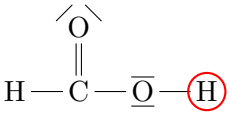
Exercice 1 : L'acide des fourmis

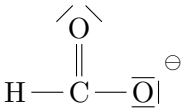
6,5 points

1) L'atome de carbone est tétravalent : il forme une double liaison avec un atome d'oxygène, une liaison simple avec l'autre et une avec un atome d'hydrogène. Chaque atome d'oxygène porte deux doublets non liants. L'hydrogène acide est celui du groupe – OH (entouré) :



2) Un acide, au sens de Brønsted, est une espèce chimique capable de céder un ion hydrogène H^+.

3) En cédant l'ion H^+ de son groupe – OH, l'acide méthanoïque devient l'ion méthanoate, de formule $\boxed{HCOO^-}$. L'atome d'oxygène qui a perdu l'hydrogène garde le doublet de la liaison O–H : il porte trois doublets non liants et la charge négative.



4) Demi-équation du couple $HCOOH/HCOO^-$:

$$\boxed{HCOOH\,(aq) \rightleftharpoons HCOO^-\,(aq) + H^+}$$

(on accepte aussi le signe « = » à la place de la double flèche).

5) L'eau intervient comme base du couple H_3O^+/H_2O. La transformation n'étant pas totale, on utilise une double flèche :

$$\boxed{HCOOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons HCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

6) L'ion H^+ passe de l'**acide méthanoïque** HCOOH, qui le cède (il joue le rôle d'acide), à la **molécule d'eau** H_2O, qui le capte (elle joue le rôle de base) et devient l'ion oxonium H_3O^+.

7) Par définition, $\mathrm{pH} = -\log \dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}$, donc $[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-\mathrm{pH}}$:

$$[H_3O^+] = 1\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} \times 10^{-2,7} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{[H_3O^+] \approx 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}$$

Exercice 2 : Une solution d'acide chlorhydrique

5,5 points

1) Une espèce amphotère se comporte comme un acide dans un couple et comme une base dans un autre. C'est le cas de l'eau :

- dans le couple H_2O/HO^-, l'eau est l'acide : elle peut céder un ion H^+ ;
- dans le couple H_3O^+/H_2O, l'eau est la base : elle peut capter un ion H^+.

2) La transformation est totale, d'où une flèche simple :

$$\boxed{\mathrm{HCl\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)}}$$

3) Quantité de chlorure d'hydrogène dissoute, à partir du volume molaire :

$$n(\mathrm{HCl}) = \frac{V_{\mathrm{gaz}}}{V_{\mathrm{m}}} = \frac{3{,}0\,\mathrm{L}}{24{,}0\,\mathrm{L{\cdot}mol^{-1}}} = 0{,}125\,\mathrm{mol}$$ (valeur non arrondie gardée)

La réaction étant totale et chaque molécule HCl donnant un ion H_3O^+, $n(\mathrm{H_3O^+}) = n(\mathrm{HCl})$. Avec $V = V_{\mathrm{eau}} = 0{,}500\,\mathrm{L}$:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{n(\mathrm{H_3O^+})}{V} = \frac{0{,}125\,\mathrm{mol}}{0{,}500\,\mathrm{L}} \quad\Longrightarrow\quad \boxed{[\mathrm{H_3O^+}] = 0{,}25\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}$$

4) Diluer cinquante fois divise la concentration par 50 :

$$[\mathrm{H_3O^+}]' = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{50} = \frac{0{,}25\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}{50} = 5{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$$

$$\mathrm{pH} = -\log\frac{[\mathrm{H_3O^+}]'}{c^\circ} = -\log\left(5{,}0\times10^{-3}\right) \quad\Longrightarrow\quad \boxed{\mathrm{pH}\approx 2{,}3}$$

5) La solution S contient des ions oxonium et des ions chlorure, à la même concentration d'après l'équation de la question 2 (les ions hydroxyde, ultraminoritaires en milieu aussi acide, sont négligés ; il n'y a pas d'ions sodium). D'après la loi de Kohlrausch :

$$\boxed{\sigma = \lambda_{\mathrm{H_3O^+}}\,[\mathrm{H_3O^+}] + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}\,[\mathrm{Cl^-}]}$$

6) Les conductivités molaires étant en $\mathrm{mS{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}}$, on exprime les concentrations en $\mathrm{mol{\cdot}m^{-3}}$: $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{Cl^-}] = 0{,}25\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}} = 250\,\mathrm{mol{\cdot}m^{-3}}$.

$$\sigma = \left(\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}\right)\times[\mathrm{H_3O^+}] = (34{,}98 + 7{,}63)\times10^{-3}\,\mathrm{S{\cdot}m^2{\cdot}mol^{-1}}\times250\,\mathrm{mol{\cdot}m^{-3}}$$

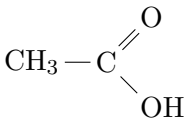
$$\boxed{\sigma\approx 11\,\mathrm{S{\cdot}m^{-1}}} \qquad (10{,}65\,\mathrm{S{\cdot}m^{-1}}\text{ avant arrondi})$$

Cette valeur n'est **pas fiable** : la loi de Kohlrausch n'est valable que pour des solutions diluées (concentrations de l'ordre de $10^{-2}\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}$ au plus). La solution S est environ vingt-cinq fois plus concentrée : les ions, très proches les uns des autres, interagissent et se déplacent moins librement. La conductivité réelle est plus faible que la valeur calculée ; pour exploiter une mesure de conductivité, il faudrait travailler sur la solution diluée.

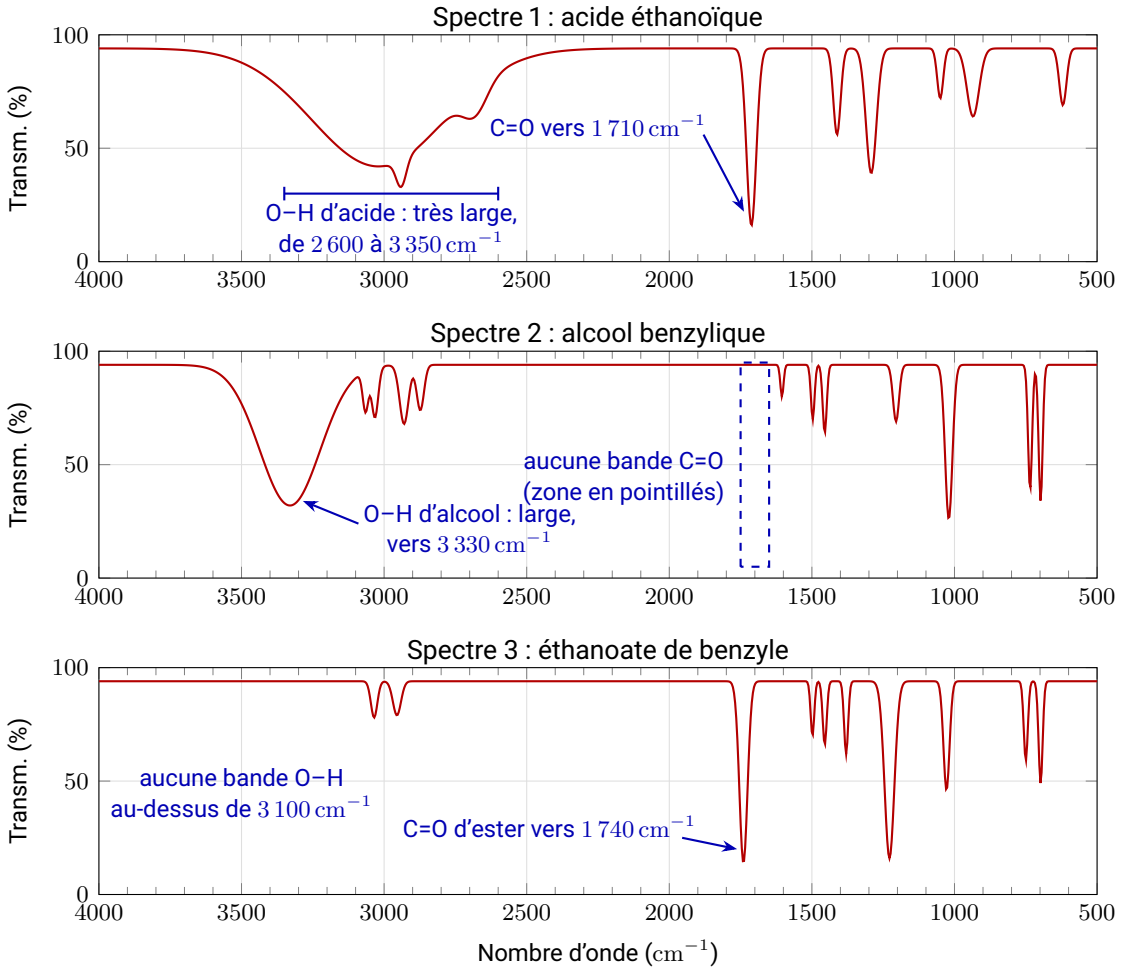
Exercice 3 : Un parfum de jasmin

4 points

1) L'acide éthanoïque possède deux atomes de carbone, dont l'un porte le groupe carboxyle – COOH :



2) On cherche dans chaque spectre deux indices : une bande O–H (large, au-dessus de $2\,500\,\mathrm{cm^{-1}}$) et une bande C=O (forte et fine, entre $1\,700$ et $1\,750\,\mathrm{cm^{-1}}$). Lectures à $\pm 20\,\mathrm{cm^{-1}}$ près.



- **Spectre 1** : une bande forte et très large, de $2\,600$ à $3\,350\,\mathrm{cm^{-1}}$ environ, caractéristique de la liaison O–H d'un acide carboxylique, et une bande forte et fine vers $1\,710\,\mathrm{cm^{-1}}$ (liaison C=O d'acide, intervalle 1700–1730). Seule l'espèce qui possède le groupe carboxyle présente ces deux bandes : c'est l'**acide éthanoïque**.
- **Spectre 2** : une bande forte et large centrée vers $3\,330\,\mathrm{cm^{-1}}$ (O–H d'un alcool, avec liaisons hydrogène), mais aucune bande entre $1\,700$ et $1\,750\,\mathrm{cm^{-1}}$: la molécule n'a pas de liaison C=O. C'est l'**alcool benzylique**. Les petites bandes vers $3\,030$–$3\,070\,\mathrm{cm^{-1}}$ et $2\,870$–$2\,930\,\mathrm{cm^{-1}}$ correspondent aux liaisons C–H du cycle et du groupe CH_2.
- **Spectre 3** : pas de bande large au-delà de $3\,100\,\mathrm{cm^{-1}}$, donc pas de liaison O–H, et une bande forte et fine vers $1\,740\,\mathrm{cm^{-1}}$, dans l'intervalle 1735–1750 propre au C=O d'un ester. C'est l'**éthanoate de benzyle**.

Exercice 4 : De la vapeur dans une cuve

4 points

Démarche : la quantité de matière d'eau ne change pas lors de la condensation. On la calcule à partir de l'eau liquide récupérée, puis on applique l'équation d'état du gaz parfait à la vapeur.

Masse d'eau récupérée, avec $V_\ell = 0{,}90\,\text{L} = 0{,}90 \times 10^{-3}\,\text{m}^3$:

$$m = \rho \times V_\ell = 1{,}00 \times 10^{3}\,\text{kg·m}^{-3} \times 0{,}90 \times 10^{-3}\,\text{m}^3 = 0{,}90\,\text{kg} = 900\,\text{g}$$

Quantité de matière d'eau, avec $M(\text{H}_2\text{O}) = 2\,M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 18{,}0\,\text{g·mol}^{-1}$:

$$n = \frac{m}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{900\,\text{g}}{18{,}0\,\text{g·mol}^{-1}} = 50\,\text{mol}$$

Cette quantité de matière était présente sous forme de vapeur avant le refroidissement.

Pression initiale. L'équation d'état du gaz parfait s'écrit $p\,V = n\,R\,T$, avec p en pascal, V en mètre cube et T en kelvin : $T = 150 + 273 = 423\,\text{K}$.

$$p = \frac{n\,R\,T}{V} = \frac{50\,\text{mol} \times 8{,}31\,\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} \times 423\,\text{K}}{2{,}0\,\text{m}^3} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{p \approx 8{,}8 \times 10^{4}\,\text{Pa}}$$

La pression de la vapeur dans la cuve valait donc environ $0{,}88\,\text{bar}$, un peu moins que la pression atmosphérique normale.