

Lycée Général et lycée des Métiers de Chamalières

Exercices corrigés de Chimie Terminale S

Pierre-Marie C
Professeur Agrégé de Physique

Année scolaire 2006-2007



Préface

Ce livre regroupe l'ensemble des exercices donnés à mes élèves de Terminale S tronc commun, en Chimie, lors de l'année scolaire 2006-2007. La présentation d'origine des exercices, axée sur une utilisation maximale de la feuille de papier, a été maintenue. Les exercices dont seul le numéro est précisé peuvent être trouvés dans le livre de l'élève *Chimie Terminale S*, éditeur Bordas, 2002.

En plus des exercices et de leurs corrigés, on trouvera ici les devoirs maisons, les devoirs surveillés et les bac blancs. Ce livre est ainsi un outil de travail complet. Un tel document existe aussi en Physique Terminale S et en Spécialité Physique-Chimie Terminale S.

Résoudre tous les exercices Les exercices sont destinés à être tous résolus. Ils sont d'un niveau facile à moyen. Il ne m'a pas été possible pour l'instant d'intégrer des exercices d'un niveau plus élevé. Il ne s'agit donc pas d'un ouvrage uniquement accessible aux meilleurs, bien au contraire : les bons élèves doivent se tourner vers d'autres références plus complètes, et les plus faibles se mettre au travail dès maintenant avec les exercices que je propose sans chercher plus loin.

Un travail sur l'année Je me suis efforcé de me limiter, sur chaque chapitre, à sept exercices, ce qui aboutit en Chimie à environ 90 exercices sur l'ensemble de l'année, pour les 13 chapitres, correspondants à 13 semaines de travail. L'élève se retrouve donc avec un exercice par jour.

Des questions Les questions, généralement aussi au nombre de sept par chapitre, sont là uniquement en guise de simple détente ou pour relever un peu le débat, quand il ne s'agit pas de simples rappels de cours.

Je souhaite à tous mes lecteurs une brillante réussite dans leurs projets. Je serais heureux de recevoir de votre part des commentaires et des signalements d'erreurs.

M. C

Table des matières

I Énoncés	1
II Corrigés	29
III Devoirs à la maison	61
IV Devoirs surveillés	67
V Bacs blancs	97

Première partie

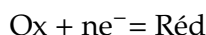
Énoncés

Chapitre 1

Transformations lentes ou rapides

R

Demi-équation Forme générale d'une demi-équation électronique :



Reportez-vous à la méthode distribuée en cours quant à la manière d'équilibrer une demi-équation.

Équations d'oxydoréduction Vous devez être capable d'écrire rapidement et surtout sans erreur l'équation d'oxydoréduction associée à une transformation chimique.

Oxydants et réducteurs Vous devez être capable d'identifier un oxydant (= une espèce capable

de capter un électron) et un réducteur (= une espèce capable de céder un électron).

Dans une équation, vous devez savoir trouver les deux couples mis en jeu.

Facteurs cinétiques La température et la concentration sont, parmi d'autres, deux facteurs cinétiques, *i. e.* leur augmentation s'accompagne *en général* d'une augmentation de la vitesse de réaction.

À partir de résultats expérimentaux (courbes, concentrations, etc.), vous devez être capable d'identifier l'effet de l'un ou de l'autre de ces deux facteurs cinétiques.

M

Oxydant

Couple rédox

Équation rédox

Réducteur

1/2-équation

Facteurs cinétiques

E

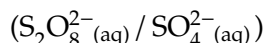
N'oubliez pas les très importants exercices résolus pages 37 et 38

Révisions d'oxydoréduction

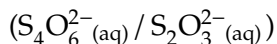
1.1 Équations de réactions

Soient les couples Ox/Réd :

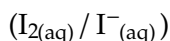
- ion peroxodisulfate/ion sulfate :



- ion tétrathionate/ion thiosulfate :



- diiode/ion iodure :



- a. On verse une solution de diiode dans une solution de thiosulfate de sodium (photo de gauche). La solution de diiode est très rapidement décolorée. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue. Expliquer la décoloration.



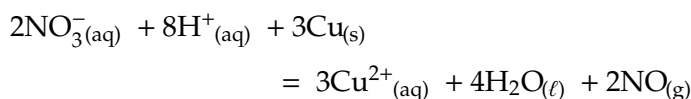
- b. On verse une solution de peroxodisulfate de potassium dans une solution d'iodure de potassium (photo de droite). Une coloration brune apparaît lentement. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue. Expliquer la coloration.

1.2 Reconnaître un oxydant et un réducteur

L'appellation *eau-forte* vient du nom donné par les alchimistes à l'acide nitrique dilué à l'eau. Les *aquafortistes* utilisent cette solution pour graver sur des plaques de cuivre.



Réaction entre l'acide nitrique et le cuivre :



- a. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.
- b. Quels sont les couples oxydant/réducteur mis en jeu ? Écrire leurs demi-équations d'oxydoréduction.
- c. Identifier l'oxydant et le réducteur qui réagissent.

Facteurs cinétiques

1.3 N°20 p. 40 : Influence de la température

1.4 Facteurs cinétiques

On reprends l'étude de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate, telle que vue dans l'exercice 1.1. On réalise des mélanges de différentes concentrations en réactifs, à différentes températures, tel qu'indiqué dans le tableau ci-dessous :

N° mélange	1	2	3
$[S_2O_8^{2-}]$ (mmol.L ⁻¹)	10	20	10
$[I^-]$ (mmol.L ⁻¹)	20	40	20
Température (°C)	18	18	33

- a. À une même date depuis le début des expériences, que peut-on prévoir sur la coloration observée dans les béchers 1 et 2 d'une part, 1 et 3 d'autre part ? Justifier la réponse.
- b. Parmi les méthodes suivantes, indiquer celles qui sont susceptible de convenir pour suivre l'évolution de la réaction :
- pH-métrie ;
 - conductimétrie ;
 - colorimétrie ;
 - mesure de volume gazeux.

P

Oxydoréduction

1.5 N°24 p. 42 : Facteur limitant

1.6 N°23 p. 41 : Dismutation

1.7 N°19 p. 40 : Un dosage rédox

Cinétique

1.8 N°25 p. 42 : Visualisation évolution cinétique

1.9 Liqueur de Fehling

Dans 5 mL de liqueur de Fehling, on introduit 1 mL d'éthanal $CH_3CHO_{(aq)}$. On répartit le mélange dans deux tubes à essais. On chauffe doucement l'un des tubes : un précipité rouge brique se forme. Dans l'autre tube, aucune réaction n'est détectable.

- a. Quel groupe caractéristique a-t-on mis en évidence ?
- b. Quel est le facteur cinétique étudié ?

On recommence l'expérience précédente, mais cette fois on prépare cinq tubes à essais identiques aux pré-

cedents, plus un sixième tube témoin sans éthanal. On plonge un tube dans la glace, puis, toutes les dix minutes, on plonge un nouveau tube dans la glace, jusqu'à la fin de l'expérience au bout de quarante minutes. On obtient un dégradé de couleurs du bleu au rouge, en passant par le vert.



- c. Expliquez. Quel est le facteur cinétique étudié ?

★★

Chapitre 2

Vitesse de réaction

R' R' ✓

Vitesse La vitesse v d'une réaction dont l'avancement est noté x , de volume réactionnel V , est donnée par :

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

Temps de 1/2 réaction Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié de la quantité

de réactif limitant a disparu.

En notant x_{\max} l'avancement maximal de la réaction, et $t_{1/2}$ le temps de demi-réaction, l'avancement de réaction x au temps $t_{1/2}$ est :

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

Q

Q1 Peut-on considérer qu'une réaction est terminée à la date $t = 2 \times t_{1/2}$?

Q2 Pourquoi ne peut-on pas dire que le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concen-

tration des réactifs a été divisée par deux ?

Q3 Décrire une méthode permettant d'évaluer la vitesse de la réaction à une date t , puis une autre méthode permettant de déterminer le temps de demi-réaction.

E

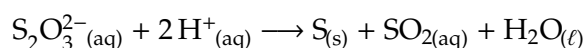
N'omettez pas l'exercice résolu page 56 du livre.

2.1 N°9 p. 57

2.2 N°10 p. 57 : QCM

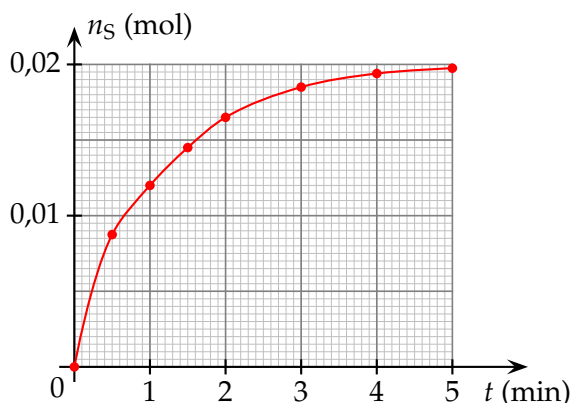
2.3 Dismutation de l'ion thiosulfate

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ réagit avec les ions H^+ pour se transformer en soufre, solide de couleur jaune, et en dioxyde de soufre, selon l'équation :



Cette équation est très belle à montrer, car la solution initialement incolore et limpide, s'opacifie d'un blanc-jaune laiteux caractéristique. Exigez de votre professeur qu'il vous la montre !

On mélange, à 25°C, 40 mL de solution de thiosulfate de sodium de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'acide chlorhydrique de concentration $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on détermine la quantité de matière n_S de soufre formé en fonction du temps. La courbe donnant n_S en fonction du temps est donnée ci-dessous.



- Construire le tableau d'avancement du système, et justifier la limite atteinte par n_S .
- Définir la vitesse de cette réaction. La calculer aux dates $t = 0$ et $t = 2$ min. Justifier la variation de la vitesse.
- On recommence l'expérience en changeant seulement la concentration de l'acide chlorhydrique, maintenant à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. La valeur limite de n_S est-elle modifiée? Les valeurs des vitesses sont-elles modifiées? Justifier les réponses.

P

2.4 N°15 p. 60 : Déterminer une vitesse de réaction volumique

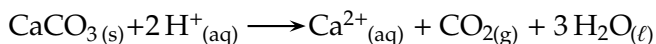
2.5 Spéléologie

Des spéléologues doivent faire l'exploration d'une grotte où ils risquent de rencontrer des nappes de di-

oxyde de carbone CO_2 . À teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort, car il bloque les voies respiratoires.

Le dioxyde de carbone est formé par action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium

CaCO₃ présent dans les roches calcaires :



On se propose d'étudier cette réaction. Dans un ballon, on réalise à la date $t = 0$ s le mélange de 2,0 g carbonate de calcium CaCO₃(s) avec $V_S = 100$ mL d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le dioxyde de carbone formé est recueilli, par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée. Le volume V_{CO_2} de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps est donné par le tableau ci-dessous. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique $P_{\text{atm}} = 1,020 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

t (s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160
V_{CO_2} (mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93

t (s)	180	200	220	240	260	280	300
V_{CO_2} (mL)	97	100	103	106	109	111	113

t (s)	320	340	360	380	400	420	440
V_{CO_2} (mL)	115	117	118	119	120	120	121

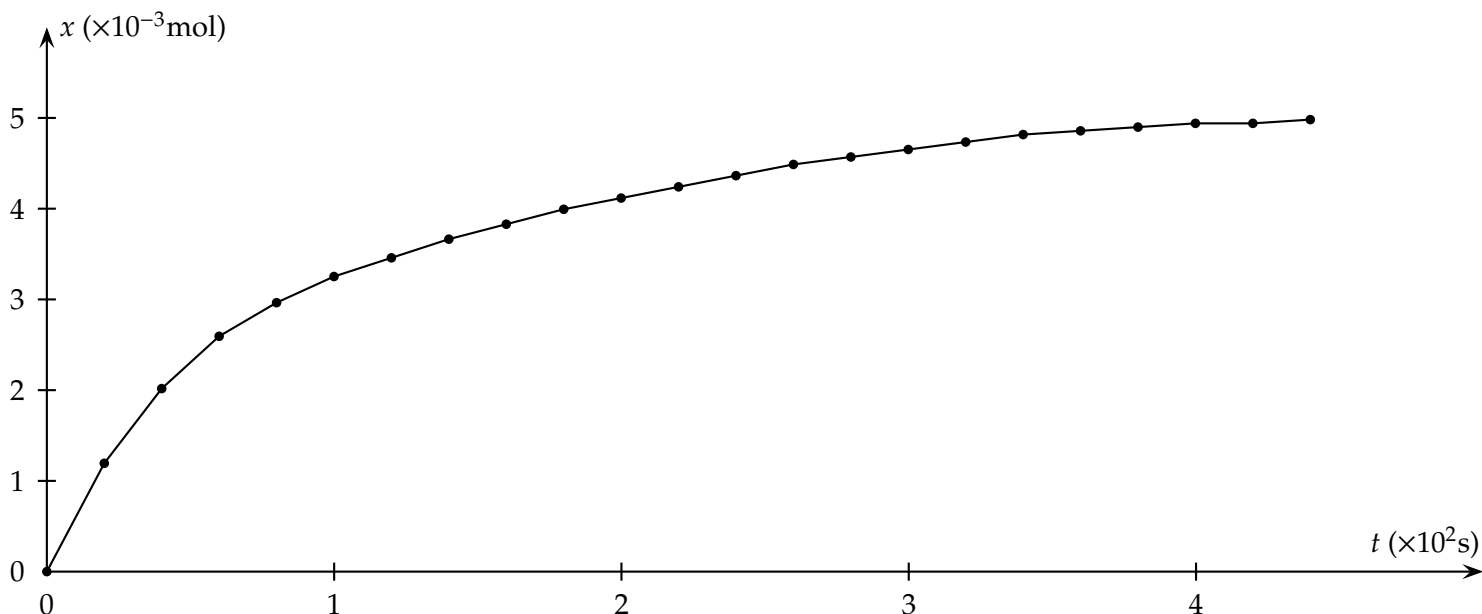
Données :

- Température au moment de l'expérience : 25°C soit $T = 298 \text{ K}$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ S.I.}$;
- Masses molaires, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Ca}) = 40$;
- Densité d'un gaz par rapport à l'air :

$$d = \frac{M}{29}$$

où M est la masse molaire du gaz.

1. Calculer la densité du dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ par rapport à l'air. Dans quelles parties de la grotte est-il susceptible de s'accumuler ?
2. Déterminer les quantités de matières initiales de chacun des réactifs.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire la valeur x_{max} de l'avancement maximum. Quel est le réactif limitant ?
4. a. Exprimer l'avancement x à une date t en fonction de V_{CO_2} , T , P_{atm} et R . Calculer sa valeur numérique à la date $t = 20$ s.
b. Calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience.
5. On a calculé les valeurs de l'avancement x et reporté les résultats sur le graphe ci-dessous.
 - a. Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement x et du volume V de solution.
 - b. Comment varie la vitesse volumique au cours du temps ? Justifier à l'aide du graphe.
 - c. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer graphiquement sa valeur sur le graphe donné.
6. La température de la grotte à explorer est inférieure à 25°C .
 - a. Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse volumique de réaction à la date $t = 0$ s ?
 - b. Tracer, sur le graphe ci-avant, l'allure de l'évolution de l'avancement en fonction du temps dans ce cas.

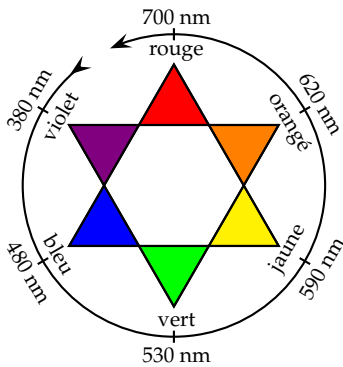


Chapitre 3

La spectrophotométrie, pour l'étude d'une réaction lente

R' R' R'

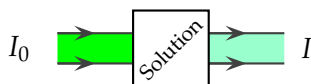
Couleur d'une solution Une solution est colorée si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche. La couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.



Le spectrophotomètre Il est basé sur l'absorption de la lumière par une solution limpide contenant des espèces colorées. Il permet de mesurer une grandeur A appelée absorbance, donnée par la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon, et \log le logarithme décimal.



Loi de Beer-Lambert À une longueur d'onde λ donnée, la relation entre l'absorbance A d'une solution et sa concentration c en espèce colorée est donnée par :

$$A = \varepsilon \ell c$$

où ε est le coefficient d'extinction molaire, typique de chaque espèce colorée, et ℓ est la longueur de solution traversée par le faisceau lumineux. On a ainsi, dans l'hypothèse de concentrations

faibles, proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration c en espèce colorée :

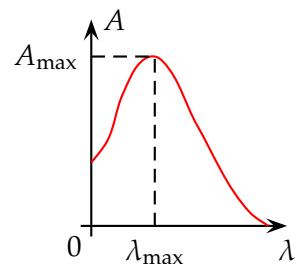
$$A = kc$$

Méthodes de suivi d'une réaction On utilise :

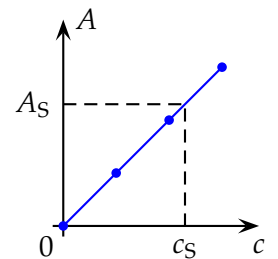
- Un manomètre lorsque la réaction s'accompagne d'un dégagement de gaz ;
- un conductimètre lorsque la réaction fait intervenir des ions ;
- un pH-mètre lorsque la réaction fait intervenir des ions $H^+_{(aq)}$;
- Un spectrophotomètre lorsque la réaction fait intervenir une espèce colorée.

Titrage à l'aide d'un spectrophotomètre Étapes :

- On trace le spectre d'absorption, courbe $A = f(\lambda)$ d'une solution contenant l'espèce colorée, et on recherche la longueur d'onde λ_{max} correspondant au maximum d'absorption.



- À partir de solutions étalons de concentrations connues, on mesure l'absorbance de chaque solution et on trace la droite d'étalonnage $A = f(c)$ pour la longueur d'onde λ_{max} .



- On mesure alors l'absorbance A_S de la solution inconnue, et on en déduit sa concentration c_S par lecture graphique sur la droite d'étalonnage ci-dessus.

M

Méthodes de suivi

Spectrophotométrie

Absorbance

Loi de Beer-Lambert

Q

Q1 Vrai ou faux : Une solution qui présente une couleur violette (magenta) absorbe dans le jaune.

Q2 Vrai ou faux : Une solution qui présente une couleur bleue (cyan) absorbe dans le rouge.

Q3 Pour une solution suffisamment diluée, comment

varie l'absorbance A d'une solution en fonction de la concentration c d'un soluté coloré ?

Q4 Présenter les différentes opérations à réaliser pour déterminer la concentration d'une solution colorée.

Q5 N°8 p. 75

E

N'oubliez pas l'exercice résolu page 74 du livre de Chimie.

Couleurs des solutions

3.1 N°11 p. 75 : Expliquer la couleur d'une solution

3.2 N°12 p. 75 : Retrouver la couleur d'une solution

Loi de Beer-Lambert

3.3 Absorbance d'une solution de permanganate de potassium

a. On travaille à une longueur d'onde λ constante et avec une cuve de longueur $\ell = 1,0$ cm. Quel type de relation existe-t-il entre l'absorbance A et la concentration molaire c de la solution ? Préciser les unités.

b. À 540 nm, l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration $c = 5,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ vaut $A = 0,93$. Quelle est l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration $c' = 8,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ?

3.4 Coefficient d'extinction molaire d'une solution de sulfate de cuivre

La couleur d'une solution de sulfate de cuivre est due à la présence d'ions $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})}$.

Une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) est placée dans une cuve de 1,0 cm de longueur. Le tableau ci-dessous regroupe quelques mesures d'absorbance à différentes longueurs d'onde pour une solution de concentration molaire $c = 2,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

λ (nm)	600	650	700	750	800
A	0,20	0,55	1,15	1,90	1,70
ε (...)					

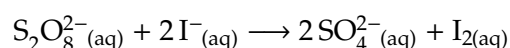
- a. Compléter le tableau.
b. Que peut-on conclure ?

Spectrophotométrie

3.5 N°15 p. 75 : Action de l'eau oxygénée sur les ions iodure

3.6 Spectrophotométrie

À l'aide d'un spectrophotomètre, on étudie la transformation entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure :



Je vous précise que la seule espèce colorée, absorbant pour la longueur d'onde choisie, est le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$.

Toute la solution est placée dans la cuve du spectrophotomètre, dont le volume est $V = 2,0$ mL. Une partie des mesures est regroupée dans le tableau ci-dessous.

t (min)	0	5	10	15	20
A	0	0,50	0,75	0,90	1,00
c (mol.L ⁻¹)					
n (mol)					
dx/dt (mol.min ⁻¹)	4×10^{-7}	1×10^{-7}	8×10^{-8}	5×10^{-8}	2×10^{-8}
v (...)					

- a. L'absorbance est proportionnelle à la concentration : $A = k \times c$, avec $k = 1\,000$ L.mol⁻¹ lors de l'expérience présente. Complétez la troisième ligne du tableau.
- b. Indiquez la relation entre la concentration c en diiode et la quantité de matière n de diiode. Une fois cela fait, complétez la quatrième ligne du tableau.
- c. Dressez un tableau d'avancement de la réaction. Une fois cela fait, donnez la relation entre l'avancement x et la quantité de matière n de diiode.
- d. La sixième ligne donne les valeurs de la dérivée de l'avancement par rapport au temps. Bonus : expliquez comment j'ai fait pour compléter cette ligne !
- e. À l'aide de la définition de la vitesse, complétez la dernière ligne. Précisez bien l'unité en tête de ligne.

Autres méthodes de suivi d'une réaction lente

3.7 N°16 p. 77 : Suivi d'une réaction par mesure de la pression

Interprétation microscopique

3.8 N°1 p. 94

Chapitre 4

Les deux sens d'une réaction chimique

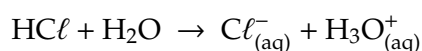
R

Le pH et sa mesure Le pH est lié à la concentration des ions oxonium H_3O^+ par :

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

Solution d'acide chlorhydrique Dans une telle solution, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$.

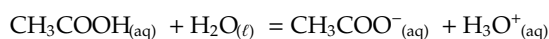
La transformation entre le chlorure d'hydrogène gazeux $\text{HCl}_{(g)}$ et l'eau est **totale** :



On dit que l'acide chlorhydrique est un **acide fort** dans l'eau.

Solution d'acide éthanoïque Dans une telle solution, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$.

La transformation entre l'acide éthanoïque et l'eau n'est pas totale :



On dit que l'acide éthanoïque est un **acide faible** dans l'eau.

Équilibre chimique Une transformation non-totale et réversible donne lieu à un équilibre chimique, c'est-à-dire une situation dans laquelle les réactifs et les produits coexistent à des concentrations fixes, constantes.

On utilise un signe égal (=) ou une double flèche (\rightleftharpoons) pour indiquer l'existence d'un équilibre dans une équation-bilan.

Équilibre dynamique À l'état d'équilibre, il y a constamment des réactifs qui se transforment en produits (sens $\xrightarrow{1}$) et inversement des produits qui se transforment en réactifs (sens $\xleftarrow{2}$).

Les vitesses de ces deux transformations étant *égales*, les concentrations respectives des réactifs et des produits restent constantes et fixes.

Taux d'avancement Le taux d'avancement τ d'une réaction est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

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

M

Acide Base	pH pH-mètre	Avancement final Taux d'avancement	Équilibre Réaction réversible
---------------	----------------	---------------------------------------	----------------------------------

Q

Q1 En prenant deux exemples, expliquer ce que sont un acide fort et un acide faible.

Q2 Reprendre la question précédente en introduisant le taux d'avancement final.

Q3 N°5 p. 114 : **Équilibre dynamique.**

Q4 Comment appelle-t-on une espèce qui est à la fois l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple acide-base ?

Q5 Comment qualifie-t-on un système lorsque les quantités de matière des différentes espèces qu'il contient n'évoluent plus ?

Q6 Calculez la concentration molaire des ions H_3O^+ dans une solution d'acide chlorhydrique de pH égal à 2,8, puis dans une solution d'ammoniac $\text{NH}_3_{(aq)}$ de pH égal à 9,2.

Q7 N°13 p. 115 : **pH et concentration**

E

N'oubliez pas l'exercice résolu page 113 du livre.

Force des acides

4.1 Préparation de l'acide chlorhydrique

Une solution d'acide chlorhydrique a été obtenue en dissolvant 1,0 L de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ dans

l'eau distillée, de façon à obtenir un volume de solution égal à 1,0 L.

a. Écrire l'équation-bilan de la dissolution du chlorure d'hydrogène gazeux dans l'eau.

- b. Calculez la concentration molaire de cette solution.
c. Calculez le pH de cette solution. Justifiez le calcul.

On désire, à partir de la solution précédente, préparer 200 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de pH égal à 2,7.

- d. Calculez le volume de solution mère à diluer pour réaliser cette préparation.
e. Indiquez le mode opératoire et la verrerie nécessaire.

4.2 L'acide bromhydrique

L'acide bromhydrique est une solution de bromure d'hydrogène HBr dans l'eau.

On mesure la conductance d'une solution d'acide bromhydrique de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une cellule conductimétrique constituée de deux électrodes de platine de surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ et distantes d'une longueur $\ell = 1,0 \text{ cm}$.

On trouve $G = 4,28 \text{ mS}$.

- a. Calculer la conductivité de la solution. Préciser l'unité.
b. En déduire la valeur de la concentration molaire des ions H_3O^+ dans la solution. Préciser l'unité.
c. Quel est le taux d'avancement final de la réaction du bromure d'hydrogène sur l'eau ?
Conclure : le bromure d'hydrogène est-il un acide fort ou un acide faible ?

Données : Conductivités molaires ioniques :

$$\begin{cases} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \\ \lambda_{\text{Br}^-} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

4.3 L'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est une solution de fluorure d'hydrogène HF dans l'eau. Le pH d'une solution S_1 d'acide fluorhydrique, de concentration $c_1 = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, est égal à 2,6.

- a. La réaction du fluorure d'hydrogène avec l'eau est-elle totale ? Justifier la réponse.
b. Comment doit-on écrire l'équation de cette réaction ? L'écrire.

- c. Calculer son taux d'avancement final.

Solution saturée

4.4 Dissolution du chlorure d'argent

On introduit progressivement du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ dans de l'eau. Lorsque le solide ne se dissout plus, on mesure la conductivité de la solution : $\sigma = 0,19 \text{ mS.m}^{-1}$.

- a. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'argent dans l'eau.
b. Construire le tableau d'évolution de la réaction en notant V le volume de la solution.
c. Calculer les concentrations des espèces ioniques en solution. Peut-on qualifier le chlorure d'argent de solide peu soluble dans l'eau ?

Données : conductivités molaires ioniques :

$$\lambda(\text{Ag}^+) = 6,2 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Effet de la dilution

4.5 Modification du taux d'avancement

Une solution S d'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ de concentration apportée $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 3,9.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.
- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. Est-elle totale ?
- Par dilution de S , on obtient une solution S' d'acide propanoïque de concentration apportée $c' = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le taux d'avancement final vaut alors $\tau = 0,40$.
 - Dans quel sens a évolué la réaction lors de la dilution ?
 - Calculer le pH de la solution S' .

4.6 N°21 p. 116 : Même pH, τ différents

Chapitre 5

État d'équilibre d'un système chimique

R

Conductance La conductance G en siemens (S) d'une solution est proportionnelle à la conductivité σ :

$$G = K\sigma \text{ avec } K = \frac{S}{\ell}$$

Conductivité La conductivité σ d'une solution électrolytique est lié aux concentrations molaires des ions (cations et anions) par la relation :

$$\sigma = \lambda_{M^+}[M^+_{(aq)}] + \lambda_{X^-}[X^-_{(aq)}]$$

où les λ sont les conductivités molaires partielles des ions.

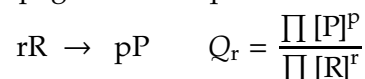
Unités : σ en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$), λ_i en siemens mètre carré, par mole ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), $[X_i]$ en mole par mètres-cube ($mol \cdot m^{-3}$).

État d'équilibre À l'état d'équilibre, les quantités de matières n'évoluent plus.

Cet état d'équilibre est dynamique.

Quotient de réaction Vous devez être capable d'écrire le quotient de réaction Q_r pour n'importe quelle

réaction. Un quotient de réaction doit toujours être accompagné d'une équation de la réaction :



Constante d'équilibre Le quotient de réaction prends à l'équilibre une valeur particulière, indépendante de la composition initiale, qui est appelée constante d'équilibre K :

$$Q_{r,eq} = K$$

Détermination La mesure de la conductivité σ d'une solution permet parfois de déterminer toutes les concentrations des ions, et par suite de calculer la constante d'équilibre.

Taux d'avancement final Pour une transformation donnée, le taux d'avancement dépend :

- de la constante d'équilibre ;
- de l'état initial du système.

M

Conductivité

État initial, déséquilibre

Quotient de réaction

Siemens

Conductance

État final, équilibre

Constante d'équilibre

Taux d'avancement final

E

N'oubliez pas l'exercice résolu page 131.

Quotient de réaction

5.1 Réactions de précipitation

- Écrire les équations de précipitation du chlorure d'argent $AgCl$, du sulfate d'argent Ag_2SO_4 et l'équation de dissolution du phosphate d'argent Ag_3PO_4 .
- Donner, dans chaque cas, l'expression du quotient de réaction.

Conductimétrie

5.2 Acide méthanoïque

La conductivité σ , à $25^\circ C$, d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCO_2H , de concentration molaire apportée $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, est égale à $447 \mu S \cdot cm^{-1}$.

Comment déterminer, dans l'état d'équilibre, les va-

leurs des concentrations molaires des espèces chimiques en solution ?

Avancement final

5.3 Réaction entre acides

Une solution aqueuse de volume V est obtenue en introduisant dans de l'eau $0,010 \text{ mol}$ d'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ (principe actif de la vitamine C) et $0,010 \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium $Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$.

La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide ascorbique et l'ion éthanoate est égale à $4,9$ à $25^\circ C$. Déterminer la valeur de l'avancement de la réaction dans l'état d'équilibre.

Constante d'équilibre

5.4 Acide éthanoïque

On considère la réaction de l'acide éthanoïque

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ sur l'eau.

- Écrire l'équation de la réaction et donner l'expression de sa constante d'équilibre.
- Pour un état d'équilibre à 25°C :

$$\begin{cases} [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

Quelle est la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction ?

5.5 Acide lactique

Une solution aqueuse de volume $V = 2,0 \text{ L}$ est obtenue en apportant $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide lactique de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, noté HA, dans le volume d'eau nécessaire. À 25°C , la concentration à l'équilibre en acide HA est de $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide et l'eau.
- Calculer les concentrations molaires effectives des espèces ioniques en solution. En déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction.

5.6 N°11 p. 133 : Ammoniac

5.7 Réaction entre acides

Un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse a été obtenu en apportant $n_1 = 2,50 \text{ mmol}$ d'acide méthanoïque $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$ et $n_2 = 5,00 \text{ mmol}$ d'éthanoate de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$. Dans l'état d'équilibre, à 25°C , sa conductivité vaut $\sigma = 0,973 \text{ S.m}^{-1}$.

- Écrire l'équation de la réaction et établir son tableau d'avancement.
- Exprimer la conductivité σ en fonction de l'avancement $x_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre.
- En déduire la valeur $x_{\text{éq}}$ de l'avancement dans l'état d'équilibre.

- Déterminer, à l'état d'équilibre, les concentrations molaires effectives des espèces chimiques participant à la réaction.
- Déterminer la constante d'équilibre.

Données : conductivités molaires ioniques à 25°C :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} &= \lambda_1 = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \\ \lambda_{\text{HCOO}^-} &= \lambda_2 = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \\ \lambda_{\text{Na}^+} &= \lambda_3 = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Effet de la dilution

5.8 Acide fluorhydrique

On détermine la conductivité de solutions d'acide fluorhydrique de diverses concentrations c . Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

$c \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	10	1,0	0,10
$\sigma \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$	90,0	21,85	3,567

- Écrire l'équation de la réaction du fluorure d'hydrogène HF sur l'eau. Donner l'expression du quotient de réaction associé.
- Déterminer les concentrations effectives des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{F}^-_{(\text{aq})}$ dans ces trois solutions.
- Montrer que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre associé à l'équation de la réaction étudiée ne dépend pas de la concentration de la solution. Comment appelle-t-on ce quotient dans ce cas ?
- Calculer le taux d'avancement de la réaction pour chacune des solutions.
- Comment varie ce taux d'avancement avec la dilution de la solution ?

Données : conductivités molaires ioniques à 25°C :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} &= 3,50 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \\ \lambda_{\text{F}^-} &= 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



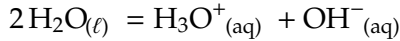
Chapitre 6

Réactions acido-basiques en solution

R'

R'

Autoprotolyse L'eau est capable de s'ioniser partiellement selon l'équation :



appelée autoprotolyse de l'eau. Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre appelée produit ionique de l'eau, et notée K_e , telle que :

$$Q_{r,\text{éq}} K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

À 25°C, $K_e = 10^{-14}$.

Notation p On note :

$$\text{p}K_e = -\log K_e \quad \text{et} \quad \text{p}K_A = -\log K_A$$

À 25°C, $\text{p}K_e = 14$.

Calcul du pH À partir de la concentration en ions oxonium :

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

À partir de la concentration en ions hydroxyde :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-]$$

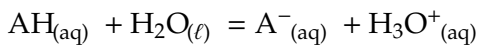
Vous devez savoir démontrer cette formule à partir des précédentes.

Échelle d'acido-basicité Une solution est :

- acide si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$;
- basique si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$;
- neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Repérer l'acidité ou la basicité par rapport à $\text{pH} = 7$ est valable uniquement exactement à 25°C, où $\text{p}K_e = 14$.

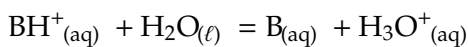
Acide sur l'eau L'équation de la réaction d'un acide AH sur l'eau s'écrit, A^- étant la base conjuguée :



La constante d'équilibre de cette équation est noté K_A et est appelée constante d'acidité :

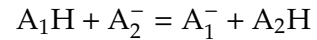
$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Si l'on préfère noter le couple acido-basique (BH^+ / B) :



$$K_A = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Réaction entre acides Imaginons la réaction entre l'acide A_1H d'un couple (A_1H / A_1^-), de constante d'acidité K_{A_1} , et la base A_2^- d'un couple (A_2H / A_2^-) de constante d'acidité K_{A_2} :



Vous devez savoir démontrer que la constante d'équilibre de cette équation s'écrit :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

Relation Vous devez savoir démontrer la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Domaines de prédominance Vous devez être capable, connaissant le pH d'une solution aqueuse et le $\text{p}K_A$ du couple acide/base, d'indiquer l'espèce prédominante :

- $\text{pH} < \text{p}K_A - 1 \Rightarrow \text{AH}$ prédomine ;
- $\text{pH} > \text{p}K_A + 1 \Rightarrow \text{A}^-$ prédomine.

Diagramme de prédominance

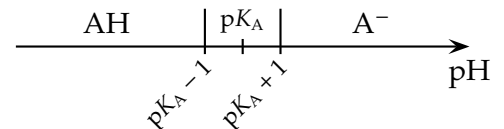
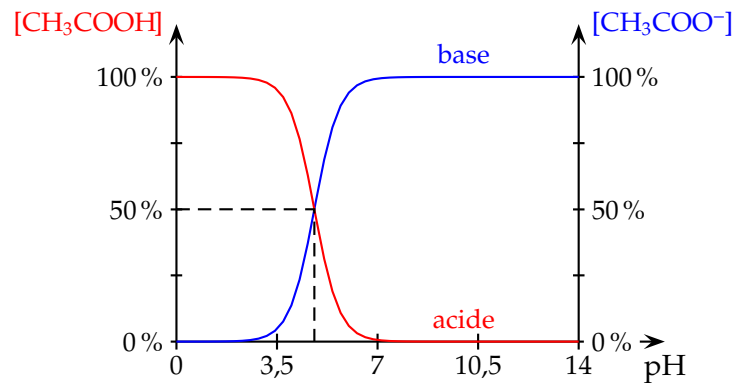


Diagramme de distribution Exemple pour l'acide éthanoïque CH_3COOH tel que $\text{p}K_A = 4,8$:



Autres points importants Voir le résumé du chapitre 7.

M

Échelle de pH

Autoprotolyse de l'eau

Produit ionique de l'eau

Dissociation d'un acide

Constante d'acidité

Réaction entre acides

Espèce prédominante

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution

Q

Q1 Donner une définition ou un schéma pour chacun des mots clefs ci-dessus.

Q2 Démontrer la relation entre la concentration en ions hydroxyde $[\text{OH}^-]$ et le pH.

Q3 Démontrer la relation liant le pH, le $\text{p}K_{\text{A}}$ et les concentrations des formes acide $[\text{AH}]$ et basique $[\text{A}^-]$

du couple acido-basique.

Q4 N°4 p. 149

Q5 N°6 p. 149

Q6 Que vaut le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple $(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})$? Justifier. Même question pour le couple $(\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-)$.

E

N'omettez pas l'exercice résolu page 148.

6.1 N°18 p. 150 : Le couple HF/F^-

6.2 N°20 p. 150 : La vitamine C

6.3 Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite, constituant actif de l'eau de Javel, est la base conjuguée de l'acide hypochloreux ClOH , acide instable, qui se forme lorsque l'on ajoute un acide dans l'eau de Javel.

- À quel couple acide/base appartient le constituant actif de l'eau de Javel ?
- À partir de quel pH peut-on considérer que ce constituant actif est prédominant ?
- Calculer le rapport :

$$\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClOH}]_{\text{éq}}}$$

pour un pH égal à 7,5. Ce pH correspond à celui d'une eau à laquelle on a ajouté deux gouttes d'eau de Javel diluée (dite à 10 volumes).

On constate que le dioxyde de carbone de l'air entraîne la formation de l'acide hypochloreux dans l'eau de Javel. Le dioxyde de carbone dissous est l'acide du couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-)$.

- Quels réactifs interviennent dans cette réaction ? Écrire son équation.
- Déterminer la constante d'équilibre K associée en fonction de K_{A_1} et K_{A_2} .

Données : $(\text{ClOH} / \text{ClO}^-) : \text{p}K_{\text{A}_1} = 7,3$
 $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) : \text{p}K_{\text{A}_2} = 6,4$

6.4 N°23 p. 151 : Deux acides

6.5 N°28 p. 151 : Acides carboxyliques

6.6 N°29 p. 152 : Détermination d'un $\text{p}K_{\text{A}}$

6.7 Trois acides

On dispose des trois solutions suivantes :

- A** : solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- B** : solution d'acide éthanoïque de concentration molaire $c_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, de $\text{p}K_{\text{A}_2} = 4,8$;
- C** : solution d'acide méthanoïque de concentration molaire $c_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, de $\text{p}K_{\text{A}_3} = 3,8$.

On obtient une solution D en mélangeant 100 mL de solution A avec 100 mL de solution B.

À la solution D obtenue, on ajoute ensuite 100 mL de solution C, ce qui conduit à la solution E.

- Donner la valeur du pH de la solution A.
- Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui se produit dans la solution D.
- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée et calculer sa valeur ; conclure.
- Donner la composition de la solution D en ses espèces présentes en quantité notables ; en déduire le pH de la solution D.
- Donner l'équation de la réaction qui se produit dans la solution E et exprimer sa constante d'équilibre associée. Calculer sa valeur.

Chapitre 7

Titrages pH-métriques

R'

Indicateur coloré Un indicateur coloré acido-basique est une espèce dont la couleur des formes acide $HInd$ et basique Ind^- sont différentes.

Zone de virage Dans la zone de virage, $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$, les formes acides et basiques sont en concentrations proches et l'indicateur a sa teinte sensible, mélange des couleurs des teintes acide et basique.

Choix d'un indicateur À partir d'une courbe $pH = f(V)$, vous devez être capable de choisir un indicateur coloré adapté au dosage colorimétrique. Typiquement le saut de pH doit être dans la zone de virage de l'indicateur.

Réaction de dosage Totale, rapide, unique, équivalence facile à repérer.

Repérage de l'équivalence Le point E d'équivalence est un *point d'inflexion* de la courbe $pH = f(V)$: la concavité de la courbe change en ce point.

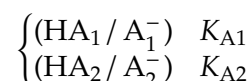
Le volume à l'équivalence s'obtient en repérant le maximum de la courbe dérivée :

$$\frac{dpH}{dV} = g(V)$$

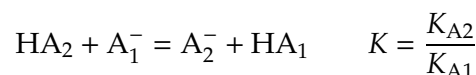
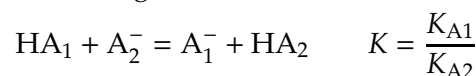
pH à l'équivalence Le pH à l'équivalence vaut :

- 7 pour un dosage acide fort-base forte ; le point d'équivalence s'obtient :
 - grâce à la valeur 7 du pH ;
 - grâce au maximum de la courbe dérivée ;
 - grâce à la méthode des tangentes.
- Supérieur à 7 pour un dosage acide faible-base forte ;
- Inférieur à 7 pour un dosage acide fort-base faible.

Réactions acido-basique Soit deux couples acido-basiques n°1 et n°2 :



On peut envisager comme réactions :



M

Titrage	Suivi colorimétrique	pH à l'équivalence	Zone de virage
Réaction de dosage	Équivalence	Volume à l'équivalence	Méthode des tangentes
Suivi pH-métrique	Saut de pH	Indicateur coloré	Méthode de la dérivée

Q

Q1 Donner une définition pour chacun des mots clefs ci-dessus.

Q2 N°4 p. 168

E

N'oubliez pas l'exercice résolu page 167

Réactions acido-basiques

7.1 N°11 p. 168 : Acide hypochloreux & ammoniac
Prédominance

7.2 N°12 p. 169 : Acide méthanoïque
Indicateurs colorés

7.3 N°16 p. 169 : Vert de malachite

Titrages

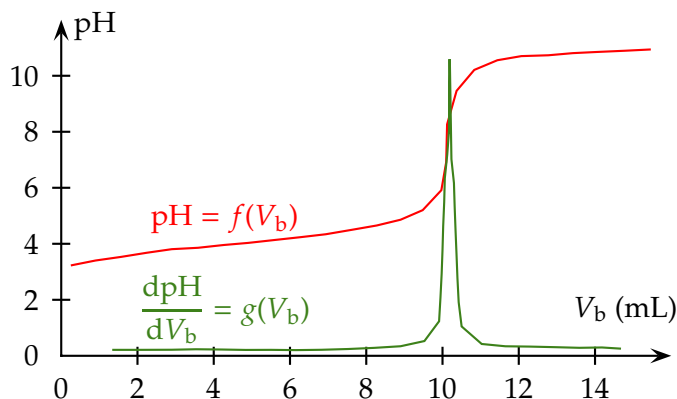
7.4 N°17 p. 169 : Dosage d'un acide

7.5 Titrage du Coca-Cola

On introduit dans un bécher un volume $V_a = 20,0$ mL de Coca-Cola. On place sous agitation magnétique pendant une heure, afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissout. On se propose de doser l'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration c_a contenu dans cette

boisson par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les valeurs indiquées par un pH-mètre ont permis de tracer la courbe de titrage et la courbe dérivée, représentées sur la figure ci-après, où V_b est le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé. On suppose qu'une fois le dioxyde de carbone dissout éliminé, l'acide benzoïque est le seul acide présent dans le Coca-Cola.



- Écrire l'équation de la réaction de titrage.
- Déterminer, à l'aide des courbes et des données du texte, la concentration initiale du Coca-Cola en acide

benzoïque.

- Donner, en utilisant la courbe de titrage, la valeur du pH obtenu pour un volume $V_b = 6,0 \text{ mL}$.
- En déduire la concentration, puis la quantité de matière d'ions hydroxyde $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ restant dans le béccher pour $V_b = 6,0 \text{ mL}$.
- Dresser le tableau d'évolution du système correspondant à $V_b = 6,0 \text{ mL}$.
- Utiliser les réponses aux deux questions précédentes pour calculer le taux d'avancement final de la réaction de titrage pour $V_b = 6,0 \text{ mL}$. La réaction de titrage peut-elle être considérée comme totale ?
- Proposer un indicateur coloré approprié pour mettre en évidence l'équivalence au cours du titrage. Justifier le choix.

Indicateurs colorés	Zones de virage
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2
Rouge de chlorophénol	5,2 - 6,8
Rouge de crésol	7,2 - 8,8
Phénolphthaléine	8,2 - 10,0
Jaune d'alizarine	10,0 - 12,1

7.6 N°19 p. 170 : Nettoyant et détachant

7.7 N°21 p. 171 : Effet de la dilution

★★

Chapitre 8

Évolution spontanée d'un système chimique

R

Spontanéité Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre.

Quotient Vous devez savoir écrire l'expression littérale du quotient de réaction Q_r et savoir calculer sa valeur dans un état donné du système.

Critère Critère d'évolution spontanée : au cours du

temps, la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K .

$Q_r < K \Leftrightarrow$ Évolution sens direct $\xrightarrow{1}$;

$Q_r > K \Leftrightarrow$ Évolution sens indirect $\xleftarrow{2}$;

$Q_r = K \Leftrightarrow$ Équilibre.

M

Équilibre

Quotient de réaction

Sens direct

Évolution spontanée

Constante d'équilibre

Sens indirect

E

N'oubliez pas l'exercice résolu page 189.

8.1 N°2 p. 190

8.3 N°18 p. 192 : Formation de l'éthanoate d'éthyle

8.2 N°15 p. 192 : La méthylamine

8.4 N°22 p. 193 : Équilibre de précipitation

★★
★

Chapitre 9

Les piles

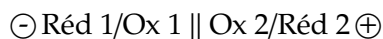
R'

Pile Une pile est un dispositif mettant en jeu des transformations chimiques spontanées permettant de récupérer de l'énergie électrique. Cette récupération est rendue possible en séparant les espèces chimiques, espèces connues comme donnant lieu à une transformation chimique spontanée.

Demi-pile Chaque demi-pile est constituée des deux espèces du couple (Ox/Réd) considéré. Si les deux espèces sont en solution, on rajoute une électrode inerte (graphite ou tungstène) afin de pouvoir connecter le circuit électrique.

Pont salin Le pont salin assure l'électroneutralité des solutions, en permettant le transfert de charges entre les deux demi-piles.

Schématisation Vous devez être capable de donner le schéma d'une pile : deux demi-piles, pont salin, circuit électrique. Vous devez être capable de donner le schéma formel :



Électrodes L'électrode où a lieu la réduction est appelée cathode, l'anode étant l'électrode où a lieu l'oxydation.

Fonctionnement Vous devez être capable de tout retrouver sur le fonctionnement d'une pile à partir de la donnée d'un seul renseignement. Une seule des indications de la liste suivante permet de retrouver toutes les autres : la polarité, la position de la cathode ou de l'anode, le sens du courant, le sens des électrons, la réaction aux électrodes, le sens de déplacement des ions, la réaction ayant lieu lorsque la pile débite.

fém La force électromotrice e d'une pile correspond à sa tension « à vide ». Elle s'exprime en volts, se mesure avec un voltmètre, et ne dépend que des couples en jeux et des concentrations des solutions utilisées.

Débit Lorsque la pile débite un courant I sous une tension U_{PN} , on a :

$$U_{PN} = e - rI$$

où r est la résistance interne de la pile, en ohms (Ω).

Hors-équilibre Une pile est un système hors-équilibre, qui débite un courant tant que la réaction chimique n'est pas terminée. Lorsque l'équilibre est atteint, la pile est usée.

Intensité L'intensité d'un courant est le quotient de la charge sur le temps :

$$I = \frac{dq}{dt} \approx \frac{\Delta q}{\Delta t}$$

Faraday Le Faraday correspond à la charge d'une mole d'électrons :

$$1 \mathcal{F} = eN_A \approx 96\,500 \text{ C}$$

Quantité de matière Si on note x l'avancement de la réaction ayant lieu dans la pile, y le nombre d'électrons échangés entre les deux espèces des couples (Ox/Réd), la quantité de charges Δq débitee vaut :

$$\Delta q = xy\mathcal{F}$$

Capacité La capacité C d'une pile est le produit de l'intensité I par la durée de fonctionnement t :

$$C = It$$

M

Pile	Polarité	Force électromotrice	Faraday
Pont salin	Porteurs de charge	Système hors-équilibre	Capacité

E

N'oubliez pas l'exercice résolu page 210.

Constitution d'une pile

- 9.1** N°10 p. 211 : Indications de l'ampèremètre
9.2 N°11 p. 212 : Variations des concentrations des

ions

Piles en fonctionnement

- 9.3** N°14 p. 212 : Usure d'une pile cadmium-argent

9.4 N°13 p. 212 : Fonctionnement d'une pile zinc-fer
Piles usuelles

9.5 N°18 p. 213 : Piles boutons

9.6 N°19 p. 213 : Alimentation d'une radio

Capacité

9.7 N°22 p. 215 : Capacité d'une pile zinc-argent

9.8 N°23 p. 215 : Fonctionnement d'une pile fer-aluminium

Chapitre 10

L'électrolyse, une transformation forcée

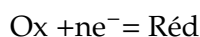
R

Forcée L'électrolyse est une transformation forcée (elle se produit dans le sens inverse du sens spontané).

Électrodes L'électrode où a lieu la réduction est appelée cathode, l'anode étant l'électrode où a lieu l'oxydation.

Lorsque l'on veut éviter des réactions parasites, on utilise des électrodes *inertes*, par exemple en graphite (C_(s) quasiment pur) ou en platine (Pt).

Oxydation & réduction À partir de la donnée du sens du courant imposé par le générateur, vous devez savoir expliquer où se produit l'oxydation (anode) et où se produit la réduction (cathode).



Sur la demi-équation, on voit que la réduction est une consommation d'électron, donc côté ⊕ du générateur ; et l'inverse, côté ⊖, pour l'oxydation.

Réactions Vous devez être capable de retrouver les réactions, à partir de la description de ce qui a lieu pendant l'expérience aux électrodes et de la donnée d'une liste de couples oxydant/réducteur.

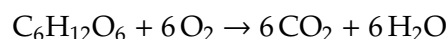
Accumulateurs Dans une électrolyse, la réaction est inverse (= sens forcé) à celle ayant lieu dans une pile (= sens spontané). On peut donc envisager de recharger les piles. En pratique cela ne marche que pour certains couples, et dans ce cas on parle de pile rechargeable ou accumulateur.

Le fait que la réaction d'électrolyse soit exactement l'inverse de la réaction de débit de la pile

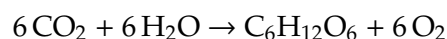
implique que l'on peut ré-utiliser les formules :

$$I = \frac{dq}{dt} \quad \text{et} \quad Q = xy\mathcal{F} = n_e\mathcal{F}$$

Bio Dans une cellule, la respiration est une transformation spontanée :



La photosynthèse étant la transformation inverse, forcée :



Tests Voici un rappel de quelques tests d'identification courants :

- Dihydrogène H_{2(g)} : détonation au contact d'une flamme ;
- Dioxygène O_{2(g)} : ravive une braise ;
- Dichlore, gazeux Cl_{2(g)} ou dissous Cl_{2(aq)} : décolore un colorant comme l'indigo ;
- Dépôt de cuivre Cu_(s) : couleur cuivrée (= rouge) ;
- Ions hydroxyde OH⁻_(aq) : pH > 7, teinte basique rose pour la phénolphtaléine ;
- Ions oxonium H₃O⁺_(aq) : pH < 7, teinte acide jaune pour le bleu de bromothymol (BBT) ;
- Ions cuivre Cu²⁺_(aq) : teinte bleue en solution aqueuse, précipité blanc Cu(OH)_{2(s)} avec les ions hydroxyde ;
- Ions chlorure Cl⁻_(aq) : précipité blanc AgCl_(s) qui noircit à la lumière avec les ions argent Ag⁺_(aq) ;

M

Électrolyse

Inertes

Anode

Tests

Électrodes

Cathode

Accumulateur

Photosynthèse

Q

Q1 Définir chacun des mots clefs ci-dessus.

Q2 Donner, pour chacun des couples suivants : (H⁺/H₂) et (O₂/H₂O), la demi-équation d'oxydoréduction. Indiquer en quoi l'eau intervient dans le premier couple. Indiquer quelle type de réaction (oxydation ou réduction) peut subir l'eau dans chaque cas, et

à quelles électrodes ces réactions vont avoir lieu dans le cas d'une électrolyse avec deux électrodes inertes.

Q3 Proposez une interprétation de l'expérience d'« électrolyse à anode soluble » menée en cours, dans laquelle on avait constaté la disparition de l'anode en faisant circuler un courant entre deux électrodes de cuivre, plongées dans une solution de sulfate de cuivre.

N'omettez pas les applications pages 222 et 224, et l'exercice résolu page 230.

10.1 N°9 p. 231 : **Électrolyse d'une solution aqueuse de permanganate**

10.2 N°10 p. 232 : **Bilan chimique lors d'une électrolyse**

10.3 **Électrolyse d'une solution de nitrate de plomb**

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de plomb entre une cathode de plomb et une électrode inattaquable de graphite. Les ions nitrate sont indifférents. Du plomb se dépose à la cathode, et il se forme un gaz incolore à l'anode.

- Écrire les équations des réactions s'effectuant à la cathode, à l'anode et le bilan de l'électrolyse.
- Déterminer la masse de plomb déposée après $\Delta t = 20$ minutes d'électrolyse par un courant constant d'intensité $I = 2$ A.

Données : $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$;

Couples oxydant/réducteur : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$;

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$;

10.4 **Accumulateur au plomb**

Gaston Planté, physicien français (1834-1889), construisit le premier accumulateur électrique, un accumulateur au plomb, en 1859.

Cet accumulateur est constitué de deux électrodes en plomb, dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$: c'est la borne positive (sous-entendu : de l'accumulateur utilisé en générateur). Les deux électrodes plongent dans une solution très concentrée d'acide sulfurique ($2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$). Les deux électrodes sont recouvertes de sulfate de plomb (précipité) PbSO_4 .

Les couples rédox mis en jeu sont : $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ et PbSO_4/Pb . On remarquera que le sulfate de plomb est à la fois oxydant d'un couple et réducteur de l'autre couple — un peu comme les *amphotères* ou *ampholytes* pour les couples acide/base.

- Expliquez la différence entre un accumulateur et une pile.
- Écrire l'équation de la charge de l'accumulateur.
- Écrire l'équation de la décharge de l'accumulateur.

On se reportera très utilement à l'énoncé de Spécialité 15 pour d'autres rappels et d'autres exercices.

Chapitre 11

Estérification et hydrolyse

R'

Groupes caractéristiques Dans une formule développée donnée, vous devez être capable de reconnaître les groupes caractéristiques suivants :

- Alcools -OH
- Aldéhydes -CO-H
- Cétones -CO-R
- Acide carboxylique -COOH
- Ester -COOR

Réactions lentes Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont lentes.

Équilibre Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre, et conduisent à un état d'équilibre.

Estérification À partir de la formule développée d'un ester, vous devez être capable de retrouver la formule développée de l'alcool et de l'acide carboxylique ayant servi à synthétiser l'ester : la chaîne carbonée de l'alcool remplace l'hydrogène porté par l'oxygène de l'acide carboxylique.

Contrôle n°1 Il est possible de modifier la vitesse des réactions d'estérification et d'hydrolyse :

- En utilisant la température, facteur cinétique ;
- En utilisant un catalyseur.

Contrôle n°2 Il est possible de modifier le taux d'avancement final des réactions d'estérification et d'hydrolyse :

- Par ajout d'un réactif ;
- Par élimination d'un produit (distillation...).

On parle dans ces cas de *déplacement d'équilibre*.

Rendement Le rendement η d'une transformation chimique est le rapport :

$$\eta = \frac{n_{\text{éq}}}{n_{\text{max}}}$$

où $n_{\text{éq}}$ est la quantité de matière obtenue, et n_{max} la quantité de matière dans l'hypothèse d'une réaction totale.

M

Alcools

Aldéhydes

Cétones

Acides carboxyliques

Esters

Estérification

Hydrolyse

Équilibre

Réaction lente

Catalyseur

Facteurs cinétiques

Rendement

Q

Q1 Donnez une définition pour chacun des mots clefs ci-dessus.

Q2 Soit un système chimique formé par un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol. Au bout d'un certain temps, on veut vérifier que ce système est bien à l'équilibre ; proposer un protocole expérimental.

Q3 On considère le propan-2-ol. S'agit-il d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire ? Indiquer l'ester qu'il peut donner par réaction avec l'acide acétique.

Q4 Écrire la formule du propanoate de butyle. Indiquer les réactifs permettant d'obtenir un tel produit.

Q5 On considère un mélange constitué d'3 mole d'acide acétique, de 2 moles d'éthanol, d'1 mole d'acé-

tate d'éthyle et de 10 moles d'eau. Écrire l'équation de la réaction d'estérification, calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$, indiquer le sens de la réaction et les quantités finales de réactifs et de produits sachant que $K = 4$.

Q6 Recommencer les questions précédentes avec 1 mole de chacune des espèces chimiques.

Q7 Écrire en formule semi-développée tous les esters de formule brute $C_4H_8O_2$. Nommer chacun des esters, et écrire pour deux d'entre eux (choix libre) les réactions d'estérification qui permettent de les synthétiser. On précisera les noms de l'acide carboxylique et de l'alcool utilisés.

N'oubliez pas l'exercice résolu page 252.

Nomenclature

11.1 N°16 p. 253 : Identifier un ester

11.2 N°18 p. 253 : Acétate d'isoamyle

Rendement

11.3 N°20 p. 254 : La réaction d'estérification

Hydrolyse

11.4 N°22 p. 254 : Huiles essentielles

Synthèse

11.5 Synthèse d'un parfum : QCM

On réalise un montage à reflux en plaçant dans un ballon une masse $m = 12,2$ g d'acide benzoïque de formule $C_6H_5 - COOH$, un volume $V = 40,0$ mL de méthanol $CH_3 - OH$, quelques gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 et de la pierre ponce.

On obtient du benzoate de méthyle, liquide à odeur forte, et présent dans l'arôme d'œillet.

1. L'acide sulfurique permet :

a d'accroître le rendement de la réaction ;

b d'accroître la vitesse de réaction ;

2. c d'obtenir un taux d'avancement égal à 1.
Concernant les réactifs :

a le méthanol est en excès ;

b le méthanol est réactif limitant ;

c le méthanol et l'acide benzoïque sont en proportions stœchiométriques

3. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter ; on obtient deux phases. Après traitement de la phase contenant l'ester, on récupère une masse $m = 10,2$ g de benzoate de méthyle.

La réaction est :

a limitée ; c le rendement est de 67 % ;

b totale ; d le rendement est de 75 %.

Espèce chimique	M g/mol	densité à 20°C	solubilité dans l'eau
acide benzoïque	122	1,3	peu soluble
méthanol (poison)	32	0,80	soluble
benzoate de méthyle	136	1,1	insoluble

Suivi cinétique

11.6 Cinétique de la synthèse d'un arôme de banane

L'arôme de banane utilisé dans l'industrie agroalimentaire est dû à un composé artificiel, l'éthanoate d'isoamyle dont la formule semi-développée est :

- Donner la formule semi-développée de l'alcool et de l'acide carboxylique nécessaire à la synthèse de l'arôme de banane. Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- On prépare un mélange équimolaire de $n = 0,10$ mol d'acide carboxylique et $n = 0,10$ mol d'alcool. Déterminer l'avancement maximal de la réaction.
- On suit l'avancement de la réaction au cours du temps par un titrage de l'acide restant. Les résultats sont reportés sur le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75	90
x (mmol)	0	37	50	56	60	63	66	67	67	67

Représenter graphiquement les variations de l'avancement x en fonction du temps.

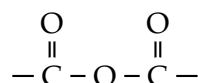
- Rappeler la définition de la vitesse de réaction. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Justifier.
 - Quel est l'avancement final de la réaction ?
 - En déduire le rendement de la synthèse.
 - Comment peut-on qualifier cette réaction ?

Chapitre 12

Contrôle par les réactifs

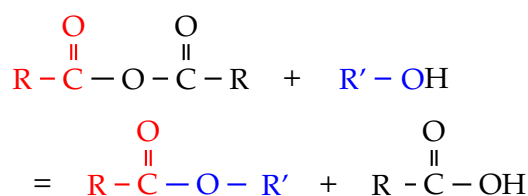
R'

Anhydride d'acide Les anhydrides d'acide sont une nouvelle famille de composés, dont le groupe caractéristique est $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, de formule développée :



Nomenclature Vous devez savoir nommer tous les esters comportant un maximum de cinq atomes de carbone.

Estérification La réaction entre un anhydride d'acide et un alcool est rapide, elle donne un ester et l'avancement maximal est atteint.



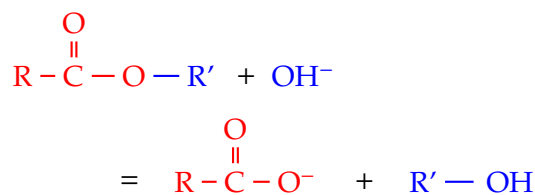
Vous devez savoir écrire l'équation de cette réaction, à partir de la donnée des formules de l'anhydride d'acide et de l'alcool.

Inversement, vous devez savoir retrouver les formules semi-développées de l'anhydride d'acide et l'alcool, à partir de la donnée de la formule semi-développée de l'ester.

Expérimental Vous devez savoir mener, en justifiant le matériel utilisé :

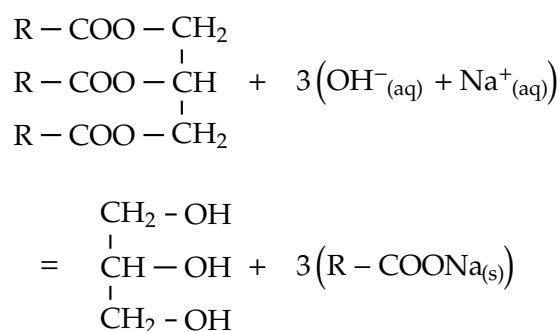
- un chauffage à reflux ;
- une distillation fractionnée ;
- une recristallisation ;
- une filtration sous vide ;
- une chromatographie sur couche mince.

Hydrolyse basique La réaction d'hydrolyse basique d'un ester, ou saponification, est rapide, exothermique, et l'avancement maximal est atteint. Cette réaction conduit à un alcool et un ion carboxylate (base conjuguée de l'acide carboxylique) :



Savon Un savon est un mélange d'ion carboxylates de sodium ou de potassium. Ces ions carboxylate sont les bases conjuguées d'acides gras.

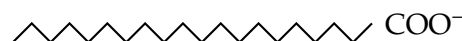
Ils sont issus de la saponification des triglycérides selon la réaction :



Acides gras Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée non ramifiée.

Ions carboxylate Les ions carboxylate à longue chaîne $\text{R}-\text{COO}^-$ qui constituent le savon sont des molécules *amphiphiles*, qui possèdent :

- une longue chaîne carbonée hydrophobe ;
- une tête polaire hydrophile.



M

Anhydride

Filtration sous vide

Saponification

Acides gras

Recristallisation

Hydrolyse basique

Savon

Ions carboxylates

Q

Q1 Donnez les formules semi-développées et nommer tous les esters comportant un maximum de cinq atomes de carbone. Pour chaque, indiquer l'anhydride carboxylique et l'alcool utilisés pour leur synthèse.

Q2 N°1 p. 271

Q5 N°5 p. 271

Q3 N°2 p. 271

Q6 N°6 p. 271

Q4 N°3 p. 271

Q7 N°7 p. 271

N'oubliez pas l'exercice résolu page 270.

Synthèse d'esters

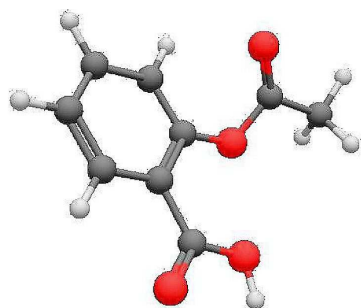
12.1 N°15 p. 271 : Acétate de géranyle

12.2 N°21 p. 273 : Essence de lavande

Dosages

12.3 Dosage de l'aspirine

Après l'avoir finement broyé dans un mortier, on dissout totalement un comprimé d'aspirine *Aspro 320* dans de l'eau distillée, en utilisant une fiole jaugée de volume $V_0 = 250$ mL. Le modèle moléculaire de l'aspirine, ou l'acide acétylsalicylique, est représenté ci-dessous.



- Pourquoi ne chauffe-t-on pas la solution pour favoriser la dissolution ?
- On dose un volume $V = 20,0$ mL de la solution S à l'aide d'une solution de soude de concentration $c_B = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le volume versé à

l'équivalence vaut $V_{BE} = 14,1$ mL. En déduire la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine utilisé. Conclure.

- Pourquoi n'utilise-t-on pas des solutions plus concentrées pour ce titrage ?

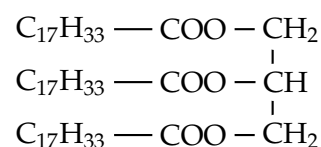
Hydrolyse basique

12.4 N°17 p. 272 : Cire de cachalot

Savons

12.5 Saponification de l'oléine

On réalise, à l'aide d'une solution concentrée de soude utilisée en excès, la saponification d'une masse $m(\text{ol}) = 25,0$ g d'huile d'olive assimilée à de l'oléine de formule :



Quelles masses de savon et de glycérol peut-on espérer obtenir ?

Donnée : masse molaire de l'oléine $M(\text{ol}) = 884$ g.mol⁻¹.

12.6 N°18 p. 272 : La butyrine

12.7 N°19 p. 272 : Obtention d'un savon

★ ★
★

Chapitre 13

Catalyse

R' R' /

Catalyseur Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. Le catalyseur participe à la réaction, mais ne fait partie ni des réactifs, ni des produits, et donc n'apparaît pas dans l'équation-bilan (on l'indique au dessus de la flèche ou du égal).

Homogène Lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même *phase* (solide, liquide ou gaz), on parle de catalyse *homogène*.

Hétérogène Lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase, on parle de catalyse *hétérogène*. Dans ce cas, le catalyseur est souvent un solide, et les réactifs des liquides ou des gaz (exemple : pot catalytique).

Enzyme En biochimie, certaines protéines possèdent une activité catalytique : ces protéines sont appelées enzymes. On parle alors de catalyse *enzymatique*.

Spontanéité Un catalyseur ne peut intervenir que sur des réactions spontanées.

Spécificité Contrairement aux deux facteurs cinétiques température et concentration, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces entre molécules, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel, c'est-à-dire la façon dont la réaction s'effectue (on parle d'un nouveau *chemin de réaction*). Conséquence, un catalyseur est spécifique à une réaction.

Équilibre Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre, car il accélère à la fois les réactions directe et inverse. En conséquence, la transformation chi-

mique est simplement plus rapide, l'état final est le même.

Sélectivité Dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former.

Alcools Lors de l'oxydation *ménagée* d'un alcool primaire, il se forme un aldéhyde puis un acide carboxylique ;

Lors de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire, il se forme une cétone ;

L'oxydation ménagée d'un alcool tertiaire n'est pas possible.

Pour réaliser de telles oxydations, on a recours au dichromate ou au permanganate de potassium, acidifié, dilué, à chaud.

Tests Vous devez connaître la mise en œuvre et le résultat des tests suivants :

- liqueur de Fehling : solution bleue qui forme un précipité rouge brique à chaud avec un aldéhyde ;
- DNPH ou 2,4-dinitrophénylhydrazine : réagit avec les aldéhydes et les cétones pour former un précipité jaune-orangé ;
- Bases de Schiff : réagissent avec les aldéhydes et les cétones pour former une solution rose fushia ;
- Miroir d'argent : solution de nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens) qui forme un précipité d'argent métallique avec un aldéhyde ;

M /

Catalyseur

Hétérogène

Sélectivité

Homogène

Enzymatique

Équilibre

Q

Q1 Définition pour chacun des mots clés.

Q2 N°2 p. 290

Q3 N°6 p. 290

Q4 N°8 p. 290

Q5 Au laboratoire, les étiquettes des flacons ont été mélangées, et vous ne savez plus de deux flacons qui est l'aldéhyde, qui la cétone, et qui l'acide carboxy-

lique. Décrire des tests & leurs résultats permettant de départager les flacons.

Q6 Qu'est-ce qu'un alcool primaire ? Secondaire ? Tertiaire ? Expliquer *qualitativement* pourquoi l'oxydation *ménagée* d'un alcool tertiaire est impossible. Quels produits donnerait l'oxydation *totale* ?

Q7 Essayez d'allumer un sucre avec un briquet : le sucre se transforme en caramel. Mettez un peu de cendre sur un second sucre, et essayer de l'allumer à l'endroit où vous avez mis la cendre : le sucre brûle

alors avec une flamme bleue. Comment interpréter le rôle de la cendre, ininflammable, dans la réaction de combustion du sucre ?

E

N'oubliez pas l'exercice résolu page 289.

Catalyse homogène

13.1 N°11 p. 290 : Essais divers

13.2 Découverte d'une catalyse

L'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ est l'oxydant du couple ($S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$). Il oxyde l'ion iodure en diiode selon une transformation (notée réaction (1)) quasi totale et lente.

En revanche, les transformations mettant en jeu soit l'ion $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ et l'ion $Fe^{2+}{}_{(aq)}$ (réaction (2)), soit l'ion $Fe^{3+}{}_{(aq)}$ et l'ion $I^-{}_{(aq)}$ (réaction (3)) sont des transformations quasi totales et rapides.

- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des couples ($S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$), (Fe^{3+} / Fe^{2+}) et (I_2 / I^-).
- Écrire les équations des réactions (1), (2) et (3) dont il est question dans l'énoncé.
- Montrer que le bilan de la réaction (1) peut être atteint à partir des réactions (2) et (3).
- Montrer que l'ion $Fe^{2+}{}_{(aq)}$ catalyse l'oxydation de l'ion iodure par l'ion peroxodisulfate. De quel type de catalyse s'agit-il ?

13.3 Sens d'addition des réactifs

On envisage d'oxyder le propan-1-ol par une solution acide de permanganate de potassium, selon deux protocoles différents A et B.

Dans le protocole A, une solution acide de permanganate de potassium contenant 0,4 mol d'ions $MnO_4^-{}_{(aq)}$ est ajoutée goutte à goutte à 1,0 mol de propan-1-ol, contenu dans un ballon muni d'une colonne à distiller. Simultanément, on chauffe au moyen d'un chauffe-ballon. Le distillat recueilli correspond à un produit P.

Dans le protocole B, on verse, au moyen d'une ampoule de coulée, 1,0 mol de propan-1-ol à une solution contenant 1,0 mol de permanganate de potassium acidifiée, contenue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. L'ensemble est chauffé à reflux. Après traitement, on obtient un produit organique Q.

- Montrer qu'à l'oxydation ménagée du propan-1-ol peuvent être associées deux réactions différentes.

Écrire les équations correspondantes.

- Montrer que chacun des deux modes opératoires présentés conduit préférentiellement à l'un des deux produits d'oxydation possible ; préciser lequel.
- Justifier cette obtention sélective par des considérations cinétiques.

Donnée : la température d'ébullition d'un aldéhyde est inférieure à celle de l'alcool correspondant.

Catalyse hétérogène

13.4 N°14 p. 291 : Estérification

13.5 Sélectivité d'un catalyseur

- Lorsque l'on fait passer des vapeurs d'éthanol sur de l'alumine portée à 400°C, on obtient, après condensation des vapeurs d'eau et d'éthanol n'ayant pas réagi, un gaz qui décolore une solution de brome.

Quel est le gaz formé ? Écrire l'équation de sa formation à partir de l'éthanol.

- Lorsque l'on fait passer des vapeurs d'éthanol sur du cuivre porté à 300°C, on obtient un mélange de gaz dont l'un se condense en un liquide dans un tube refroidi dans l'eau glacée. Le liquide ainsi obtenu fournit un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine et conduit à un miroir d'argent lorsqu'on le traite par le nitrate d'argent ammoniacal.

Quelle est la nature du produit caractérisé par ces deux tests ? L'identifier et donner l'équation de sa formation à partir de l'éthanol.

- Quel est le rôle joué par l'alumine et par le cuivre dans chacune de ces deux expériences ?
- Quelle propriété est mise en évidence par la comparaison de ces deux expériences ?

Catalyse enzymatique

13.6 N°16 p. 291 : À partir de l'éthanol

13.7 N°18 p. 292 : L'alcool et l'organisme

Deuxième partie

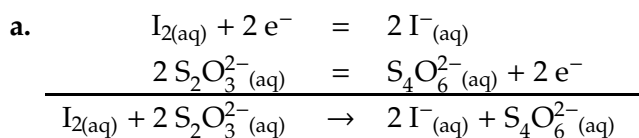
Corrigés

Correction 1

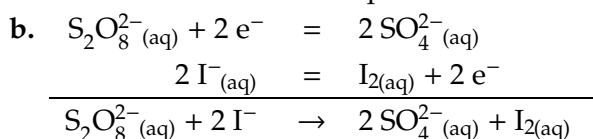
Transformations lentes ou rapides

E

1.1 Équations de réactions



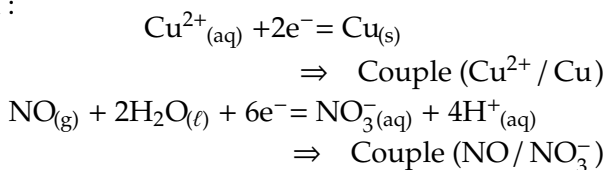
Destruction du diiode, de teinte orangée, par les ions thiosulfate. Tous les produits sont incolores.



Tous les réactifs sont incolores. Apparition de diiode, de teinte orangée.

1.2 Reconnaître un oxydant et un réducteur

a. Essayons d'identifier des couples oxydant-réducteur par leurs demi-équations d'oxydoréduction :



En additionnant les deux demi-équations, on retrouve l'équation donnée. Donc la réaction est bien une réaction d'oxydoréduction.

b. Déjà fait.

c. L'oxydant est l'ion nitrate NO_3^- , qui oxyde le cuivre, qui agit comme un réducteur.

1.3 N°20 p. 40 : Influence de la température

La température est un facteur cinétique : les échantillons d'eau oxygénée qui sont à plus haute température se dismutent plus vite. La conséquence est que, pour conserver l'eau oxygénée, il faut la mettre au frigo !

1.4 Facteurs cinétiques

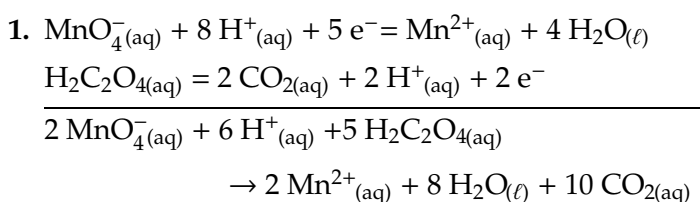
a. Entre les béchers 1 et 2 d'une part, la concentration en ions iodure dans le bécher 2 est initialement plus élevée, et comme la concentration est un facteur cinétique, la réaction dans le bécher 2 sera plus rapide, la teinte de ce bécher a une date donnée sera plus foncée.

Entre les béchers 1 et 3, la température est plus élevée dans le bécher 3, comme il s'agit d'un facteur cinétique, la réaction dans le bécher 3 sera plus rapide, la teinte de ce bécher a une date donnée sera plus foncée.

- b. – pH-métrie : pas d'intervention d'ions H^+ (aq) donc non adapté ;
 – conductimétrie : envisageable ;
 – colorimétrie : adapté, puisqu'il y a un changement de teinte ; l'idéal est d'ailleurs de procéder par *spectrophotométrie* ;
 – mesure de volume gazeux : pas de gaz qui se dégage, donc non adapté.

P

1.5 N°24 p. 42 : Facteur limitant



2. Quantités de réactifs :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} ; n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

3. L'ion permanganate est le réactif limitant.

4. $[\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

5. La couleur violette de la solution devient de plus en plus pâle. La réaction est achevée lorsque la solution est totalement décolorée.

1.6 N°23 p. 41 : Dismutation

1.7 N°19 p. 40 : Un dosage rédox

1.8 N°25 p. 42 : Visualisation évolution cinétique

1.9 Liqueur de Fehling

- a. Groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$, aldéhydes.
 b. La température : en chauffant, la réaction de réduction de l'aldéhyde (éthanal) par le cuivre est plus rapide.
 c. Le facteur cinétique est encore la température. La réaction est lente à température ambiante, il faut plus de trente minutes pour obtenir le précipité rouge brique. Dans la glace, les tubes subissent une trempe, la vitesse de la réaction est très diminuée, ce qui permet de comparer les couleurs à la fin. Le vert est le résultat de la synthèse additive du rouge et du bleu.

Correction 2

Vitesse de réaction

Q

Q1 Non, à $t = 2t_{1/2}$, $x = x_{\infty}/4$, la réaction n'est pas terminée (*Nota bene* : x_{∞} est une autre notation pour x_{\max} , qui indique explicitement que la réaction n'est en théorie terminée que pour un temps infini).

Q2 À $t = t_{1/2}$, $x = x_{\infty}/2$, on peut dire que les concentrations de réactifs sont divisées par deux uniquement si les réactifs ont été introduit en quantités stœchiométriques. En revanche, si l'un des réactif est en grand excès, sa concentration aura assez peu varié, même à l'achèvement de la réaction.

Q3 Pour évaluer la vitesse de réaction au temps t , il faut soit connaître la fonction $x(t)$, pour pouvoir calculer sa dérivée dx/dt , soit mesurer graphiquement la

pende de la tangente à la courbe $x(t)$, ce qui donne la valeur de dx/dt au temps t considéré.

Restera alors à appliquer la formule :

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

Pour évaluer directement le temps de demi-réaction, soit on dispose de la courbe $x(t)$ et on procède à une lecture graphique, soit dans le cas particulier d'une réaction donnant des produits colorés, on peut préparer une solution étalon contenant exactement les concentrations des produits prévus à $t = t_{1/2}$, et comparer avec la couleur du mélange réactionnel.

E

2.1 N°9 p. 57

2.2 N°10 p. 57 : QCM

- Faux, c'est l'inverse : la courbe 1 correspond à la concentration la plus forte, car plus raide, donc correspondant à des vitesses de réaction plus élevées aux mêmes dates que la courbe 2. Le facteur cinétique concentration permet d'expliquer ces différences.
- Vrai ; un tracé des temps de demi-réaction (pour lesquels $x = x_{\infty}/2$) permet de s'en convaincre. Il s'agit d'un malencontreux cas particulier, tel que l'on s'en convaincra en relisant les explications du paragraphe 3.2.B du livre, page 51.
- Faux, en général la vitesse de réaction diminue au cours de l'avancement de la réaction — et ici, on constate bien une diminution de la pente des courbes au cours du temps.
- Faux, c'est justement l'inverse, la concentration des réactifs est LE facteur cinétique en œuvre ici.

2.3 Dismutation de l'ion thiosulfate

a. On calcule les quantités de matière initiales :

$$n_{\text{thio}_0} = CV = 0,50 \times 40 = 20 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{H}_0^+} = CV = 5,0 \times 10 = 50 \text{ mmol}$$

On détermine l'avancement maximal x_{\max} :

$$\left. \begin{array}{l} 20 - x_{\max} \leq 0 \\ 50 - 2x_{\max} \leq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x_{\max} = 20 \text{ mmol}$$

Le tableau d'avancement est donc dressé en millimoles, avec l'ion thiosulfate comme réactif limitant :

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{S}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$$

EI	20	50	0	0	-
Ec	$20 - x$	$50 - 2x$	x	x	-
EF	0	10	20	20	-

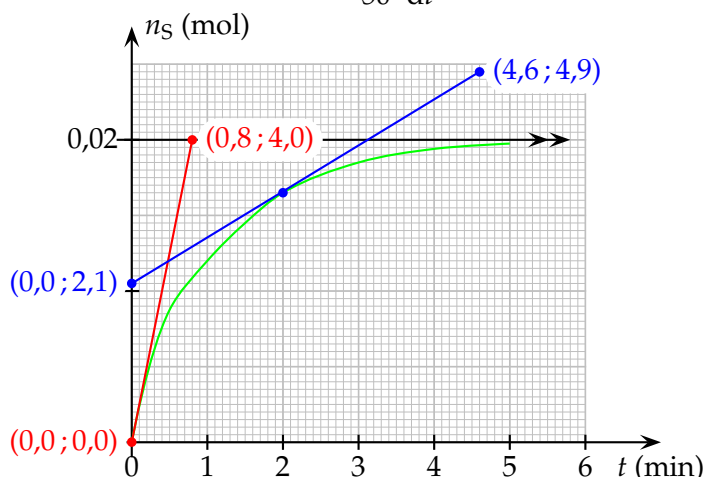
La lecture du tableau d'avancement permet de justifier $n_S = 20$ mol, valeur que l'on indique sur le graphique par une asymptote horizontale.

b. Définition du cours :

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

Dans le cas présent, $V = 40 + 10 = 50$ mL et $n_S = x$, donc on va utiliser la relation suivante pour calculer la vitesse, avec n_S en millimoles :

$$v = \frac{1}{50} \frac{dn_S}{dt}$$



Sur le graphique ci-dessus, on a tracé les deux tangentes à $t = 0$ et $t = 2$ min. Les pentes s'obtiennent

en choisissant deux points aux coordonnées faciles à lire sur les deux tangentes :

$$\left(\frac{\Delta n_S}{\Delta t}\right)_{t=0 \text{ min}} = \frac{4,0 - 0,0}{0,8 - 0,0} = 5,0 \text{ mmol.s}^{-1}$$

$$\left(\frac{\Delta n_S}{\Delta t}\right)_{t=2 \text{ min}} = \frac{4,9 - 2,1}{4,6 - 0,0} = 0,61 \text{ mmol.s}^{-1}$$

On obtient donc :

$$v_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ et } v_2 = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

La vitesse diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, ce qui est normal puisque la diminution de la concentration des réactifs suite à leur consommation est un facteur cinétique.

c. La nouvelle quantité de matière d'ions H^+ est :

$$n_{\text{H}^+} = CV = 3,0 \times 10 = 30 \text{ mmol}$$

Recommençons le calcul du réactif limitant :

$$\left. \begin{array}{l} 20 - x_{\text{max}} \leq 0 \\ 30 - 2x_{\text{max}} \leq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow x_{\text{max}} = 15 \text{ mmol}$$

Le réactif limitant est maintenant H^+ . La valeur limite de n_S est forcément modifiée, puisque la réaction est certes lente mais totale : $n_S = x_{\text{max}} = 15 \text{ mmol}$.

Les valeurs des vitesses sont modifiées, car la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

P

2.4 N°15 p. 60 : Déterminer une vitesse de réaction volumique

1. Tubes réfrigérants : ce sont des condenseurs à air, ils assurent un refroidissement et donc un reflux des vapeurs en provenance du mélange réactionnel.
2. Eau glacée : assure d'une part une trempe du mélange réactionnel, c'est-à-dire un abaissement brutal de la température, en même temps qu'une dilution, par apport d'eau pure supplémentaire. Il y a donc action sur deux facteurs cinétiques, la vitesse de la réaction devrait diminuer très nettement.
3. Réaction de dosage : $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
Réaction totale, univoque, instantanée, avec une équivalence facile à repérer (par exemple, à l'aide d'un indicateur coloré comme le bleu de bromothymol).
4. Au vu du coefficient stœchiométrique 1 devant OH^- de la réaction étudiée, si x est l'avancement de la réaction,

$$n_{\text{HO}^-} = n_0 \text{HO}^- - x$$

5. $V_{\text{total}} = 141 \text{ mL}$.
6. a. $n_0 \text{HO}^- = C_2 V_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 0,100 = 0,01 \text{ mol}$.
b. Pour $t = 0$, la quantité totale d'ions hydroxyde est donnée par le résultat ci-dessus ; avec le volume total donné lors de la question 5, on obtient la concentration initiale en ions hydroxyde :

$$C_0 \text{HO}^- = \frac{n_0 \text{HO}^-}{V_{\text{total}}} = \frac{0,01}{141 \cdot 10^{-3}} = 0,0709 \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme on effectue des prélèvements de volume $V = 5,0 \text{ mL}$, à partir de la solution initiale de concentration $C_0 \text{HO}^-$, la quantité d'ions hydroxyde demandée est donc :

$$n = C_0 \text{HO}^- V = 0,0709 \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

c. À l'équivalence du dosage :

$$n_{\text{HO}^-} = C_{\text{HO}^-} V = CV_{\text{éq}}$$

ce qui nous permet de remplir la colonne 3 du tableau ci-dessous.

Pour remplir la colonne 4, on calcule l'avancement x donné par la formule vue au 4.

t (min)	$V_{\text{éq}}$ (mL)	n_{HO^-} ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	x ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)
0	17,7	3,54	0
4	15,4	3,08	0,46
9	13,5	2,70	0,84
15	11,8	2,36	1,18
24	9,8	1,96	1,58
37	8,1	1,62	1,92
53	6,6	1,32	2,22

7. Courbe.

8. Vitesse de réaction :

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

À $t = 0 \text{ min}$, pente de la tangente à la courbe :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{2,08 \cdot 10^{-4}}{15} \Rightarrow v_r = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

À $t = 20 \text{ min}$, pente de la tangente à la courbe :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1,28 \cdot 10^{-4}}{30} \Rightarrow v_r = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

2.5 Spéléologie

Correction 3

La spectrophotométrie, pour l'étude d'une réaction lente

Q

Q1 Vrai, car le jaune et le magenta sont des couleurs complémentaires.

Q2 Vrai, explication équivalente.

Q3 L'absorbance A est proportionnelle à la concentration c en espèce colorée ; $A = k \times c$ avec k pente de la droite d'étalonnage, ou encore loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon \ell c$.

Q4 En premier, on place le solvant utilisé (généralement, l'eau) dans une cuve, et on fait le « blanc » au spectrophotomètre, pour ne pas avoir à tenir compte de l'absorption due à la cuve et au solvant.

En deuxième, avec la solution de concentration inconnue, on recherche le maximum d'absorption λ_{\max} auquel on va se placer pour faire les mesures au spectrophotomètre.

En troisième, il faut disposer de solutions contenant l'espèce colorée en concentration connue ; pour chacune des solutions étalon, on mesure l'absorbance A , et on trace la droite d'étalonnage $A = f(c)$.

En dernier, on replace l'échantillon dans le spectrophotomètre, on note l'absorbance A , et on en déduit la concentration c par lecture graphique grâce à la droite d'étalonnage.

Q5 N°8 p. 75

Faire le « blanc » signifie sur une spectrophotomètre mesurer l'absorbance de la cuve contenant la solution sans l'espèce colorée (typiquement, la cuve contient de l'eau pure), et appuyer sur le bon bouton sur le spectrophotomètre pour qu'il considère cette absorption comme l'absorption minimale $A = 0$.

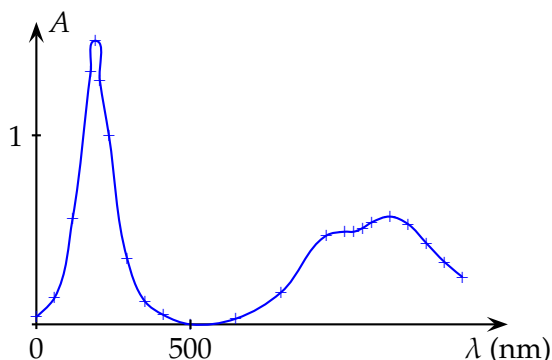
E

3.1 N°11 p. 75

3.2 N°12 p. 75

a. Voir courbe $A = f(\lambda)$ ci-dessous.

b. Le maximum d'absorption est $\lambda_{\max} = 395$ nm. La solution absorbe donc dans le violet, à la limite du visible. La couleur complémentaire est le jaune, la solution est jaune.



3.3 Absorbance d'une solution de permanganate de potassium

a. $A = \varepsilon \ell c$.

A sans unité, c en mol.L^{-1} , ℓ en centimètres, et ε en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

b. On suppose les solutions suffisamment diluées pour pouvoir appliquer la loi de Beer-Lambert.

C'est-à-dire qu'il y a proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration molaire c :

$$\left. \begin{array}{l} A = kc \\ A' = kc' \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{A}{c} = \frac{A'}{c'}$$

où $k = \varepsilon \ell$, si l'on tient à faire le lien avec la loi de Beer-Lambert. Finalement :

$$A' = A \frac{c'}{c} = 0,93 \times \frac{8,0 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-4}} = 1,49$$

3.4 Coefficient d'extinction molaire d'une solution de sulfate de cuivre

a. On applique la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \ell c \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{\ell c}$$

Si on laisse ℓ en centimètres, et c en mol.L^{-1} , on obtient l'extinction molaire ε en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

λ (nm)	600	650	700	750	800
A	0,20	0,55	1,15	1,90	1,70
ε ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	10	28	57,5	95,0	85,0

b. En conclusion, on peut dire que l'extinction molaire ε dépend de la longueur d'onde λ : $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$.

3.5 N°15 p. 75

3.6 N°16 p. 77

1. $\text{Mg}_{(s)} + 2 \text{H}^+_{(aq)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$
2. a. Il se dégage du dihydrogène.
b. Petite explosion caractéristique.
3. Pipette jaugée de 20 mL, fiole jaugée de 200 mL, béchers, eau distillée.
Rincer un bécher avec la solution mère d'acide chlorhydrique, y verser suffisamment de cette solution. Rincer la pipette jaugée de 20 mL avec cette solution, puis prélever 20,0 mL et les introduire dans la fiole jaugée de 200 mL. Compléter avec de l'eau distillée, en homogénéisant sans boucher à mi-parcours, jusqu'au trait de jauge. Homogénéiser en bouchant.
4. a. $P_0 = 1009 \text{ hPa}$.
b. Le dihydrogène occupe tout l'espace restant dans le ballon :

$$V = 500 - 200 = 300 \text{ mL} = 3,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

5.

t (s)	0	18	52	71	90
P_{H_2} (hPa)	0	31	88	118	150
n_{H_2} (mmol)	0	0,38	1,08	1,45	1,85

t (s)	115	114	160	174	193
P_{H_2} (hPa)	189	240	252	264	278
n_{H_2} (mmol)	2,33	2,96	3,10	3,25	3,43

t (s)	212	238	266	290
P_{H_2} (hPa)	285	288	288	288
n_{H_2} (mmol)	3,51	3,55	3,55	3,55

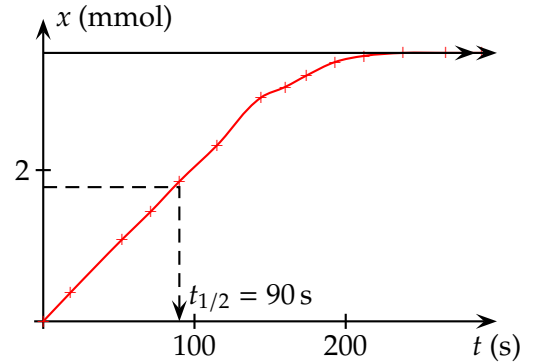
6. Quantité de matière de magnésium :

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m}{M} = \frac{0,090}{24,3} = 3,70 \text{ mmol}$$

Le magnésium est le réactif limitant.

7. Le volume et la température étant fixé, la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ permet de lier la pression P à la quantité de matière n de la seule espèce gazeuse, le dihydrogène.

8. a.



- b. $x = n_{\text{H}_2}$, donc :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt}$$

9. $t_{1/2} = 90 \text{ s}$.

10. Procéder à pression atmosphérique constante : recueillir le gaz sur une cuve à eau, mesurer le volume de gaz à intervalle de temps régulier (figure 4 du livre page 64).

3.7 N°1 p. 94

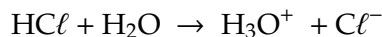
- a. Mouvement brownien.
- b. L'agitation thermique.

Correction 4

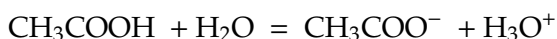
Les deux sens d'une réaction chimique

Q

Q1 Un acide fort est un acide qui se dissocie totalement dans l'eau :



Un acide faible est un acide qui ne se dissocie pas totalement dans l'eau :



Q2 Pour un acide fort, l'avancement final x_f est égal à l'avancement maximal x_{max} , donc le taux d'avancement τ vaut 1 :

$$x_f = x_{\text{max}} \Rightarrow \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1$$

Pour un acide faible, la réaction de dissociation est limitée, donc :

$$x_f < x_{\text{max}} \Rightarrow \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} < 1$$

Q3 Réponse c. Les deux vitesses étant égales, ni la réaction directe ni la réaction inverse ne prends le dessus.

Q4 Ampholyte ou amphotère.

Q5 On dit que le système est à l'équilibre.

Q6 Dans les deux cas, il faut appliquer la formule :

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

Pour la solution acide :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,8} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour la solution basique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

Q7 Le pH augmente de deux unités lorsque la concentration en ions oxonium est divisée par 100. Définition du pH :

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

Si on divise la concentration par 100 :

$$-\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{100} \right) = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log 100 \\ = \text{pH} + 2$$

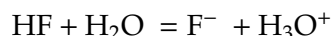
E

4.1 Préparation de l'acide chlorhydrique

4.2 L'acide bromhydrique

4.3 L'acide fluorhydrique

a. À priori, on écrit l'équation-bilan comme un équilibre :



On calcule la concentration en ion oxonium à l'aide du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Si la dissociation de l'acide dans l'eau était totale, on obtiendrait une concentration $c_1 = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les ions oxonium. La concentration réelle est inférieure, car la réaction est limitée.

b. Il faut conserver une écriture avec un signe égal, marque de l'équilibre chimique.

c. L'avancement maximal correspond à la dissolution complète :

$$x_{\text{max}} = c_1 V$$

où l'on a noté V le volume de la solution. L'avancement final correspond à la dissolution partielle :

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

Le taux d'avancement final est le rapport :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] V}{c_1 V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-3}} = 0,26$$

4.4 Dissolution du chlorure d'argent

4.5 Modification du taux d'avancement

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

2. Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{10^{-3,9}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 0,13$$

Réaction non-totale, limitée, équilibre.

3. Effet de la dilution.

3.a. Le taux d'avancement a augmenté : la dilution favorise la dissociation de l'acide. C'était prévisible, parce qu'une dilution est un ajout d'eau H_2O , donc un des réactifs, et l'équilibre chimique « modère » cet ajout en se déplaçant dans le sens direct (sens 1).

3.b. On réutilise la formule ci-dessus :

$$\tau' = \frac{[H_3O^+]}{c'} \Rightarrow [H_3O^+] = \tau' c'$$

Calcul du pH :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(\tau' c')$$

Application numérique :

$$pH = -\log(0,40 \times 1,0 \cdot 10^{-4}) = 4,4$$

4.6 N°21 p. 116 : Même pH, τ différents

1. Taux d'avancement de la réaction de dissociation d'acide méthanoïque :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]}{c} = \frac{10^{-pH}}{c}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{10^{-2,4}}{0,10} = 0,031$$

Réaction non-totale, limitée, équilibre.

2. La réaction étant totale,

$$c = [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Application numérique :

$$c = 10^{-2,4} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3. Calculons la quantité de matière contenue dans $V = 700 \text{ mL}$ de solution :

$$n = cV = 4,0 \cdot 10^{-3} \times 0,700 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On suppose que le chlorure d'hydrogène est un gaz qui peut être considéré comme parfait. Loi des gaz parfaits :

$$PV_{\text{gaz}} = nRT \Rightarrow V_{\text{gaz}} = \frac{nRT}{P}$$

Application numérique : ne pas oublier de convertir la température en kelvin :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times (25 + 273)}{1,0 \cdot 10^5}$$

$$\Rightarrow V_{\text{gaz}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

En convertissant en dm^3 ou mL : $V = 69 \text{ mL}$.

4. Le chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) ajouté est sans effet sur le pH ; en revanche, il ne faut pas oublier que cet ajout s'accompagne d'eau.

En ajoutant 100 mL aux 100 mL de solution, on a une dilution par deux, donc la nouvelle concentration apportée d'acide chlorhydrique est de :

$$c' = \frac{c}{2} = \frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme l'acide est fort, sa dissociation dans l'eau est totale, $[H_3O^+] = c'$ et par suite :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(2,0 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

Le pH a augmenté de 0,3 unités.

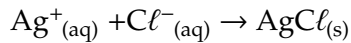
Correction 5

État d'équilibre d'un système chimique

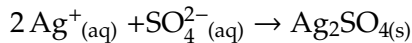
E

5.1 Réactions de précipitation

a. Précipitation du chlorure d'argent :



Précipitation du sulfate d'argent :



Dissolution du phosphate d'argent :



b. Quotient de réaction pour chaque équation :

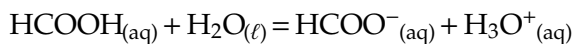
$$Q_{r,1} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

$$Q_{r,2} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$Q_{r,3} = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]$$

5.2 Acide méthanoïque

Écrivons l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque sur l'eau & dressons le tableau d'avancement pour $V = 1$ litre de solution, en millimoles :



EI	10	Excès	0	ε
Ec	$10 - x$	Excès	x	x
EF	$10 - x_f$	Excès	x_f	x_f

Les ions présents majoritairement sont l'ion méthanoate HCOO^- et l'ion oxonium H_3O^+ ; ils participent à la conductivité de la solution aqueuse tel que :

$$\sigma = \lambda_{\text{HCOO}^-}[\text{HCOO}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Les coefficients stœchiométrique de l'équation de dissolution impliquent :

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \left(= \frac{x_f}{V} \right)$$

En utilisant la relation donnant la conductivité :

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{HCOO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

Reste à déterminer la concentration en acide méthanoïque non dissocié :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{10 - x_f}{V} = c - \frac{x_f}{V}$$

On reconnaît dans cette dernière formule la concentration en ions méthanoate :

$$[\text{HCOOH}] = c - [\text{HCOO}^-]$$

La formule précédente peut être utilisée directement pour gagner du temps, en invoquant la conservation de la matière :

$$c = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]$$

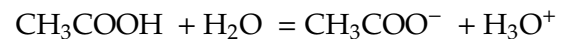
$$\Rightarrow [\text{HCOOH}] = c - \frac{\sigma}{\lambda_{\text{HCOO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

Ainsi, toutes les concentrations des solutés majoritaires peuvent être déterminées.

5.3 Réaction entre acides

5.4 Acide éthanoïque

a. Équation de la réaction avec l'eau :



Constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

b. On remplace les valeurs dans l'expression de la constante :

$$K = \frac{(1,3 \cdot 10^{-4})^2}{9,6 \cdot 10^{-4}} = 0,14$$

5.5 Acide lactique

a. $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

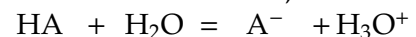
b. Calculons les quantités de matière d'acide lactique à l'état initial :

$$n_0 = c_0 V = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 2,0 = 40 \text{ mmol}$$

et à l'état final :

$$n_{\text{éq}} = c_{\text{éq}} V = 8,9 \cdot 10^{-3} \times 2,0 = 17,8 \text{ mmol}$$

Dressons le tableau d'avancement, en millimoles :



EI	40	Excès	0	ε
Ec	$40 - x$	Excès	x	x
EF	$40 - x_f$	Excès	x_f	x_f
	$= 17,8$	$= 22,2$	$= 22,2$	

Des quantités de matière, on déduit les concentrations à l'état final d'équilibre :

$$[\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{22,2 \cdot 10^{-3}}{2,0} = 11,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

ainsi que la constante d'équilibre :

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

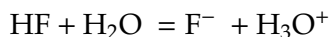
$$\Rightarrow K = \frac{(11,1 \cdot 10^{-3})^2}{8,9 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

5.6 N°11 p. 133 : Ammoniac

5.7 Réaction entre acides

5.8 Acide fluorhydrique

a. Équation de la réaction sur l'eau :



Quotient de réaction associé :

$$Q_r = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]}$$

b. Pour chacune des trois solutions, la conductivité est donnée par :

$$\sigma = \lambda_{F^-} [F^-]_{\text{éq}} + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

Les deux concentrations des deux ions sont égales puisque les coefficients stœchiométriques sont égaux dans l'équation de la réaction :

$$c_i = [F^-] = [H_3O^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{F^-}}$$

Applications numériques dans les trois cas :

$$c_1 = \frac{90,0 \cdot 10^{-3}}{3,50 \cdot 10^{-2} + 5,54 \cdot 10^{-3}} = 2,22 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$c_2 = \frac{21,85 \cdot 10^{-3}}{3,50 \cdot 10^{-2} + 5,54 \cdot 10^{-3}} = 0,539 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$c_3 = \frac{3,567 \cdot 10^{-3}}{3,50 \cdot 10^{-2} + 5,54 \cdot 10^{-3}} = 8,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$$

Les valeurs, données en mol.m^{-3} , sont identiques à celles en mmol.L^{-1} .

c. On est à l'équilibre, donc le quotient est appelé constante d'équilibre :

$$K = \frac{[F^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HF]_{\text{éq}}}$$

Exprimons la concentration en acide fluorhydrique à l'équilibre grâce à la conservation de la matière :

$$[HF] + [F^-] = c$$

$$\Rightarrow [HF] = c - [F^-] = c - c_i$$

On va donc appliquer trois fois la formule :

$$K_i = \frac{c_i^2}{c - c_i}$$

Lors des applications numériques, il ne faut pas oublier de convertir les concentrations en mol.m^{-3} ou en mmol.L^{-1} en mol.L^{-1} , en les multipliant par 10^{-3} :

$$K_1 = \frac{(2,22 \times 10^{-3})^2}{10 \times 10^{-3} - 2,22 \times 10^{-3}} = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{(0,539 \times 10^{-3})^2}{1,0 \times 10^{-3} - 0,539 \times 10^{-3}} = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

$$K_3 = \frac{(8,80 \cdot 10^{-2} \times 10^{-3})^2}{0,10 \times 10^{-3} - 8,80 \cdot 10^{-2} \times 10^{-3}} = 6,5 \cdot 10^{-4}$$

Aux erreurs de calcul prêt, cette constante mérite bien son nom.

Correction 6

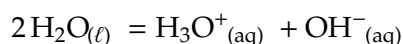
Réactions acido-basiques en solution

Q

Q1 Définition des mots clefs :

Échelle de pH Dans l'eau à 25°C, échelle de zéro à quatorze, avec sept pour une solution neutre.

Autoprotolyse de l'eau Équilibre de dissociation de l'eau en ions oxonium et hydroxyde.

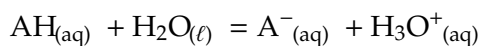


Produit ionique de l'eau Valeur à l'équilibre du quotient de réaction, ou constante d'équilibre, de la réaction précédente :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Les préfixes **éq** comme équilibre ou état final sont sous-entendus.

Dissociation d'un acide Il s'agit de l'équation de réaction équilibrée avec l'eau, au cours de laquelle un acide HA cède son proton H^+ à l'eau :



Constante d'acidité Valeur à l'équilibre du quotient de réaction, ou constante d'équilibre, de la réaction précédente :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Les préfixes **éq** comme équilibre ou état final sont sous-entendus.

Espèce prédominante Se dit d'une espèce dont la concentration est au moins dix fois supérieure à sa forme acide ou basique conjuguée.

Q2 En solution aqueuse :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

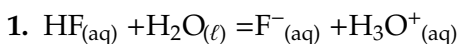
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \right) = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-]$$

Q3 Pour un couple acide-base (AH / A^-) :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \text{p}K_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

E

6.1 N°18 p. 150 : Le couple HF/F^-



$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

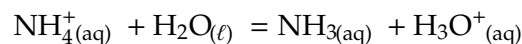
Q4 N°4 p. 149

Pour deux monoacides en solution aqueuse de même concentration molaire, l'acide le plus fort est celui qui possède le pH le plus faible.

De même, pour deux monobases en solution aqueuse de même concentration molaire, la base la plus forte est celle qui possède le pH le plus élevé.

Q5 N°6 p. 149

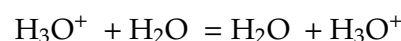
L'ion ammonium NH_4^+ est l'acide du couple acide-base ammonium/ammoniac ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$). Sa réaction de dissociation sur l'eau s'écrit :



Sa constante d'acidité s'écrit :

$$K_A = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

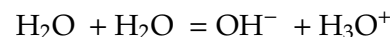
Q6 La dissociation de la forme acide H_3O^+ du couple ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$) s'écrit :



$$K_A = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]} = 1 \Rightarrow \text{p}K_A = -\log K_A = 0$$

L'ion oxonium est l'acide le plus fort dans l'eau. Sa base conjuguée, l'eau, est la base la moins forte dans l'eau.

La dissociation de la forme acide H_2O du couple ($\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$) s'écrit :



$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e \Rightarrow \text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

L'eau est l'acide le moins fort dans l'eau. Sa base conjuguée, l'ion hydroxyde, est la base la plus forte dans l'eau.

2. Constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}$$

On prends le logarithme décimal :

$$-pK_A = \log [F^-] - \text{pH} - \log [HF]$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = pK_A + \log \frac{[F^-]}{[HF]}$$

3. Si $\text{pH} = 3,17$ et $pK_A = 3,17$, alors :

$$\Rightarrow \log \frac{[F^-]}{[HF]} = 0 \Rightarrow \frac{[F^-]}{[HF]} = 1$$

Les concentrations en acide fluorhydrique et en ion fluorate sont égales.

6.2 N°20 p. 150 : La vitamine C

6.3 Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

a. Le constituant actif de l'eau de Javel, l'ion hypochlorite ClO^- , appartient au couple acide-base ($\text{ClOH} / \text{ClO}^-$).

b. Pour le couple précédent, $pK_{A_1} = 7,3$. L'ion hypochlorite est prédominant pour $\text{pH} > pK_{A_1} + 1$ donc $\text{pH} > 8,3$.

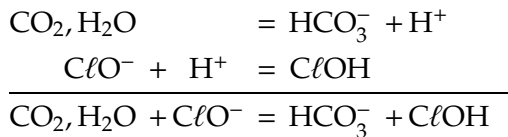
c. On utilise la relation :

$$\text{pH} = pK_{A_1} + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]}$$

$$\Rightarrow \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]} = \text{pH} - pK_{A_1} = 0,2$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]} = 10^{0,2} = 1,6$$

d. Le dioxyde de carbone joue le rôle d'acide, et l'ion hypochlorite le rôle de base. Ajoutons les demi-équations pour les deux couples acido-basiques en jeu :



e. Écrivons les constantes d'acidité des deux couples en jeu :

$$K_{A_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} \quad \text{et} \quad K_{A_1} = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ClOH}]}$$

Divisons l'une par l'autre, la concentration en ions oxonium se simplifie :

$$\frac{K_{A_2}}{K_{A_1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{ClOH}]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}][\text{ClO}^-]}$$

On trouve exactement l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction. Donc :

$$K = \frac{K_{A_2}}{K_{A_1}} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-7,3}} = 10^{0,9} = 7,9$$

6.4 N°23 p. 151 : Deux acides

6.5 N°28 p. 151 : Acides carboxyliques

1. Formes acides et basiques de chaque couple :

– Acide méthanoïque/ion méthanoate :
($\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$)

– Acide éthanoïque/ion éthanoate :
($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$)

– Acide propanoïque/ion propanoate :
($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$)

$$2. K_A(\text{am}) = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\Rightarrow K_A(\text{am}) = 10^{-pK_A} = 10^{-3,75} = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

$$K_A(\text{ae}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\Rightarrow K_A(\text{ae}) = 10^{-pK_A} = 10^{-4,76} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$K_A(\text{ap}) = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$\Rightarrow K_A(\text{ap}) = 10^{-pK_A} = 10^{-4,87} = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

3. Plus le K_A est grand, plus l'acide est fort (donc plus il est dissocié dans l'eau). D'où le classement par ordre d'acidité croissante :



4. Radical dans chacun des cas :

- Acide méthanoïque : -H (non radical) ;
- Acide éthanoïque : -CH₃, méthyl ;
- Acide propanoïque : -CH₂-CH₃, propyle.

5. Plus l'acide correspond à une molécule de grande taille, moins il est fort.

6.6 N°29 p. 152 : Détermination d'un pK_A

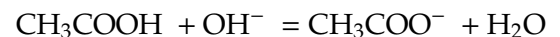
6.7 Trois acides

a. Dans la solution A : $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Avec :

$$\text{pH} = pK_e + \log [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \text{pH}_{(A)} = 14 + \log(1,0 \cdot 10^{-2}) = 12$$

b. Équation de la réaction induite par le mélange de A et de B :



c. Constante de réaction :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}$$

Or, en solution aqueuse, on a :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En remplaçant dans la formule de K :

$$K = \frac{1}{K_e} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

On reconnaît la constante d'acidité K_{A_2} :

$$K = \frac{K_{A_2}}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} = 1,6 \cdot 10^9$$

Conclusion (voir cours du chapitre 7) : $K \gg 1$ donc la réaction est très avancée dans le sens direct (réaction quasi-totale dans le sens 1).

- d. Vu la valeur de la constante de réaction calculée précédemment, on considère la réaction comme totale. Les quantités de matière en jeux sont, en multipliant les concentrations par le volume 100 mL de chaque solution :

$$\begin{cases} n_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 1,0 \text{ mmol} \\ n_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 2,0 \text{ mmol} \end{cases}$$

Tableau d'avancement de la réaction, en millimoles :

	CH_3COOH	$+$	OH^-	\rightarrow	CH_3COO^-	$+$	H_2O	
EI	2,0		1,0		0			Excès
Ec	$2,0 - x$		$1,0 - x$		x			Excès
EF	1,0		ε		1,0			Excès

On re-divise par 200 mL, volume de la solution totale, pour avoir les concentrations des espèces prédominantes :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1,0}{200} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

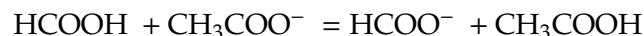
On peut toujours écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A_2} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Les concentrations d'acide éthanoïque et d'ion éthanoate étant égales, on a donc :

$$\text{pH}_{(D)} = \text{p}K_{A_2} = 4,8$$

- e. On ajoute à la solution D la solution A, contenant l'acide méthanoïque. Cet acide va réagir avec une base. La seule base prédominante dans la solution D est l'ion éthanoate, donc on va avoir la réaction :



La constante de réaction associée à cette équation s'écrit :

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{HCOOH}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

On multiplie numérateur et dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de façon à reconnaître les expressions des constantes d'acidité des deux couples mis en jeu :

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \\ \Rightarrow K &= \frac{K_3}{K_2} = \frac{10^{-3,8}}{10^{-4,8}} = 10 \end{aligned}$$

La constante K est supérieure à 1 : la transformation se produit dans le sens direct mais n'est pas totale.

Correction 7

Titrages pH-métriques

Q

Q1

Titrage Détermination d'une quantité de matière par réalisation d'une réaction totale entre le réactif titrant, de quantité connue, et le réactif titré. On parle aussi de dosage.

Suivi pH-métrique Mesure du pH au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant, et tracé de la courbe $\text{pH} = f(V)$. Méthode de suivi valable uniquement pour les réactions de dosages acido-basiques.

Suivi colorimétrique Dosage avec repérage de l'équivalence par un indicateur coloré. Parmi tous les indicateurs colorés existants, on s'est focalisé sur le cas des indicateurs colorés acido-basiques.

Méthode des tangentes Méthode de repérage du point d'équivalence E sur une courbe $\text{pH} = f(V)$. Tout d'abord, on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH. Puis on trace la droite parallèle aux deux tangentes, à égale distance de ces dernières. Le point E est à l'intersection de cette droite et de la courbe $\text{pH} = f(V)$. En toute rigueur, cette méthode n'est valable que pour un dosage acide fort-base forte.

Méthode de la dérivée Méthode la plus générale pour trouver le volume à l'équivalence, qui cor-

respond au maximum de la courbe :

$$\frac{d\text{pH}}{dV} = g(V)$$

Q2 N° 4 p. 168

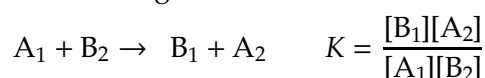
Les couples acides-bases considérés sont notés :

$$(A_1/B_1) \text{ et } (A_2/B_2)$$

Cette notation n'est pas très heureuse, car elle ne fait pas apparaître les protons échangés. Typique de votre livre. Pour chacun des deux couples, on peut écrire une constante d'acidité K_A :

$$K_{A_1} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \text{ et } K_{A_2} = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[A_2]}$$

La réaction de dosage est :



Il est facile d'exprimer la constante d'équilibre de cette équation en fonction des constantes d'acidité des deux couples :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

Pour que la réaction de dosage soit totale, il faut que :

$$K \gg 1 \Rightarrow K_{A_1} \gg K_{A_2}$$

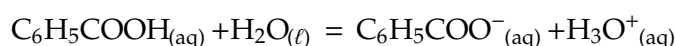
E

7.1 N°11 p. 168 : Acide hypochloreux & ammoniac

7.2 N°12 p. 169 : Acide méthanoïque

7.3 N°16 p. 169 : Vert de malachite

1. Réaction de dissociation de l'acide benzoïque :



de constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$\Rightarrow \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$$

Concernant la concentration en ions oxonium, on peut l'exprimer :

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

$$\Rightarrow \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{K_A}{10^{-\text{pH}}}$$

On peut en rester là, ou continuer en exprimant la constante d'acidité :

$$\text{p}K_A = -\log K_A \Leftrightarrow K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

$$\Rightarrow \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$$

Application numérique :

$$\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 10^{2,85 - 4,19} = 4,57 \cdot 10^{-2}$$

Dans ce genre de questions, il est important de ne pas partir d'une formule toute faite, et de bien tout redémontrer avec comme seule et unique formule de base $\text{pH} = -\log [H_3O^+]$.

2. Nous sommes ici dans le domaine de prédominance de la forme basique de l'indicateur, puisque :

$$pK_{A_i} + 1 = 2,3 \quad \text{et} \quad \text{pH} = 2,85 > 2,3$$

Donc la solution va prendre une teinte bleu-vert.

3. Cette fois, on va procéder par analogie avec la première question, et écrire directement :

$$\Rightarrow \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{\text{pH} - pK_{A_i}}$$

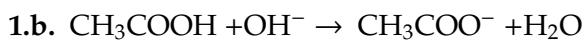
Application numérique :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{2,85 - 1,3} = 35$$

7.4 N°17 p. 169 : Dosage d'un acide

1. 1.a. Dans la solution d'acide éthanoïque, les espèces prédominantes sont l'eau, l'acide éthanoïque et les ions oxonium. Les ions éthanoate et hydroxyde sont minoritaires.

Dans la solution d'hydroxyde de sodium, les espèces majoritaires sont l'eau, les ions sodium et les ions hydroxyde. L'ion oxonium est minoritaire.



- 1.c. Équivalence : les réactions ont été introduits en proportions stœchiométriques.

- 1.d. On choisira la phénolphthaléine, car cet indicateur possède la zone de virage la mieux adaptée, entre 8 et 10, le pH à l'équivalence étant supérieur à 7.

2. À l'équivalence, au vu des coefficients stœchiométriques de l'équation de dosage :

$$n_a = n_b \quad \Rightarrow \quad c_a V_a = c_b V_{bE}$$

$$\Rightarrow \quad c_a = c_b \frac{V_{bE}}{V_a}$$

$$\Rightarrow \quad c_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{18,4}{20} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Quantité de matière contenue dans $V = 750 \text{ mL}$ de solution d'acide éthanoïque :

$$n = c_a V = 9,2 \cdot 10^{-3} \times 750 \cdot 10^{-3} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

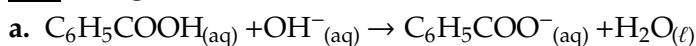
Masse molaire de l'acide éthanoïque :

$$M = 2 \times 12 + 2 \times 16 + 4 \times 1 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

Masse d'acide éthanoïque :

$$n = \frac{m}{M} \quad \Leftrightarrow \quad m = nM = 6,9 \cdot 10^{-3} \times 60 = 0,41 \text{ g}$$

7.5 Titrage du Coca-Cola



- b. À l'équivalence, on note un volume équivalent, repéré par le maximum de la courbe dérivée : $V_{bE} = 10,2 \text{ mL}$.

D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation de dosage, à l'équivalence :

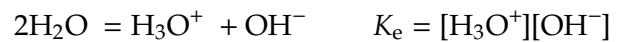
$$n_a = n_b \quad \Rightarrow \quad c_a V_a = c_b V_{bE}$$

$$\Rightarrow \quad c_a = c_b \frac{V_{bE}}{V_a}$$

$$\Rightarrow \quad c_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{10,2}{20} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- c. $\text{pH} \approx 4,0$

- d. Pour un tel volume, il reste encore de l'acide benzoïque, quasiment tous les ions hydroxyde sont consommés par la réaction de dosage. Les seuls ions hydroxyde restants sont ceux provenant de l'auto-protolyse de l'eau à ce pH :



$$\Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - pK_e}$$

Application numérique :

$$[\text{OH}^-] = 10^{4 - 14} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le volume total de la solution est $V = V_a + V_b = 26 \text{ mL}$. D'où la quantité de matière d'ions hydroxyde :

$$n(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-]V = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

- e. Quantité de matière initiale en acide benzoïque :

$$n_a = c_a V_a = 2,6 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} = 0,52 \text{ mmol}$$

Quantité de matière initiale en soude :

$$n_b = c_b V_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 6,0 \cdot 10^{-3} = 0,30 \text{ mmol}$$

Tableau d'évolution, en millimoles :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$+$	OH^-	$=$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$+$	H_2O	
EI	0,52		0,30		0			Excès
EF	0,22		$2,6 \cdot 10^{-9}$		0,30			Excès

- f. L'avancement maximum et l'avancement final valent :

$$x_{\text{max}} = 0,30 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad x_f = 0,30 - 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mmol}$$

Autant dire que la réaction de dosage peut être considérée comme totale : $\tau = 1$.

- g. Le rouge de crésol est idéal, sa zone de virage se situant intégralement dans le saut de pH.

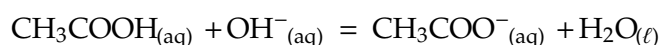
7.6 N°19 p. 170 : Nettoyant et détachant

7.7 N°21 p. 171 : Effet de la dilution

1. Pour chaque courbe, il faut tracer appliquer la méthode des tangentes. Les résultats obtenus pour les coordonnées de chaque point d'équivalence E sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Courbes	1	2	3	4	5	6
V_{BE} (mL)	20	20	20	20	20	19,8
pH	9,0	8,7	8,2	7,9	7,6	7,1

2. Afin de repérer l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré, il faut que le saut de pH soit suffisamment élevé, typiquement deux unités de pH au minimum. Les courbes 5 et 6 ne permettent pas d'utiliser une telle méthode.
3. Équation de la réaction de dosage :



D'après les coefficients stœchiométriques, à l'équivalence :

$$n_A = n_{BE} \Rightarrow c_A V_A = c_B V_{BE}$$

$$\Rightarrow V_{BE} = \frac{c_A}{c_B} V_A = 20,0 \text{ mL}$$

On n'exprime pas la fraction c_A/c_B car, d'après le tableau de l'énoncé regroupant les valeurs, ces deux concentrations sont égales, quelque soit le mélange considéré.

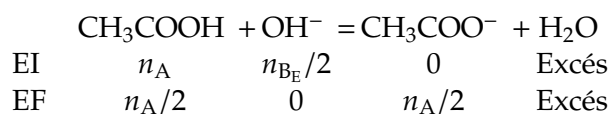
La différence avec les 19,8 mL pour la solution 6 vient de l'importance de l'autoprotolyse de l'eau, réaction qui ne peut plus être négligée lorsque la dilution augmente.

4. Lorsque le volume d'hydroxyde de sodium versé vaut exactement la moitié de sa valeur à l'équiva-

lence :

$$V_B = \frac{V_{BE}}{2}$$

la quantité d'acide éthanóique ayant été consommé est exactement égale à la moitié de la quantité totale :



C'est ce que l'on appelle la *demi-équivalence*. On voit alors dans le tableau d'avancement que les quantités d'acide éthanóique et d'ions éthanóate sont exactement égales. Ces deux espèces ont donc même concentration :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

On peut démontrer facilement qu'une telle égalité implique que le pH de la solution égale le pK_A du couple en solution :

$$\text{pH} = pK_A$$

La réponse à la question posée est alors la suivante : une détermination du pK_A du couple acide éthanóique/ion éthanóate est possible en lisant le pH à la demi-équivalence $V_{BE}/2$. On trouve :

$$pK_A \approx 4,8$$

En pratique il ne faut pas utiliser les courbes 5 et 6, faussées par l'effet de la dilution l'autoprotolyse de l'eau n'étant plus négligeable.

Correction 8

Évolution spontanée d'un système chimique

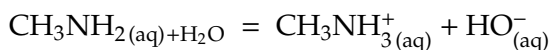
E

8.1 N°2 p. 190

- Le quotient de réaction Q_r peut être initialement nul, par exemple dans le cas où les concentrations des produits de la réaction sont initialement nulles.
- Oui, le système évolue bien dans le sens direct quand Q_r augmente.
- Lorsque $Q_r = K$, il y a équilibre chimique, équilibre qui est dynamique puisque au niveau microscopiques, les deux réactions directe et inverse continuent à avoir lieu, mais avec les mêmes vitesses. Le bilan global est une absence d'évolution des concentrations des réactifs et des produits.
- Oui, lorsque $Q_r > K$, le sens d'évolution spontanée est le sens inverse, ou indirect.

8.2 N°15 p. 192 : La méthylamine

- La méthylamine est une base faible ($7 < \text{pH} < 14$) :



$$2. K = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]}$$

$$K = 5,25 \cdot 10^{-4}$$

- Conservation de la matière :

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] + [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = c$$

L'équation de la méthylamine sur l'eau est la réaction prépondérante, comme l'indique l'énoncé, donc les ions hydroxyde OH^- et méthylammonium CH_3NH_3^+ apparaissent en quantités équivalentes :

$$[\text{HO}^-] = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{NH}_2] &= c - [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \\ &= 2,00 \cdot 10^{-1} - 10^{-2} \\ &= 0,19 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

- Ajout d'eau = ajout de réactif

\Rightarrow évolution dans le sens direct.

Ajout de $\text{NaCH}_3\text{NH}_3(\text{s})$ = ajout de produit CH_3NH_3^+

\Rightarrow évolution dans le sens inverse.

8.3 N°18 p. 192 : Formation de l'éthanoate d'éthyle

- Quotient de réaction initial pour la réaction d'estérification considérée :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_i}{[\text{H}_2\text{O}]_i [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_i}$$

Les volumes communs se simplifient dans l'écriture :

$$Q_{r,i} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH},i} n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},i}}{n_{\text{H}_2\text{O},i} n_{\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3,i}}$$

Application numérique dans la situation n°1 :

$$Q_{r,i}(1) = \frac{0,2 \times 0,2}{0,2 \times 0,2} = 1$$

Application numérique dans la situation n°2 :

$$Q_{r,i}(1) = \frac{0,1 \times 1,0}{0,1 \times 0,1} = 10$$

Application numérique dans la situation n°3 :

$$Q_{r,i}(1) = \frac{0,2 \times 0,2}{0,1 \times 0,1} = 4$$

- Dans la situation n°1, $Q_{r,i} < K$ donc évolution dans le sens direct ;
 - Dans la situation n°1, $Q_{r,i} > K$ donc évolution dans le sens indirect ou sens inverse ;
 - Dans la situation n°1, $Q_{r,i} = K$ donc évolution équilibre.

- Tableau d'avancement ci-dessous ;

$$\begin{cases} Q_{r, \text{éq}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{(0,2 + x_f)^2}{(0,2 - x_f)^2} \\ Q_{r, \text{éq}} = K = 4 \end{cases}$$

Identification & racine carrée des deux membres :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{0,2 + x_f}{0,2 - x_f} &= 2 \\ \Rightarrow x_f &= 0,067 \text{ mol} \end{aligned}$$

D'où la composition dans l'état final :

$$\begin{cases} n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 0,267 \text{ mol} \\ n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,133 \text{ mol} \end{cases}$$

Cet équilibre est typique d'une réaction d'estérification d'un alcool primaire, dans laquelle on obtient toujours 1/3 d'acide et d'alcool, et 2/3 d'ester et d'eau.

8.4 N°22 p. 193 : Équilibre de précipitation

1. $K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc on peut dissoudre $n_0 = 1,26 \cdot 10^{-5}$ mol de AgCl dans 1 litre d'eau.

Masse molaire du chlorure d'argent :

$$M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_0 = n_0 M = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

2. $10 m_1 > m_0$ donc solution saturée (le 10 viens du fait que l'on raisonne sur 100 mL, à multiplier par dix pour avoir 1 litre).

3. a. $Q_{ri} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i$

$$[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = \frac{n_i}{V_{\text{tot}}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-6}}{0,200}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q_{ri} = 4 \cdot 10^{-11}$$

b. On constate que $Q_{ri} < K$.

c. Donc évolution dans le sens direct.

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$			
EI (mol)	0,2	0,2	0,2	0,2
EC (mol)	$0,2 - x$	$0,2 - x$	$0,2 - x$	$0,2 - x$
EF (mol)	$0,2 - x_f$	$0,2 - x_f$	$0,2 + x_f$	$0,2 + x_f$

Tableau d'avancement pour l'exercice **8.4**

Correction 9

Les piles

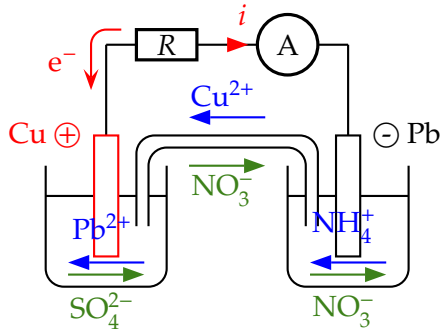
E

Constitution d'une pile

9.1 N°10 p. 211 : Indications de l'ampèremètre

9.2 N°11 p. 212 : Variations des concentrations des ions

- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ C'est une réduction.
- Oxydation à l'électrode de plomb : $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$
Fonctionnement de la pile : $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Cu} + \text{Pb}^{2+}$
- a. $[\text{Cu}^{2+}] \searrow$ et $[\text{Pb}^{2+}] \nearrow$.
b. Décoloration de la solution bleue de sulfate de cuivre (II).
- Grâce au pont salin.
-

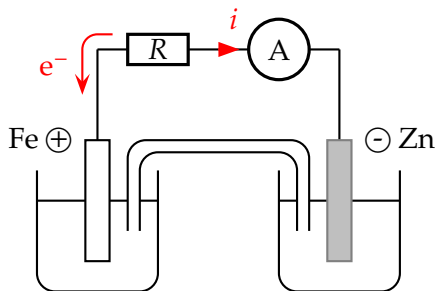


Piles en fonctionnement

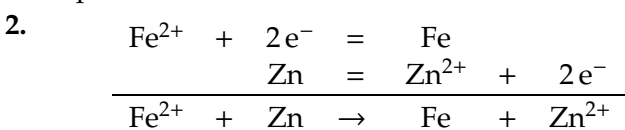
9.3 N°14 p. 212 : Usure d'une pile cadmium-argent

9.4 N°13 p. 212 : Fonctionnement d'une pile zinc-fer

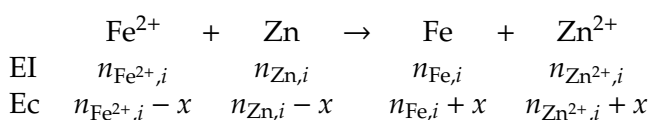
1. a.



b. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ sur l'électrode de fer : réduction, pôle \oplus .



3. Tableau d'avancement :



Au bout d'une heure : $m_{\text{Fe}} = 56 \text{ mg}$, donc :

$$n_{\text{Fe}} = x = \frac{m_{\text{Fe}}}{M(\text{Fe})} = \frac{56 \cdot 10^{-3}}{56}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Fe}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,0 \text{ mmol}$$

4. Masse de zinc consommée :

$$n_{\text{Zn}} = x = \frac{m_{\text{Zn}}}{M(\text{Zn})} \Leftrightarrow m_{\text{Zn}} = xM(\text{Zn})$$

$$\Rightarrow m_{\text{Zn}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 65 = 65 \text{ mg}$$

5. $I = \frac{|\Delta Q|}{\Delta t}$ et $|\Delta Q| = xy\mathcal{F}$

$$\Rightarrow |\Delta Q| = I \Delta t = xy\mathcal{F} \Delta t$$

6. $y = 2$ électrons échangés, $\Delta t = 1 \text{ heure} = 3600 \text{ s}$, donc :

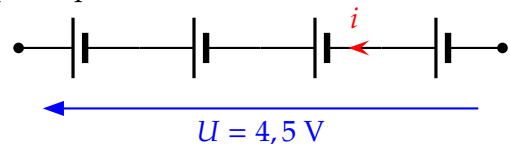
$$I = \frac{xy\mathcal{F}}{\Delta t} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \times 2 \times 96500}{3600} = 54 \text{ mA}$$

Piles usuelles

9.5 N°18 p. 213 : Piles boutons

9.6 N°19 p. 213 : Alimentation d'une radio

1. Les quatre piles sont en série :



La force électromotrice de l'ensemble vaut $e = 4 \times 1,5 = 4,5 \text{ V}$.

2. $I = 30 \text{ mA}$ et $C = 2,5 \text{ A.h}$, donc :

$$C = I\tau \Leftrightarrow \tau = \frac{C}{I} = \frac{2,5}{30 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \tau = 80 \text{ heures.}$$

3. Énergie électrique disponible : $W_{\text{elec}} = \mathcal{P}\tau$ avec \mathcal{P} la puissance électrique : $\mathcal{P} = UI$;

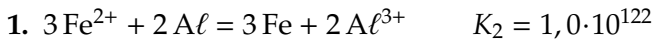
$$\Rightarrow W_{\text{elec}} = UI\tau = 4,5 \times 30 \cdot 10^{-3} \times 80 \times 3600$$

$$\Rightarrow W_{\text{elec}} = 52 \text{ kJ}$$

Capacité

9.7 N°22 p. 215 : Capacité d'une pile zinc-argent

9.8 N°23 p. 215 : Fonctionnement d'une pile zinc-aluminium



$K_2 \gg 1$ donc la réaction est quasi-totale dans le sens direct ;

Calculons le quotient de réaction initial :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_i^2}{[\text{Fe}^{2+}]_i^3} = \frac{0,5^2}{0,5^3} = 2 \Rightarrow Q_{r,i} < K_2$$

donc évolution dans le sens direct (\rightarrow).

2. a. Électrode de fer : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$
 Électrode d'aluminium : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
 Réduction à l'électrode de fer, oxydation à celle d'aluminium.

b. Fer = cathode, aluminium = anode.

3. Tableau d'avancement, en millimoles :



EI	25	$n_{\text{Al},i}$	25
Ec	$25 - 3x$	$n_{\text{Al},i} - 2x$	$25 + 2x$
EF	0	$n_{\text{Al},i} - 2x_f$	41,7

Calcul des quantités pour remplir le tableau :

$$n_i = C_i V = 0,50 \times 50 \cdot 10^{-3} = 25 \text{ mmol}$$

Avancement maximal :

$$25 - 3x_f = 0 \Leftrightarrow x_f = \frac{25}{3} \approx 8,3 \text{ mmol}$$

4. Au minimum, il faut :

$$n_{\text{Al},i} - 2x_f = 0 \Leftrightarrow n_{\text{Al},i} = 2x_f \approx 16,7 \text{ mmol}$$

Masse d'aluminium correspondante :

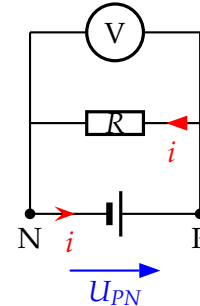
$$m_{\text{Al},i} = n_{\text{Al},i} M(\text{Al}) = 16,7 \times 27$$

$$\Rightarrow m_{\text{Al},i} = 0,45 \text{ g}$$

5. a. Pour la pile : $U_{\text{PN}} = E - rI$ avec r sa résistance interne.

Ainsi $U_{\text{PN}} < E$ dès lors que $I > 0$ (pile « chargée »).

- b.



Loi d'Ohm pour la résistance R :

$$U_{\text{PN}} = RI \Leftrightarrow I = \frac{U_{\text{PN}}}{R} = \frac{1,10}{10}$$

$$\Rightarrow I = 0,110 \text{ A}$$

c. $I = \frac{|\Delta Q|}{\Delta t}$ et $|\Delta Q| = x_f y \mathcal{F}$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{|\Delta Q|}{I} = \frac{x_f y \mathcal{F}}{I}$$

$y = 6$ électrons échangés ;

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{6 \times 8,3 \cdot 10^{-3} \times 96\,500}{0,110} = 43\,700 \text{ s}$$

c'est-à-dire environ 12 heures, 8 minutes.

Correction 10

L'électrolyse, une transformation forcée

Q

Q1 Définition des mots clefs :

Électrolyse Littéralement, décomposition par le courant ; consiste à imposer la circulation d'un courant dans une solution ionique, dite électrolytique.

Électrodes Élément conducteur, plongé dans la solution, en métal (cuivre, fer, zinc, platine...) ou en graphite (carbone).

Inertes Se dit d'une électrode qui ne participe pas aux réactions d'oxydoréduction en jeu lors de l'électrolyse. Par exemple, une électrode de graphite ou de platine (éléments très difficiles à oxyder).

Cathode Électrode où a lieu la réduction.

Anode Électrode où a lieu l'oxydation.

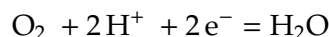
Accumulateur Dispositif se comportant spontanément comme une pile électrochimique, dans lequel on peut forcer la réaction inverse à la réaction de débit de la pile en imposant un courant inverse à celui débité par la pile. On parle alors de *recharge*, et la réaction imposée est une électrolyse.

Tests Voir les quelques tests d'identification présentés dans « Révision et Résumé », sur la feuille d'énoncé.

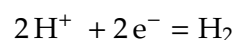
Photosynthèse Réaction ayant lieu dans les cellules végétales, se soldant par la production de glu-

cose à partir de dioxyde de carbone et d'eau, en présence d'un rayonnement visible.

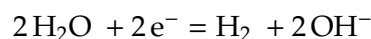
Q2 Demi-équation pour (O₂ / H₂O) :



Demi-équation pour (H⁺ / H₂) :



En ajoutant deux ions OH⁻ de chaque côté, et en écrivant l'autoprotolyse de l'eau H⁺ + OH⁻ = H₂O :



On constate ainsi que l'eau intervient comme réducteur dans la première demi-équation, et comme oxydant dans la seconde.

Si on plonge deux électrodes inertes dans de l'eau, on va pouvoir constater une oxydation de l'eau à l'anode et une réduction de l'eau à la cathode. En pratique, il est nécessaire d'ajouter des ions à l'eau, afin de constituer un électrolyte, solution capable de conduire le courant. On ajoutera donc du chlorure de sodium (sel) ou de l'acide sulfurique, toutes espèces qui peuvent donner lieu à d'autres réactions aux électrodes qu'il faudra alors considérer.

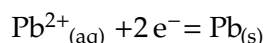
E

10.1 N°9 p. 231 : Électrolyse d'une solution aqueuse de permanganate

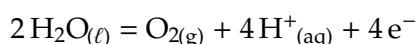
10.2 N°10 p. 232 : Bilan chimique lors d'une électrolyse

10.3 Électrolyse d'une solution de nitrate de plomb

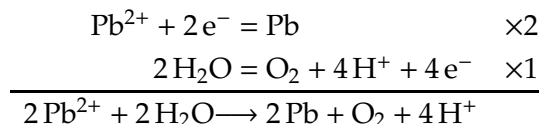
a. À la cathode, on a une réduction avec dépôt de plomb ; seule possibilité, une réduction des ions plomb (II) :



À l'anode, on a une oxydation avec dégagement d'un gaz ; seule possibilité, une oxydation de l'eau :



D'où le bilan de l'électrolyse :



b. D'après la première demi-équation, la formation d'une mole de plomb nécessite la circulation de 2 mol d'électrons :

$$n_{\text{Pb}} = \frac{1}{2}n_{\text{e}^-} \quad \Leftrightarrow \quad n_{\text{e}^-} = 2n_{\text{Pb}}$$

Or la quantité d'électricité Q échangée est :

$$Q = n_{\text{e}^-}\mathcal{F} \quad \Rightarrow \quad Q = 2\frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}}\mathcal{F}$$

ce qui correspond à la circulation d'un courant I pendant la durée Δt :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} \Leftrightarrow Q = I\Delta t$$

$$\Rightarrow 2 \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} \mathcal{F} = I\Delta t$$

$$\Rightarrow m_{\text{Pb}} = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} M_{\text{Pb}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Pb}} = 1,5 \text{ g}$$

10.4 Accumulateur au plomb

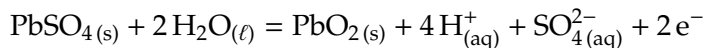
a. En pratique, une pile est usée lorsqu'un des réactifs la constituant a été totalement consommé. Plutôt que de la jeter, on peut envisager, théoriquement du moins, de la recharger, c'est-à-dire de reformer, par électrolyse, les réactifs utilisés dans la pile.

Mais recharger n'importe quelle pile peut s'avérer dangereux. Si jamais on réalise en même temps que l'électrolyse des produits, l'électrolyse de l'eau par exemple, il peut alors se former un mélange détonant de gaz dihydrogène & dioxygène ; même en l'absence d'explosion, les gaz vont déformer l'enceinte de la pile. En pratique, pour ces fameuses raisons *cinétiques*, seules quelques transformations chimiques conviennent pour réaliser des accumulateurs.

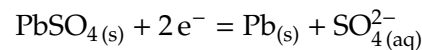
b. Pour la charge, on applique une tension supérieure à la force électromotrice (f.é.m.) de l'accumulateur,

la courant entrant par la borne positive de l'accumulateur.

Il y a oxydation à l'anode :



et réduction à la cathode :

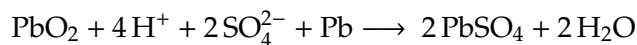


Le bilan de la charge est donc :



On voit que, lors de la charge, il y a formation de plomb solide ; ce plomb forme de belles concrétions sur les plaques de l'accumulateur, qui disparaissent difficilement lors de la décharge — d'où un *effet mémoire* très marqué pour l'accumulateur au plomb.

c. Lors de la décharge, l'accumulateur se comporte comme une pile. Le courant circule dans le sens contraire de celui de la charge, l'équation de la réaction associée à la transformation spontanée est l'inverse de la précédente :



Le système est à l'équilibre lorsque l'accumulateur est totalement déchargé.

★★
★

Correction 11

Estérification et hydrolyse

Q

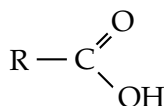
Q1 Définition des mots-clefs :

Alcools Molécules comportant un groupe alcool R-OH où R désigne une chaîne carbonée. On distingue les alcools primaires, secondaires et tertiaires, selon que l'atome de carbone portant le groupe -OH porte zéro ou un, deux ou trois atomes de carbone.

Aldéhydes Molécules comportant un groupe carbonyle C=O dans lequel le carbone est primaire (lié à un seul autre carbone, et à un hydrogène).

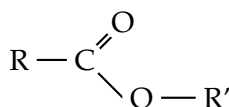
Cétones Molécules comportant un groupe carbonyle C=O dans lequel le carbone est secondaire (lié à deux autres atomes de carbone).

Acides carboxyliques Molécules comportant un groupe carboxyle :



où R est une chaîne carbonée ou même un simple hydrogène.

Esters Molécules comportant un groupe ester :



où R est une chaîne carbonée ou même un simple hydrogène, et R' une chaîne carbonée.

Estérification Réaction donnant lieu à la formation d'un ester, à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

Hydrolyse Une hydrolyse est une réaction avec à l'eau H₂O, ici réaction d'un ester sur l'eau, donc réaction inverse de la réaction d'estérification.

Équilibre L'équilibre chimique est caractérisé par le fait que les concentrations de toutes les espèces sont constantes. De façon équivalente, il y a équilibre quand les deux réactions inverses ont même vitesse, raison pour laquelle on parle d'équilibre *dynamique*.

Réaction lente Réaction se déroulant sur une grande échelle de temps.

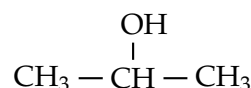
Catalyseur Espèce chimique accélérant une réaction de façon considérable, sans apparaître dans le bilan de la réaction.

Facteurs cinétiques Les facteurs cinétiques sont les facteurs ayant de l'influence sur la vitesse de la réaction, typiquement température & concentrations.

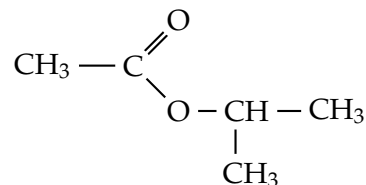
Rendement Voir révisions & résumé.

Q2 L'acide éthanoïque est un acide faible ($pK_A = 4,8$), que l'on peut doser par la soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$). En effectuant ce dosage à intervalles de temps réguliers, on peut suivre l'évolution de la réaction (disparition de l'acide carboxylique). Dès que les dosages successifs donnent les mêmes résultats, on en déduit que la quantité d'acide est constante, et donc que le système réactionnel est à l'équilibre.

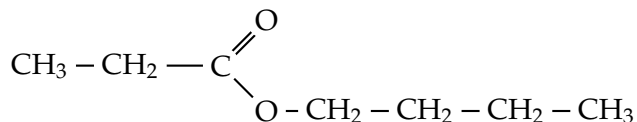
Q3 Le propan-2-ol est un alcool secondaire :



La chaîne carbonée de cet alcool va se retrouver sur la chaîne secondaire de l'ester dérivant de l'acide acétique :



Q4 Le propanoate de butyle est un ester de formule :



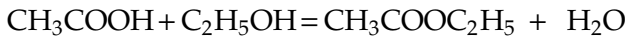
On peut obtenir cet ester par réaction entre l'acide propanoïque et le butanol.

Q5 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_i [\text{H}_2\text{O}]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]_i}$$

$$\Rightarrow Q_{r,i} = \frac{\frac{1}{V} \cdot \frac{10}{V}}{\frac{3}{V} \cdot \frac{2}{V}} = \frac{10}{6} = 1,67$$

$Q_{r,i} < K$ donc réaction dans le sens \rightarrow , sens direct. Dressons un tableau d'avancement :



EI	3	2	1	10
Ec	3 - x	2 - x	1 + x	10 + x
EF	3 - x _f	2 - x _f	1 + x _f	10 + x _f
	=2,25	=1,25	=1,75	=10,75

Constante d'équilibre, après simplifications par V :

$$K = \frac{(1 + x_f)(10 + x_f)}{(3 - x_f)(2 - x_f)} = 4$$

Après quelques lignes de simplification on tombe sur l'équation du second degré en x_f :

$$3x_f^2 - 31x_f + 14 = 0 \Rightarrow \begin{cases} x_f = 0,75 \text{ mol} \\ x_f = 6,25 \text{ mol} \end{cases}$$

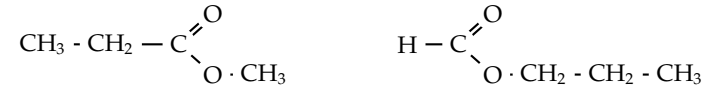
Seule la première solution x_f = 0,75 mol est compatible avec les quantités initiales. Les quantités finales sont alors telles que déjà reportées en grisé dans le tableau d'avancement (remarque : une valeur négative de x_f aurait été de rigueur pour une évolution dans le sens indirect ←).

Q6 Q_{r,i} = 1 < K, donc toujours une réaction dans le sens direct → ;

$$K = \frac{(1 + x_f)(1 + x_f)}{(1 - x_f)(1 - x_f)} = 4 \Rightarrow \begin{cases} x_f = 0,33 \text{ mol} \\ x_f = 3 \text{ mol} \end{cases}$$

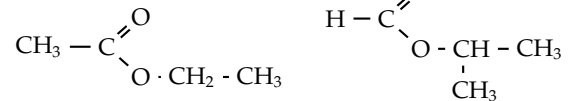
Là encore il ne faut garder que la première solution du trinôme, et donc 0,67 moles pour les quantités d'acide acétique et d'éthanol, et 1,33 moles pour les quantités d'ester et d'eau.

Q7 Isomères de l'ester C₄H₈O₂ :



Propanoate de méthyl.

Méthanoate de propyle.

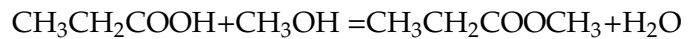


Éthanoate d'éthyle.

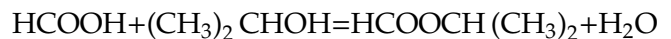
Méthanoate 1-méthylpropyle.

Réactions pour le premier et le dernier des isomères :

- Acide propanoïque + méthanol :



- Acide méthanoïque + propan-2-ol :



E

11.1 N°16 p. 253 : Identifier un ester

11.2 N°18 p. 253 : Acétate d'isoamyle

11.3 N°20 p. 254 : La réaction d'estérification

11.4 N°22 p. 254 : Huiles essentielles

11.5 Synthèse d'un parfum : QCM

- Le benzoate de méthyle a un groupe benzène comme chaîne principale, et un groupe méthyle comme chaîne secondaire ; c'est donc la formule (b).
- L'acide sulfurique est un catalyseur des réactions d'estérification et d'hydrolyse, il permet donc d'accroître la vitesse de réaction (réponse (b)).
- Le montage (a) est une distillation fractionnée (la colonne de vigreux au dessus du ballon permet un reflux et un contrôle facile de la température en haut de colonne. On peut alors prélever plusieurs fractions du distillat, chacun correspondant à une certaine température) ;
Le montage (b) est un montage à reflux à eau ;
Le montage (c) est un simple chauffage, il ne peut pas convenir si on veut porter les liquides à ébullition ;
Le montage (d) est incorrect, l'eau ne circulant pas dans le bon sens dans le réfrigérant à boules.

Le montage (b) convient pour cette expérience. Le montage (a) peut aussi convenir si l'ester est très volatil, cela permettrait d'effectuer un déplacement d'équilibre par distillation de l'ester au fur et à mesure de sa formation.

4. Quantité initiale d'acide benzoïque :

$$n_{ab} = \frac{m}{M(ab)} = \frac{12,2}{122} = 0,100 \text{ mol}$$

Quantité initiale de méthanol :

$$n_m = \frac{m_m}{M(m)} \quad \text{et} \quad d = \frac{\rho_m}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{avec} \quad \rho_m = \frac{m_m}{V}$$

$$\Rightarrow n_m = \frac{d\rho_{\text{eau}}V}{M(m)}$$

Masse volumique de l'eau : ρ_{eau} = 1 kg/L = 1 g/mL

$$\Rightarrow n_m = \frac{0,80 \times 1 \times 40,0}{32} = 1,00 \text{ mol}$$

Donc réponse (b) : le méthanol est en excès (c'est normal car il s'agit du réactif le moins onéreux des deux!).

5. D'après la question précédente, x_{max} = 0,100 mol ; calcul de la quantité d'ester obtenue :

$$n_e = \frac{m_e}{M(e)} = \frac{10,2}{136} = 0,0750 \text{ mol}$$

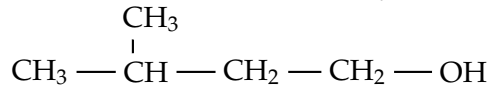
Rendement r & taux d'avancement final τ :

$$r = \frac{n_e}{x_{\max}} = \frac{0,0750}{0,100} = 75 \% \quad \text{et} \quad \tau = 75 \%$$

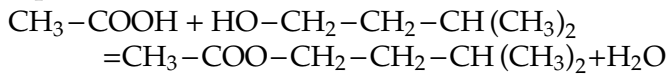
Donc les réponses (a) et (d) conviennent.

11.6 Cinétique de la synthèse d'un arôme de banane

1. L'acide carboxylique est l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$. L'alcool est le 3-méthylbutan-1-ol :

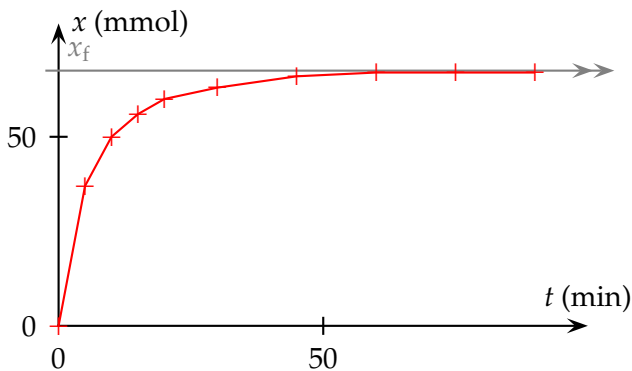


Équation de la réaction d'estérification :



2. L'avancement maximal vaut $x_{\max} = 0,10 \text{ mol}$, les coefficients stœchiométriques de l'équation valent tous un.

3.



4. a. Vitesse de réaction :

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

La vitesse décroît au cours du temps. En effet les concentrations de réactifs décroissent au cours du temps, et la concentration est un facteur cinétique.

La vitesse de réaction est proportionnelle à la pente $\frac{dx}{dt}$ de la courbe $x = f(t)$, et cette pente décroît au cours du temps.

- b. Lecture graphique de l'ordonnée de l'asymptote horizontale :

$$x_f \approx 67 \text{ mmol}$$

- c. Rendement r de la synthèse :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{67}{100} = 67 \%$$

- d. Réaction lente, limitée, non totale, menant à un équilibre.

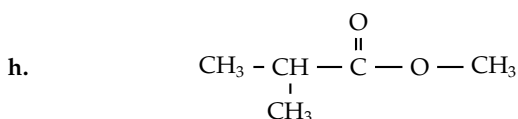
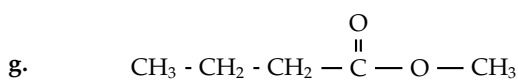
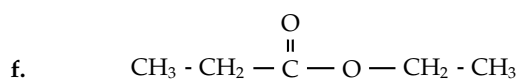
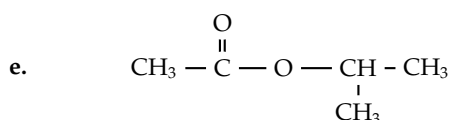
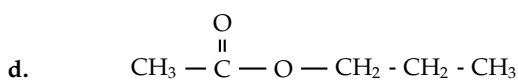
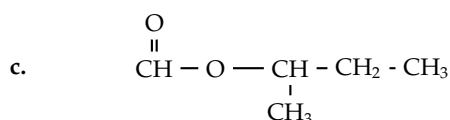
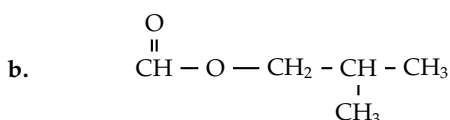
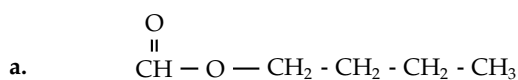
★★

Correction 12

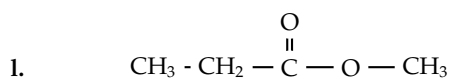
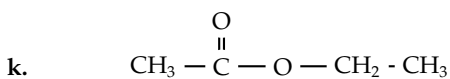
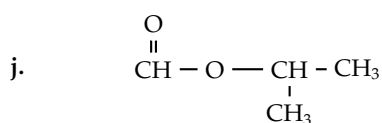
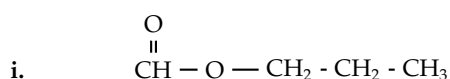
Contrôle par les réactifs

Q

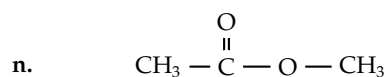
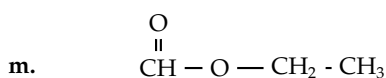
Q1 Esters à cinq atomes de carbone :



Esters à quatre atomes de carbone :



Esters à trois atomes de carbone :



Noms, dans l'ordre d'apparition :

a. méthanoate de butyle ;

b. méthanoate de 2-méthylpropyle ;

c. méthanoate de 1-méthylpropyle ;

d. éthanoate de propyle ;

e. éthanoate de 1-méthylpropyle ;

f. propanoate d'éthyle ;

g. butanoate de méthyle ;

h. 2-méthylpropanoate de méthyle ;

i. méthanoate de propyle ;

j. méthanoate de 1-méthyléthyle ;

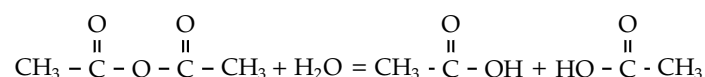
k. éthanoate d'éthyle ;

l. propanoate de méthyle ;

m. méthanoate d'éthyle ;

n. éthanoate de méthyle.

Q2 N°1 p. 271 L'anhydride acétique réagit violemment avec l'eau, pour former deux molécules d'acide acétique :



Sa formule brute est $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ et il dérive de l'acide éthanoïque selon une réaction inverse de la précédente. Avec l'éthanol, il donne l'acétate d'éthyle. Ainsi, seule la réponse c. est correcte.

Q3 N°2 p. 271 Voir le TP de Chimie n°11 pour cet exercice. L'aspirine comporte une fonction ester et une fonction acide carboxylique, l'affirmation a. est correcte ; il peut être obtenu à partir d'acide salicylique et d'anhydride acétique, donc b. est incorrecte ; c. est correcte, et d. est incorrecte, car par hydrolyse basique on obtient l'ion salicylate, base conjuguée de l'acide salicylique.

Q4 N°3 p. 271 Les réponses c. et d. sont les plus pertinentes. Dans le cas de l'élimination de l'eau (par exemple par distillation ou par utilisation d'un desséchant), on parle de déplacement d'équilibre. Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride d'acide, on parle de contrôle par changement de réactif.

Q5 N°5 p. 271 Cette hydrolyse basique est certes lente et totale (réponses a. et b. correctes), mais elle ne permet pas d'obtenir un savon puisque l'on obtient un ion carboxylate qui n'est pas à longue chaîne : l'ion propanoate, base conjuguée de l'acide propanoïque. L'alcool obtenu est le méthanol (réponses c. et d. incorrectes).

Q6 N°6 p. 271 a. et b. correctes.

Q7 N°7 p. 271 a., c. et d. correctes.

12.1 N°15 p. 271 : Acétate de géranyle**12.2** N°21 p. 273 : Essence de lavande

1. a. $C_{10}H_{17}OH + CH_3COOH = C_{12}H_{20}O_2 + H_2O$
 b. Quantité de matière de linalol utilisée :

$$n = \frac{m}{M} ; \quad \mu = \frac{m}{V} ; \quad d = \frac{\mu}{\mu_{\text{eau}}}$$

$$n = \frac{d\mu_{\text{eau}}V}{M} = \frac{0,87 \times 1 \times 5,0}{154} = 28 \text{ mmol}$$

Il faut donc 28 mmol d'acide éthanoïque, donc un volume de :

$$V = \frac{nM}{d\mu_{\text{eau}}} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \times 60}{1,18 \times 1} = 1,4 \text{ mL}$$

et une masse $m = nM = 28 \cdot 10^{-3} \times 60 = 1,7 \text{ g}$.

- c. On a $x_{\text{max}} = 28 \text{ mmol}$. Calculons la quantité de matière d'éthanoate de linalyle obtenu :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,52}{196} = 2,7 \text{ mmol}$$

Le rendement vaut donc :

$$\eta = \frac{n}{x_{\text{max}}} = \frac{28}{2,7} \approx 10\%$$

Le rendement est faible car la réaction est non-totale.

- d. Cette question est légèrement hors-programme. Pour y répondre, il faut savoir que le rendement d'une estérification faisant intervenir un alcool tertiaire comme dans le cas présent est limité à 10%. La réponse est donc non, après une seule heure de chauffage, le système chimique est déjà à l'équilibre.
2. a. $C_{10}H_{17}OH + C_4H_6O_3 = C_{12}H_{20}O_2 + CH_3COOH$
 b. Calcul de la quantité d'anhydride éthanoïque utilisée :

$$n = \frac{d\mu_{\text{eau}}V_2}{M} = \frac{1,08 \times 1 \times 10,0}{102} = 106 \text{ mmol}$$

Le linalol est donc le réactif limitant. Calcul de la quantité d'éthanoate de linalyle obtenue :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5,32}{196} = 27 \text{ mmol}$$

Rendement :

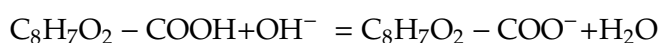
$$\eta = \frac{n}{x_{\text{max}}} = \frac{27}{28} \approx 97\%$$

3. a. La seconde réaction est totale, il est normal que le rendement soit très proche de 100% (si ce n'était pas le cas, ce serait dû à des erreurs de manipulations).

- b. Effectuer une chromatographie sur couche mince du produit, ou mesurer son point d'ébullition au banc Köfler ou à l'aide d'un tube de Thiele, et comparer avec les valeurs trouvées dans les tables numériques (un écart dans la température d'ébullition est le signe d'un produit impur).

12.3 Dosage de l'aspirine

- a. D'une part, l'aspirine est détruite à haute température ; d'autre part, il faut effectuer ce dosage à froid si on veut éviter l'hydrolyse basique (ou saponification) de l'aspirine.
 b. Équation de la réaction de dosage :



À l'équivalence, les coefficients stœchiométriques de l'équation valant tous un :

$$c_0V = c_B V_{BE} \Rightarrow c_0 = c_B \frac{V_{BE}}{V}$$

Application numérique :

$$c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{14,1}{20} = 7,05 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$$

On en déduit la quantité de matière n_0 puis la masse m_0 d'aspirine :

$$n_0 = c_0 V_0 \quad \text{et} \quad n_0 = \frac{m_0}{M(\text{Asp})}$$

$$\Rightarrow m_0 = c_0 V_0 M(\text{Asp})$$

Application numérique :

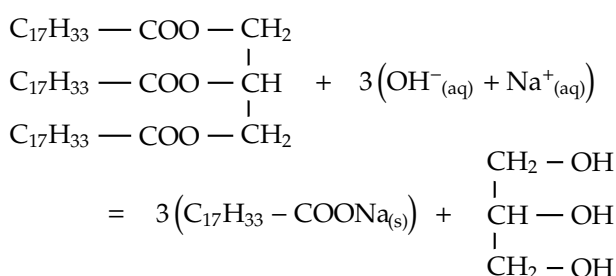
$$m_0 = 7,05 \cdot 10^{-3} \times 0,250 \times (9 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16) \\ m_0 = 0,317 \text{ g}$$

Il y a accord avec l'indication du fabricant (0,320 g).

- c. Des solutions plus concentrées notamment en soude augmenterait le risque de saponification.

12.4 N°17 p. 272 : Cire de cachalot**12.5** Saponification de l'oléine

Équation bilan de la réaction de saponification :



Quantité de matière d'oléine :

$$n_{\text{ol}} = \frac{m_{\text{ol}}}{M(\text{ol})} = \frac{25,0}{884} = 28,3 \text{ mmol}$$

L'oléine est le réactif limitant, la soude étant en excès ; $x_{\text{max}} = 28,3 \text{ mmol}$ et donc, d'après les coefficients stœchiométriques :

$$\begin{cases} n_{\text{savon}} = 3x_{\text{max}} = 84,9 \text{ mmol} \\ n_{\text{glycérol}} = x_{\text{max}} = 28,3 \text{ mmol} \end{cases}$$

Les masses molaires du savon et du glycérol sont :

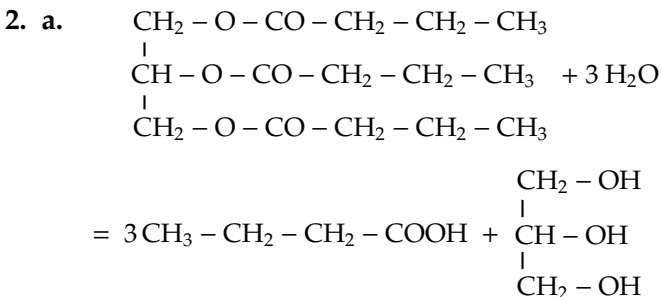
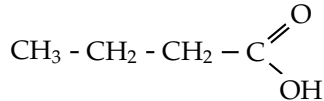
$$\begin{cases} M_{\text{savon}} = 18 \times 12 + 2 \times 16 + 33 \times 1 + 23 = 304 \text{ g.mol}^{-1} \\ M_{\text{glycérol}} = 3 \times 12 + 3 \times 16 + 8 \times 1 = 212 \text{ g.mol}^{-1} \end{cases}$$

On en déduit les masses de savon et de glycérol demandées :

$$\begin{cases} m_{\text{savon}} = n_{\text{savon}} M_{\text{savon}} = 25,8 \text{ g} \\ m_{\text{glycérol}} = n_{\text{glycérol}} M_{\text{glycérol}} = 6,00 \text{ g} \end{cases}$$

12.6 N°18 p. 272 : La butyrine

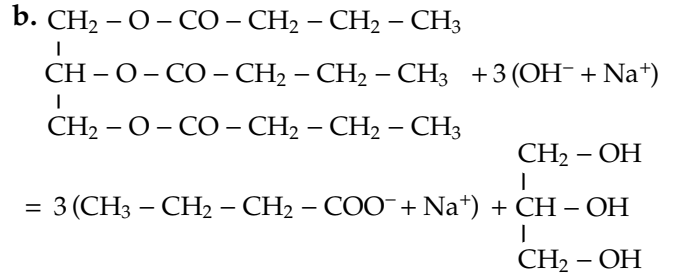
1. Formule semi-développée de l'acide butanoïque :



b. Il s'agit d'une hydrolyse d'un triester.

c. Cette réaction est lente & limitée.

3. a. Il s'agit d'une hydrolyse basique ou saponification.



Les produits obtenus sont l'ion butanoate, l'ion sodium et le glycérol (propan-1,2,3-triol).

4. a. La formule semi-développée du savon est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COONa}_s$.

b. La butyrine est le réactif limitant, en quantités :

$$n_b = \frac{m_b}{M_b} = \frac{30,2}{15 \times 12 + 26 \times 1 + 6 \times 16}$$

$$\Rightarrow n_b = 0,100 \text{ mol}$$

La quantité de savon obtenue est :

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = \frac{23,7}{4 \times 12 + 7 \times 1 + 2 \times 16 + 23}$$

$$\Rightarrow n_s = 0,216 \text{ mol}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{n_s}{3x_{\text{max}}} = \frac{0,216}{3 \times 0,100} = 71,8 \%$$

12.7 N°19 p. 272 : Obtention d'un savon



Correction 13

Catalyse

Q

Q1 Voir Révision & résumé.

Q2 N°2 p. 290 En catalyse hétérogène, les réactifs ne sont pas nécessairement sous l'état gazeux, ils ne sont simplement pas dans la même phase que le catalyseur, qui est souvent un solide.

La surface du catalyseur est primordiale, car lorsque cette surface est élevée, cela multiplie les possibilités de réaction pour les réactifs. C'est la raison pour laquelle les catalyseurs sont souvent sous forme de mousse ou de poudre.

Q3 N°6 p. 290 Catalyse homogène : catalyse des réactions d'estérification & hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique.

Catalyse hétérogène : dismutation de l'eau oxygénée en présence de platine.

Q4 N°8 p. 290 La forme finement divisée pour les catalyseurs permet d'augmenter leur efficacité, en raison de la plus grande surface de contact avec les réactifs. Pour la catalyse de l'eau oxygénée, on peut utiliser une mousse de platine, tel que montré en cours.

Q5 Sur chacun des flacons, il faut effectuer les trois tests suivants :

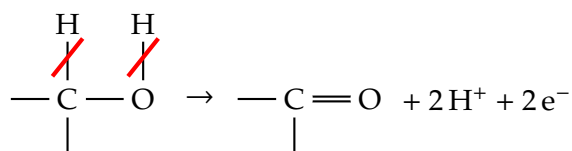
- Test à la liqueur de Fehling ;
- Mesure du pH au papier-pH.

Le premier test est positif uniquement pour l'aldéhyde, le second donne un pH acide uniquement pour l'acide carboxylique. Le flacon donnant des tests négatifs correspond alors à la cétone, ce que l'on peut confirmer par précipitation jaune-orange de la DNPH ou dépôt d'argent métallique par le réactif de Tollens.

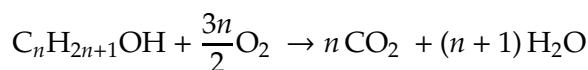
Q6 Le groupe -OH d'un alcool primaire est porté par un carbone (appelé carbone fonctionnel) lui-même lié

à zéro ou à un seul atome de carbone. Pour un alcool secondaire, le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbones, et trois pour un alcool tertiaire.

Lors d'une oxydation *ménagée* d'un alcool, on peut considérer grossièrement que deux atomes d'hydrogène H partent de la molécule d'alcool : celui du groupe -OH, et celui du carbone fonctionnel portant -OH. La molécule se retrouve donc avec deux H en moins et une double liaison -C=O :



On constate alors que dans le cas d'un alcool tertiaire, le carbone fonctionnel ne porte pas d'hydrogène, mais des carbones. Une telle oxydation n'est pas possible ; en revanche, on peut toujours se mettre à suffisamment haute température et forte concentration pour couper la liaison C-C en trop. Lorsque l'on coupe les liaisons C-C, c'est *grosso modo* ce que l'on appelle une combustion, ou oxydation *totale* :



Retrouvez cette équation de combustion d'un alcool en guise d'exercice.

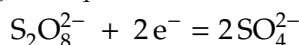
Q7 Tel qu'indiqué dans l'énoncé, la cendre est *inflammable* (si la cendre était encore *inflammable*, elle continuerait à brûler dans le foyer de la cheminée !). Son effet est une catalyse de la réaction d'oxydation du sucre.

E

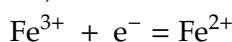
13.1 N°11 p. 290 : Essais divers

13.2 Découverte d'une catalyse

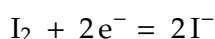
a. Couple ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$) :



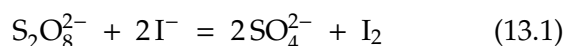
Couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) :



Couple (I_2 / I^-) :



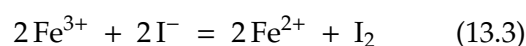
b. Réaction (1) :



Réaction (2) :



Réaction (3) :



c. En additionnant membre à membre les équations

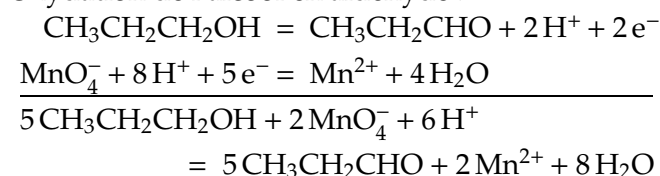
(13.2) et (13.3), on obtient exactement l'équation (13.1).

- d. La réaction (13.1) est lente, alors que les réactions (13.2) et (13.3) sont rapides : il est plus rapide de passer par (13.2) et (13.3) plutôt que d'attendre (13.1). Ce *chemin réactionnel* n'est possible qu'en présence d'ions fer (II) Fe^{2+} , on peut donc dire que cet ion catalyse la réaction. Il s'agit d'une catalyse homogène. Cet exemple illustre bien le mode de fonctionnement d'un catalyseur : il intervient dans la réaction, mais n'apparaît pas dans le bilan final (13.1).

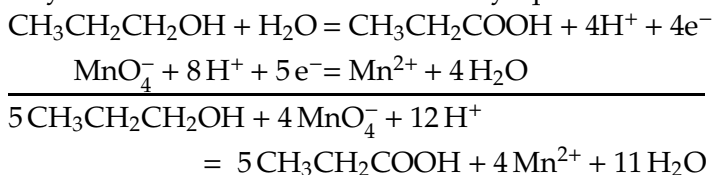
13.3 Sens d'addition des réactifs

- a. L'oxydation ménagée d'un alcool primaire comme le propan-1-ol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ peut conduire à deux produits :
- l'aldéhyde $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$;
 - l'acide carboxylique $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

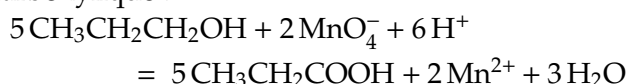
Oxydation de l'alcool en aldéhyde :



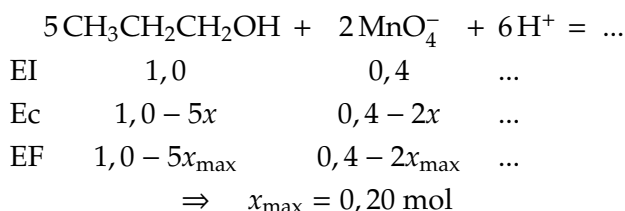
Oxydation de l'alcool en acide carboxylique :



À priori ces deux réactions sont successives ; on peut écrire l'équation du passage de l'aldéhyde à l'acide carboxylique :

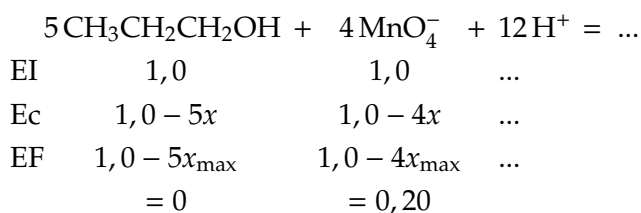


- b. Dans le premier mode opératoire, on est dans les conditions stœchiométriques pour l'oxydation de l'alcool en aldéhyde :



L'énoncé indique que l'aldéhyde est plus volatil que l'alcool, il va donc être distillé au fur et à mesure de sa formation. Il ne peut donc pas être oxydé plus avant, et ce montage permet d'obtenir l'aldéhyde pur. Le produit P est alors le propanal.

Dans le second mode opératoire, on est quasiment dans les proportions stœchiométriques pour l'oxydation de l'alcool en acide carboxylique. Le réactif limitant est l'alcool :



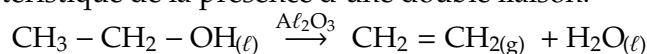
Le reflux des vapeurs d'aldéhyde permet de maintenir ce dernier au contact de l'oxydant MnO_4^- . Rien ne s'oppose à une oxydation de l'alcool jusqu'à l'acide carboxylique. Le produit Q est alors l'acide propanoïque.

- c. L'obtention d'un aldéhyde à partir d'un alcool est sans doute rapide, alors que l'obtention d'un acide carboxylique est plus lente.

13.4 N°14 p. 291 : Estérification

13.5 Sélectivité d'un catalyseur

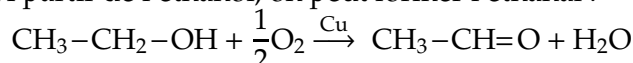
- a. La décoloration de l'eau de Brome est un test caractéristique de la présence d'une double liaison.



Le gaz formé est donc l'éthène (un alcène, nom formé en remplaçant la terminaison *-ane* des alcanes par *-ène*), aussi appelé éthylène, et utilisé pour des soudures à très haute température.

- b. Le produit identifié par le test à la DNPH est un aldéhyde ou une cétone, et celui identifié par le test au réactif de Tollens est un aldéhyde. On est donc en présence... d'un aldéhyde! (applaudissements nourris).

À partir de l'éthanol, on peut former l'éthanal :



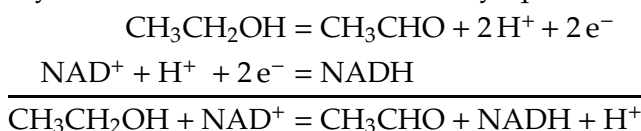
- c. L'alumine et le cuivre sont des catalyseurs pour les réactions de déshydratation et de déshydrogénation de l'éthanol, respectivement.

- d. La sélectivité.

13.6 N°16 p. 291 : À partir de l'éthanol

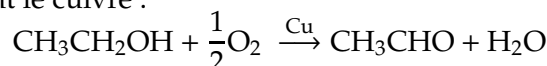
13.7 N°18 p. 292 : L'alcool et l'organisme

1. Oxydation de l'alcool en acide carboxylique :



2. La catalyse enzymatique, encore plus que toute autre catalyse, est très spécifique. L'enzyme alcool déshydrogénase est la seule et unique enzyme capable de catalyser la déshydrogénation de l'éthanol.

3. Il s'agit d'une catalyse hétérogène, le catalyseur étant le cuivre :



Troisième partie

Devoirs à la maison

Corrigé du DM n°3 Hatier n°60 p. 242 — Analyse d'un lait

1. Dosage par conductimétrie

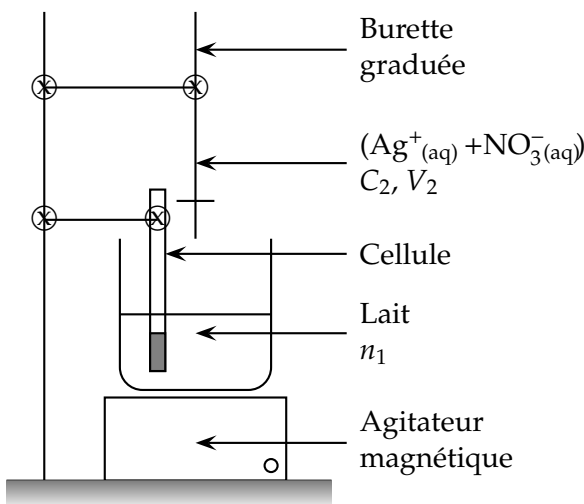
1. Il s'agit d'une dilution par cinq. On peut le prouver de la façon suivante :

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

Application numérique :

$$\frac{C_0}{C_S} = \frac{100,0}{20,0} = 5$$

2. On verse quelques dizaines de millilitre de la solution S dans un bécher (de 50 mL par exemple), dans lequel on pipette à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie de sa propipette. On vide la pipette jaugée (en s'arrêtant au second trait de jauge, s'il s'agit d'une pipette à deux traits) dans le grand bécher.
3. Schéma avec support, d'après une idée de Frédéric :



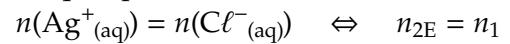
4. La conductivité initiale est principalement due aux ions chlorure présents dans la solution, apportés par le lait. Les ions oxonium et hydroxyde, dus à l'autoprotolyse de l'eau, participent aussi à la conductivité.
5. Au début du dosage, les ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ disparaissent, consommés par la réaction de dosage, et des ions nitrate $NO_3^-_{(aq)}$, spectateurs, sont ajoutés à la solution, en quantité équivalente aux ions chlorure. Or la conductivité molaire partielle des ions nitrate est légèrement inférieure à celle des ions chlorure :

$$\begin{cases} \lambda(Cl^-_{(aq)}) = 76,310^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \lambda(NO_3^-_{(aq)}) = 71,410^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \Rightarrow \lambda(NO_3^-_{(aq)}) < \lambda(Cl^-_{(aq)})$$

Par suite, la conductivité totale de la solution diminue légèrement.

Après le point d'équivalence, correspondant à la disparition totale des ions chlorure et argent, l'ajout de solution titrante correspond à une dilution et à un ajout net d'ions argent et nitrate. La conductivité de la solution augmente franchement.

6. Le point d'inflexion des deux segments de droite correspond à l'équivalence du dosage, les réactifs ayant été introduit en quantités stœchiométriques.
7. $V_{2E} = 12,0 \text{ mL}$.
8. D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation de dosage, les réactifs sont en quantités stœchiométriques pour :



9. La quantité de matière des ions chlorure initialement présents est donnée par :

$$n_1 = C_S V_1$$

La quantité de matière des ions argent versés à l'équivalence est donnée par :

$$n_{2E} = C_2 V_{2E}$$

$$C_S V_1 = C_2 V_{2E} \Rightarrow C_S = C_2 \frac{V_{2E}}{V_1}$$

Application numérique :

$$C_S = 5,00 \cdot 10^{-3} \times \frac{12,0}{10,0} = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0 = 5C_S \Rightarrow C_0 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10. Masse d'ions chlorure :

$$m(Cl^-) = n_0 M(Cl^-) = C_0 V M(Cl^-)$$

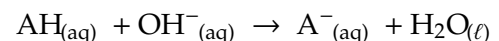
Application numérique pour $V = 1 \text{ L}$:

$$m(Cl^-) = 3,00 \cdot 10^{-2} \times 1 \times 35,5 = 1,05 \text{ g}$$

Le lait est donc conforme à la réglementation.

2. Dosage de l'acide lactique

1. Équation de la réaction de dosage :



2. Constante d'équilibre :

$$K = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}$$

Utilisons les constantes d'acidité données, ainsi que la formule :

$$\begin{cases} K_A = 10^{-pK_A} \\ K_{A1} = [OH^-][H_3O^+] = 10^{-14,0} = 1,0 \cdot 10^{-14} \\ K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = 10^{-3,9} = 1,3 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

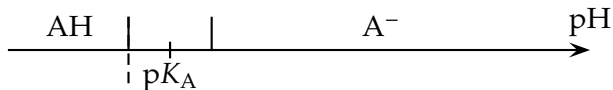
Formons le rapport des deux constantes d'acidité :

$$\Rightarrow \frac{K_A}{K_{A1}} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][H_3O^+][OH^-]} = \frac{[A^-]}{[AH][OH^-]}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_A}{K_{A1}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,3 \cdot 10^{10}$$

$K \gg 1$, la réaction de dosage est totale.

3. Diagramme de prédominance : la ligne en pointillés indique la valeur du pH au début du dosage :



L'espèce chimique qui prédomine au début du dosage est donc $AH_{(aq)}$.

4. Les espèces chimiques sont présentes en quantités égales pour :

$$[AH] = [A^-] \Rightarrow K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = [H_3O^+]$$

$$\text{Or : } [H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow K_A = 10^{-pH}$$

$$\text{Donc : } \quad \quad \quad \text{pH} = pK_A$$

Le pH est égal à 3,9 pour un volume de soude versé de $V_B = 6,0$ mL.

5. À l'équivalence, quantités stœchiométriques pour les réactifs, donc ici :

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \Rightarrow n_A = C_B V_{BE}$$

Application numérique :

$$n_A = 5,00 \cdot 10^{-2} \times 12,0 \cdot 10^{-3} = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

6. Masse d'acide lactique dans le lait dosé :

$$m_A = n_A M(AH) = 6,00 \cdot 10^{-4} \times 90 = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Le lait dosé est donc frais.

Grille DM3

Conductimétrie

.../10

- Dilution par 5
- Pipette jaugée, poire propipette
- Schéma
- σ due aux ions Cl^- , H_3O^+ , OH^-
- Début : Cl^- remplacé par NO_3^- , fin : ajout Ag^+ et NO_3^-
- Point d'équivalence, $V_{2E} = 12,0$ mL
- $n_{2E} = n_1$
- $C_S = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- $C_0 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $m(Cl^-) = 1,05 \text{ g}$, conforme

pH-métrie

.../10

- $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$
- $K = K_A / K_{A1}$
- $K = 1,3 \cdot 10^{10}$
- $K \gg 1$, réaction totale
- Diagramme de prédominance
- AH prédomine
- $[AH] = [A^-] \Rightarrow \text{pH} = pK_A$
- $V_B = 6,0$ mL
- $n_A = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- $m_A = 54 \text{ mg}$, lait frais

Note

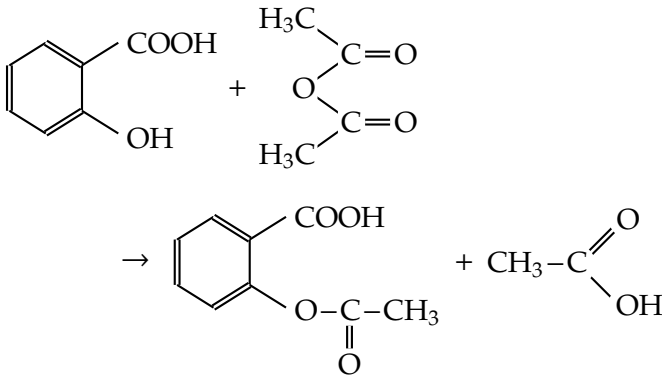
.../20

★★
★

Corrigé du DM n°5
Hatier n°72 p. 285 — Contrôle sur l'aspirine

1. Synthèse de l'aspirine

1. La réaction correspond à l'estérification d'un alcool (l'acide salicylique) par un anhydride d'acide (l'anhydride éthanoïque), pour donner un ester (l'aspirine) et un acide carboxylique (l'acide éthanoïque) :



Cette réaction est totale et rapide.

2. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur : il accélère considérablement la réaction, sans figurer dans son bilan.
3. Acide salicylique :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{10,00}{138} = 7,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Anhydride éthanoïque :

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\mu_2 V_2}{M_2} = \frac{1,08 \times 15,0}{102} = 0,159 \text{ mol}$$

4. L'acide salicylique est le réactif limitant, $x_{\max} = 7,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Les coefficients de l'équation bilan valent tous un, donc :

$$m_{\max} = x_{\max} M_{\text{aspirine}} = 7,25 \cdot 10^{-2} \times 180 \\ \Rightarrow m_{\max} = 13,0 \text{ g}$$

5. Formule du rendement :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\max}} = \frac{9,80}{13,0} = 75,4 \%$$

2. Pureté de l'aspirine synthétisée

1. Rapport frontal de l'acide acétylsalicylique (bien prendre le sommet de la tâche) :

$$R_f = \frac{d_{\text{tâche}}}{d_{\text{éluant}}} = \frac{2,2}{3,05} = 0,72$$

2. Le produit synthétisé est pur ; en effet, on constate une seule tâche au dessus du dépôt (1) correspondant.

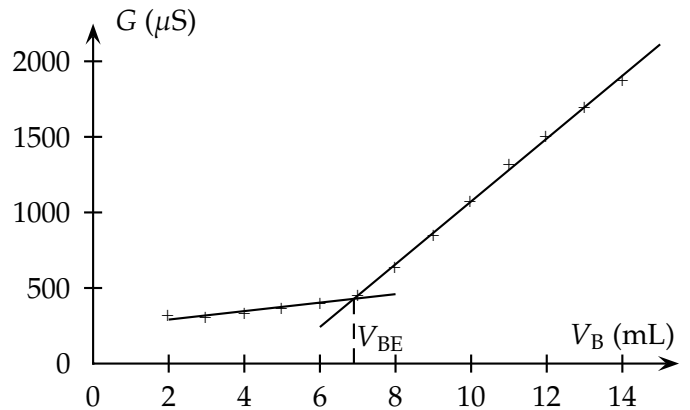
De plus on peut aussi conclure que le produit synthétisé est de l'aspirine, puisque la tâche formée (1) est à la même hauteur que celle formée par l'aspirine du commerce, (2).

3. Dosage de l'aspirine synthétisée

1. $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
2. On trace deux droites d'interpolation moyenne pour chaque portion de courbe, dont voici les équations obtenues par modélisation avec Latis Pro :

$$\begin{cases} G = 28,1 \times V_B + 235 \\ G = 208 \times V_B - 1005 \end{cases}$$

Les coefficients de corrélation obtenus lors de la modélisation valent respectivement 0,946 et 0,999, ce qui est parfait pour le second et légèrement limite pour le premier.



Le volume équivalent est l'abscisse du point d'intersection des droites correspondant au point de changement de pente de $G = f(V_b)$. Lecture graphique : $V_{BE} \approx 7,0 \text{ mL}$.

3. Les coefficients stœchiométriques de l'équation de dosage valent tous un ; à l'équivalence (la concentration de la prise d'essai A est identique à celle de la solution S) :

$$C_A V_A = C_B V_{BE} \Rightarrow C_A = C_B \frac{V_{BE}}{V_A} \\ \Rightarrow C_A = 1,0 \cdot 10^{-1} \times \frac{7,0}{100,0} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4. Calculons la quantité de matière contenue dans la solution S :

$$n = C_A V = 7,0 \cdot 10^{-3} \times 250 \cdot 10^{-3} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit la masse d'aspirine contenue dans le comprimé :

$$m_A = n M_{\text{aspirine}} = 1,75 \cdot 10^{-3} \times 180 = 0,315 \text{ g}$$

Ce résultat est en accord avec la masse de comprimé dissout dans la solution S. Ce résultat était attendu, puisque l'on avait prouvé dans la section précédente que l'aspirine synthétisée était pure.

Grille DM5

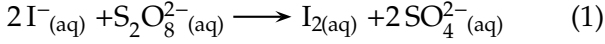
- Équation en formules $\frac{1}{2}$ développées
 - Rapide, totale
 - H_2SO_4 : catalyseur, ↗ vitesse
 - $n_1 = 72,5$ mmol
 - $n_2 = 0,159$ mol
 - $m_{\text{max}} = 13,0$ g
 - $\eta = m_{\text{exp}}/m_{\text{max}} = 75,4\%$
 - $R_f = d_{\text{tâche}}/d_{\text{éluant}} \approx 0,72$
 - Pure : tâche unique + même niveau
 - $\text{AH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - $V_{\text{BE}} \approx 7,0$ mL
 - Tracé 2 droites, lecture intersection
 - Équivalence $C_A V_A = C_B V_{\text{BE}}$
 - $C_A = 7,0$ mmol.L⁻¹
 - $m_A = 315$ mg
 - Aspirine précédemment purifiée
- | | |
|-------|--------|
| Total | .../16 |
| Note | .../20 |

Quatrième partie

Devoirs surveillés

DS n°2 — Cinétique

Les ions iodure $I^-_{(aq)}$ réagissent avec les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$. L'équation associée à cette réaction s'écrit :



En présence d'ions iodure, le diiode se transforme en ions triiodure $I_3^-_{(aq)}$ de couleur brune. Pour simplifier l'écriture, on raisonnera à partir de l'équation (1) sans tenir compte de la formation des ions triiodure.

1. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique

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

Un prélèvement du mélange réactionnel S est introduit rapidement dans la cuve d'un spectrophotomètre dont la longueur d'onde est réglée sur une valeur adaptée à l'absorption du diiode. On admettra que le diiode

est la seule espèce colorée présente dans le mélange et qu'au cours de l'expérience, la température de la solution reste constante. Les résultats des mesures d'absorbance en fonction du temps sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

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

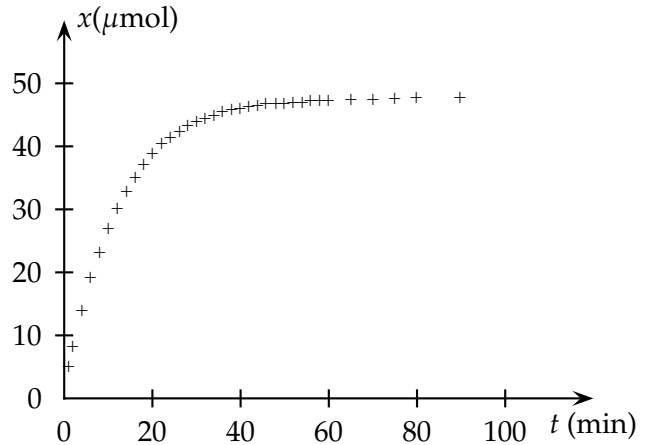
1. La mesure de l'absorbance A de solutions aqueuses de diiode de différentes concentrations molaires c montre que A est proportionnelle à c . On détermine le coefficient de proportionnalité k à partir du couple de valeurs :

$$c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad ; \quad A = 1,70$$

- 1.1. Montrer que la valeur du coefficient de proportionnalité k vaut $3,4 \cdot 10^2$ et préciser son unité.
 1.2. Montrer que, pour le mélange réactionnel S réalisé au début de l'étude, la quantité de matière de diiode formé à l'instant t s'exprime sous la forme :

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

- 1.3. Calculer la quantité de matière de diiode formé à l'instant de date $t = 90$ min.
 2. On note x l'avancement de la réaction à l'instant de date t . À cet instant, la quantité de diiode formé est égale à x .
 En utilisant les valeurs expérimentales et la relation donnée à la question 1.2, on obtient la courbe traduisant l'évolution de x en fonction du temps ci-dessous.



La vitesse volumique de réaction est définie par :

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

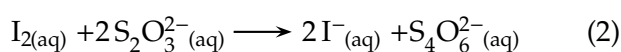
où V_S est le volume de la solution.

- 2.1. En précisant la méthode utilisée, décrire l'évolution de cette vitesse au cours du temps.
 2.2. La justifier d'après les connaissances du cours.
 2.3. Donner une méthode qui permettrait d'obtenir plus rapidement la même quantité finale de diiode à partir du même mélange réactionnel S.

2. Titration du diiode formé après 90 minutes de réaction

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

L'équation associée à la réaction support de titrage est :



1. Représenter sur la copie le schéma du dispositif de titrage, en précisant le nom du matériel et la nature

des solutions.

2. Définir l'équivalence du titrage.

3. Exploitation du titrage.

3.1. En exploitant le résultat du titrage, exprimer littéralement en fonction de c' et de V'_E la quantité de matière de diiode formé, à l'instant de date $t = 90$ min, dans le mélange réactionnel décrit au début de l'exercice.

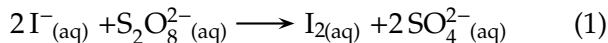
Le candidat s'il le souhaite, pourra compléter et exploiter le tableau d'avancement figurant sur l'annexe à rendre avec la copie.

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

3.3. Cette valeur est-elle compatible avec celle trouvée au 1.3 de la partie 1 ? Aucun calcul d'écart relatif n'est demandé.

3. Étude théorique et bilan comparatif

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



Les couples mis en jeu sont (I_2 / I^-) et ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$).

1. Retrouver l'équation (1) à partir des demi-équations associées.

2. En utilisant les données concernant le mélange réactionnel S, à l'instant $t = 0$ s, défini en introduction de l'exercice, compléter le tableau d'avancement figurant sur l'annexe à rendre avec la copie.

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

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

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

Comparer les résultats expérimentaux (valeurs $n_{\text{exp}}(\text{I}_2)$ trouvées aux questions 1.3 de la partie 1 et 3.2 de la partie 2) au résultat théorique de la question 3 (valeur $n_{\text{th}}(\text{I}_2)$) de cette partie. Conclure.

Nom : Prénom :

Question 3.1 de la partie 2

Relation stœchimétrique		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}(aq)$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)
État initial		
Au cours de la transformation		
À l'équivalence		

Question 2 de la partie 3

Relation stœchimétrique		$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}(aq) = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}(aq)$
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)
État initial		
Au cours de la transformation		
État final attendu	x_{max}	

Corrigé du DS n°2 — Cinétique

1. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique

1.1. Proportionnalité entre A et c :

$$A = kc \Rightarrow k = \frac{A}{c} = \frac{1,70}{5,0 \cdot 10^{-3}}$$

La concentration étant donnée en mol.L^{-1} , l'unité de k est l'inverse, A étant sans unité :

$$\Rightarrow k = 340 \text{ L.mol}^{-1}$$

1.2. La quantité de diiode formé est égale à la concentration de diiode multipliée par le volume total :

$$n_{\text{I}_2} = [\text{I}_2]V_{\text{total}}$$

Or le volume total est $V_{\text{total}} = V_1 + V_2$ et la concentration en diiode est $[\text{I}_2] = c$, donc :

$$n_{\text{I}_2} = c(V_1 + V_2)$$

De plus $c = A/k$ donc finalement :

$$n_{\text{I}_2}(t) = \frac{A(t)}{k} (V_1 + V_2)$$

1.3. On lit dans le tableau $A = 0,79$ pour $t = 90$ min :

$$n_{\text{I}_2}(90 \text{ min}) = \frac{0,79}{340} (10 + 10) \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow n_{\text{I}_2}(90 \text{ min}) = 46 \mu\text{mol}$$

2.1. Si on trace des tangentes en différents points sur la courbe $x = f(t)$, on se rends compte que la pente des tangentes est de plus en plus faible ;

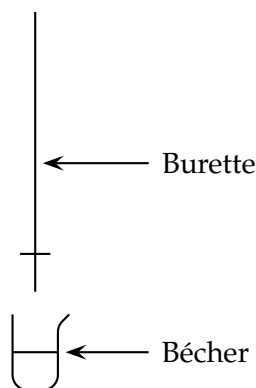
Or la vitesse v est proportionnelle à cette pente. Donc la vitesse v diminue au cours du temps.

2.2. Lorsque l'avancement de la réaction croît, la concentration des réactifs diminue. La concentration étant un facteur cinétique, on en déduit une diminution de la vitesse.

2.3. En chauffant, c'est-à-dire en se plaçant à température plus élevée, la réaction sera plus rapide, car la température est un facteur cinétique. On obtiendrait la même quantité finale de diiode, mais en moins de temps.

2. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique

1.



On place la solution titrante (appelée ici solution étalon) de thiosulfate de sodium dans la burette, et la solution titrée dans le bécher.

On pouvait dessiner un erlenmeyer à la place du bécher, car ce récipient à l'avantage de limiter les projections lors de l'agitation.

2. L'équivalence correspond à l'introduction du réactif titrant et du réactif titré en quantité stœchiométriques.

3.1. Pour le dosage, on a effectué un prélèvement de $V = 5,0$ mL de la solution S de volume total $V_S = V_1 + V_2 = 20,0$ mL. Ainsi, on ne dose qu'un quart de la solution totale S, donc la quantité de diiode présente dans le prélèvement qui est dosé

est un quart de la quantité totale :

$$\frac{n_{\text{I}_2}}{4}$$

Avec l'aide éventuelle du tableau d'avancement, on trouve que :

$$\frac{n_{\text{I}_2}}{4} = x_E$$

De plus,

$$x_E = \frac{c'V'_E}{2}$$

Donc finalement :

$$n_{\text{I}_2} = 2c'V'_E$$

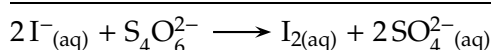
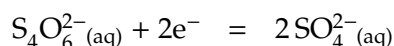
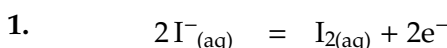
3.2. Application numérique :

$$n_{\text{I}_2}(t = 90 \text{ min}) = 2 \times 2,5 \cdot 10^{-3} \times 9,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow n_{\text{I}_2}(t = 90 \text{ min}) = 46 \mu\text{mol}$$

Valeur compatible.

3. Suivi spectrophotométrique de la transformation chimique



2. Calcul des quantités initiales :

$$n_{I^-} = c_1 V_1 = 5,0 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow n_{I^-} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{S_4O_6^{2-}} = c_2 V_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 10,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow n_{S_4O_6^{2-}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

On complète le tableau d'avancement en annexe avec ces valeurs.

3. Avancement maximal :

$$x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 50 \mu\text{mol}$$

Quantité de matière de diiode à l'état final :

$$n_{I_2} = x_{\max} \Rightarrow n_{I_2} = 50 \mu\text{mol}$$

4. On note Δ_r l'écart relatif pour chaque valeur.

$$\Delta_r n_{I_2 \text{ 1.1.3}} = \frac{46 - 50}{50} = -8\%$$

$$\Delta_r n_{I_2 \text{ 2.3.2}} = \frac{46 - 50}{50} = -8\%$$

L'écart s'explique d'une part par le fait que la réaction n'est pas encore tout à fait terminée, et d'autre part par les erreurs expérimentales.

Question 3.1 de la partie 2

Relation stœchimétrique		$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}(aq)$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	$\frac{n_{I_2}}{4}$	$c'V'_E$	0	0
Au cours de la transformation	x	$\frac{n_{I_2}}{4} - x$	$c'V'_E - 2x$	$2x$	x
À l'équivalence	x_E	0	0	$2x_E$	x_E

Question 2 de la partie 3

Relation stœchimétrique		$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}(aq) = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}(aq)$			
État du système	Avancement	Quantités de matière (μmol)			
État initial	0	5 000	50	0	0
Au cours de la transformation	x	$5000 - 2x$	$50 - x$	x	$2x$
État final attendu	$x_{\max} = 50 \mu\text{mol}$	4 950	0	50	100



DS n°2 — Cinétique

Suivi spectro	.../7
<input type="checkbox"/> $L \cdot mol^{-1}$	
<input type="checkbox"/> $n = c(V_1 + V_2)$	
<input type="checkbox"/> $c = A/k$	
<input type="checkbox"/> $n_{I_2}(t = 90 \text{ min}) = 46 \mu\text{mol}$	
<input type="checkbox"/> Tangentes de - en - pentues	
<input type="checkbox"/> Concentration facteur cinétique	
<input type="checkbox"/> Température facteur cinétique	
Titrage	.../8
<input type="checkbox"/> Burette + erlen ou bécher	
<input type="checkbox"/> Réactifs titrant et titré + position	
<input type="checkbox"/> Équivalence	
<input type="checkbox"/> $n_{I_2}/4$	
<input type="checkbox"/> $x_E = n_{I_2}/4$	
<input type="checkbox"/> $x_E = c'V'_E/2$	
<input type="checkbox"/> $n_{I_2} = 2c'V'_E$	
<input type="checkbox"/> $n_{I_2}(t = 90 \text{ min}) = 46 \mu\text{mol}$	
Bilan	.../5
<input type="checkbox"/> 1/2 équations	
<input type="checkbox"/> Tableau, $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-5}$ mol	
<input type="checkbox"/> Tableau, état final 0 mol en $S_4O_6^{2-}$	
<input type="checkbox"/> $n_{I_2} = 50 \mu\text{mol}$	
<input type="checkbox"/> -8% + Discussion compatibilité	
Note	.../20

DS n°4 — Détermination d'une constante d'équilibre

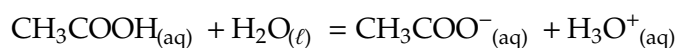
Calculatrice interdite

Quelques valeurs numériques pouvant aider à la résolution des calculs :

$\log(2,0 \cdot 10^{-4}) = -3,7$	$\frac{2}{2,3} = 0,87$	$\frac{2}{2,7} = 0,74$	$\frac{2}{3} = 0,67$	$(10^a)^b = 10^{ab}$
$1,0 \cdot 10^{-3} = 10 \cdot 10^{-4}$	$(1,25)^2 = 1,56 \approx 1,6$	$\frac{4}{2,5} = 1,6$	$\frac{5}{4} = 1,25$	$\frac{100}{1,25} = 80$

1. La transformation chimique étudiée

L'acide éthanoïque CH_3COOH , également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique :



- 1.1. Donner la définition d'un acide selon Brönsted.
- 1.2. Dans l'équation ci-dessus, identifier puis écrire les deux couples acide/base mis en jeu.
- 1.3. Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cet équilibre chimique.

2. Étude pH-métrique

Une solution d'acide éthanoïque, de concentration molaire initiale $c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$, a un pH de 3,70 à 25°C.

- 2.1. Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque n_1 .
- 2.2. Compléter le tableau d'avancement (joint en annexe) en fonction de n_1 , x_{max} ou x_f .
- 2.3. Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté x_{max} .
- 2.4. Dédire, de la mesure du pH, la concentration molaire finale en ions oxonium de la solution d'acide éthanoïque.
Exprimer puis calculer l'avancement final expé-

mental de la réaction, noté x_f .

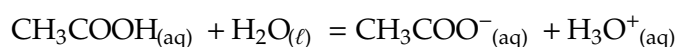
- 2.5. Donner l'expression littérale du taux d'avancement final τ_1 de la réaction. Vérifier, en posant l'opération, que τ_1 est égal à $7,4 \cdot 10^{-2}$.
La transformation étudiée est-elle totale? Justifier la réponse.
- 2.6. Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ions éthanoate $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$.
- 2.7. Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$.
- 2.8. Vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,6 \cdot 10^{-5}$.

3. Étude conductimétrique

On mesure maintenant, à 25°C, la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le conductimètre indique :

$$\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$$

On rappelle l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



- 3.1. On néglige toute autre réaction chimique. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution.
Donner la relation liant leur concentration molaire.
- 3.2. Donner l'expression littérale de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations molaires

finales en ions oxonium et éthanoate.

- 3.3. En déduire l'expression littérale permettant d'obtenir les concentrations molaires finales en ions oxonium et éthanoate.

Déterminer les valeurs en mol.m^{-3} , puis en mol.L^{-1} .
Données :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

- 3.4. L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanoïque est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes :

Approximation 1 La concentration molaire finale en ions éthanoate est négligeable devant la

concentration initiale en acide éthanóïque. Ceci se traduit par l'inégalité :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f < \frac{c_2}{50}$$

Approximation 2 La concentration molaire finale en acide éthanóïque est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanóïque :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \simeq c_2$$

3.4.1. Comparer les valeurs de c_2 et de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ (calculée à la question 3.3). L'approximation 1 est-elle justifiée ?

3.4.2. En supposant que l'approximation 2 est vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ?

En déduire si la transformation chimique est totale, limitée ou très limitée.

3.4.3. En tenant compte de l'approximation 2, vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_2 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,56 \cdot 10^{-5}$.

3.4.4. Le taux d'avancement final pour la solution considérée est donné par l'expression :

$$\tau_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{c_2}$$

Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final τ_2 de la réaction est égal à $1,25 \cdot 10^{-2}$.

4. Conclusion : comparaison des résultats obtenus

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanóïque de concentrations initiales différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration molaire initiale d'acide éthanóïque	Constante d'équilibre	Taux d'avancement final
Étude pH-métrique	$c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_1 = 7,40 \cdot 10^{-2}$
Étude conductimétrique	$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$K_2 \simeq 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$

4.1. La constante d'équilibre K dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanóïque ? Justifier à partir du tableau.

4.2. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique ? Justifier la réponse à partir du tableau.

4.3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser si elles sont justes ou fausses. Une justification est attendue.

Affirmation 1 Plus l'acide est dissocié, et plus le taux d'avancement final τ est grand ;

Affirmation 1 Plus la solution d'acide éthanóïque est diluée, moins l'acide est dissocié.

Nom : Prénom

ANNEXE (À RENDRE AVEC LA COPIE)

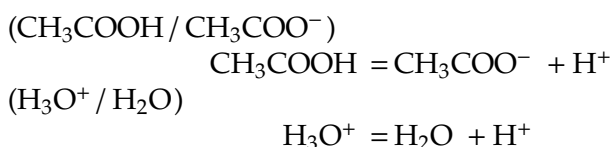
	Avancement	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	=	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$			
État final théorique	$x = x_{\text{max}}$			
État final expérimental ou état d'équilibre	$x = x_f$			

Corrigé du DS n°4 — Détermination d'une constante d'équilibre

1. La transformation chimique étudiée

1.1. Un acide de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+ .

1.2. Les couples acide/base en jeu sont :



1.3. Constante d'équilibre associée :

$$K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

2. Étude pH-métrique

2.1. $n_1 = c_1 V_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \times 0,100$

$$\Rightarrow n_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2.2. Le tableau d'avancement complet est reproduit à la fin de la correction.

2.3. L'avancement maximal vaut $x_{\text{max}} = n_1$, l'acide éthanóïque étant le réactif limitant. Numériquement :

$$x_{\text{max}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2.4. Concentration en ions oxonium :

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

Le résultat de ce calcul est subtilement donné par : $\log(2,0 \cdot 10^{-4}) = -3,7$, donc :

$$[H_3O^+] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Si on néglige la réaction d'autoprotolyse de l'eau (réaction prépondérante uniquement lorsque le pH est entre 6,5 et 7,5), on lit dans le tableau d'avancement :

$$x_f = n_{H_3O^+}$$

Or :

$$n_{H_3O^+} = [H_3O^+] V_1 = 2,0 \cdot 10^{-4} \times 0,100$$

$$\Rightarrow n_{H_3O^+} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Donc :

$$x_f = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

2.5. Taux d'avancement final de la réaction :

$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$$

Application numérique :

$$\tau_1 = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{2,7 \cdot 10^{-4}} = \frac{2,0}{2,7} \times 10^{-1}$$

L'énoncé indique que la division de 2 par 2,7 donne 0,74, donc finalement :

$$\tau_1 = 7,4 \cdot 10^{-2} = 7,4 \%$$

$\tau_1 < 100 \%$, la transformation n'est pas totale.

2.6. D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan :

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.7. La concentration en acide éthanóïque s'exprime à partir de sa quantité de matière à l'état finale, lue dans le tableau d'avancement :

$$[CH_3COOH] = \frac{n_1 - x_f}{V_1}$$

Application numérique :

$$[CH_3COOH] = \frac{2,7 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-5}}{0,100}$$

$$[CH_3COOH] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.8. On utilise la formule donnée pour K à la question 1.3., dans laquelle on remplace les concentrations par les valeurs trouvées précédemment :

$$K_1 = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \times 2,0 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{4,0}{2,5} \cdot 10^{-5}$$

L'énoncé précise par ailleurs que $4/2,5=1,6$, ce qui permet de confirmer que :

$$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

3. Étude conductimétrique

3.1. Les espèces ioniques majoritaires sont : CH_3COO^- et H_3O^+ . L'ion OH^- est d'une part minoritaire, et d'autre part il ne faut pas le citer puisque l'énoncé précise que l'on néglige toute autre réaction chimique — donc autoprotolyse de l'eau incluse.

Relation liant leurs concentrations molaires :

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$$

3.2. Formule donnant la conductivité d'un électrolyte en fonction des conductivités molaires partielles & concentrations des espèces ioniques :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

Dans notre cas :

$$\sigma = \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-] + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]$$

3.3. Les valeurs finales des concentrations en ions éthanoate & oxonium est alors donnée par :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

Application numérique, en utilisant la division $5/4=1,25$ donnée par l'énoncé :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{4,1 \cdot 10^{-3} + 35,9 \cdot 10^{-3}} \\ &= \frac{5,00}{4,00} \times \frac{10^{-2}}{10 \times 10^{-3}} \\ &= \boxed{1,25 \text{ mol.m}^{-3}} \\ &= \boxed{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}} \end{aligned}$$

3.4.1. On effectue le quotient des deux concentrations, en utilisant la division $100/1,25=80$ donnée par l'énoncé :

$$\frac{c_2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{1,25 \cdot 10^{-3}} = \frac{100}{1,25} \times \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 80$$

ce qui est bien supérieur à 50. L'approximation n°1 est donc justifiée.

3.4.2. Dans le cadre de l'approximation n°2, la dissociation de l'acide est très limitée, car la quantité d'acide restant non dissocié à l'équilibre est très proche de la quantité initiale.

La réaction est donc **très limitée**.

3.4.3. On utilise la formule de la constante d'équilibre donnée à la question 1.3. :

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Pour l'application numérique, on utilise le carré $(1,25)^2 \approx 1,6$ donné par l'énoncé :

$$\Rightarrow K_2 = \frac{(1,25 \cdot 10^{-3})^2}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,6 \times \frac{10^{-6}}{10^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{K_2 = 1,6 \cdot 10^{-5}}$$

3.4.4. On pose l'opération pour la calcul du taux d'avancement :

$$\tau_2 = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2} = 1,25 \%}$$

4. Conclusion : comparaison des résultats obtenus

4.1. **Non**, la constante d'équilibre K ne dépend pas de l'état initial.

La justification est l'égalité des deux valeurs K_1 et K_2 . Elle mérite bien son nom de « constante » (en revanche, la partie III du programme de chimie nous apprendra que cette constante dépend de la température).

4.2. **Oui**, le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend de l'état initial.

La justification est la différence entre les valeurs de τ_1 et τ_2 . En particulier, on voit ici que le taux de dissociation de l'acide augmente avec la dilution (loi de dilution d'*Ostwald*).

4.3. L'affirmation n°1 est **vraie**.

En effet, on constate dans le cas n°2 que, lorsque la dissociation de l'acide est très limitée (question 3.4.2.), le taux d'avancement est faible ($\tau_2 = 1,25\%$).

L'affirmation n°2 est **fausse**.

En effet, on constate dans le cas n°1 d'une plus grande dilution que le taux d'avancement est plus élevé ($\tau_1 = 7,40\%$), ce qui correspond bien à un acide plus dissocié (sens \rightarrow de l'équilibre).

ANNEXE

	Avancement	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$=$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
État initial	$x = 0$	n_1		en excès		0		0
État final théorique	$x = x_{\text{max}} = n_1$	0		en excès		n_1		n_1
État final expérimental ou état d'équilibre	$x = x_f$	$n_1 - x_f$		en excès		x_f		x_f

DS n°4 - Constante

- 1. La transformation chimique étudiée** .../4
- Acide cède H^+
 - 2 couples
 - 2 demi-équations
 - Formule K
- 2. Étude pH-métrique** .../15
- $n_1 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mol
 - Tableau d'avancement
 - Avancement maximal $x_{\max} = n_1$
 - Avancement maximal $x_{\max} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ mol
 - $[H_3O^+] = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹
 - $x_f = n_{H_3O^+} = [H_3O^+]V_1$
 - $x_f = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol
 - $\tau_1 = \frac{x_f}{x_{\max}}$
 - $\tau_1 = 7,4 \cdot 10^{-2} = 7,4 \%$
 - $\tau_1 < 100 \%$, transformation non-totale
 - $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$
 - $[CH_3COO^-] = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹
 - $[CH_3COOH] = c_1 - [CH_3COO^-]$ ou équivalent
 - $[CH_3COOH] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹
 - K_1 : opération posée
- 3. Étude conductimétrique** .../12
- Espèces majoritaires : CH_3COO^- et H_3O^+
 - $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$
 - $\sigma = \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-] + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]$
 - $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}}$
 - 1,25 mol.m⁻³
 - $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹
 - $\frac{c_2}{[CH_3COO^-]} = 80$
 - $80 > 50$ donc approximation n°1 justifiée
 - Dissociation très faible
 - Réaction très limitée
 - K_2 : opération posée
 - τ_2 : opération posée
- 4. Conclusion** .../4
- Non car $K_1 = K_2$
 - Oui car $\tau_1 \neq \tau_2$
 - N°1 vraie car τ_2 faible
 - N°2 fausse car c_1 faible $\Rightarrow \tau_1$ plus élevé \Leftrightarrow acide plus dissocié
- Total .../35
- Note .../20

1. Déboucheur pour canalisations

On souhaite doser un produit liquide servant à déboucher les canalisations obstruées.

On peut lire sur l'étiquette : « Danger — produit corrosif, contient de l'hydroxyde de sodium (soude caustique) — solution à 20 % ».

1. Cette solution est trop concentrée pour pouvoir être dosée sans danger. C'est pourquoi on prépare 1,0 L de solution diluée 50 fois.
 - a. Préciser le volume de solution à prélever.
 - b. Donner le mode opératoire.
 - c. Quelle précaution faut-il prendre ?
2. On désire réaliser un dosage pH-métrique d'un volume $V = 10,0$ mL de cette solution diluée, avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
 - a. Faire un schéma annoté du montage.
 - b. Quelle opération faut-il faire avant de mesurer le pH de la solution ?
 - c. Lors du dosage, on ajoute un peu d'eau dans le récipient contenant la solution à doser. Quelle est la

raison de cet ajout ? Cet ajout a-t-il de l'influence sur le résultat du dosage ? Justifier la réponse.

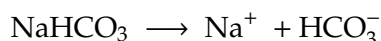
3. Les mesures réalisées ont permis d'obtenir la courbe donnée ci-après.
 - a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans le bécher.
 - b. Montrer quelle est totale. On donne $K_e = 10^{-14}$.
 - c. En précisant la méthode utilisée, déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
 - d. En déduire la concentration C' de la solution diluée, puis la concentration C du produit commercial.
 - e. La densité de la solution commerciale est de 1,2 et la masse molaire de la soude est $M = 40$ g.mol⁻¹. Vérifier que le pourcentage de soude a bien la valeur indiquée sur l'étiquette.
4. Pour réaliser ce dosage plus rapidement, on aurait pu effectuer un dosage colorimétrique. Parmi les indicateurs ci-après, préciser celui qu'il aurait fallu choisir. Justifier ce choix.

2. Un peu de vitamine...

L'acide ascorbique également appelé « vitamine C » est un solide moléculaire dont la formule brute est C₆H₈O₆, que l'on notera AH pour simplifier.

La constante d'acidité du couple acide ascorbique/ion ascorbate (AH/A⁻) est $K_{a1} = 8,9 \cdot 10^{-5}$.

L'hydrogénocarbonate de sodium est un composé solide, ionique, de formule NaHCO₃. En solution aqueuse, les ions sodium et hydrogénocarbonate se dispersent totalement selon l'équation :



La constante d'acidité du couple dioxyde de carbone aqueux/ion hydrogénocarbonate CO₂+H₂O/HCO₃⁻ est $K_{a2} = 4,47 \cdot 10^{-7}$.

1. On prépare une solution d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le pH de la solution obtenue est égal à 8,5.

a. Calculer la masse d'hydrogénocarbonate de sodium solide nécessaire pour préparer 250 mL de cette solution à $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

b. Écrire l'équation de la réaction entre l'ion hydrogénocarbonate et l'eau.

c. À partir de la valeur de pH, montrer que cette réaction est limitée.

2. L'ion ascorbate A⁻ est-elle une base plus forte ou plus faible que l'ion hydrogénocarbonate ? Justifier la réponse.

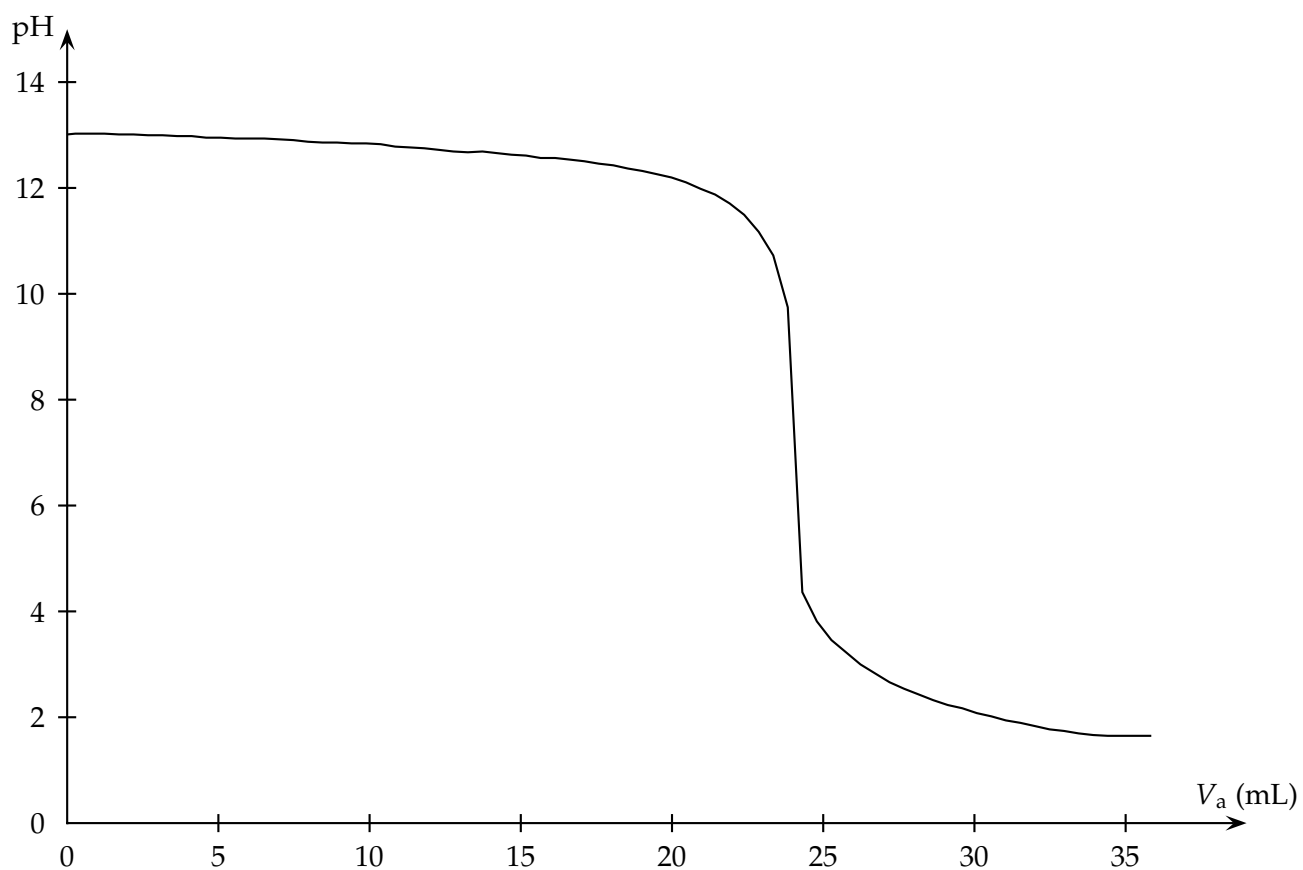
3. Un comprimé effervescent de « vitamine C » est principalement composé d'acide ascorbique et d'hydrogénocarbonate de sodium.

a. Représenter sur un diagramme les domaines de prédominance des différentes des deux couples mis en présence lorsqu'on dissout un comprimé dans l'eau.

b. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

c. D'où provient l'effervescence ?

Nom Prénom



★

Quelques données

Indicateur	bleu de bromophénol	vert de bromocrésol	bleu de bromothymol	rouge de crésol
Zone de virage	3,0 — 4,6	3,8 — 5,4	6,0 — 7,6	7,2 — 8,8

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H})=1$; $M(\text{C})=12$; $M(\text{O})=16$; $M(\text{Na})=23$.

★★
★

Corrigé du DS n°5 — Dosages acido-basiques

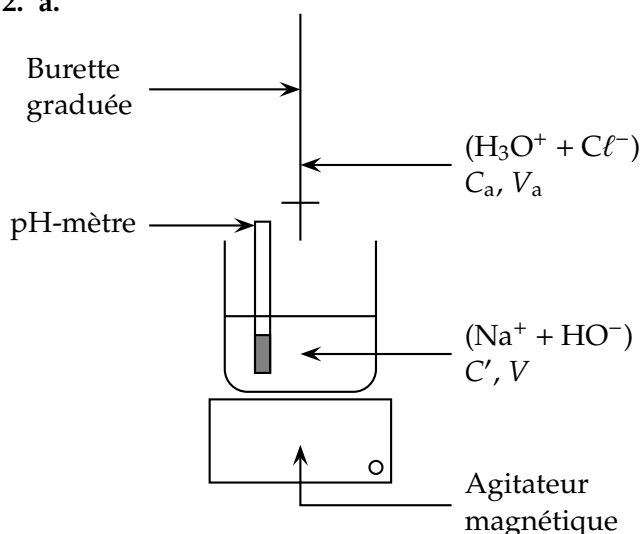
1. Dosage d'un déboucheur

1. a. $\frac{1,0}{50} = 0,020 \text{ L} = 20 \text{ mL}$.

b. Dans une fiole jaugée de 1 L, verser 20 mL prélevés avec une pipette jaugée et compléter jusqu'au trait de jauge.

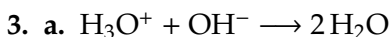
c. Gants & lunettes, et attention aux risques de projections et à l'élévation de température lors de la dilution.

2. a.



b. Étalonnage du pH-mètre, à l'aide de deux solutions tampons.

c. La sonde de pH doit être immergée dans la solution ; l'ajout d'eau n'a pas d'influence autre que sur le pH de départ, car la quantité de matière dosée $n' = C'V$ est inchangée.



b. $K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$

$K \gg 1 \Leftrightarrow$ Réaction totale.

c. Méthode des tangentes. $V_{a\text{éq}} = 24 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{éq}} \approx 7,3$.

d. $C'V = C_a V_a$

$$\Rightarrow C' = C_a \frac{V_a}{V} = 5,0010^{-2} \times \frac{24}{10} = 1,2010^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow C = 50 C' = 6,00 \text{ mol.L}^{-1}$$

e. Masse de soude caustique dans un litre de solution : $m = CVM = 6,00 \times 1,00 \times 40 = 240 \text{ g}$;

Masse totale d'un litre de solution :

$$d = \frac{m_t}{m_{\text{eau}}} \Rightarrow m_t = 1,2 \text{ kg} = 1200 \text{ g}$$

Pourcentage massique de soude :

$$\frac{m}{m_t} \times 100 = 20 \%$$

Valeur en parfait accord avec l'étiquette.

4. BBT, car le pH à l'équivalence appartient à la zone de virage de cet indicateur.

2. Un peu de vitamine C

1. a. $M(\text{NaHCO}_3) = 23 + 1 + 12 + 3 \times 16 = 84 \text{ g.mol}^{-1}$

$$n = \frac{m}{M} \text{ et } C = \frac{n}{V}$$

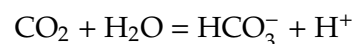
$$\Rightarrow m = CVM$$

$$\Rightarrow m = 4,0 \cdot 10^{-2} \times 0,250 \times 84$$

$$\Rightarrow m = 0,84 \text{ g}$$

b. Il faut écrire les demi-équations acides/bases pour chaque couple considéré :

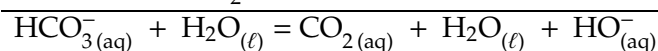
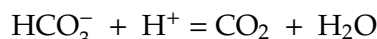
– Couple dioxyde de carbone/ion hydrogencarbonate :



– Couple eau/ion hydroxyde :



On additionne les demi-équations :



c. La constante d'équilibre pour la réaction précédente s'écrit :

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{CO}_2]K_e}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{4,47 \cdot 10^{-7}} \ll 1$$

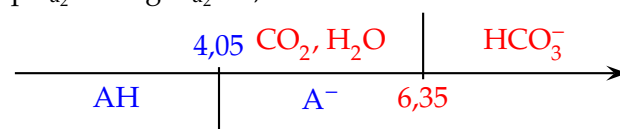
\Leftrightarrow Réaction limitée.

2. $K_{a1} > K_{a2}$ donc l'acide du couple 1 (AH) est plus fort que l'acide du couple 2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ;

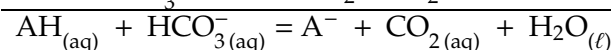
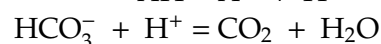
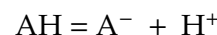
Donc A^- base plus faible que HCO_3^- .

3. a. $\text{p}K_{a1} = -\log K_{a1} = 4,05$

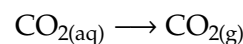
$$\text{p}K_{a2} = -\log K_{a2} = 6,35$$



b.



c. Lorsque la solution est saturée en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, celui-ci se dégage :

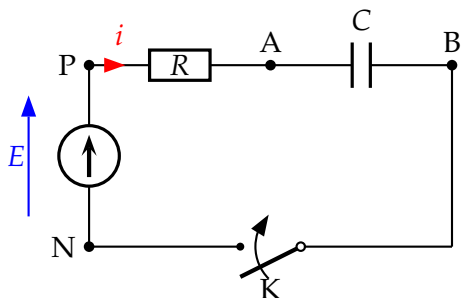


DS n°5 — Dosages acido-basiques

Déboucheur	.../21
<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> 20 mL <input type="checkbox"/> Pipette jaugée de 20 mL <input type="checkbox"/> Fiole de 1 L <input type="checkbox"/> Gants, lunette <input type="checkbox"/> Base dans eau et pas l'inverse <input type="checkbox"/> Schéma dosage pH-métrique <input type="checkbox"/> Étalonnage du pH-mètre <input type="checkbox"/> Bonne immersion des électrodes <input type="checkbox"/> Dilution sans effet sur les quantités <input type="checkbox"/> $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ <input type="checkbox"/> $K = 1/K_e = 10^{14} \gg 1$ donc totale <input type="checkbox"/> Méthode des tangentes <input type="checkbox"/> $V_{a,\text{éq}} \approx 24 \text{ mL}$ et $\text{pH}_{\text{éq}} \approx 7,3$ <input type="checkbox"/> $C'V = C_a V_a$ <input type="checkbox"/> $C' = 0,120 \text{ mol.L}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $C = 50C' = 6,00 \text{ mol.L}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $C = 50C' = 6,00 \text{ mol.L}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $m = CVM$ et $d = m/m_{\text{eau}}$ <input type="checkbox"/> 20 %, accord parfait <input type="checkbox"/> 20 %, accord parfait <input type="checkbox"/> BBT car $\text{pH}_{\text{éq}} \in$ zone de virage 	
Vitamine C	.../11
<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> $M = 84 \text{ g.mol}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $m = 0,84 \text{ g}$ <input type="checkbox"/> 1/2 équations pour les deux couples en jeu <input type="checkbox"/> $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ <input type="checkbox"/> $[\text{OH}^-] = K_e/10^{-\text{pH}} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ ou K <input type="checkbox"/> $[\text{OH}^-] < x_{\text{max}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ donc limitée <input type="checkbox"/> L'ion ascorbate est plus faible car $K_{a1} > K_{a2}$ <input type="checkbox"/> L'ion ascorbate est plus faible car $K_{a1} > K_{a2}$ <input type="checkbox"/> Diagramme prédominance avec $\text{p}K_A$ à 4,05 et 6,35 <input type="checkbox"/> $\text{AH} + \text{HCO}_3^- = \text{A}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <input type="checkbox"/> $\text{CO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$ 	
Total	.../32
Note	.../20

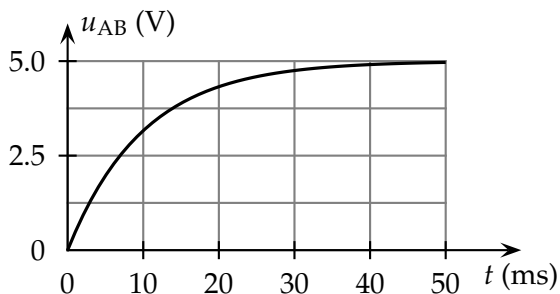
1. Charge d'un condensateur

Un condensateur initialement déchargé, de capacité $C = 1,0 \mu\text{F}$, est branché en série avec un conducteur ohmique de résistance $R = 10 \text{ k}\Omega$.



La tension aux bornes du générateur est $E = 5,00 \text{ V}$. À l'instant $t = 0$, on ferme le circuit. La tension $u_{AB}(t)$, enregistrée au cours de la charge, est représentée graphiquement.

a. Établir l'équation différentielle de la tension u_{AB} aux bornes du condensateur lors de sa charge.



b. La solution de l'équation différentielle est de la forme :

$$u_{AB}(t) = A [1 - e^{-\alpha t}]$$

Déterminer A et α en fonction de E , R et C .

c. Exprimer la constante de temps τ en fonction de α . Calculer u_{AB} pour $t = \tau$.

d. Trouver la valeur numérique de τ à l'aide du graphique (plusieurs méthodes sont possibles, choisir une seule). La valeur trouvée est-elle compatible avec les valeurs des composants données au début de l'énoncé ?

2. Électrolyse sur Mars

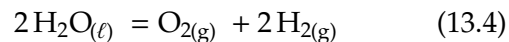
Dans le cadre d'une mission sur la planète Mars, il est inconcevable d'emmener les quantités d'air suffisantes pour la durée de l'exploration de la planète. L'atmosphère de Mars contient surtout du dioxyde de carbone

(95,3 %) impropre à la respiration. Il est nécessaire de fabriquer le dioxygène sur place.

Une solution envisageable est l'électrolyse de l'eau extraite du sol.

1. Principe de l'électrolyse de l'eau.

La réaction a pour équation :



1.1. Les deux couples mis en jeu étant $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$, compléter le schéma de principe de l'électrolyseur (en annexe, à rendre avec la copie) en indiquant :

- le nom des électrodes ;
- la nature de la réaction (oxydation ou réduction) pour chaque électrode.

1.2. Rappeler, sans le justifier, si cette électrolyse est une réaction spontanée ou au contraire forcée.

2. Étude quantitative de l'électrolyse.

On souhaite produire par électrolyse, le dioxygène nécessaire à la respiration d'un ancien élève de TS1 devenu spationaute (grâce aux cours passionnants de Physique en Terminale S).

Données :

- pour les gaz : $V_m = 25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C sous 10^5 Pa ;
- le Faraday : $1 \mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.1. Chaque minute, nos poumons envoient un volume $v = 0,30 \text{ L}$ de dioxygène vers les tissus (respiration normale). Calculer la quantité de matière n_{O_2} de dioxygène envoyée par les poumons pendant une heure (on suppose que la température est de 25°C).

2.2. Cette quantité de dioxygène est produite grâce à l'électrolyse étudiée dans la première partie.

Montrer, en s'aidant au besoin d'un tableau d'avancement d'une demi-réaction, que la quantité de matière d'électrons échangée vaut :

$$n_{e^-} = 2,88 \text{ mol}$$

2.3. En déduire la quantité d'électricité Q mise en jeu.

2.4. Quelle est l'intensité I du courant nécessaire en supposant qu'elle est constante pendant toute l'heure de fonctionnement ?

2.5. Si la tension aux bornes du générateur U est de $5,00 \text{ V}$, calculer l'énergie électrique, notée \mathcal{E}_{el} , consommée pendant une heure sachant que :

$$\mathcal{E}_{\text{el}} = UI\Delta t$$

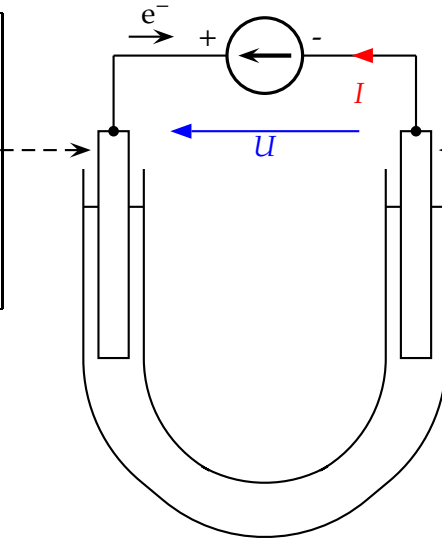
où Δt est la durée de fonctionnement.

Nom : Prénom :

Nom de l'électrode :

 Nature de la réaction :

 Équation de la réaction :
 $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$



Nom de l'électrode :

 Nature de la réaction :

 Équation de la réaction :
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Corrigé du DS n°7 — Électrolyse et RC

1. Charge d'un condensateur

a. Loi d'additivité des tensions :

$$E = u_{PN} = u_{PA} + u_{AB}$$

Loi d'Ohm :

$$u_{PA} = Ri$$

Pour le condensateur :

$$i = \frac{dq}{dt} \quad \text{et} \quad q = Cu_{AB} \quad \Rightarrow \quad i = C \frac{du_{AB}}{dt}$$

$$\Rightarrow E = RC \frac{du_{AB}}{dt} + u_{AB}$$

$$\Leftrightarrow \frac{du_{AB}}{dt} + \frac{1}{RC} u_{AB} = \frac{E}{RC}$$

b. On remplace la solution proposée dans l'équation différentielle :

$$A\alpha e^{-\alpha t} + \frac{A}{RC} [1 - e^{-\alpha t}] = \frac{E}{RC}$$

On regroupe les termes dépendants du temps :

$$A \left(\alpha - \frac{1}{RC} \right) e^{-\alpha t} = \frac{1}{RC} (E - A)$$

Cette équation, avec son membre de gauche dépendant du temps et son membre de droite constant, ne peut être vraie $\forall t$ que ssi les deux membres sont nuls :

$$\begin{cases} \alpha - \frac{1}{RC} = 0 \\ E - A = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{1}{RC} \\ A = E \end{cases}$$

La discussion sur la condition initiale (condensateur déchargé) est inutile, car cette forme de solution implique que le condensateur soit déchargé à $t = 0$.

c. Par définition, la constante de temps du dipôle RC vaut :

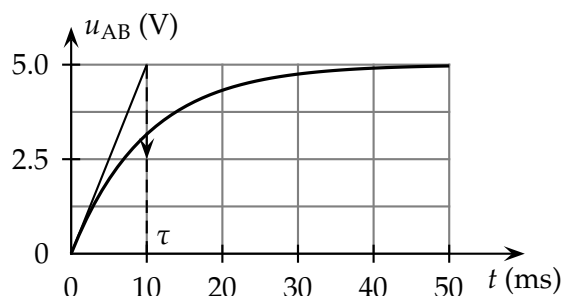
$$\tau = RC$$

Donc, par identification : $\tau = \frac{1}{\alpha}$.

Pour $t = \tau$,

$$u_{AB}(\tau) = E [1 - e^{-1}] \approx 0,63E = 3,2 \text{ V}$$

d. On se propose de trouver la valeur de τ en traçant la tangente à l'origine :



$$\Rightarrow \tau = 10 \text{ ms}$$

Le calcul à partir des valeurs des composants montre un accord parfait :

$$\tau = RC = 10 \cdot 10^3 \times 1,0 \cdot 10^{-6} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ s} = 10 \text{ ms}$$

2. Électrolyse sur Mars

1.1. À l'électrode côté \oplus , on constate à la lecture de la demi-équation proposée que l'on a une oxydation. Il s'agit donc, par définition, de l'anode.

À contrario on a une réduction côté \ominus , à la cathode.

1.2. Une électrolyse est une transformation forcée, telle que $Q_{r,i} > K$.

2.1. Quantité de matière de dioxygène, pour 1 heure (60 minutes) :

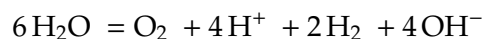
$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_m} \quad \text{avec} \quad V_{O_2} = 60v_{O_2}$$

Application numérique :

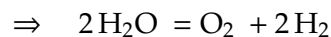
$$n_{O_2} = \frac{60 \times 0,30}{25} = 0,72 \text{ mol}$$

2.2. Dans les demi-équations, le nombre d'électrons échangés est respectivement de 4 et de 2; il sera donc de 4 après addition des deux demi-équations,

en multipliant la demi-équation de la réduction par 2 pour obtenir le bilan de l'électrolyse :



On peut simplifier avec l'autoprotolyse de l'eau :



On constate sur cette équation-bilan que le dioxygène intervient avec un coefficient stœchiométrique égal à l'unité, toujours pour 4 électrons échangés. Donc il y a quatre fois plus d'électrons échangés que de gaz dioxygène dégagé :

$$n_{e^-} = 4n_{O_2} = 4 \times 0,72 = 2,88 \text{ mol}$$

2.3. La quantité d'électricité mise en jeu lorsque la réaction est :

$$Q = n_e \mathcal{F}$$

Attention, l'avancement x n'intervient plus ici, pas comme dans la formule $A = yx\mathcal{F}$, car on est déjà passé à l'étape $n_e = yx$ donc $Q = n_e \mathcal{F}$!

Application numérique :

$$Q = 2,88 \times 96\,500 = 2,8 \cdot 10^5 \text{ C}$$

2.4. Pour $\Delta t = 1$ heure = 3 600 s de fonctionnement :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{2,8 \cdot 10^5}{3\,600} = 77 \text{ A}$$

2.5. $\mathcal{E}_{\text{él}} = 5 \times 77 \times 3\,600 = 1,3 \cdot 10^6 \text{ J} = 1,3 \text{ MJ}$.

DS n°7 — Électrolyse et RC

1. Charge C

.../9

- Démo équa diff
- Démo équa diff
- Démo solution
- $\alpha = 1/RC$
- $A = E$
- $\tau = 1/\alpha$
- $u_{AB}(\tau) = 3,2 \text{ V}$
- Tangente ou lecture, $\tau = 10 \text{ ms}$
- Calcul, accord sur τ

2. Électrolyse

.../13

- \oplus : oxydation, anode
- \ominus : réduction, cathode
- Forcée
- $n = V/V_m$
- $n_{\text{O}_2} = 0,72 \text{ mol}$
- $y = 4$ électrons échangés
- 1 pour O_2 ou tableau
- $n_{\text{O}_2} = 2,88 \text{ mol}$
- $Q = n_e \mathcal{F}$
- $Q = 2,8 \cdot 10^5 \text{ C}$
- $I = Q/\Delta t$
- $I = 77 \text{ A}$
- $\mathcal{E}_{\text{él}} = 1,3 \text{ MJ}$

Total

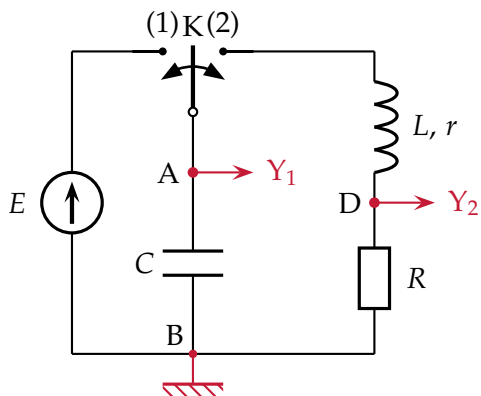
.../22

Note

.../20

1. Décharge d'un condensateur dans une bobine

Pour l'étude des oscillations libres d'un circuit RLC, on utilise le montage représenté ci-dessous.



Un système d'acquisition par ordinateur est connecté

aux nœuds A et D du circuit, ainsi qu'à la masse B qui est commune au générateur et au système d'acquisition. On enregistre l'évolution des tensions aux bornes du condensateur C et de la résistance R.

Le condensateur C est préalablement chargé sous la tension E , en plaçant l'interrupteur (K) en position (1). L'interrupteur est alors basculé en position (2); c'est à cet instant que commence l'acquisition des données.

- On se place dans le cas où la résistance de la résistance totale de la branche comportant la bobine est nulle (donc $R+r=0$). Établir l'équation différentielle vérifiée par q , q étant la charge portée par l'armature A du condensateur.
- En déduire la période propre T_0 des oscillations.

2. Décharge du condensateur dans un circuit RL

Dans la pratique, la résistance totale $R+r$ de la branche comportant la bobine n'est pas négligeable. On réalise trois expériences afin d'étudier l'influence des différents paramètres sur les oscillations.

Les graphiques a, b et c page ci-contre représentent les variations de la tension u_{AB} et de l'intensité du courant i dans le circuit, quand l'interrupteur (K) est sur la position (2).

Expériences	R (Ω)	L (H)	C (μF)
E_1	100	1,0	4,0
E_2	100	0,2	4,0
E_3	300	1,0	4,0

Le tableau ci-dessus indique les paramètres utilisés lors

des trois expériences. Le lien entre les trois graphiques (a-b-c) et les trois expériences (E_1 - E_2 - E_3) fait l'objet d'une question ultérieure.

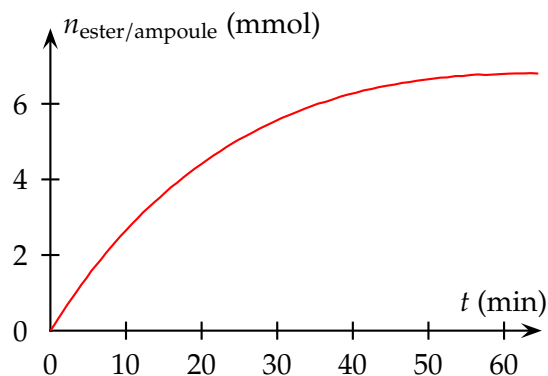
- À l'aide des données du tableau, et sachant que $r = 14 \Omega$ pour la résistance de la bobine, calculer les périodes propres T_{01} , T_{02} et T_{03} correspondant aux expériences E_1 , E_2 et E_3 .
- Mesurer graphiquement la pseudo-période T_a , T_b et T_c des oscillations sur chacun des graphiques a, b et c.
- Dans les conditions de l'expérience, on suppose que l'on peut confondre la période propre avec la pseudo-période des oscillations amorties. Faire alors correspondre chaque graphique (a-b-c) à une des trois expériences (E_1 - E_2 - E_3), en justifiant.

3. Cinétique d'une estérification

On étudie la cinétique de la réaction entre l'acide méthanoïque et le pentan-1-ol. Initialement, on réalise un mélange contenant $n_{\text{acide}}(0) = n_{\text{alcool}}(0) = 0,100$ mol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est fractionné et réparti en dix échantillons identiques dans des ampoules scellées que l'on plonge dans une enceinte isotherme à 80°C .

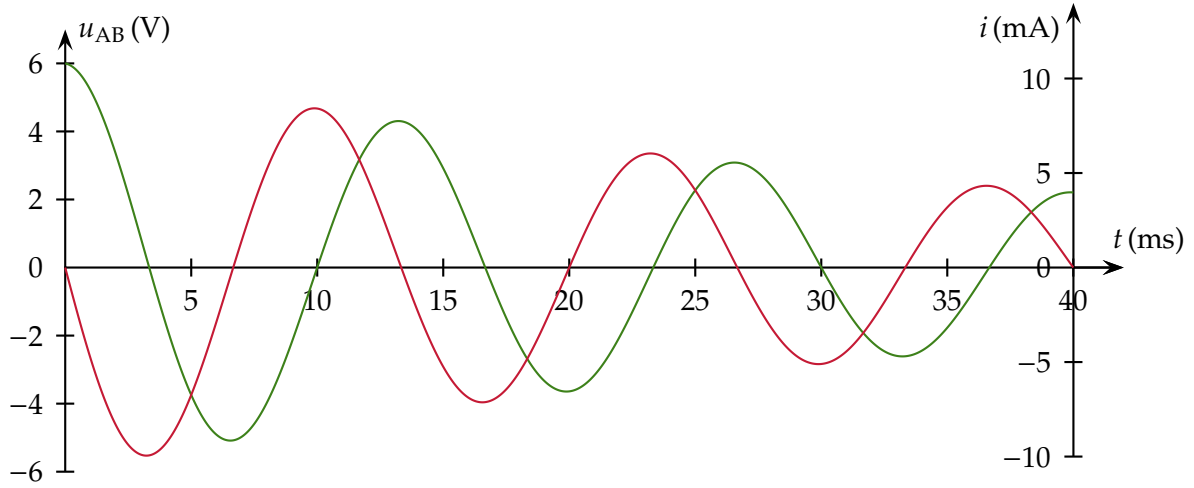
À intervalles de temps réguliers, une ampoule est brisée et son contenu dilué dans 50 mL d'eau glacée. Par dosage avec une solution de soude, on détermine la quantité d'acide présent n_{acide} , et on en déduit la quantité d'ester formée n_{ester} .

On en déduit la courbe $n_{\text{ester/ampoule}} = f(t)$ ci-contre.

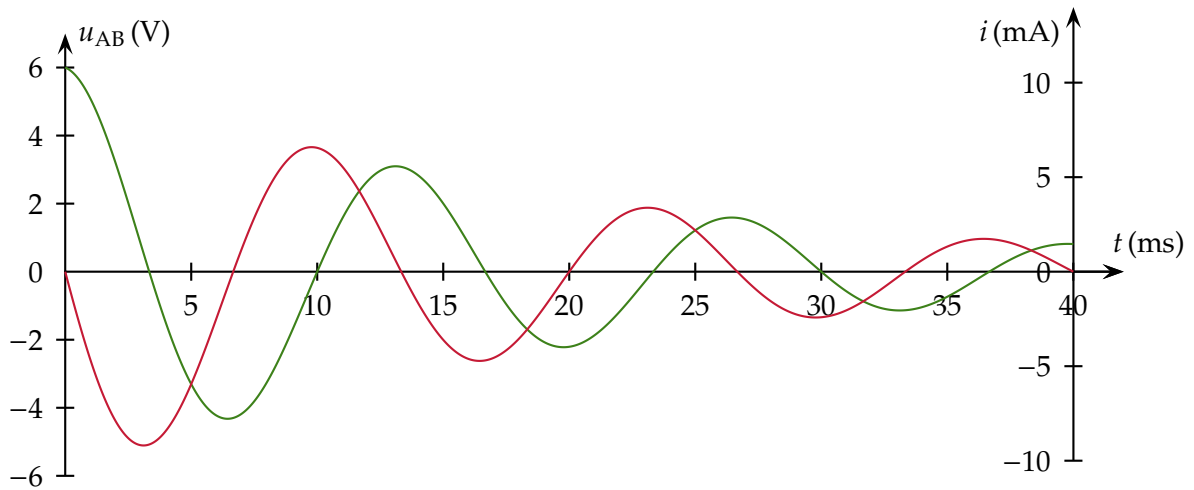


- Écrire l'équation de la réaction étudiée.
- Trouver, dans le protocole, deux moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction.

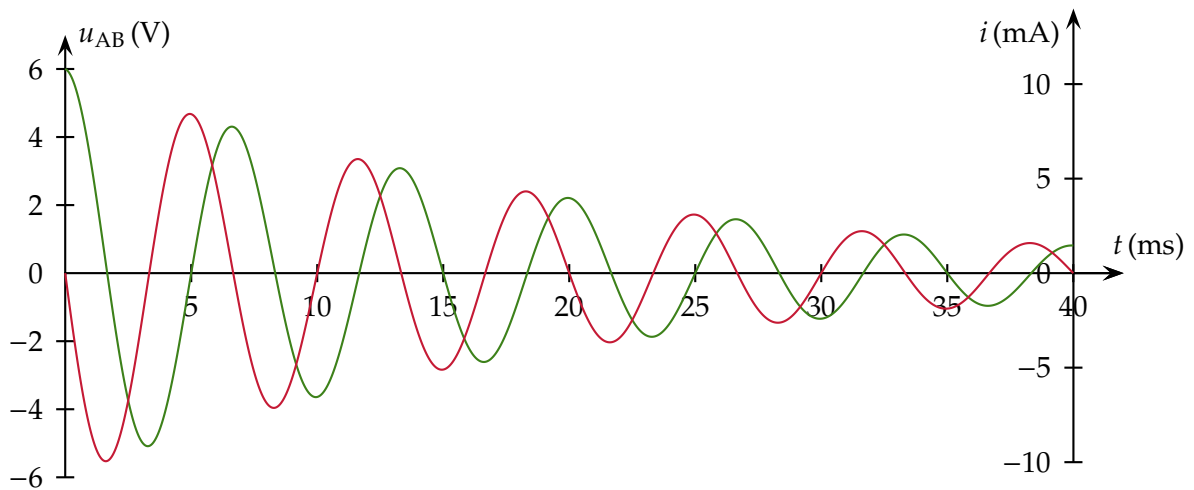
- c. Comment appelle-t-on l'opération consistant à diluer le contenu d'une ampoule dans de l'eau glacée ? Quel est son rôle ?
- d. Expliquer comment, à partir du volume équivalent de solution de soude versée $V_{B, \text{éq}}$, on peut déduire la quantité totale d'ester formée n_{ester} par la réaction.
- e. Déterminer le rendement final de la réaction.
- f. À quelle date la vitesse de la réaction est-elle maximale ?
- g. Que se passe-t-il pour $t > 60 \text{ min}$?



graphique a



graphique b



graphique c

Corrigé du DS n°8 — RLC & Esters

1. Décharge de C dans L

a. On utilise les relations connues :

$$u_C = \frac{q}{C} \quad ; \quad i = \frac{dq}{dt} \quad ; \quad u_L = L \frac{di}{dt}$$

$$\Rightarrow u_L = L \frac{d^2q}{dt^2}$$

Loi d'additivité des tensions :

$$u_C + u_L = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{q}{C} + L \frac{d^2q}{dt^2} = 0$$

D'où l'équation différentielle demandée :

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \frac{1}{LC}q = 0$$

b. Vérifions que la charge :

$$q = Q_m \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$$

est solution de l'équation différentielle, Q_m étant l'amplitude, ω_0 la pulsation propre et φ_0 la phase à l'origine. On dérive deux fois cette tension par rapport au temps :

$$\frac{dq}{dt} = -\omega_0 Q_m \sin(\omega_0 t + \varphi_0)$$

$$\frac{d^2q}{dt^2} = -\omega_0^2 Q_m \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$$

Dans cette dernière formule, on reconnaît la charge q elle-même :

$$\frac{d^2q}{dt^2} = -\omega_0^2 q$$

On remplace cette dernière forme dans l'équation différentielle trouvée précédemment :

$$-\omega_0^2 q + \frac{1}{LC}q = 0$$

En multipliant tout par LC et en factorisant par q :

$$\Leftrightarrow (-\omega_0^2 LC + 1)q = 0$$

On remplace q par la solution proposée dans cette dernière équation :

$$\Rightarrow (-\omega_0^2 LC + 1)Q_m \cos(\omega_0 t + \varphi_0) = 0$$

Pour que ce produit soit nul quelque soit le temps t , il faut qu'au moins l'un des deux termes soit nul, en l'occurrence le terme constant :

$$\Rightarrow -\omega_0^2 LC + 1 = 0$$

$$\Leftrightarrow \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

La période propre s'en déduit, avec la formule générale :

$$T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} \quad \Rightarrow \quad T_0 = 2\pi \sqrt{LC}$$

2. Décharge de C dans RL

a. On applique la formule précédente : $T_0 = 2\pi \sqrt{LC}$, ce qui donne :

$$T_{01} = 13 \text{ ms}$$

$$T_{02} = 5,6 \text{ ms}$$

$$T_{03} = 13 \text{ ms}$$

b. Il faut être habile pour les mesures des périodes. Si l'on se focalise sur la sinusoïde correspondant au courant i (partant de zéro à $t = 0$), on compte exactement trois périodes pour a et b, et six pour c, dans l'intervalle de 40 ms montré par l'acquisition. D'où

les valeurs :

$$T_a = 13 \text{ ms}$$

$$T_b = 6,7 \text{ ms}$$

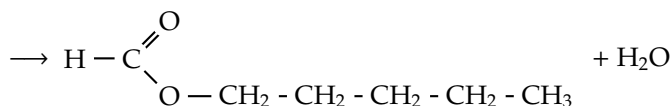
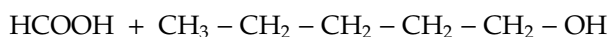
$$T_c = 13 \text{ ms}$$

c. Les acquisitions b et c correspondent à une atténuation plus forte que l'acquisition a (comparer les maximums locaux de u_C à $t = 40$ ms). D'où la correspondance :

$$a \leftrightarrow E_1 \quad b \leftrightarrow E_3 \quad c \leftrightarrow E_2$$

3. Cinétique d'une estérification

a. L'acide méthanoïque HCOOH et le pentan-1-ol $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{OH}$ réagissent pour donner le méthanoate de pentyle et de l'eau :



b. Pour augmenter la vitesse de la réaction, le protocole impose une température élevée (80°C) et l'emploi d'un catalyseur, l'acide sulfurique, source d'ions oxonium H_3O^+ .

c. L'opération consistant à diluer le contenu d'une am-

poule dans de l'eau glacée s'appelle une trempe. Son rôle est de ralentir considérablement la vitesse d'évolution du système, en jouant sur deux facteurs cinétiques : la concentration des réactifs (dilution) et la température de la solution (eau glacée).

d. Lors du dosage d'une ampoule, on a :

$$C_A V_A = C_B V_{B, \text{éq}} = n_{\text{acide/ampoule}}$$

Le milieu réactionnel est coupé en dix ampoules, mais l'évolution en parallèle dans chacune permet d'écrire que :

$$n_{\text{acide}} = 10 \times n_{\text{acide/ampoule}}$$

Les coefficients stœchiométriques de la réaction d'estérification valent tous un, et le mélange initial est stœchiométrique, donc la quantité d'ester est égale à la quantité d'acide ayant été consommée par la réaction :

$$n_{\text{ester}}(t) = n_{\text{acide}}(0) - n_{\text{acide}}(t)$$

Donc finalement :

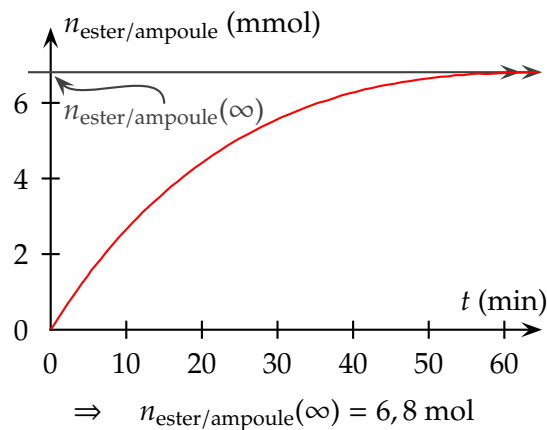
$$n_{\text{ester}}(t) = n_{\text{acide}}(0) - 10 \times C_B V_{B, \text{éq}}$$

où $n_{\text{acide}}(0)$ et C_B sont des données de l'expérience.

e. Le rendement final de la réaction est, par définition :

$$\eta = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{ester}}(\infty)}{n_{\text{acide}}(0)}$$

Pour cette réaction $x_{\text{max}} = n_{\text{acide}}(0)$ puisque nous sommes dans les quantités stœchiométriques. $n_{\text{ester}}(\infty)$ est la quantité d'ester à l'état final $t \rightarrow \infty$. Pour trouver cette quantité, on effectue une lecture graphique :



Le graphique correspond au dosage des ampoules une par une, il faut donc multiplier par dix pour obtenir la quantité totale d'ester à l'état final :

$$n_{\text{ester}}(\infty) = 10 \times n_{\text{ester/ampoule}}(\infty) = 68 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{68 \cdot 10^{-3}}{0,100} = 68 \%$$

ce qui est très proche du rendement théorique de 67 % pour cette réaction.

f. La vitesse de la réaction est donnée par la pente de la tangente à la courbe $n_{\text{ester}} = f(t)$. Elle est maximale pour $t = 0$, c'est-à-dire lorsque :

- les concentrations des réactifs sont maximales ;
- la réaction d'hydrolyse de l'ester n'a pas encore commencé.

g. Pour $t > 60$ min, la pente de la tangente à la courbe est quasi nulle ; la vitesse d'évolution du système est alors quasi nulle. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse se compensent ; leurs vitesses ne sont pas nulles, elles sont égales : l'équilibre chimique est un équilibre dynamique.



Grille DS n°8

1. Circuit LC	.../5
<input type="checkbox"/> Équa diff <input type="checkbox"/> Équa diff <input type="checkbox"/> $q(t) = Q_m \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$ <input type="checkbox"/> Démo $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$ ou $T_0 = 2\pi\sqrt{LC}$ <input type="checkbox"/> Démo $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$ ou $T_0 = 2\pi\sqrt{LC}$	
2. Circuit RLC	.../6
<input type="checkbox"/> Calculs 13, 5,6 et 13 ms <input type="checkbox"/> Mesures 13, 6,7 et 13 ms <input type="checkbox"/> Mesures sur plusieurs périodes <input type="checkbox"/> a ↔ E ₁ <input type="checkbox"/> b ↔ E ₃ <input type="checkbox"/> c ↔ E ₂	
3. Cinétique	.../11
<input type="checkbox"/> Équation de la réaction <input type="checkbox"/> Température + catalyseur <input type="checkbox"/> Trempe <input type="checkbox"/> Ralentir la réaction, 2 facteurs cinétiques <input type="checkbox"/> $n_{\text{acide/ampoule}} = C_B V_{B,\text{éq}}$ <input type="checkbox"/> $n_{\text{acide}} = 10 \times n_{\text{acide/ampoule}}$ <input type="checkbox"/> $n_{\text{ester}} = n_{\text{acide,initial}} - n_{\text{acide}}$ <input type="checkbox"/> $\eta = n_{\text{ester,final}}/n_{\text{acide,initial}}$ <input type="checkbox"/> $\eta = 68\%$ <input type="checkbox"/> Vitesse maximale à $t = 0$ <input type="checkbox"/> Équilibre dès que $t > 60$ min	
Total	.../22
Note	.../20

DS n°9 Savon et catalyse

1. Synthèse d'un savon

On souhaite réaliser la saponification d'une huile. Pour cela, on verse dans un ballon une masse m d'huile et un volume $V_B = 50$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration en soluté apporté $c_B = 2,0$ mol.L⁻¹. Le mélange est chauffé à reflux pendant une dizaine de minutes, en présence de quelques grains de pierre ponce. On considère alors que la transformation est terminée.

La quantité de soude en excès dans le système chimique final est titrée par de l'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 1,0$ mol.L⁻¹, en présence de BBT. Il faut un volume V_A de 4,1 mL d'acide pour faire virer le BBT du bleu au jaune.

Le savon est extrait du milieu réactionnel par relargage dans l'eau salée.

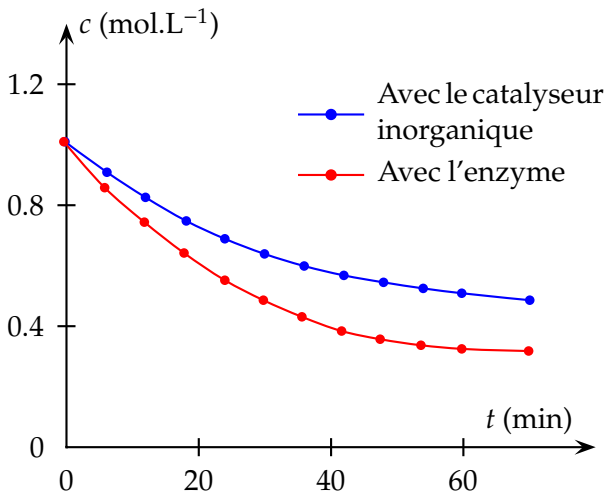
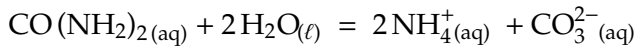
1. a. Les huiles constituent des corps gras. Qu'est-ce qu'un corps gras ?

- b. Écrire l'équation chimique de la saponification de l'huile. Nommer les réactifs et les produits.
 - c. Quelles caractéristiques différencient cette hydrolyse basique d'une hydrolyse classique ?
 - d. On dit que lors de la saponification, on réalise un contrôle de l'évolution du système chimique. Justifier.
2. a. Quel type de réaction est mise en jeu dans le titrage ?
 - b. Calculer la quantité de matière d'ions hydroxyde dans le mélange réactionnel avant et après la saponification.
 - c. En dressant un tableau utilisant l'avancement exprimé en moles, calculer la quantité de matière d'huile saponifiée, ainsi que la masse m correspondante.

Donnée : masse molaire moléculaire : $M(\text{huile}) = 890,0$ g.mol⁻¹.

2. Comparaison d'un catalyseur inorganique et d'une enzyme

La réaction d'hydrolyse de l'urée a pour équation :



La transformation est effectuée à la température de 37°C, à volume constant $V = 1,0$ L. On suit la transformation de l'urée en fonction de temps, courbe ci-contre. L'étude est effectuée en présence d'un catalyseur inorganique puis en présence d'une enzyme : l'uréase.

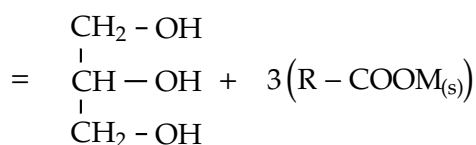
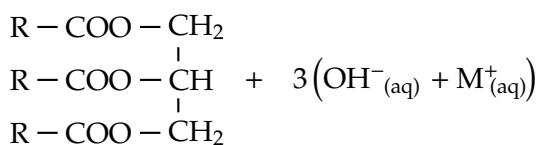
1. Comparer les vitesses volumiques des réactions catalysées à chaque instant t pour $t < 40$ min. Quel est le catalyseur le plus efficace ?
2. Que peut-on dire de la réaction effectuée en présence d'uréase à partir de $t = 60$ min ?
3. Quelle est alors la composition du milieu réactionnel lorsque la transformation est terminée ?
4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
5. La composition chimique du milieu réactionnel, lorsque la transformation est terminée, est-elle différente selon la nature du catalyseur ?

★★
★

Corrigé du DS n°9 — Savon et catalyse

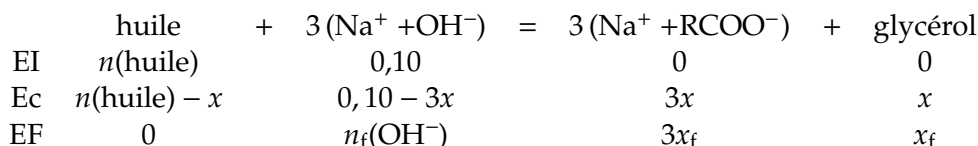
1. Synthèse d'un savon

1. a. Un corps gras est un triester dérivant d'acides gras et du glycérol.
 b. En désignant par M le sodium Na (savon *dur*) ou le potassium K (savon *mou*) :



Dans l'ordre d'apparition : corps gras, soude ou potasse pour les réactifs, glycérol, savon pour les produits.

- c. Dans le cas d'une hydrolyse classique, la transformation est limitée et lente. Dans le cas d'une hydrolyse basique, elle est totale et rapide.
 d. Le fait de changer l'un des réactifs conduit à modifier la transformation. Celle qui a lieu est beaucoup plus rapide et de meilleur rendement.
 2. a. Il s'agit d'une réaction acido-basique.
 b. $n_i(\text{OH}^-) = c_B V_B = 2,0 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,10 \text{ mol}$.

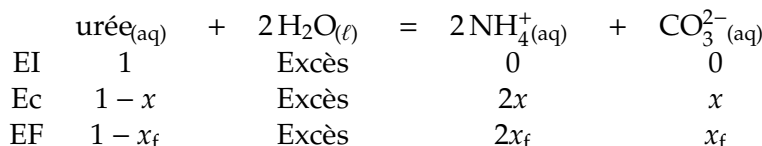


2. Comparaison d'un catalyseur inorganique et d'une enzyme

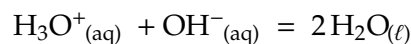
1. La vitesse volumique de réaction est l'opposée du coefficient directeur de la tangente à la courbe. Pour $t < 40 \text{ min}$, la vitesse de la réaction catalysée par l'uréase est plus élevée que celle de la réaction catalysée par le catalyseur inorganique.
 2. À partir de $t = 60 \text{ min}$, on constate que la réaction en présence d'uréase a une vitesse nulle. L'équilibre chimique est donc atteint.
 3. À l'équilibre, asymptote horizontale pour la concentration en urée :

$$1 - x_f = 0,33 \text{ mol} \Rightarrow x_f = 0,67 \text{ mol}$$

(les concentrations sont égales aux quantités de matière, puisque le volume est constant et vaut $V =$



Après saponification, la quantité d'ions hydroxyde $n_f(\text{OH}^-)$ est déterminée par le titrage. L'équation chimique de la réaction de titrage est :



À l'équivalence, on a :

$$n_f(\text{OH}^-) = n_{\text{versé}}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$n_f(\text{OH}^-) = c_A V_A = 1,0 \times 4,1 \cdot 10^{-3} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- c. Tableau d'avancement ci-dessous. À l'état final :

$$n_f(\text{OH}^-) = 4,1 \cdot 10^{-3} = 0,10 - 3x_f$$

$$\Rightarrow x_f = \frac{0,10 - 4,1 \cdot 10^{-3}}{3} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

L'huile étant le réactif limitant, la quantité d'huile saponifiée est $n_i(\text{huile}) = x_f$. Donc la masse d'huile saponifiée vaut :

$$m = n_i(\text{huile}) \cdot M(\text{huile}) = 28,5 \text{ g}$$

1,0 L). Donc, pour la composition du milieu réactionnel à l'équilibre :

$$\begin{cases} [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 0,33 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{NH}_4^+] = 2x_f = 1,33 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{CO}_3^{2-}] = x_f = 0,67 \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

4. Constante d'équilibre de la réaction :

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]} = \frac{(1,33)^2 \times 0,67}{0,33} \approx 3,6$$

5. La composition à l'équilibre sera la même quelque soit le catalyseur.

DS n°9 — Savon et catalyse

Savon .../14

- Triester à longues chaînes
- Équation 1/2-développée
- Noms réactifs + produits
- L'une est totale et rapide, l'autre lente et limitée
- Contrôle sur un réactif
- A/B
- $n_i(\text{OH}^-) = 0,10 \text{ mol}$
- $n_f(\text{OH}^-) = c_A V_A$
- $n_f(\text{OH}^-) = 4,1 \text{ mmol}$
- Tableau $n(\text{huile}) / 0,10 / 0 / 0$
- Tableau $n(\text{huile} - x) / 0,0041 / 3x / x$
- Huile réactif limitant
- $m = 28,5 \text{ g}$
- $m = 28,5 \text{ g}$

Catalyseur .../6

- Enzyme plus efficace
- Équilibre
- EF : 0,33 mol d'urée, 1,22 mol NH_4^+ , 0,66 mol CO_3^{2-}
- Formule K avec ou sans H_2O
- $K = 3,6$ ou $K = 0,064$
- Catalyseur sans influence sur EF

Note .../20

Cinquième partie

Bacs blancs

Exercice I — 6,5 points

Comme un poisson dans l'eau

Cet exercice comporte une annexe,
notée ANNEXE 1 page 101, à rendre avec la copie.

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 » — Édition 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.

Les parties 1. et 2. sont indépendantes.

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 $V_A = 20,0$ mL de la solution diluée S_A à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium S_B ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 4,010^{-2}$ mol.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.

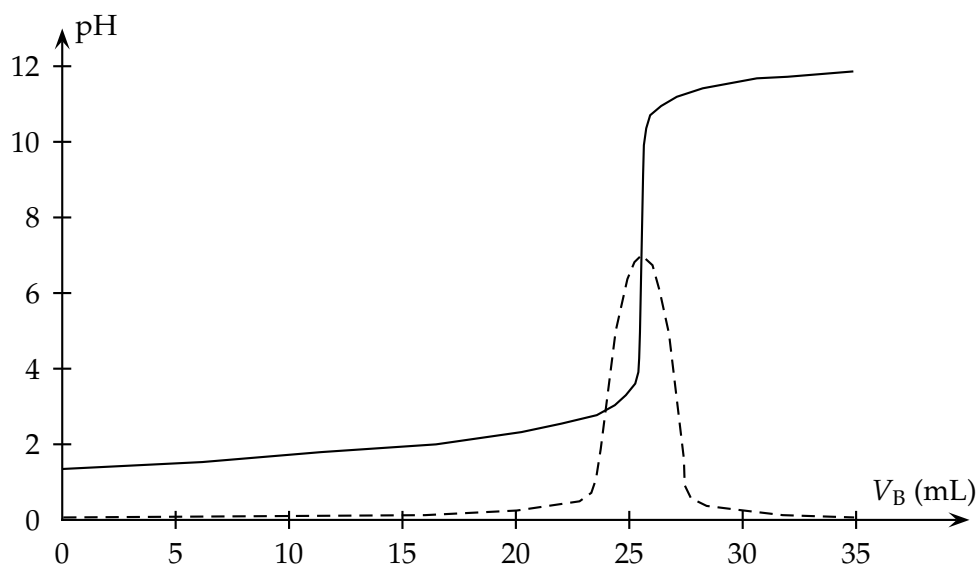


Figure 1

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

2.2. Équivalence

2.2.1. Définir l'équivalence.

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

2.2.3. Montrer que dans la solution commerciale, la concentration des ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est voi-

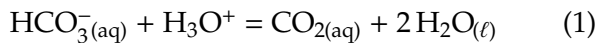
sine de $2,5$ mol.L $^{-1}$. Cette valeur sera utilisée pour la suite de l'exercice.

2.3. 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^+ ?

- 2.4. L'eau étant toujours plus ou moins calcaire, elle contient des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- 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 :



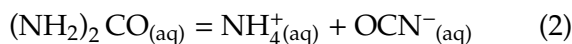
- 2.4.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction (1) en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques présentes.
- 2.4.2. Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple ($\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2O / $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$). Déterminer sa valeur numérique.
Donnée : $K_A = 10^{-6,4}$.

- 2.5. 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 : $Q_{r,i} = 5,0$.

- 2.5.1. En utilisant le critère d'évolution spontanée, montrer que des ions H_3O^+ sont consommés si l'eau est calcaire.
- 2.5.2. Le pH final sera-t-il supérieur, égal ou inférieur au pH calculé à la question 1.3 ?
- 2.5.3. 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.

3. 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 $V = 100,0$ mL d'une solution d'urée de concentration molaire en soluté apporté égale à $c = 0,020$ mol.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 $\text{OH}^-(\text{aq})$ sont en très faible quantité et pourront ne pas être pris en compte). On a donc la relation suivante :

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

- 3.1. 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.
- 3.2. Évolution du système chimique
- 3.2.1. Compléter littéralement le tableau descriptif de l'évolution du système, figurant en annexe 1 à rendre avec la copie.
- 3.2.2. 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.
- 3.2.3. Calculer l'avancement maximal x_{max} .
- 3.3. On peut ainsi représenter l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps (voir figure 2 en annexe à rendre avec la copie). En déduire le taux d'avancement de la réaction à l'instant de date $t = 110$ min.
- 3.4. 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.

- 3.5. En poursuivant l'expérience pendant une durée suffisante, on obtient une concentration finale : $[\text{NH}_4^+]_f = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Déterminer le taux d'avancement final de cette transformation. Cette transformation est-elle totale ?
- 3.6. Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 3.7. Dans l'aquarium, la valeur de la température est seulement de 27°C. Tracer sur la figure 2 en annexe à rendre avec la copie, l'allure de la courbe précédente à cette température.
- 3.8. 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 les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être « bien planté ».

Nom : Prénom :

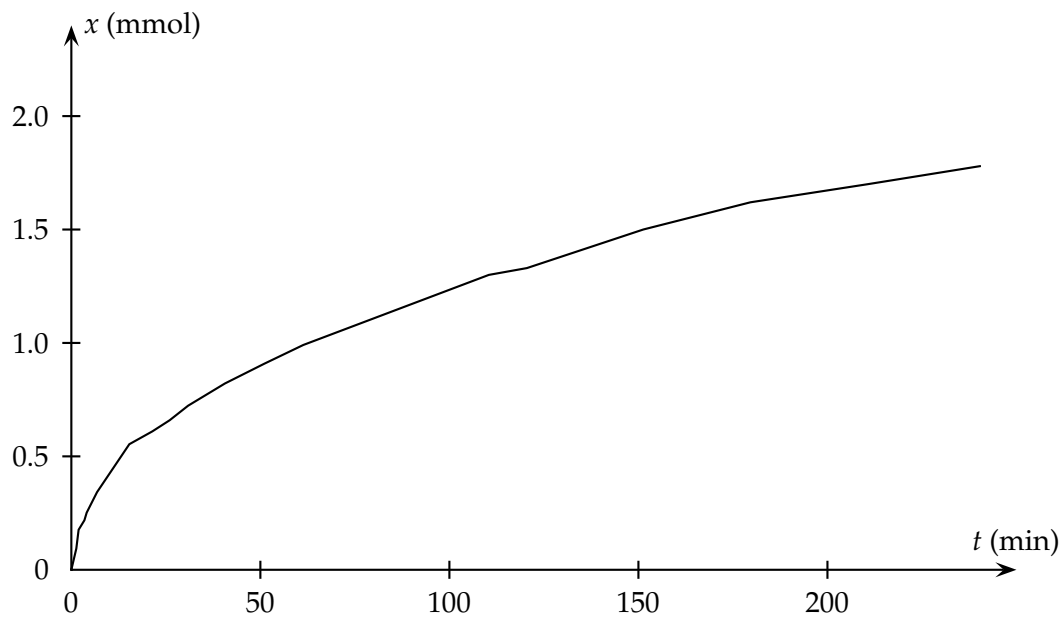
ANNEXE 1 — À rendre avec la copie

2. Étude de la formation des ions ammonium

Tableau d'évolution du système chimique

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

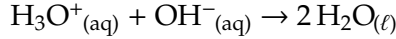
Figure 2 — Cinétique de la décomposition de l'urée.



Correction Exercice I Comme un poisson dans l'eau

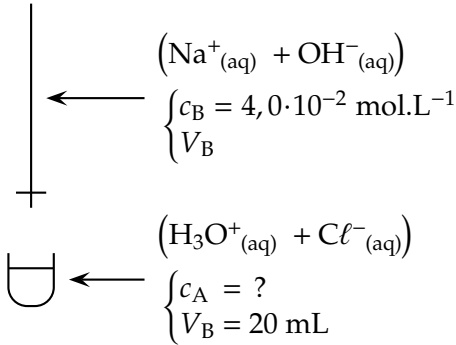
1. Étude d'une solution commerciale

1.1. Équation-bilan support du dosage :



1.2.1. Équivalence : réactifs titrant & titrés introduits dans des proportions stœchiométriques.

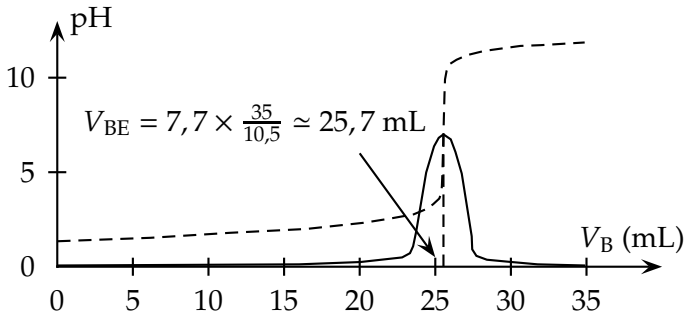
1.2.2.



À l'équivalence : $n_A = n_B$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]V_A = c_B V_{BE}$$

La volume équivalent V_{BE} est déterminé par l'abscisse du maximum de la courbe dérivée du pH : $V_{BE} = 25,7 \text{ mL}$



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

Application numérique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{25,7}{20} \approx 5,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.2.3. La solution commerciale a été diluée 50 fois, donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 50 \times 5,14 \cdot 10^{-2} \approx 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

1.3. Dilution des 20 mL de solution commerciale :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_1 = 2,5 \text{ mol.L}^{-1} \\ V_1 = 20 \text{ mL} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_2 = ? \\ V_2 = 100 \text{ mL} \end{array} \right.$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \Leftrightarrow c_2 = c_1 \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Rightarrow c_2 = 2,5 \times \frac{0,020}{100} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans l'hypothèse d'une simple dilution, on a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où un pH :

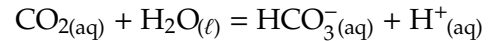
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,0 \cdot 10^{-5})$$

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

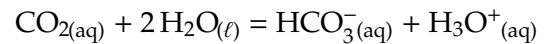
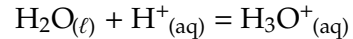
1.4.1. Dans la constante d'équilibre, on fait figurer le $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, car il est dissout dans l'eau, pas sous forme gazeuse $\text{CO}_{2(\text{g})}$:

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

1.4.2. Écrivons la demi-équation acide-base pour le couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-)$:



La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de cet acide sur l'eau. Pour l'écrire, il faut la demi-équation du couple de l'eau :



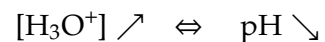
$$K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

Si on compare les constantes d'équilibre, on constate que :

$$K_1 = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{10^{-6,4}} = 10^{6,4} = 2,5 \cdot 10^6$$

1.5.1. $Q_{r,i} < K_1$ donc la réaction (1) évolue spontanément dans le sens direct. Il s'agit du sens qui correspond à la consommation d'ions H_3O^+ , qui sont réactifs dans cette réaction.

1.5.2. Si une partie des ions oxonium introduits avec la solution commerciale sont consommés, cela peut faire remonter le pH :



Le pH sera donc supérieur à celui calculé à la question 1.3 :

$$\text{pH} > 4,3$$

1.5.3. À contrario de la question précédente, le pH de l'aquarium peut chuter si l'eau n'est pas assez calcaire, car la réaction (1) nécessite l'ion HCO_3^- comme réactif.

2. Étude de la formation des ions ammonium

2.1. Les coefficients stœchiométriques de l'équation (2) indiquent que les ions ammonium et cyanate se forment en quantités égales, donc :

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

On a donc, pour la conductivité σ :

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

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

2.2.1. L'énoncé manquait de clarté sur le fait qu'il fallait faire l'hypothèse d'une réaction totale à ce stade.

Tableau d'avancement :

Équation		$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{aq})} = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OCN}^-_{(\text{aq})}$		
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$	n	0	0
État en cours	x	$n - x$	x	x
État final	x_{max}	0	x_{max}	x_{max}

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

2.2.3. Avancement maximal : $n - x_{\text{max}} = 0$
 $\Rightarrow x_{\text{max}} = n = cV$

Application numérique :

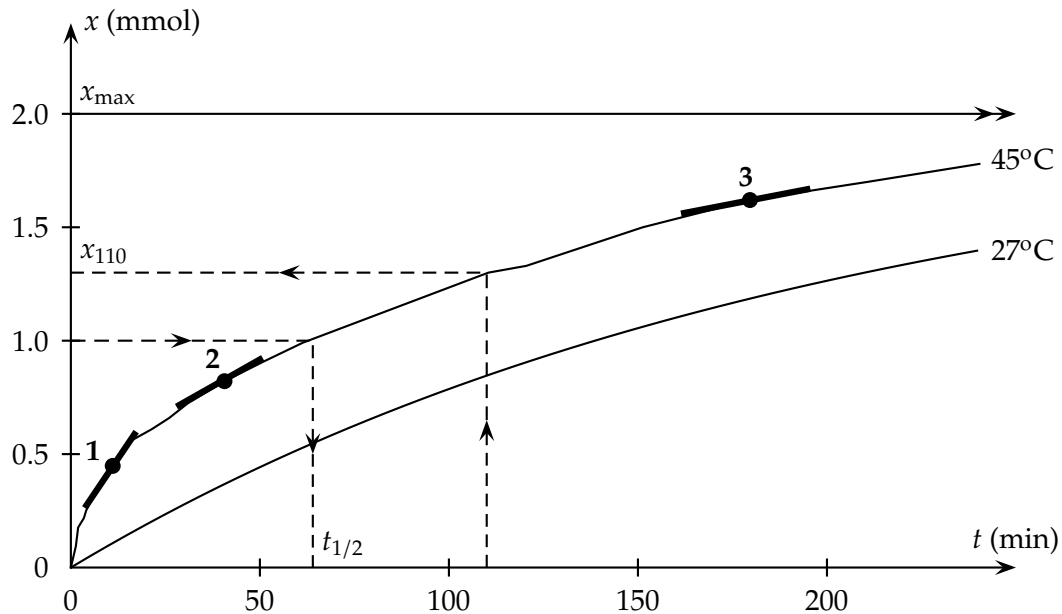
$$x_{\text{max}} = 0,020 \times 100,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2.3. Lecture graphique :

$$x_{110} = 3,9 \times \frac{2,0}{5,95} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \tau_{110} = \frac{x_{110}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,3}{2,0} = 65 \%$$

Courbe reproduisant la figure 2 de l'annexe 1 :



2.4. Le terme $\frac{dx}{dt}$ correspond à la pente de la tangente à la courbe. Si on trace trois tangentes pour trois temps successifs (marqués 1, 2 et 3 sur le graphique ci-dessus), on constate que leurs pentes respectives diminuent. Le volume V étant constant, on peut donc conclure que la vitesse v décroît avec le temps t .

2.5.

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

Application numérique :

$$x_f = 2,0 \cdot 10^{-3} \times 100,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On constate que $x_f = x_{\text{max}}$, donc la réaction est totale.

Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1 \text{ ou } 100 \%$$

2.6. Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel l'avancement x de la réaction a atteint la moitié de sa valeur finale :

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

Ici : $x(t_{1/2}) = \frac{2,0}{2} = 1,0$ mmol. On effectue une lecture graphique du temps pour cette valeur : $t_{1/2} \approx 64$ min.

2.7. Avec une température de 27°C au lieu de 45°C, le

système évolue plus lentement. La tangente à l'origine sera moins pentue, le temps caractéristique d'évolution du système sera plus grand.

En revanche, l'asymptote $x = x_{\max}$ sera toujours la même, il faut donc bien se garder de simplement tracer une seconde courbe homothétique de la première !

2.8. Les plantes vertes vont consommer les ions ammonium (engrais azoté) au fur et à mesure de sa production par les poissons.

Exo I – Poisson

- $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
- Définition de l'équivalence
- $[\text{H}_3\text{O}^+]V_A = c_B V_{BE}$ ou équivalent
- Lecture graphique $V_{BE} \approx 25$ mL
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,14 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹
- 50 fois précédent, $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 2,5$ mol.L⁻¹
- Dilution, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹
- pH = 3,3
- $K_1 = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^]}$
- $K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$
- $K_1 = \frac{1}{K_A}$
- $K_1 = 2,5 \cdot 10^6$
- $Q_{r,i} < K_1$, sens direct, consommation H_3O^+
- Consommation H_3O^+ , pH > 4,3
- Absence HCO_3^- , (1) impossible, chute pH
- $[\text{NH}_4^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OCN}^-}}$ ou explication détaillée
- Tableau d'évolution
- $[\text{NH}_4^+] = \frac{x}{V}$
- $x_{\max} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol
- $\tau_{110} = 65$ %
- Tracé tangentes ou équivalent $\Rightarrow v \searrow$
- $\tau_f = 100$ %, réaction totale
- Définition $t_{1/2}$
- $t_{1/2} \approx 64$ min
- Évolution plus lente, tracé figure 2
- Les plantes consomment NH_4^+

Total .../26

Note .../6,5