

Exercice n°23 p. 249 – Fermentation malolactique du vin : suivi par dosage

1.a. La concentration molaire en acide malique s'exprime par, en notations évidentes :

$$[\text{acide malique}] = \frac{n}{V}$$

Quant à la concentration massique :

$$C_m = \frac{m}{V}$$

Or la quantité de matière n est liée à la masse m par :

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow [\text{acide malique}] = \frac{C_m}{M}$$

Calculons la masse molaire moléculaire de l'acide malique :

$$M = 4 \times 12 + 5 \times 16 + 6 \times 1,0 \\ M = 134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En remplaçant dans la formule précédente, on trouve bien le résultat demandé :

$$[\text{acide malique}] = \frac{C_m}{134}$$

1.b. À l'état initial, la concentration massique d'acide malique vaut $C_m(0) = 3,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (tableau de valeurs pour $t = 0$). La concentration molaire est donc de :

$$[\text{acide malique}](0) = \frac{3,5}{134} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit immédiatement la quantité de matière d'acide malique, pour un litre de vin :

$$n(0) = [\text{acide malique}]V \\ n(0) = 2,6 \times 10^{-2} \times 1 \\ n(0) = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2.a. Tableau descriptif de l'évolution de la réaction, en notant AM l'acide malique et AL l'acide lactique :

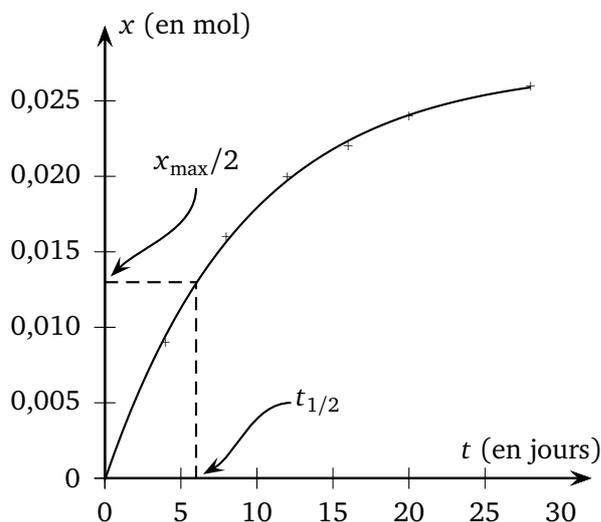
	AM	=	AL	+	CO ₂
EI	$n(0)$		0		0
Ec	$n(0) - x$		x		x
EF	$n(0) - x_{\text{max}}$		x_{max}		x_{max}

À la date t , on lit dans le tableau d'avancement la quantité d'acide malique (deuxième ligne, « en cours de réaction » notée Ec) :

$$n_{\text{ac. mal.}}(t) = n(0) - x(t) \\ \Leftrightarrow x(t) = n(0) - n_{\text{acide malique}}(t) \\ \Leftrightarrow x(t) = 2,6 \times 10^{-2} - n_{\text{acide malique}}(t) \\ \Leftrightarrow x(t) = 2,6 \times 10^{-2} - [\text{acide malique}](t)V$$

2.b. Compléter le tableau est simple ; il suffit de diviser la deuxième ligne par 134 pour obtenir la troisième (question 1.a) ; et d'appliquer la formule précédente pour obtenir la quatrième ligne. Le tableau est reproduit en fin d'exercice.

3.a.



3.b. Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé ; et donc, pour l'avancement $x(t)$ de la réaction :

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

La concentration en acide malique est mesurée comme étant nulle au bout de 28 jours, ce qui indique que l'avancement maximal vaut $x_{\text{max}} = 0,026 \text{ mol}$, et l'on effectue une lecture graphique pour $x_{\text{max}}/2 = 0,013 \text{ mol}$:

$$t_{1/2} = 6,0 \text{ jours}$$

t (jours)	0	4	8	12	16	20	28
C_m ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,27	0
$[\text{acide malique}]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,026	0,017	0,012	0,0060	0,0037	0,0020	0
x (mol)	0,0	0,009	0,015	0,020	0,022	0,024	0,026

Exercice n°24 p. 249 – Chimie et spéléologie : suivi conductimétrique

1. Quantité de matière initiale de carbonate de calcium CaCO_3 solide :

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M}$$

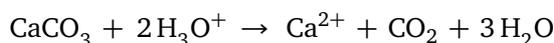
$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{2,0}{40 + 12 + 3 \times 16} = 0,020 \text{ mol}$$

Quantité de matière initiale d'ions oxonium H_3O^+ (aq), dans la solution d'acide chlorhydrique, qui est un acide fort :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]V_S$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,10 \times 0,100 = 0,010 \text{ mol}$$

2. Tableau d'avancement de la réaction, en millimoles (mmol) : ne pas oublier que l'eau est le solvant, donc en excès.



EI 20 10 0 0 Excès

Ec 20 - x 10 - 2x x x Excès

EF 15 0 5,0 5,0 Excès

Avancement maximal :

$$x_{\text{max}} = 5,0 \text{ mol.}$$

Le réactif limitant est l'ion oxonium H_3O^+ .

3. a. La question était bien précise. Répondre simplement $n = PV/RT$ est certes juste dans ce cas particulier, mais un peu cavalier.

Le seul gaz présent dans les réactifs & produits est le dioxyde de carbone.

On suppose qu'il s'agit d'un gaz parfait, obéissant à l'équation $PV = nRT$, avec P pression du gaz en pascal (Pa), V volume occupé en mètres cubes (m^3), n la quantité de matière de gaz en mole (mol), R la constante de gaz parfaits qui est toujours donnée, et T la température absolue du gaz en kelvin (K) telle que $T = \theta + 273,15$ où θ désigne la température en degrés Celsius ($^\circ\text{C}$).

Donc on peut écrire :

$$P_{\text{CO}_2}V = n_{\text{CO}_2}RT$$

De plus, le montage par déplacement d'eau est constamment surmonté par l'atmosphère, donc en négligeant le poids de l'eau déplacée :

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{atm}}$$

Les coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan permettent d'écrire :

$$x = n_{\text{CO}_2}$$

Finalement :

$$\Rightarrow x = \frac{P_{\text{atm}}V_{\text{CO}_2}}{RT}$$

ce qui répond complètement à la question posée.

Reste à remplir le tableau. Pour ces calculs, on détaille une valeur, par exemple à la date $t = 20 \text{ s}$:

$$V_{\text{CO}_2} = 29 \text{ mL} = 29 \text{ cm}^3 = 29 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow x_{20} = \frac{1,020 \times 10^5 \times 29 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298}$$

$$x_{20} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Les autres valeurs sont calculées de la même manière et sont données dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	20	40	60	80	100
V_{CO_2} (mL)	0	29	49	63	72	79
x(t) (mmol)	0	1,2	2,0	2,6	3,0	3,3

t (s)	120	140	160	180	200	220
V_{CO_2} (mL)	84	89	93	97	100	103
x(t) (mmol)	3,5	3,7	3,8	4,0	4,1	4,2

t (s)	240	260	280	300	320	340
V_{CO_2} (mL)	106	109	111	113	115	117
x(t) (mmol)	4,4	4,5	4,6	4,7	4,7	4,8

t (s)	360	380	400	420	440
V_{CO_2} (mL)	118	119	121	121	121
x(t) (mmol)	4,9	4,9	5,0	5,0	5,0

- b. Le graphique $x = f(t)$ est proposé en fin de corrigé.
c. Le volume maximum sera obtenu pour l'avancement maximum :

$$V_{\text{max}} = \frac{x_{\text{max}}RT}{P_{\text{atm}}}$$

$$V_{\text{max}} = \frac{0,0050 \times 8,314 \times 298}{1,020 \times 10^5}$$

$$V_{\text{max}} = 122 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 122 \text{ mL}$$

Au temps $t = 400 \text{ s}$, on constate que le volume de dioxyde de carbone CO_2 recueilli n'augmente plus, on considère donc qu'à cette date la réaction est terminée :

$$t_f = 400 \text{ s}$$

- d. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel l'avancement a la moitié de sa valeur maximale :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}}{2} = 2,5 \text{ mmol}$$

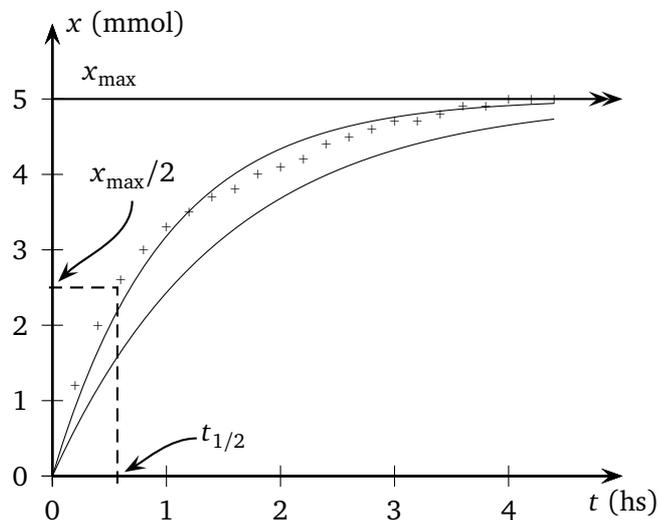
Lecture graphique :

$$t_{1/2} \simeq 57 \text{ s}$$

Le tracé sur le graphique permettant cette mesure doit rester bien apparent sur votre graphique.

4. a. La température est un facteur cinétique. Si l'on travaille à plus basse température, la vitesse de la réaction sera constamment plus faible, la pente de la courbe $x(t)$ sera plus faible dès $t = 0$ s. Si la pente de l'exponentielle est plus faible, elle admet la même asymptote, autrement dit cela ne change pas l'état final, qui sera juste atteint au bout d'un temps plus long. Et par conséquent, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ sera lui aussi plus élevé.

b. Les deux points abordés précédemment — pente de la courbe $x(t)$ plus faible $\forall t$ et même asymptote — doivent clairement apparaître sur l'exponentielle croissante dont l'énoncé demande le tracé (à main levée, bien entendu). Voir les courbes ci-contre.



Exercice n°25 p. 250 – Suivi par spectrophotométrie

1.a. L'énoncé indique que l'absorbance A est proportionnelle à la concentration de diiode $[I_2]$, qui est l'espèce colorée ; lorsque cette proportionnalité est constatée, on dit que la solution étudiée suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = k \cdot C = k \cdot [I_2]$$

1.b. On calcule le coefficient de proportionnalité k à l'aide du couple de valeurs proposé :

$$A = k \cdot C \Rightarrow k = \frac{A}{C}$$

$$k = \frac{1,60}{5,0 \times 10^{-3}}$$

$$k = 3,2 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En ce qui concerne l'unité de k , l'absorbance A est sans unité, donc k a pour unité l'inverse de l'unité d'une concentration molaire.

1.c. La quantité de diiode formé est égale à la concentration de diiode multipliée par le volume total :

$$n(I_2) = [I_2] \cdot V_{\text{total}}$$

Or le volume total est $V_{\text{total}} = V_1 + V_2$ et la concentration en diiode est notée $[I_2] = C$, donc :

$$n(I_2) = C \cdot (V_1 + V_2)$$

De plus d'après la loi de Beer-Lambert, $C = \frac{A}{k}$ donc finalement :

$$n(I_2)(t) = A(t) \cdot \frac{V_1 + V_2}{k}$$

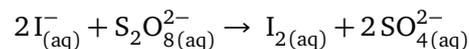
1.d. Pour les calculs des quantités de matière de diiode $n(I_2)$, on détaille un seul calcul, par exemple celui pour l'état final ; le tableau indique $A = 0,80$ pour $t = 90$ min :

$$n(I_2)(90 \text{ min}) = 0,80 \times \frac{(10,0 + 10,0) \times 10^{-3}}{3,2 \times 10^2}$$

$$n(I_2)(90 \text{ min}) = 50 \times 10^{-6} \text{ mol} = 50 \mu\text{mol}$$

Le tableau est reproduit en fin de corrigé.

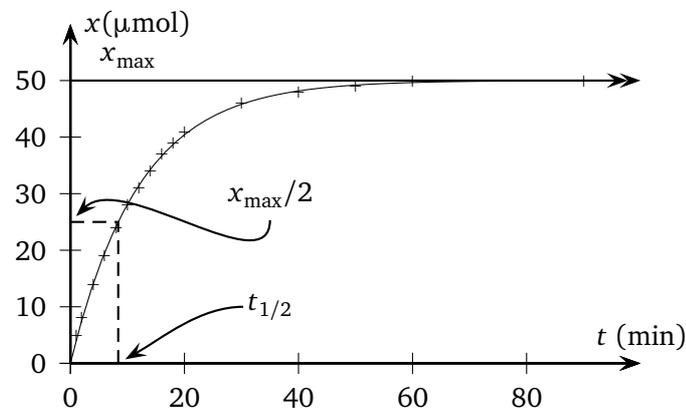
2.a. Équation de la réaction :



Le diiode intervient comme produit avec un coefficient stœchiométrique valant l'unité, et initialement sa quantité est nulle. Donc :

$$n(I_2) = x$$

2.b. Tracé de la courbe $x = f(t)$:



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	0,80	0,80
$n(I_2)$ (μmol)	5,0	8,1	14	19	24	28	31	34	37	39	41	46	48	49	50	50

- 2.c. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel l'avancement a la moitié de sa valeur maximale :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2} = 25 \mu\text{mol}$$

Lecture graphique :

$$t_{1/2} = 8,4 \text{ s}$$

Le tracé sur le graphique permettant cette mesure doit rester bien apparent sur votre graphique.

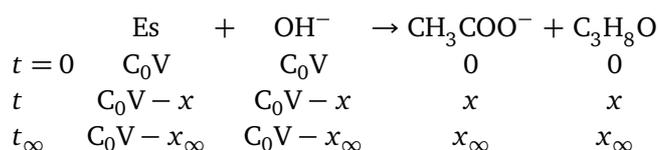
L'avancement obtient sa valeur maximale pour :

$$t_f = 60 \text{ min}$$

On constate que $t_f \neq 2t_{1/2}$ (ici $t_f = 2,4 \cdot t_{1/2}$, sans que ce résultat ne soit généralisable).

Exercice n°26 p. 251 – Saponification d'un ester : suivi conductimétrique

1. Tableau d'avancement : pour simplifier, l'ester $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ l'éthanoate d'éthyle est noté Es :



- 2.a. Les espèces responsables du caractère conducteur d'un électrolyte sont les ions, cations ou anions. Chargés, ils transportent les charges électriques dans la solution.

En détail ici ce sont donc les ions sodium Na^+ , hydroxyde OH^- et éthanoate CH_3COO^- .

- 2.b. Au cours de la réaction, la concentration des ions sodium Na^+ reste constante, car ils sont spectateurs. En revanche, celle des ions hydroxyde OH^- diminue, étant réactifs, et celle des ions éthanoate CH_3COO^- , produits, augmente. Plus précisément, pour chaque ion hydroxyde consommé, on a un ion éthanoate produit.

Si l'on compare les conductivités molaires partielles des ions,

$$\lambda_{\text{OH}^-} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

donc $\lambda_{\text{OH}^-} > \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$, l'ion qui est consommé est remplacé par un ion qui conduit moins bien le courant. Par conséquent, la conductivité de la solution diminue.

- 3.a. Conductivité de la solution :

$$\sigma_t = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Le tableau d'avancement donne les quantités de matière à la date t , les concentrations en découlent :

$$\sigma_t = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{OH}^-} \frac{C_0V - x}{V} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{x}{V} \quad (1)$$

- 3.b. À l'instant initial $t = 0$, $x = 0$ et il suffit de remplacer dans l'expression générale de la conductivité σ , et de simplifier :

$$\sigma_0 = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{OH}^-} \frac{C_0V}{V}$$

$$\Rightarrow \sigma_0 = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{OH}^-} C_0$$

$$\Rightarrow \sigma_0 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) C_0 \quad (2)$$

À l'état final t_∞ , $x_\infty = C_0V$ (mélange stœchiométrique initial) et à nouveau, on remplace :

$$\sigma_\infty = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{OH}^-} \frac{C_0V - C_0V}{V} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{C_0V}{V}$$

$$\Rightarrow \sigma_\infty = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_0$$

$$\Rightarrow \sigma_\infty = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) C_0 \quad (3)$$

- 3.c. Dans l'équation (1) ci-dessus, on isole et l'on factorise par l'avancement x :

$$\sigma_t = \lambda_{\text{Na}^+} C_0 + \lambda_{\text{OH}^-} C_0 - \lambda_{\text{OH}^-} \frac{x}{V} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{x}{V}$$

$$\sigma_t = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) C_0 + (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{x}{V}$$

On reconnaît σ_0 et l'on fait apparaître λ_{Na^+} dans le second facteur :

$$\sigma_t = \sigma_0 + (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{x}{V}$$

On peut alors effectuer les remplacements suivants, selon les équations (2) et (3) :

$$\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} = \frac{\sigma_0}{C_0} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{\sigma_\infty}{C_0}$$

$$\Rightarrow \sigma_t = \sigma_0 + \left(\frac{\sigma_\infty}{C_0} - \frac{\sigma_0}{C_0} \right) \frac{x}{V}$$

$$\Leftrightarrow \sigma_t - \sigma_0 = (\sigma_\infty - \sigma_0) \frac{x}{C_0V}$$

$$\Leftrightarrow x = C_0V \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \quad \text{c. q. f. d.}$$

4. On propose de détailler un des calculs de x , par exemple pour $t = 27$ min :

$$x(27) = 1,00 \times 10^{-2} \times 100,0 \times 10^{-3} \times \frac{0,148 - 0,250}{0,091 - 0,250}$$

$$x(27) = 642 \mu\text{mol}$$

Les autres calculs sont similaires.

t (min)	0	5	9	13	20	27	∞
σ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	0,250	0,210	0,192	0,178	0,160	0,148	0,091
x (mmol)	0	0,252	0,365	0,453	0,566	0,642	1,00

4.a. Avancement maximal :

$$x_{\text{max}} = x_{\infty} = 1,00 \text{ mmol}$$

4.b. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel l'avancement a la moitié de sa valeur maximale :

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

Lecture graphique :

$$t_{1/2} = 15,8 \text{ s}$$

Le tracé sur le graphique permettant cette mesure doit rester bien apparent sur votre graphique.

