

Correction de l'épreuve de février 2004

Premier exercice

1) a) La réaction se produisant entre $v = 0$ et $v = v_{e1}$ a pour équation :



Elle peut être considérée comme totale dans le sens \rightarrow .

On en déduit : $10,0 \times c = 8,0 \times 0,0500$, c étant la concentration cherchée.

D'où : $c = 0,0400 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{b) } p = 100 \frac{4 \times 10^{-3} \times 212,3}{1,061} = 80,0\%$$

2)

- Avant toute addition d'acide chlorhydrique, le pH de la solution est fixé par la tribase PO_4^{3-} de concentration $c' = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ (il faut prendre en compte les 30 mL d'eau ajoutés aux 10 mL de la prise d'essai).

On se ramène à la solution d'une monobase de $\text{pK}_{a1} = 12,4$ car l'écart entre les pK_a des couples $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ est supérieur à 4.

$12,4 + \text{pc}' - 14 = 0,4$; donc on doit résoudre l'équation du second degré :

$$|\text{H}_3\text{O}^+|^2 = \frac{K_{a1} K_i}{c' - \frac{K_i}{|\text{H}_3\text{O}^+|}}. \text{ D'où } \text{pH} = 11,9$$

- Au premier point d'équivalence, l'espèce qui fixe le pH est l'ampholyte HPO_4^{2-} :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (7,2 + 12,4) = 9,8$$

- La réaction se produisant entre $v = v_{e1}$ et $v = v_{e2}$ a pour équation :

$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \quad K = 10^{7,2}$. Elle peut être considérée comme totale dans le sens \rightarrow .

Après avoir versé 11,0 mL d'acide chlorhydrique, soit 3,0 mL après le premier point d'équivalence, le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ fixe le pH :

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{|\text{HPO}_4^{2-}|}{|\text{H}_2\text{PO}_4^-|} = 7,2 + \log \frac{10,0 \times 0,0400 - 3,0 \times 0,0500}{3,0 \times 0,0500} = 7,4$$

- Au deuxième point d'équivalence, l'espèce qui fixe le pH est l'ampholyte H_2PO_4^- :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (7,2 + 2,1) = 4,6.$$

Deuxième exercice

La solution tampon renfermera le couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.

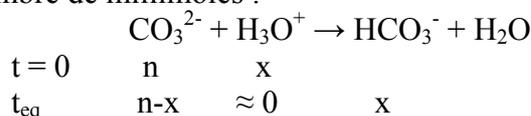
Trois protocoles sont possibles.

Premier protocole

On fait réagir le carbonate de sodium et la solution d'acide chlorhydrique :

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \quad K = 10^{10,2}$. La réaction peut être considérée comme totale dans le sens \rightarrow .

Bilan-matière en nombre de millimoles :



avec $n = 250 \times 0,3 = 75$ mmol ; n est le nombre de millimoles de carbonate de sodium introduit et x le nombre de millimoles d'ions H_3O^+ versés.

Le pH de la solution tampon permet de déterminer la valeur de x :

$$10,0 = 10,2 + \log \frac{n-x}{x}$$

D'où $x = 46$ mmol.

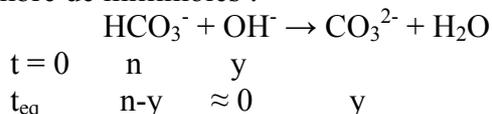
On en déduit la masse de carbonate de sodium et le volume de solution d'acide chlorhydrique nécessaires : $m = 7,9$ g et $v = 50,5$ mL

Deuxième protocole

On fait réagir l'hydrogénocarbonate de sodium et la solution de soude :

$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $K = 10^{3,8}$. Malgré la faible valeur de K, la réaction sera considérée comme totale dans le sens \rightarrow .

Bilan-matière en nombre de millimoles :



avec $n = 250 \times 0,3 = 75$ mmol ; n est le nombre de millimoles d'hydrogénocarbonate de sodium introduit et y le nombre de millimoles d'ions OH^- versés.

Le pH de la solution tampon permet de déterminer la valeur de y :

$$10,0 = 10,2 + \log \frac{y}{n-y}$$

D'où $y = 29$ mmol.

On en déduit la masse d'hydrogénocarbonate de sodium et le volume de solution de soude nécessaires : $m = 6,3$ g et $v = 30,1$ mL

Troisième protocole

On introduit n_1 millimoles de carbonate de sodium et n_2 millimoles d'hydrogénocarbonate de sodium dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 250 mL de solution. Le système chimique n'évolue pratiquement pas entre $t = 0$ et t_{eq} .

Les valeurs de n_1 et n_2 sont telles que : $n_1 + n_2 = 75$ et $10,0 = 10,2 + \log \frac{n_1}{n_2}$

D'où $n_1 = 29$ mmol et $n_2 = 46$ mmol.

On en déduit les masses de carbonate et d'hydrogénocarbonate de sodium nécessaires : $m_1 = 3,1$ g et $m_2 = 3,8$ g.

Troisième exercice



Les deux réactions peuvent être considérées comme totales dans le sens \rightarrow .

c) Le réactif en excès est l'ion CrO_4^{2-} .

Les réactions (1) et (2) étant considérées comme totales dans le sens \rightarrow , la concentration restante en ions CrO_4^{2-} vaut : $0,1 - 0,01 \times 2 = 0,08$ mol.L⁻¹.

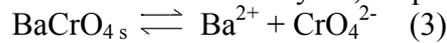
d) Les deux précipités s'étant formés, on peut appliquer à chaque équilibre la relation du produit de solubilité :

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-9,7}}{0,08} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{10^{-4,4}}{0,08} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ces deux concentrations sont très faibles par rapport aux concentrations initiales.

2) a) La solution étant saturée en chromate de baryum, l'équilibre



est réalisé. Le pK_a de l'acide HCrO_4^- étant de 6,5, la base CrO_4^{2-} est plus forte que l'eau et l'addition d'un acide fort entraîne la réaction acidobasique :



Cette réaction consommant des ions CrO_4^{2-} va déplacer l'équilibre (3) dans le sens \rightarrow et augmenter la solubilité de BaCrO_4 .

Le même raisonnement est valable pour le chromate de strontium.

b) Le précipité totalement dissous en premier est celui qui a le produit de solubilité le plus grand : SrCrO_4 .

c) A la limite de disparition totale du précipité SrCrO_4 (il reste du chromate de baryum solide) :

- $[\text{Sr}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{P(\text{SrCrO}_4)}{10^{-2}} = 10^{-2,4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{P(\text{BaSO}_4)}{10^{-2,4}} = 10^{-7,3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$p = 100 \frac{10^{-2} - 10^{-7,3}}{10^{-2}} \approx 100\%$$

Pratiquement tous les ions Ba^{2+} sont précipités.

- Bilan matière relatif aux espèces CrO_4^{2-} et HCrO_4^- :

nb d'ions HCrO_4^- en solution = nb d'ions CrO_4^{2-} introduits initialement – nb d'ions CrO_4^{2-} libres – nb d'ions CrO_4^{2-} précipités (dans $\text{BaCrO}_4 \text{ s}$)

D'où : $[\text{HCrO}_4^-] = 0,1 - 10^{-2,4} - (10^{-2} - 10^{-7,3}) = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = 6,5 + \log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 5,2.$$

- La concentration des ions Ba^{2+} restant en solution est très faible par rapport à la concentration introduite, alors que les ions Sr^{2+} n'ont pas précipité : la séparation est donc satisfaisante.

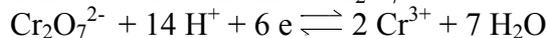
Quatrième exercice

1) L'éthanol est oxydé par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide.

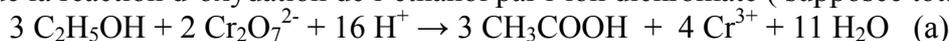
demi-équation de l'oxydation de l'éthanol :



demi-équation de la réduction de l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

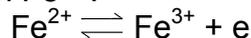


équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion dichromate (supposée totale) :

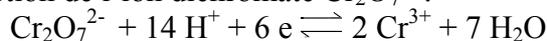


2) L'ion Fe^{2+} est oxydé par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide.

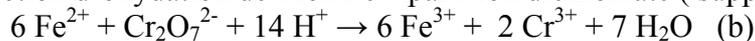
demi-équation de l'oxydation de l'ion Fe^{2+} :



demi-équation de la réduction de l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



équation de la réaction d'oxydation de l'ion Fe^{2+} par l'ion dichromate (supposée totale) :



3) On note S la solution obtenue en diluant l'échantillon de cognac dans la fiole jaugée de 1 litre et n_0 le nombre de millimoles d'éthanol contenues dans 25 mL de solution S. Après extraction, les n_0 millimoles d'éthanol sont recueillies dans 50 mL d'une solution de dichromate de potassium contenant $50 \times 0,02 = 1$ millimole d'ions dichromate. La réaction (a) se produit ; les ions dichromate étant en excès, l'éthanol est oxydé en totalité par $\frac{2}{3} n_0$ millimoles d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; il reste donc $(1 - \frac{2}{3} n_0)$ millimoles d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagi.

On ajoute alors $20 \times 0,1253 = 2,506$ millimoles d'ions Fe^{2+} . La réaction (b) se produit ; les ions Fe^{2+} étant en excès, les ions dichromate sont réduits en totalité par $6 \times (1 - \frac{2}{3} n_0)$

millimoles d'ions Fe^{2+} ; il reste donc $2,506 - 6 \times (1 - \frac{2}{3} n_0)$ millimoles d'ions Fe^{2+} qui n'ont pas réagi.

Ces ions Fe^{2+} sont dosés par 7,46 mL de la solution de dichromate de potassium suivant la réaction (b); au point d'équivalence du dosage, les réactifs ont été mélangés en proportions stoechiométriques ; donc :

$$2,506 - 6 \times (1 - \frac{2}{3} n_0) = 6 \times (7,46 \times 0,02)$$

On en déduit : $n_0 = 1,0973$ mmol .

Dans 1 litre de la solution S il y a donc $\frac{1000}{25} n_0 = 40 n_0$ millimoles d'éthanol.

La concentration molaire de l'éthanol dans le cognac vaut donc : $c = \frac{40}{5} n_0 = 8,78 \text{ mol.L}^{-1}$
soit 404 g.L⁻¹.

4) Le degré d'alcool vaut donc 50,5.