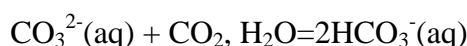


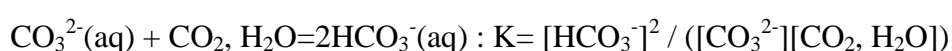
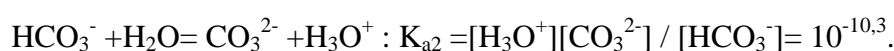
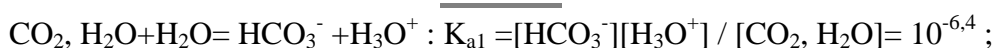
Problème 1 : ion hydrogénocarbonate : (7 points)

Le calcaire et le tartre contiennent essentiellement du carbonate de calcium CaCO_3 .

Dans une eau calcaire chargée en dioxyde de carbone, il se passe une réaction dont la constante d'équilibre vaut $K=10^{3,9}$. L'équation de cette réaction est :

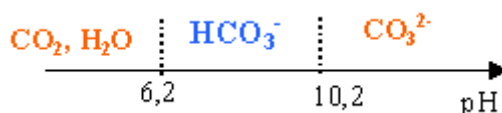


1. On donne les couples acide / base suivants avec leur constante d'acidité : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ $K_{a1} = 10^{-6,4}$; $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: $K_{a2} = 10^{-10,3}$. Montrer comment on peut retrouver la constante K à partir des constantes d'acidité.
2. Sur un axe gradué en pH, placer le domaine de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples de l'ion hydrogénocarbonate.
3. Le pH d'une eau minérale est 7,3. Quelle est l'espèce prédominante ?
4. Titration des ions d'une eau minérale : On réalise le titrage d'une eau minérale pour connaître sa concentration en ions HCO_3^- . Un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de cette eau minérale est titré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,010 \text{ mol/L}$. La courbe de titrage montre qu'au point d'équivalence, le volume d'acide ajouté est $V_A = 13 \text{ mL}$ et le pH est de 5,7.
 - Parmi les indicateurs colorés du tableau ci-dessous, quel est celui qui est le plus approprié au titrage. Justifier votre réponse.
 - vert de bromocrésol : Jaune 3,8 - 5,4 Bleu
 - violet de bromocrésol : Jaune 5,2 - 6,8 Violet
 - bleu de bromothymol : Jaune 6 - 7,6 Bleu
 - Déterminer la concentration des ions hydrogénocarbonates dans l'eau minérale.



$$K = K_{a1} / K_{a2} = 10^{-6,4} / 10^{-10,3} = \mathbf{10^{3,9}}.$$

Domaine de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples de l'ion hydrogénocarbonate :



Titration des ions d'une eau minérale :

On réalise le titrage d'une eau minérale pour connaître sa concentration en ions HCO_3^- . Un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de cette eau minérale est titré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,010 \text{ mol/L}$. La courbe de titrage montre qu'au point d'équivalence, le volume d'acide ajouté est $V_A = 13 \text{ mL}$ et le pH est de 5,7. L'indicateur coloré le plus approprié au titrage est celui dont la zone de virage contient le pH

du point équivalent soit le **violet de brocrésol** : Jaune 5,2 - 6,8 Violet.- Concentration des ions hydrogénocarbonates dans l'eau minérale :

à l'équivalence les quantité de matière des réactifs sont en proportions stoechiométriques :

$$V_1[\text{HCO}_3^-] = C_A V_A ; [\text{HCO}_3^-] = C_A V_A / V_1 = 0,1 \cdot 13 / 20 = \underline{6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

Problème 2 : pile : (7 points)

On réalise une pile qui met en oeuvre les couples $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ et $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

Les électrodes sont placées dans des solutions de volume $V = 60 \text{ mL}$ et où les concentrations des ions valent toutes les deux $c = 0,5 \text{ mol/L}$. On donne la constante d'équilibre pour la réaction entre les ions Fe^{2+} et Al : $K = 1,0 \cdot 10^{122}$.

1. Écrire l'équation de réaction.
2. Comment va évoluer le système mis en oeuvre ?
3. Établir le schéma de cette pile, en indiquant pour chaque électrode la réaction qui se passe et la polarité.
4. Faire un tableau d'avancement de la transformation. Les plaques sont toujours présentes. L'instant final sera celui où les ions consommables auront tous été consommés.
 - Quelle masse minimale de métal faut il pour arriver à l'instant final ?
 - Dans l'hypothèse précédente, pendant combien de temps la pile peut-elle débiter une intensité de 60 mA ?

Données : $1F = 96500 \text{ C}$; $M_{\text{Al}} = 27$; $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$.

Le réducteur le plus fort s'oxyde : $2\text{Al} = 2\text{Al}^{3+} + 6e^-$.

L'aluminium constitue la borne négative de la pile.

L'oxydant le plus fort se réduit : $3\text{Fe}^{2+} + 6e^- = 3\text{Fe}$.

Bilan : **$2\text{Al} + 3\text{Fe}^{2+} = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Fe}$** .

$$Q_{ri} = [\text{Al}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^3 = c^2 / c^3 = 1/c = 1/0,5 = 2$$

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

Tableau d'avancement de la transformation :

	avancement (mol)	2Al	+3Fe²⁺	=2Al³⁺	+3Fe.
initial	0	a	$cV = 0,5 \cdot 0,060 = 0,03$	$cV = 0,5 \cdot 0,060 = 0,03$	b
en cours	x	a-2x	$0,03-3x$	$0,03+2x$	b+3x
fin	x_{max}	a-2 x_{max}	$0,03-3x_{\text{max}}$	$0,03+2x_{\text{max}}$	b+3 x_{max}

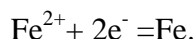
$$0,03-3x_{\text{max}} = 0 \text{ (à la fin Fe}^{2+} \text{ est entièrement consommé)}$$

$$x_{\max} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{masse minimale de métal Al : } a = 2x_{\max} = 0,02 \text{ mol}$$

$$\text{masse} = a M_{\text{Al}} = 0,02 \times 27 = \mathbf{0,54 \text{ g.}}$$

Durée pendant laquelle la pile peut débiter une intensité de 60 mA :



$$\text{d'où } n(\text{e}^-) = 2 n(\text{Fe}^{2+}) = 2 \times 0,01 = 0,02 \text{ mol}$$

$$\text{Quantité d'électricité : } Q = 96500 \times 0,02 = 1930 \text{ C}$$

$$Q = I \Delta t \text{ avec } I = 0,06 \text{ A soit } \Delta t = Q/I = 1930/0,06 = \mathbf{3,2 \cdot 10^4 \text{ s.}}$$

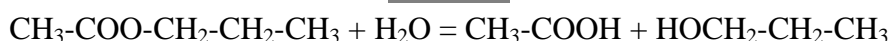
Problème 3 : nitrates : (6 points)

On hydrolyse une masse $m = 22,5 \text{ g}$ d'un ester E.

En fin de réaction, on obtient un mélange d'acide éthanoïque noté A et de propan-1-ol noté P.

Après séparation, on obtient une masse $m' = 2,70 \text{ g}$ d'acide éthanoïque.

1. Écrire les formules semi-développées de A et P. En déduire celle de E.
2. Écrire l'équation de cette hydrolyse.
3. Préciser la classe de l'alcool P.
4. Définir puis calculer le rendement de cette réaction d'hydrolyse.



éthanoate de propyle + eau = acide éthanoïque + propan-1-ol (alcool primaire)

rendement : masse réelle d'acide obtenue / masse théorique d'acide.

$$M_{\text{ester}} = 5 \times 12 + 10 + 2 \times 16 = 102 \text{ g/mol ; } n(\text{ester}) = m/M_{\text{ester}} = 22,5 / 102 = 0,22 \text{ mol d'ester}$$

On peut obtenir au plus 0,22 mol d'acide éthanoïque.

$$M (\text{acide éthanoïque}) = 2 \times 12 + 4 + 2 \times 16 = 60 \text{ g/mol}$$

$$\text{masse théorique d'acide} = 0,22 \times 60 = 13,2 \text{ g}$$

$$\text{rendement : } 2,7/13,2 = \mathbf{0,20.}$$