Un chimiste qui mérite d'être connu : Karl Friedrich Mohr

Bac 2023 Polynésie Jour 1 · Exercice 1 — 9 points — Durée conseillée 1 h 35

Q1 Écrire les demi-équations électroniques des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et O_2/H_2O, puis justifier l'équation de l'oxydation des ions fer (II) par le dioxygène en milieu acide.

Couple $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$: $\quad Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + e^-$

Couple $O_2(aq)/H_2O(l)$: $\quad O_2(aq) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- = 2\,H_2O(l)$

L'ion Fe^{2+} est oxydé (il cède un électron), le dioxygène est réduit (il capte quatre électrons). Il faut autant d'électrons cédés que captés : on multiplie la première demi-équation par 4, puis on additionne membre à membre.

$4\,Fe^{2+}(aq) + O_2(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l)$: on retrouve l'équation proposée.

PIÈGE
Additionner les deux demi-équations sans multiplier celle du fer par 4 : il resterait des électrons dans le bilan, et les charges ne seraient pas équilibrées.

MÉTHODE
Équilibrer une demi-équation en milieu acide : l'élément principal, puis l'oxygène avec H_2O, l'hydrogène avec H^+, enfin les charges avec des électrons.

Q2 Vérifier que la masse molaire M_{sel} du sel de Mohr vaut $392{,}0\ g \cdot mol^{-1}$.

Données utiles $M(H) = 1{,}0$; $M(N) = 14{,}0$; $M(O) = 16{,}0$; $M(S) = 32{,}1$; $M(Fe) = 55{,}8\ g \cdot mol^{-1}$

La formule $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,\,6\,H_2O$ contient 2 N, 1 Fe, 2 S, $8 + 12 = 20$ H et $8 + 6 = 14$ O :

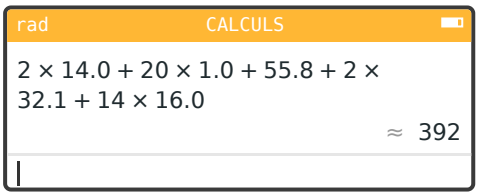
$$M_{sel} = 2\,M(N) + 20\,M(H) + M(Fe) + 2\,M(S) + 14\,M(O)$$

$$M_{sel} = 2 \times 14{,}0 + 20 \times 1{,}0 + 55{,}8 + 2 \times 32{,}1 + 14 \times 16{,}0$$

$M_{sel} = 392{,}0\ g \cdot mol^{-1}$: c'est la valeur annoncée.

PIÈGE
Oublier les six molécules d'eau : elles font partie du solide pesé. Sans elles, on trouve $284{,}0\ g \cdot mol^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



Q3 Calculer la concentration c en soluté apporté, puis expliquer comment on connaît simplement la concentration $[Fe^{2+}]$ dans la solution.

Données utiles $m = 2{,}00$ g ; $V = 100{,}0$ mL ; $M_{sel} = 392{,}0\ g \cdot mol^{-1}$ (Q2)

$$c = \frac{n_{sel}}{V} = \frac{m}{M_{sel} \times V}$$

$$c = \frac{2{,}00}{392{,}0 \times 100{,}0 \times 10^{-3}} = 5{,}10 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$$

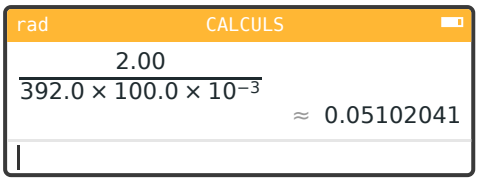
D'après l'équation de dissolution, une mole de sel de Mohr libère une mole d'ions Fe^{2+}. Une simple pesée du solide donne donc la concentration en ions fer (II), sans dosage.

$[Fe^{2+}] = c = 5{,}10 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$

PIÈGE
Laisser le volume en mL : la concentration demandée est en $mol \cdot L^{-1}$, donc $V = 0{,}1000$ L.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($m = 2{,}00$ g). Avec le même raisonnement, $[NH_4^+] = [SO_4^{2-}] = 2c$.

À LA CALCULATRICE



Q4 Nommer les éléments du montage de la figure 1 numérotés de 1 à 4.

1 : réfrigérant à boules (réfrigérant à eau).

2 : ballon contenant le mélange réactionnel.

3 : agitateur magnétique chauffant.

4 : support élévateur.

1 réfrigérant à boules ; 2 ballon ; 3 agitateur magnétique chauffant ; 4 support élévateur.

COMPRENDRE
Le support élévateur permet de retirer rapidement la source de chaleur en cas de problème, sans démonter la verrerie.

Q5 Nommer les groupes caractéristiques présents dans les trois molécules du tableau de données.

Acide méthanoïque : groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (famille des acides carboxyliques).

Éthanol : groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ (famille des alcools).

Méthanoate d'éthyle : groupe ester $-\mathrm{COO}-\mathrm{C}$ (famille des esters).

carboxyle (acide méthanoïque) ; hydroxyle (éthanol) ; ester (méthanoate d'éthyle).

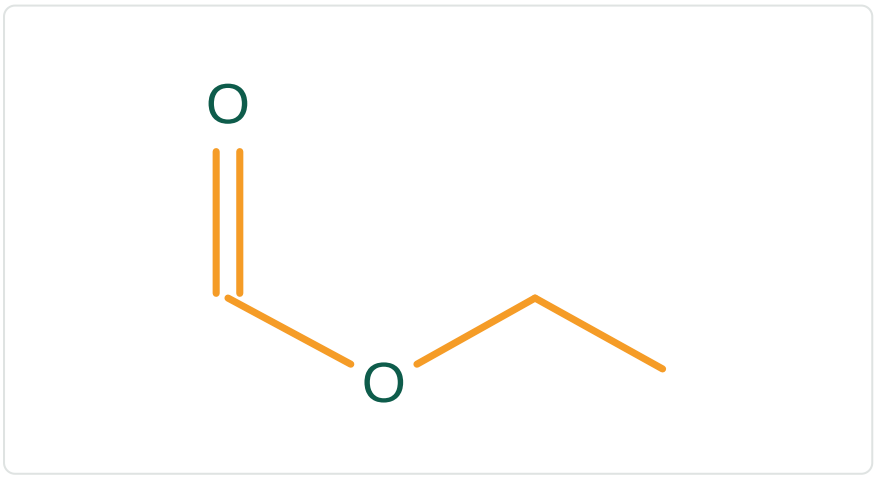
PIÈGE
Confondre le nom du groupe et celui de la famille : « alcool » et « acide carboxylique » sont des familles, les groupes s'appellent hydroxyle et carboxyle.

Q6 Représenter la formule topologique du méthanoate d'éthyle.

La molécule $\mathrm{HCOO}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_3}$ comporte trois atomes de carbone : celui du groupe ester, puis les deux du groupe éthyle. Les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qu'ils portent ne sont pas écrits ; seuls les atomes d'oxygène apparaissent.

Formule topologique tracée sur la figure ci-dessous.

PIÈGE
Écrire le H du groupe HCOO ou ajouter un quatrième sommet carboné. L'extrémité gauche du tracé est le carbone du groupe ester, qui porte cet hydrogène sans qu'on l'écrive.



Q6 · Formule topologique du méthanoate d'éthyle

Q7 Citer deux avantages d'un chauffage à reflux et indiquer une précaution à respecter pour réaliser cette synthèse.

Avantages :

- chauffer accélère la transformation, car la température est un facteur cinétique ;
- les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : il n'y a pas de perte de matière.

Précaution : l'éthanol et l'ester sont inflammables, l'acide méthanoïque est corrosif. On chauffe donc sans flamme, loin de toute source d'étincelle, et on porte blouse, gants et lunettes.

Transformation plus rapide, sans perte de matière ; chauffage sans flamme avec gants et lunettes.

COMPRENDRE
Le haut du réfrigérant reste ouvert : bouché, le montage monterait en pression. L'eau de refroidissement entre par le bas pour remplir entièrement le réfrigérant.

Q8 Indiquer le rôle de l'acide sulfurique, qui n'apparaît pas dans l'équation de la réaction de synthèse.

L'acide sulfurique n'est ni un réactif ni un produit : il accélère la transformation et se retrouve intact à la fin.

L'acide sulfurique est un **catalyseur**.

COMPRENDRE
Un catalyseur diminue la durée de la transformation mais ne modifie pas l'état final : le rendement reste le même.

Q9 Calculer les quantités de matière initiales n_{Ac} d'acide méthanoïque et n_{Al} d'éthanol. Justifier que l'éthanol est le réactif limitant.

Données utiles $V_{Ac} = 7{,}0$ mL ; $\rho_{Ac} = 1{,}22\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $V_{Al} = 10{,}0$ mL ; $\rho_{Al} = 0{,}79\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M_{Ac} = M_{Al} = 46{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour un liquide : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho \times V}{M}$

$$n_{Ac} = \frac{1{,}22 \times 7{,}0}{46{,}0} = 0{,}19\ \text{mol} \qquad n_{Al} = \frac{0{,}79 \times 10{,}0}{46{,}0} = 0{,}17\ \text{mol}$$

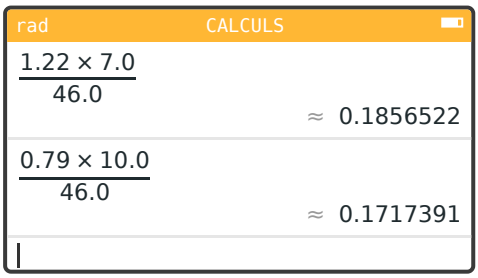
Les nombres stœchiométriques des deux réactifs valent 1 : on compare directement les quantités. Comme $n_{Al} < n_{Ac}$, l'éthanol serait épuisé le premier.

$n_{Ac} = 0{,}19$ mol ; $n_{Al} = 0{,}17$ mol : l'éthanol est le réactif limitant.

PIÈGE
Comparer les volumes : il y a plus d'éthanol en volume (10,0 mL contre 7,0 mL), et pourtant moins en quantité de matière.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, imposés par $V_{Ac} = 7{,}0$ mL et $\rho_{Al} = 0{,}79\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



Q10 Le rendement de la synthèse vaut $R = 0{,}70$. Calculer la masse m d'ester produite.

Données utiles $n_{Al} = 0{,}172$ mol (Q9, valeur non arrondie) ; $M_{Es} = 74{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Si la transformation était totale, il se formerait autant d'ester qu'il y a de réactif limitant : $n_{\max} = n_{Al}$.

Par définition du rendement, $R = \dfrac{n_{\text{ester}}}{n_{\max}}$, donc $n_{\text{ester}} = R \times n_{Al}$ et

$m = R \times n_{Al} \times M_{Es}$

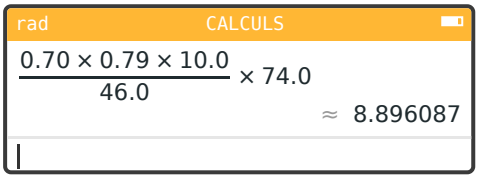
$m = 0{,}70 \times 0{,}172 \times 74{,}0 = 8{,}9 \text{ g}$

$m = 8{,}9 \text{ g}$

PIÈGE
Calculer la masse maximale à partir de l'acide méthanoïque : c'est le réactif limitant, l'éthanol, qui fixe la quantité maximale d'ester.

MÉTHODE
Garder la valeur non arrondie de n_{Al} dans le calcul : avec 0,17 mol on obtient 8,8 g, résultat faussé par l'arrondi intermédiaire.

À LA CALCULATRICE



Q11 À l'aide des températures d'ébullition, expliquer en quoi la distillation fractionnée permet d'optimiser le rendement de la synthèse du méthanoate d'éthyle.

Données utiles températures d'ébullition : ester 54,3 °C ; éthanol 78,5 °C ; acide méthanoïque 100,7 °C

L'ester est l'espèce la plus volatile du mélange : sa température d'ébullition (54,3 °C) est la plus basse. Il se vaporise donc le premier, monte dans la colonne et est recueilli dans le distillat au fur et à mesure qu'il se forme, alors que les réactifs restent dans le ballon.

L'estérification est limitée par la réaction inverse entre l'ester et l'eau. L'ester ayant quitté le ballon, cette réaction inverse ne peut plus se faire : la transformation se poursuit dans le sens direct.

Retirer l'ester au fur et à mesure empêche la réaction inverse : le rendement augmente.

COMPRENDRE
En retirant un produit, le quotient de réaction reste inférieur à la constante d'équilibre : le système évolue toujours dans le sens direct. Un excès d'un réactif est l'autre moyen d'améliorer le rendement.

Q12 Parmi les solutions S_1 et S_2, identifier la solution titrée et la solution titrante, puis indiquer laquelle est placée dans la burette.

La solution titrée contient l'espèce dont on cherche la concentration : c'est S_1 (ions chlorure, c_1 inconnue).

La solution titrante a une concentration connue : c'est S_2 (nitrate d'argent, $c_2 = 0{,}080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

S_1 est titrée, S_2 est titrante ; la solution titrante S_2 est placée dans la burette.

Q13 Définir l'équivalence d'un dosage par titrage, puis calculer la concentration c_1 en ions chlorure.

Données utiles $c_2 = 0{,}080\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{2E} = 7{,}5\ \text{mL}$; $V_1 = 200{,}0\ \text{mL}$

À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

D'après l'équation $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$, un ion argent réagit avec un ion chlorure, donc à l'équivalence :

$n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$, soit $c_1 \times V_1 = c_2 \times V_{2E}$

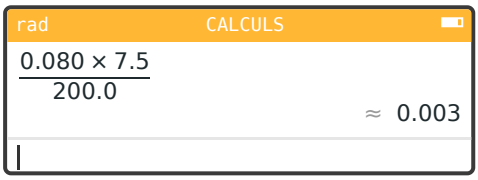
$$c_1 = \frac{c_2 \times V_{2E}}{V_1} = \frac{0{,}080 \times 7{,}5}{200{,}0}$$

$$\boxed{c_1 = 3{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Inverser les volumes : V_1 est le volume de solution titrée, au dénominateur. Un résultat supérieur à c_2 doit alerter, car V_{2E} est bien plus petit que V_1.

COMPRENDRE
Les deux volumes sont dans la même unité (mL) : leur rapport est sans unité, la conversion en litres est inutile.

À LA CALCULATRICE



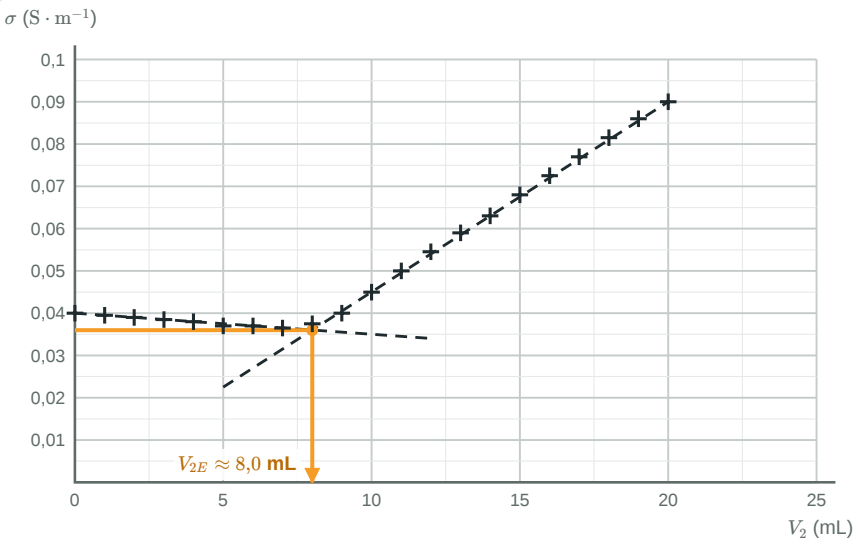
Q14 Expliquer comment la courbe de la figure 4 permet d'obtenir le volume V_{2E} de solution titrante versée à l'équivalence.

La courbe est formée de deux portions de droite de pentes différentes. On trace la droite qui passe au mieux par les premiers points, puis celle qui passe par les derniers points. L'équivalence correspond à la rupture de pente : V_{2E} est l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

V_{2E} est l'abscisse du point d'intersection des deux droites ; on lit $V_{2E} \approx 8{,}0$ mL.

PIÈGE
Prendre le point le plus bas de la courbe. Près de l'équivalence les points s'écartent des droites : on ne s'en sert pas pour les tracer.

COMPRENDRE
Cette lecture est proche des 7,5 mL de la méthode de Mohr : les deux repérages de l'équivalence sont cohérents, à l'incertitude de lecture près.



Q14 · Figure 4 du sujet, avec les deux droites et la lecture de V_{2E}

Q15 À l'aide des conductivités molaires ioniques, justifier sans calcul l'allure de la courbe de la figure 4.

Données utiles λ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: K^+ 7,3 ; Cl^- 7,6 ; Ag^+ 6,2 ; NO_3^- 7,1

Les ions K^+ sont spectateurs : leur quantité ne change pas. Le volume versé est faible devant V_1 : on néglige la dilution.

Avant l'équivalence : chaque ion Ag^+ versé est consommé et fait disparaître un ion Cl^-, tandis qu'un ion NO_3^- s'ajoute. Tout se passe comme si un ion Cl^- était remplacé par un ion NO_3^-, un peu moins conducteur ($7{,}1 < 7{,}6$) : σ diminue légèrement.

Après l'équivalence : il n'y a plus d'ions Cl^-. Les ions Ag^+ et NO_3^- versés s'accumulent dans le bécher sans réagir : σ augmente nettement.

Pente faiblement négative avant l'équivalence (remplacement de Cl^- par NO_3^-), pente fortement positive après (ajout de Ag^+ et NO_3^-).

PIÈGE
Oublier l'ion NO_3^- apporté par la burette. Avant l'équivalence, c'est lui qui remplace Cl^- ; sans lui on prévoirait une forte baisse de σ.

MÉTHODE
Pour chaque phase du titrage, lister les ions présents et dire si leur concentration augmente, diminue ou reste constante, puis comparer les λ des ions qui s'échangent.