

► 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 $\text{H}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{H}$ 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$ est un conservateur alimentaire de masse molaire $M = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans le dichlorométhane	Densité
Acide benzoïque	Peu soluble, environ $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $V = 20 \text{ mL}$ de solution S de concentration $c_1 = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V' = 10 \text{ mL}$ 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 légendé 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 $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 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

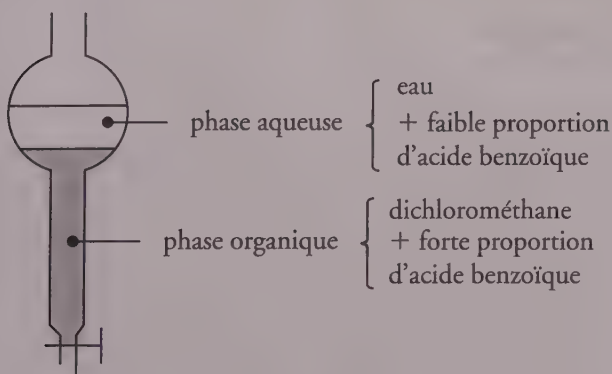
Voici les éléments de réponse sur lesquels vous pouvez appuyer votre présentation.

❶ 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 0,49 g d'acide benzoïque dans 500 mL d'eau à 20 °C tout le solide se dissout.

❷ 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 :

$$n(\text{acide})_{\text{extrait}} = n(\text{acide})_i - n(\text{acide})_{\text{restant}} = c_1 V - n(\text{acide})_{\text{restant}}$$

$$n(\text{acide})_{\text{extrait}} = 8,0 \times 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3} - 4,0 \times 10^{-5} = 16 \times 10^{-5} - 4,0 \times 10^{-5}$$

$$n(\text{acide})_{\text{extrait}} = 12 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

4 Le rendement r de l'extraction est défini par le rapport :

$$r = \frac{n(\text{acide})_{\text{extrait}}}{n(\text{acide})_i}$$

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 notions essentielles

- Mémento 322
- Lexique 326

1. Unités usuelles en chimie

- **Volume** : litre (L), $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ L}$ et $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$.
- **Masse** : gramme (g).
- **Quantité de matière** : mole (mol).
- **Masse molaire** : gramme par mole ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- **Concentration molaire** : mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- **Concentration massique** : gramme par litre ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).
- **Masse volumique** : gramme par centimètre cube ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
avec $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- **Vitesse volumique de réaction** :
mole par litre par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).
- **Conductance** : siemens (S).
- **Conductivité molaire** : siemens mètre carré par mole ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

2. Quantité de matière d'une espèce chimique X

- $n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$.
- Lorsque X est dissous en solution : $n(X) = [X] \times V_{\text{solution}}$.
- Lorsque X est un gaz : $n(X) = \frac{V(X)}{V_m}$.

3. Masse volumique μ_{corps} (ou ρ_{corps}) et densité d_{corps}

- $\mu_{\text{corps}} = \frac{m_{\text{corps}}}{V_{\text{corps}}}$.
- Pour les solides et les liquides : $d_{\text{corps}} = \frac{\mu_{\text{corps}}}{\mu_{\text{eau}}}$.
- Pour les gaz : $d_{\text{corps}} = \frac{\mu_{\text{corps}}}{\mu_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{corps}} (\text{en } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{29 (\text{en } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$.

4. Quotient de réaction et constante d'équilibre

Soit la réaction d'équation : $aA + bB = cC + dD$.

- Quotient de réaction : $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$.
- Constante d'équilibre de la réaction : $K = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b} = Q_{r, \text{éq}}$.

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 .

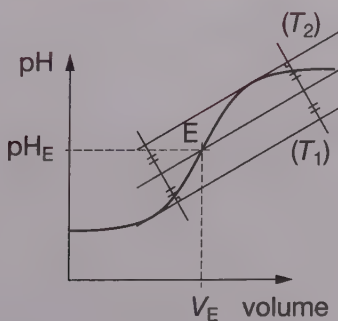
5. Réactions acido-basiques

- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}} = 10^{-14}$.
- Constante d'acidité d'un couple HA/A^- :

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = 10^{-pK_a}.$$

- $pH = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}}$.
- $pK = -\log K$.
- $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$.

6. Méthode des tangentes parallèles

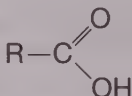


7. Familles de composés en chimie organique

- Alcool :



- Acide carboxylique :

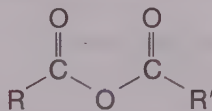


- Ester : $R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-R' \end{array}$

- Amine primaire :



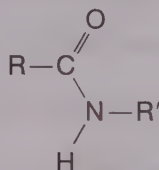
- Anhydride d'acide :



- Aldéhyde : $R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$

- Cétone : $R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow R' \end{array}$

- 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 $\overrightarrow{AB}$:

$$\overrightarrow{AB} \begin{pmatrix} x_B - x_A \\ y_B - y_A \\ z_B - z_A \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \overrightarrow{AB} = (x_B - x_A)\vec{i} + (y_B - y_A)\vec{j} + (z_B - z_A)\vec{k}$$

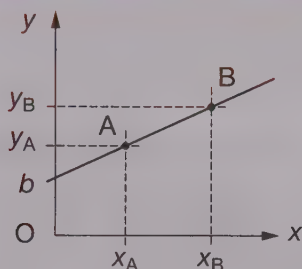
- Norme du vecteur $\overrightarrow{AB}$:

$$\|\overrightarrow{AB}\| = AB = \sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2} \geq 0$$

- Application au vecteur vitesse $\vec{v} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$:

$$\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k} \quad \text{et} \quad v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \geq 0$$

2. Coefficient directeur (ou pente) d'une droite



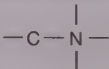
- Équation d'une droite : $y = ax + b$

- Coefficient directeur : $a = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$

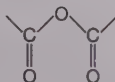
N.B. : En sciences physiques, la pente d'une droite a très souvent une unité. Par exemple, si la représentation graphique de l'avancement x en fonction du temps t est une droite, l'expression du coefficient directeur a (ou pente) est :

$$a = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A} \quad \text{qui s'exprime en } \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

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 $-\text{COOH}$ 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).
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 $-\text{OH}$.
Alcyne	Molécule hydrogénocarbonée non cyclique comportant une ou plusieurs triples liaisons carbone-carbone (formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).
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).

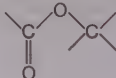
Amphotère	Adjectif caractérisant la propriété d'un ampholyte (l'eau a un caractère amphotère).
Anhydre	Signifie littéralement « sans eau ».
Anhydride d'acide	Molécule caractérisée par l'enchaînement :



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 a 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 :

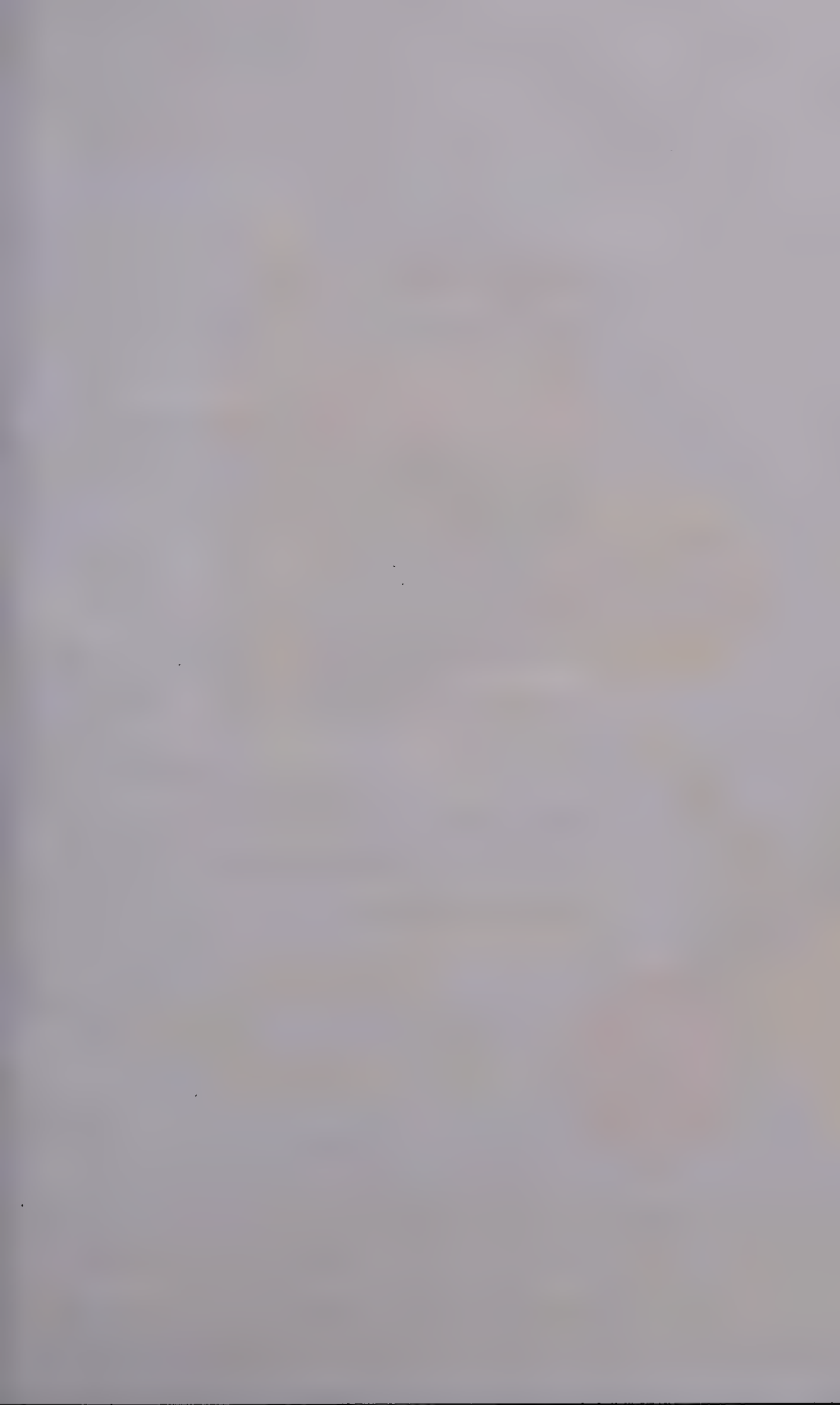


Chromatographie sur couche mince (CCM)	Méthode de séparation de molécules organiques ou minérales basée sur leur différence d'affinité entre une phase mobile (éluant) et une phase stationnaire.
Constante d'acidité	Constante notée K_a caractérisant un couple acide / base.
Constante d'équilibre	Constante notée K , ou $Q_{r, \text{éq}}$, caractérisant un équilibre chimique. Elle est associée à une équation de réaction et ne peut dépendre que de la température.

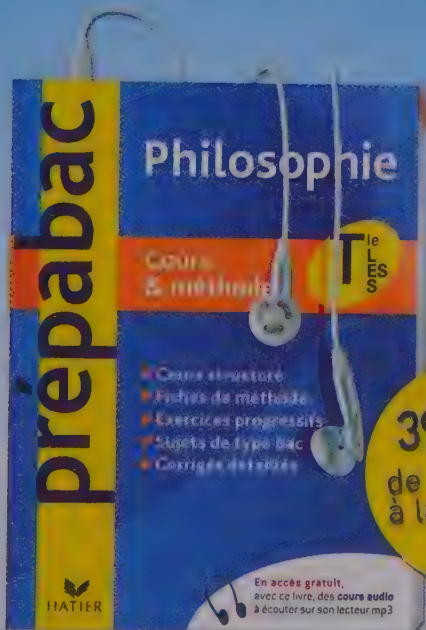
Corps gras	Molécules organiques présentes dans les huiles, les graisses animales et végétales, triesters du glycérol et d'acide gras.
Couple acide / base conjugué	Ensemble des espèces chimiques du couple AH/A^- liées par la demi-équation protonique : $AH = A^- + H^+$.
Degré hydrotimétrique	Permet de mesurer la dureté d'une eau, $1^\circ TH$ 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 (réaction 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 ${}_Z X$.
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 acido-basiques, 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.



Prépabac crée l'événement !



39 Titres
de la seconde
à la terminale

Prépabac

leader de la préparation aux examens
va encore plus loin !

- 📖 Toute la force des couvertures **encore modernisées**
- 📖 Des ouvrages **encore plus complets**
- 📖 Des **cours audio** à écouter sur lecteur MP3, accessibles **gratuitement sur annabac.com** pour tout achat d'un Prépabac

Et en plus, plein de **CADEAUX À GAGNER**, sur le site **www.onnepensequaca-aussi.com**



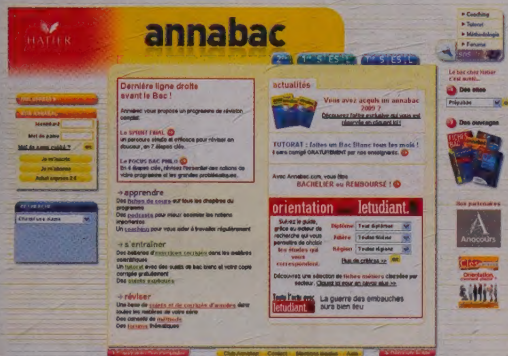
Prépabac votre partenaire idéal !





www.annabac.com

Le portail de la réussite au bac



**BACHELIER
OU
REMBOURSE!**

Gratuit

- Tous les sujets d'annales tombés au bac **depuis 5 ans**
- **Nouveau** : tous les corrigés d'annales, session Bac 2008 incluse
- 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

Sur abonnement

- **Tous les corrigés** d'annales du Bac 2009 réalisés par des enseignants, dans toutes les matières
- Plus de **1000 fiches** de cours
- **Plus de 3000 exercices progressifs** dans les matières scientifiques
- **Des cours audio à télécharger** sur son baladeur en philosophie, maths, français, SES, SVT, physique-chimie
- Des programmes de **révisions**

Spécial achat express

Pour 1,80€ par téléphone ou 2€ par SMS :
deux documents au choix à télécharger à tout moment

PROFITEZ VITE DE NOS OFFRES DÉCOUVERTE

En vous inscrivant dès maintenant !
Jusqu'à 35% de réduction jusqu'au 15 octobre 2009.



HATIER
www.editions-hatier.fr

UNE ANNÉE SCOLAIRE À L'ÉTRANGER 2010/11



RÉDUCTION
DE 500 € SUR
SÉJOURS AUX USA,
ANGLETERRE ET
IRLANDE DE 5 OU
10 MOIS JUSQU'AU
15/12/2009



Vous avez entre 15 et 18 ans ? Vous voulez être bilingue ? Vivez une expérience inoubliable avec STS ! Nous vous proposons de partager la vie d'une famille bénévole et suivre votre scolarité dans un lycée local, dans plus de 20 pays différents !

**Demandez notre brochure
pour en savoir plus !**

N° Vert 0 800 025151
Appel gratuit



HIGH SCHOOL

STS Séjours Linguistique

33-35 rue Faidherbe, BP 401

59029 LILLE Cedex

Internet : www.sts.fr

E-mail : highschool.france@sts.fr

NOM :

ADRESSE :

CODE POSTAL/VILLE :

TÉL : NÉ(E) LE :

E-MAIL :

STS HIGH SCHOOL, 33-35 RUE FAIDHERBE, BP 40177, 59029 LILLE CEDEX

RÉUSSIR

BACCALAURÉAT

- Terminales ES "pilotes" orientées HEC ou orientées Sciences Po
- Stages intensifs de révision et de perfectionnement à la Toussaint, Noël, février, Pâques pour Premières et Terminales
- Cycles continus et cycles intensifs de révisions pour Premières et Terminales
- Stage d'étude de documents économiques et sociologiques
- Concours des écoles de commerce accessibles après le bac
- Concours des écoles d'ingénieurs accessibles après le bac

HEC - ESSEC - ESCP Europe - EML

- Classes préparatoires annuelles "pilotes"
- Stages intensifs de révision et perfectionnement à la Toussaint, Noël, février, Pâques
- Stage de pré-rentrée fin août - début septembre
- Stage de préparation des oraux

SCIENCES PO

- Classe préparatoire annuelle spéciale IEP de province
- Stages intensifs "spécial IEP de province" à Pâques ou en juin ("bac+0" et "bac+1") et "spécial IEP de Paris" en été ("bac+0")
- Cycle de stages intensifs et préparation les mercredis ou samedis parallèles à l'année de Terminale

MATH SUP - MATH SPÉ

- Classe Math Spé PC* "pilote" réservée à des 5/2
- Stages intensifs en février et à Pâques pour Sup et Spé
- Stage de pré-rentrée Sup/Spé (de TS vers Sup et de Sup vers Spé)

DROIT

- Stages intensifs à Noël et Pâques et stage de pré-rentrée en août-septembre
- Soutien annuel

ipesup

Chimie S

Obligatoire et Spécialité

- 39 sujets qui couvrent tout le programme
- Pour chaque sujet, des aides et des rappels du correcteur
- Des corrigés détaillés, pour comprendre le raisonnement
- Des exemples d'épreuve expérimentale
- Des sujets de concours
- Des conseils de méthode et des propositions de parcours dans l'ouvrage, adaptés à chacun



Votre session gratuite avec **Prof Express**, c'est la possibilité d'une aide personnalisée en ligne par un enseignant de l'Éducation nationale en **maths**, en **français** ou en **anglais**.

Pour en profiter, rendez-vous sur **www.annabac.com** dans la rubrique « Prof Express » (offre réservée aux 5 000 premiers inscrits).

annabac 2010

TOUT EN
COULEURS

POUR LES ÉLÈVES DE 1^{RE} (épreuves anticipées)

- 1 Français 1^{re} L, ES, S
- 2 Français 1^{re} STG, STI, STL, ST2S
- 3 Mathématiques-Informatique
Enseignement scientifique 1^{re} L
- 4 Enseignement scientifique 1^{re} ES

POUR LES ÉLÈVES DE T^{LE}

- 5 Philosophie L, ES, S
- 6 Anglais LV1 et LV2
- 7 Espagnol LV1 et LV2
- 8 Histoire-Géographie L, ES, S
- 9 SES ES (obl. et spé.)
- 10 Mathématiques ES (obl. et spé.)
- 11 Mathématiques S (obl. et spé.)
- 12 Physique S (obl. et spé.)
- 13 Chimie S (obl. et spé.)
- 14 SVT S (obl. et spé.)

www.annabac.com

49 8411 8
ISBN 978-2-218-93688-3



9 782218 936883

6,90 €

Couverture :
noir et blanc