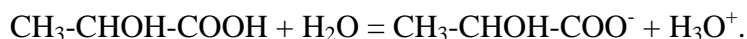


On considère une solution aqueuse S_0 d'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ de concentration apportée $c_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Son pH mesuré avec un pH-mètre vaut 2,8.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.
2. Calculer les concentrations molaires en ions hydronium, en ions lactate $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$ et en acide lactique dans la solution.
3. En déduire le pK_a du couple acide lactique / ion lactate.
4. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.
Cette réaction est-elle totale ?
5. On prélève 5,0 mL de la solution S_0 que l'on verse dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Après avoir complété la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, on obtient une solution S_1 . Calculer la concentration de la solution S_1 .
6. Le pH mesuré de la solution S_1 avec un pH mètre est de 3,5. En déduire le taux d'avancement final de la réaction de l'acide lactique avec l'eau dans cette solution.
7. Quel est l'effet de la dilution sur la dissociation de cet acide dans l'eau.

Equation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau :



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,8} = \underline{1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}.$$

La solution demeure électriquement neutre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-] + [\text{HO}^-]$$

$$[\text{HO}^-] \text{ négligeable à pH}=2,8 \text{ d'où : } [\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-] = \underline{1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}.$$

Conservation de l'élément carbone :

$$[\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-] + [\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}] = c_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}] = c_0 - [\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} - 1,6 \cdot 10^{-3} = \underline{2,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}.$$

pK_a du couple acide lactique / ion lactate :

$$K_a = [\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}]$$

$$K_a = [1,6 \cdot 10^{-3}]^2 / 2,34 \cdot 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-4} ; \text{pK}_a = -\log 1,1 \cdot 10^{-4} = 3,96. \text{ (réponse : } \text{pK}_a = 4,0 \text{).}$$

Taux d'avancement final τ de la réaction de l'acide lactique avec l'eau : (raisonnement fait sur un volume $V = 1\text{L}$)

$$\tau = x_{\text{fin}} / x_{\text{max}} \text{ avec } x_{\text{fin}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } x_{\text{max}} = c_0 ;$$

$$\tau = 1,6 \cdot 10^{-3} / 2,5 \cdot 10^{-2} = \underline{6,4 \cdot 10^{-2}}.$$

τ étant très inférieur à 1, la réaction de l'acide lactique avec l'eau est très limitée.

Concentration de la solution S_1 :

facteur de dilution $F = 100 / 5 = 20$.

$$c_1 = c_0 / F = 2,5 \cdot 10^{-2} / 20 = \underline{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}.$$

Taux d'avancement final τ_1 de la réaction de l'acide lactique avec l'eau : (raisonnement fait sur un volume $V = 1\text{L}$)

$$\tau_1 = x_{\text{fin}} / x_{\text{max}} \text{ avec } x_{\text{fin}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L et } x_{\text{max}} = c_1 ;$$

$$\tau = 3,16 \cdot 10^{-4} / 1,25 \cdot 10^{-3} = \underline{0,25}.$$

effet de la dilution sur la dissociation de cet acide dans l'eau. : déplacement de l'équilibre dans le sens direct, c'est à dire dissociation de l'acide.

Problème 2 : pile : (7 points)

On réalise une pile en reliant par un pont salin :

- Une demi-pile constituée d'une lame de plomb (Métal solide) de masse 20,7 g, plongeant dans 100 mL d'une solution de nitrate de plomb (II), $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$ à $c = 0,10 \text{ mol/L}$.
 - Une demi-pile constituée d'une électrode d'argent (Métal solide) de masse 10,8 g, plongeant dans 100 mL d'une solution de nitrate d'argent (I), $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ à la même concentration.
1. Ecrivez les demi-équations des deux couples redox participant à cette réaction d'oxydo-réduction. Etablissez l'équation bilan de cette réaction.
 2. Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation bilan écrite ci-dessus. Cette constante d'équilibre vaut : $K = 3,4 \cdot 10^{31}$.
 3. Dans quel sens va évoluer spontanément le système considéré ?
 4. Préciser le sens du courant à l'extérieur de la pile.
 5. Déterminer le réactif limitant de cette pile.
 6. Quelle est la capacité de cette pile ?
 7. Déterminer, lorsque la pile est à l'équilibre, la variation de masse subie par chacune des électrodes.

Données : 1 Faraday = 96500 C. $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g/mol}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g/mol}$.

Le plomb est le réducteur le plus fort car $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) < E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$

Le plomb s'oxyde à l'anode négative : $\text{Pb (s)} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Les ions argent se réduisent à la cathode positive : $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Ag(s)}$

Equation bilan de cette réaction : $\text{Pb (s)} + 2\text{Ag}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag(s)}$.

$$\text{constante d'équilibre } K = [\text{Pb}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2.$$

$$\text{Quotient de réaction initial : } Q_{ri} = [\text{Pb}^{2+}]_{ri} / [\text{Ag}^+]_{ri}^2 = c / c^2 = 1/c = 10$$

$Q_{ri} < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct.

Sens du courant à l'extérieur de la pile : de la borne positive Ag vers la borne négative Pb.

Réactif limitant de cette pile :

	avancement (mol)	Pb (s)	+ 2Ag ⁺	= Pb ²⁺	+2Ag(s)
initial	0	20,7 / 207 = 0,10	0,1*0,1 = 0,01	0,1*0,1 = 0,01	10,8 / 108 = 0,10
en cours	x	0,1-x	0,01-2x	0,01+x	0,1 + 2x
fin	x _{max} 5 10 ⁻³ mol	0,1-x _{max} =0,1-0,005 =0,095	0,01-2x _{max} =0	0,01+x _{max} =0,01+ 0,005 = 0,105	0,1 +2x _{max} =0,1+0,01 = 0,11

Si le plomb est en défaut : 0,1-x_{max} =0 soit x_{max} =0,1 mol

Si Ag⁺ est en défaut : 0,01-2x_{max} =0 soit x_{max} = 5 10⁻³ mol. (réactif limitant)

Capacité de cette pile :

$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)} \text{ d'où } n(\text{Ag}^+) = n(\text{e}^-) = x_{\text{max}} = 0,005 \text{ mol}$$

$$Q = F n(\text{e}^-) = 96500 * 0,005 = 483 \text{ C (réponse 4,8 10}^2 \text{ C)}$$

Lorsque la pile est à l'équilibre, variation de masse subie par chacune des électrodes :

$$\text{La masse de plomb diminue de : } 0,005 * M_{\text{Pb}} = 0,005 * 207 = \underline{1,0 \text{ g.}}$$

$$\text{La masse d'argent augmente de : } 0,01 M_{\text{Ag}} = 0,01 * 108 = \underline{1,1 \text{ g.}}$$

Problème 3 : ester : (6,5 points)

On a préparé, à partir d'un alcool et d'un acide à chaîne carbonée saturée, un ester E de masse molaire 88 g/mol.

1. Quelle est sa formule brute ? En déduire toutes les formules développées possibles.
2. Pour identifier cet ester, on en saponifie 4,40 g. On obtient deux composés A et B. Par distillation, on récupère une masse du produit B m(B) = 3 g. B peut facilement être oxydé en cétone par une solution acide de permanganate de potassium. Quelle est la nature de B ?

- En admettant que toutes les étapes de la synthèse ont un rendement de 100 %, quelle quantité de B obtient-on ? En déduire sa masse molaire, sa formule brute et sa formule semi-développée.

- Identifier alors l'ester E et écrire l'équation de sa saponification.

Formule générale d'un ester $C_nH_{2n}O_2$.

Masse molaire $M = 12n + 2n + 2 \cdot 16 = 88$ d'où $n = 4$

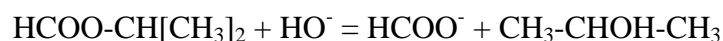
$HCOO-CH_2-CH_2-CH_3$ méthanoate de propyle

$HCOO-CH[CH_3]_2$ méthanoate de 1-méthyléthyle.

$CH_3-COO-CH_2-CH_3$ éthanoate d'éthyle.

$CH_3-CH_2-COO-CH_3$ propanoate de méthyle.

Saponification de l'ester :



B peut facilement être oxydé en cétone par une solution acide de permanganate de potassium :

B est un alcool secondaire $CH_3-CHOH-CH_3$ propan-2-ol. (C_3H_8O)

$$M_B = 3 \cdot 12 + 8 + 16 = 60 \text{ g/mol}$$

$$n_B = n_{\text{ester}} = 4,4 / 88 = 0,05 \text{ mol}$$
