Exercice 1 : Le pigment des ocres

9 points

1) La quantité de matière d'un échantillon de masse m s'obtient en divisant cette masse par la masse molaire de l'espèce :

$$n_0(\text{Fe}) = \frac{m}{M(\text{Fe})} = \frac{50{,}2\ \text{g}}{55{,}8\ \text{g·mol}^{-1}} = \boxed{0{,}900\ \text{mol}}$$

(valeur non arrondie : $0{,}8996\ \text{mol}$, conservée pour la suite ; la masse est donnée avec trois chiffres significatifs, d'où trois chiffres dans le résultat).

2) Les coefficients stœchiométriques indiquent qu'à l'avancement x, il a disparu $4x$ mol de fer et $3x$ mol de dioxygène, et il s'est formé $2x$ mol d'oxyde de fer(III).

Équation de la réaction		$4\,\text{Fe}_{(s)}$	$3\,\text{O}_{2(g)}$	$2\,\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	$x = 0$	$0{,}900$	$0{,}900$	0
En cours	x	$0{,}900 - 4x$	$0{,}900 - 3x$	$2x$
État final	$x_{\max}$	$0{,}900 - 4x_{\max}$	$0{,}900 - 3x_{\max}$	$2x_{\max}$

3) Pour une transformation totale, l'état final est atteint quand un réactif a complètement disparu. On calcule, pour chaque réactif, l'avancement qui l'épuiserait :

- fer : $n_0(\text{Fe}) - 4x = 0$, soit $x = \dfrac{0{,}8996}{4} = 0{,}225\ \text{mol}$;
- dioxygène : $0{,}900 - 3x = 0$, soit $x = \dfrac{0{,}900}{3} = 0{,}300\ \text{mol}$.

L'état final correspond à la valeur de x la plus faible :

$$x_{\max} = \boxed{0{,}225\ \text{mol}}$$ et le réactif limitant est **le fer**.

Il reste du dioxygène en fin de réaction : $0{,}900 - 3 \times 0{,}2249 = 0{,}225\ \text{mol}$.

4) À l'état final, $n_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2x_{\max} = 2 \times 0{,}2249\ \text{mol} = 0{,}4498\ \text{mol}$.

Masse molaire de l'oxyde de fer(III) : $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2M(\text{Fe}) + 3M(\text{O}) = 2 \times 55{,}8 + 3 \times 16{,}0 = 159{,}6\ \text{g·mol}^{-1}$.

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0{,}4498\ \text{mol} \times 159{,}6\ \text{g·mol}^{-1} = \boxed{71{,}8\ \text{g}}$$

Vérification par conservation de la masse : le fer ($50{,}2\ \text{g}$) a fixé $3x_{\max} = 0{,}675\ \text{mol}$ de dioxygène, soit $0{,}675\ \text{mol} \times 32{,}0\ \text{g·mol}^{-1} = 21{,}6\ \text{g}$; on retrouve bien $50{,}2 + 21{,}6 = 71{,}8\ \text{g}$.

5) Quantité de dioxygène qui a réagi : $n_{\text{cons}}(\text{O}_2) = 3x_{\max} = 3 \times 0{,}2249\ \text{mol} = 0{,}6747\ \text{mol}$.

Pour un gaz, $V = n \times V_m$:

$$V(\text{O}_2) = n_{\text{cons}}(\text{O}_2) \times V_m = 0{,}6747\ \text{mol} \times 22{,}4\ \text{L·mol}^{-1} = \boxed{15{,}1\ \text{L}}$$

Exercice 2 : Permanganate et acide oxalique

11 points

1) **a.** Les ions permanganate se transforment en ions manganèse Mn^{2+} et l'acide oxalique en dioxyde de carbone. Pour écrire chaque demi-équation, on équilibre successivement l'élément central (Mn ou C), les atomes O (ajout de molécules H_2O), les atomes H (ajout d'ions H^+), puis les charges (ajout d'électrons) :

couple MnO_4^-/Mn^{2+} : $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$ $(\times 2)$

couple $CO_2/H_2C_2O_4$: $H_2C_2O_{4(aq)} = 2\,CO_{2(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$ $(\times 5)$

Pendant la transformation, l'ion permanganate est réduit (il capte des électrons) et l'acide oxalique est oxydé (il en cède). Vérification des charges : $-1+8-5=+2$ dans la première ; $0=2-2$ dans la seconde.

Le nombre d'électrons cédés par le réducteur doit être égal au nombre d'électrons captés par l'oxydant. Il faut donc 10 électrons échangés de part et d'autre (10 est multiple à la fois de 5 et de 2) : la demi-équation du manganèse est prise deux fois, celle de l'acide oxalique cinq fois, et l'on fait la somme :

$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,e^- + 5\,H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,CO_2 + 10\,H^+ + 10\,e^-$$

Après simplification des électrons et de 10 ions H^+ présents des deux côtés $(16-10=6)$:

$$5\,H_2C_2O_{4(aq)} + 2\,MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} \longrightarrow 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 10\,CO_{2(g)} + 8\,H_2O_{(l)}$$

C'est l'équation de l'énoncé. Bilan : 2 Mn, 10 C, 28 O et 16 H dans chaque membre ; charge $-2+6=+4$ à gauche et $+4$ également à droite $(2\times(+2))$.

b. Dans un couple, l'oxydant est écrit en premier :

- $MnO_4^-{}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$: l'ion permanganate est l'oxydant, il est réduit ;
- $CO_{2(g)}/H_2C_2O_{4(aq)}$: l'acide oxalique est le réducteur, il est oxydé.

2) **a.** Pour un soluté, la quantité de matière est le produit de la concentration en quantité de matière par le volume, exprimé en litre :

$$n_{A0} = C_A \times V_A = 3{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1} \times 40{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L} = \boxed{1{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol}}$$

$$n_{B0} = C_B \times V_B = 2{,}4 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1} \times 25{,}0 \times 10^{-3}\,\text{L} = \boxed{6{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}}$$

b. Tableau d'avancement, toutes les valeurs étant exprimées en mole :

Équation		$5\,H_2C_2O_4$	$2\,MnO_4^-$	$6\,H^+$	$2\,Mn^{2+}$	$10\,CO_2$	$8\,H_2O$
Initial	0	$1{,}2\times10^{-3}$	$6{,}0\times10^{-4}$	excès	0	0	solvant
En cours	x	$1{,}2\times10^{-3}-5x$	$6{,}0\times10^{-4}-2x$	excès	$2x$	$10x$	solvant
Final	$x_{\max}$	$1{,}2\times10^{-3}-5x_{\max}$	$6{,}0\times10^{-4}-2x_{\max}$	excès	$2x_{\max}$	$10x_{\max}$	solvant

c. Les ions H^+ étant en excès, seuls l'acide oxalique et les ions permanganate peuvent limiter la transformation. Valeur de x qui annulerait chacune de leurs quantités :

- acide oxalique : $1{,}2\times10^{-3}-5x=0 \Rightarrow x=2{,}4\times10^{-4}\,\text{mol}$;

- ions permanganate : $6{,}0 \times 10^{-4} - 2x = 0 \Rightarrow x = 3{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}$.

C'est la valeur la plus faible qui est atteinte en premier :

$$x_{\max} = \boxed{2{,}4 \times 10^{-4}\,\text{mol}}$$: le réactif limitant est **l'acide oxalique**.

d. Seuls les ions permanganate colorent la solution, or ils sont consommés par la réaction : leur concentration baisse et la teinte violette s'éclaircit. Mais ils sont en excès ; dans l'état final, il en reste :

$$n_{\text{f}}(\text{MnO}_4^-) = 6{,}0 \times 10^{-4} - 2 \times 2{,}4 \times 10^{-4} = 1{,}2 \times 10^{-4}\,\text{mol} \neq 0$$

La solution **s'éclaircit sans se décolorer** : la teinte violette devient moins intense mais persiste en fin de réaction (concentration d'environ $1{,}8 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$ dans les $65\,\text{mL}$ de mélange, au lieu de $9{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}$ au départ).

e. Dans les proportions stœchiométriques, les deux réactifs sont épuisés simultanément, ce qui se traduit, en notant n_B la quantité d'ions permanganate qu'il aurait fallu introduire, par :

$$\frac{n_{A0}}{5} = \frac{n_B}{2} \quad \text{d'où} \quad n_B = \frac{2}{5} \times n_{A0} = \frac{2}{5} \times 1{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol} = \boxed{4{,}8 \times 10^{-4}\,\text{mol}}$$

Il aurait donc fallu moins d'ions permanganate que les $6{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}$ introduites (cela correspond à $4{,}8 \times 10^{-4}\,\text{mol} / 2{,}4 \times 10^{-2}\,\text{mol·L}^{-1} = 20\,\text{mL}$ de solution au lieu de $25{,}0\,\text{mL}$).