

Problème 1 : propanol : ( 7 points )

L'hydratation du propène conduit à deux alcools

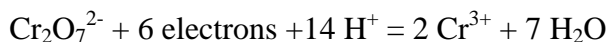
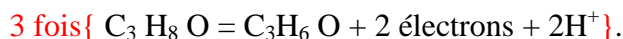
1. Indiquez la formule et la classe de chacun de ces deux alcools.
2. On isole l'isomère le plus abondant, noté A : son oxydation ménagée par l'ion dichromate (couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ) conduit à un composé B sans action sur le réactif de Schiff et qui produit un précipité jaune avec la DNPH. Donnez la formule développée ainsi que le nom du composé B.
  - Ecrivez les demi-équations des deux couples redox participant à cette réaction d'oxydation ménagée. Etablissez l'équation bilan de cette réaction.
  - On a utilisé un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  d'une solution de dichromate de concentration molaire  $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour réaliser cette réaction d'oxydation. Déterminer la quantité de matière de l'alcool A qui a été oxydée en supposant la réaction totale. En déduire la masse de l'alcool A. Indiquer une application concrète de cette méthode.

Formule et classe de chacun de ces deux alcools :

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$  ( alcool primaire) propan-1-ol ;  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$  ( alcool secondaire)  
propan-2-ol ;

Un alcool secondaire s'oxyde en cétone : B est la propanone :  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

Les demi-équations des deux couples redox participant à cette réaction d'oxydation ménagée :



D'après les coefficients stoechiométriques :  $n(\text{alcool}) = 3 n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

de plus :  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = V_0 C_0 = 0,1 * 0,1 = 0,01 \text{ mol}$

donc  $n(\text{alcool}) = 3 * 0,01 = \mathbf{0,03 \text{ mol.}}$

masse molaire de l'alcool  $M = 3 * 12 + 8 + 16 = 60 \text{ g/mol}$

masse d'alcool =  $n(\text{alcool}) M * 0,03 * 60 = \mathbf{1,8 \text{ g.}}$

Problème 2 : acide propanoïque : ( 6,5 points )

1. Une solution aqueuse d'acide propanoïque de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  a un pH égal à 3,45. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques présentes en solution.

- Vérifier que le  $pK_a$  du couple acide propanoïque / ion propanoate est égal à 4,88.
  - Quelle est l'espèce prédominante du couple dans cette solution ?
2. On désire préparer un volume  $V = 150 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse  $S$  dont le  $pH$  est égal au  $pK_a$  du couple acide propanoïque / ion propanoate. Pour cela on dispose de solutions aqueuses A, B, C, D de même concentration molaire  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . A, solution d'acide propanoïque ; B, solution d'hydroxyde de sodium ; C, solution d'acide chlorhydrique ; D, Solution de propanoate de sodium.  
Proposer sans démonstration, en indiquant les volumes à utiliser, deux modes opératoires distincts, permettant d'obtenir la solution  $S$  et donner ses propriétés.

L'acide propanoïque est noté  $AH$  ; l'ion propanoate est noté  $A^-$ .

Réaction de l'acide propanoïque avec l'eau :



La solution demeure électrique neutre :  $[A^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$

en milieu acide (  $pH = 3,45$ )  $[HO^-]$  est négligeable .

$$D'où : [A^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,45} = \mathbf{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}} (3,55 \cdot 10^{-4})$$

Conservation de l'élément carbone :  $[AH] + [A^-] = C$

$$[AH] = C - [A^-] = 0,01 - 3,6 \cdot 10^{-4} = \mathbf{9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}}$$

$$K_a = [A^-][H_3O^+] / [AH] = (3,55 \cdot 10^{-4})^2 / 9,6 \cdot 10^{-3} = 1,31 \cdot 10^{-5} ; pK_a = -\log 1,31 \cdot 10^{-5} = \mathbf{4,88.}$$

A  $pH = 3,45$ , valeur inférieure au  $pK_a$ , la forme acide  $AH$  prédomine sur la forme base  $A^-$ .

On désire préparer un volume  $V = 150 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse  $S$  dont le  $pH$  est égal au  $pK_a$  du couple acide propanoïque / ion propanoate.

On obtient une solution tampon dont le  $pH$  varie peu lors de l'ajout modéré d'acide ou de base forts ; le  $pH$  d'une solution tampon ne varie pas lors d'une dilution modérée.

Dans ce cas la concentration de l'acide propanoïque est égale à la concentration de l'ion propanoate.

méthode 1 : mélanger  $75 \text{ mL}$  d'acide propanoïque et  $75 \text{ mL}$  de propanoate de sodium de même concentration.

méthode 2 : dosage acide propanoïque + hydroxyde de sodium avec arrêt à la demi équivalence.

$100 \text{ mL}$  d'acide propanoïque et  $50 \text{ mL}$  d'hydroxyde de sodium de même concentration

Problème 3 : eau oxygénée : ( 6,5 points )

1. Préparation préalable d'une solution de permanganate de potassium. On veut préparer une solution aqueuse de permanganate de potassium, notée S', de concentration  $C' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à partir d'une solution S de permanganate de potassium de concentration  $C_S = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Expliquer exactement le mode opératoire à suivre et indiquer la verrerie utilisée. On dispose de pipettes jaugées de 5 mL et de 10 mL et de fioles jaugées de 1 L et de 2 L.  
- Comment s'appelle l'opération ainsi réalisée ?

2. Etude d'une solution d'eau oxygénée

L'eau oxygénée ou solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  est une espèce chimique utilisée dans la vie courante : décoloration des cheveux, désinfection des verres de contact, désinfection des plaies. Sa décomposition, qui produit un dégagement de dioxygène, est accélérée par certains facteurs comme l'exposition à la lumière, l'ion fer (II), l'ion fer (III), le platine, l'ion  $\text{MnO}_4^-$ .

A l'aide de la solution S' de permanganate de potassium fraîchement préparée en milieu acide, on dose une solution de peroxyde d'hydrogène :  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution de peroxyde d'hydrogène sont placés dans un bécher, et on note  $V = 12,5 \text{ mL}$  le volume versé de solution aqueuse de permanganate de potassium pour obtenir l'équivalence d'oxydoréduction.

- Etudier ce dosage en précisant la verrerie utilisée, le rôle des ions  $\text{MnO}_4^-$  sachant que les potentiels des couples rédox mis en jeu sont :

$$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,68\text{V} \text{ et } E^\circ(\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,51\text{V}$$

- Ecrire l'équation de la réaction du dosage.

- Comment détermine-t-on l'équivalence ?

- Quelle est la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène dosée ?

### Préparation préalable d'une solution de permanganate de potassium.

**Dilution** : le facteur de dilution F vaut :

$$F = \text{concentration mère} / \text{concentration fille} = C_S / C' = 1 / 0,01 = 100.$$

$$\text{volume de la pipette jaugée} = \text{volume de la fiole jaugée} / F.$$

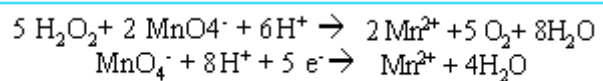
d'où fiole jaugée de 1 L et pipette jaugée de 10 mL.

Prélever 10 mL de la solution mère à l'aide de la pipette jaugée ;

Placer dans la fiole jaugée de 1L et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Agiter pour rendre homogène.

### Etude d'une solution d'eau oxygénée :



Double rôle des ions  $\text{MnO}_4^-$  : l'un des réactif, l'oxydant le plus fort ; c'est le seul ion coloré : il sert d'indicateur de fin de réaction.

L'équivalence est repérée par le changement de couleur incolore ( ion  $\text{MnO}_4^-$  en défaut ) à violet ( ion  $\text{MnO}_4^-$  en excès ).

Concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène dosée :

d'après les coefficients de l'équation support du dosage, à l'équivalence :  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,5$   
 $n(\text{MnO}_4^-)$

de plus  $n(\text{MnO}_4^-) = \text{VC}'$  ;  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,5 \text{ VC}'$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = n(\text{H}_2\text{O}_2) / V_1 = 2,5 \text{ VC}' / V_1$   
 $= 2,5 * 12,5 * 0,01 / 10$  ;

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$