Correction du bac 2004 (S.N)

Énoncé de l'exercice 1

Correction de l'exercice 1

Énoncé de l'exercice 2

Correction de l'exercice 2

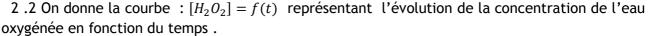
# Énoncé de l'exercice 1

## Correction de l'exercice 1

#### **Exercice 1**

On réalise l'oxydation des ions iodure  $I^-$  en diode  $I_2$  par le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée  $H_2O_2$  en milieu acide.

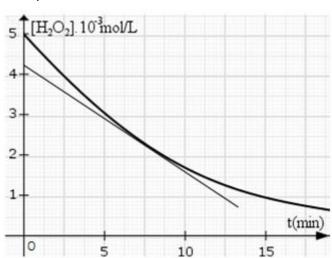
- 1 A l'instant t=0, on mélange un volume  $V_1=2\,cm^3$  d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique  $C_1=2.10^{-1}\,mol/L$  , un volume  $V_2=10\,cm^3$  d'une solution d'eau oxygénée de concentration  $C_2=10^{-2}\,mol/L$  et un volume  $V_3=8\,cm^3$  d'acide sulfurique de concentration  $C_3=8.10^{-1}\,mol/L$
- 1.1 Ecrire les demi-équations électroniques des couples redox et en déduire l'équation bilan. on donne :  $E^{\circ}(I_2/I^-) = 0.54V$  et  $E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) = 1.77V$ .
- 1.2 Calculer à l'instant t=0 les concentrations initiales : $[I^-]_0$ ,  $[H_2O_2]_0$  et  $[H_3O^+]_0$ ; préciser alors le réactif limitant.
- 2 Le diode formée donne une couleur brune ce qui permet de mesurer la concentration de  $I_2$  formé à différents instants.
- 2.1 Montrer que la relation liant la concentration restante de l'eau oxygénée
- $[H_2O_2]$  et  $[I_2]$  à tout instant peut s'écrire sous la forme :  $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 [I_2]$ .



- 2.2.1 Définir la vitesse de disparition de :  $H_2O_2$  et la calculer à l'instant  $t=7,5\,min$ . En déduire la vitesse de formation de  $I_2$  à cet instant .
- 2.2.2 Calculer la vitesse moyenne de disparition de  $H_2O_2$  entre les instants  $t_1=2.5\ min$  et  $t_2=12.5\ min$  .
  - 2.2.3 Déterminer le temps de demi-réaction.

(Bac 2004 SN)

Retour



Énoncé de l'exercice 2

Correction de l'exercice 2

#### **Exercice 2**

On considère une solution S d'une amine notée B.

- 1 Écrire l'équation bilan de la réaction de B avec l'eau.
- 2 On dose un volume  $V=10\ mL$  de la solution S à l'aide d'une solution S à l'aide d'une solution S' d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique  $C_a=5.10^{-2}\ mol/L$ .
  - 2.1 Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.
- 2.2 L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on verse  $V_a = 20 \, mL$  de la solution S' d'acide chlorhydrique. Calculer la concentration molaire volumique de la solution S.
- 2.3 Sachant que le pH de la solution S vaut 11,8 ; déterminer le pKa du couple acide base.
- 3 pour obtenir 1L de la solution S' d'acide chlorhydrique, on dilue un volume  $V_0$  d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique de masse volumique  $1190\ g/L$  à 30% en masse d'acide chlorhydrique. Calculer  $V_0$ .
- 4 On obtient  $0.5\,L$  de la solution S en dissolvant  $2.25\,g$  de cette amine. Quelle est la masse molaire de cette amine B? Donner les formules semi-développées possibles de B. préciser leurs classes et leurs noms.
- 5 On fait réagir l'anhydride éthanoïque avec l'amine primaire ayant la formule brute de B. Ecrire l'équation de cette réaction sachant qu'on obtient l'éthanoate d'éthylammonium et un produit organique A. Nommer le produit organique obtenu A et préciser sa fonction.

On donne:  $M(C) = 12 \ g/mol \ ; M(H) = 1 \ g/mol \ ; M(N) = 14 \ g/mol \ ; M(Cl) = 35,5 \ g/mol$ .

(Bac 2004 SN)



Correction de l'exercice 1

Énoncé de l'exercice 1

#### Correction de l'exercice 1

1.1 Les demi-équations électroniques des couples redox et l'équation bilan :

Comparons les potentiels standards :

 $E^{\circ}(I_2/I^-) = 0,54V < E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) = 1,77 V$  <u>Établ</u>issons les flèches représentants le sens de l'évolution de chaque couple  $H_2O_2/H_2O$  et  $I_2/I^-$ 

Les demi-équations :  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Longrightarrow 2H_2O$ 

$$2I^- \iff I_2 + 2e^-$$

L'équation bilan  $H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow 2H_2O + I_2$ 

1.2 les concentrations initiales :

$$[I^{-}]_{0} = \frac{n_{I^{-}}^{0}}{V_{T}} = \frac{C_{1} \cdot V_{1}}{V_{1} + V_{2} + V_{3}} = \frac{2.10^{-1} \times 2}{2 + 10 + 8} = 2.10^{-2} mol/L$$

$$[H_2O_2]_0 = \frac{n_{H_2O_2}^0}{V_T} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{10^{-2} \times 10}{2 + 10 + 8} = 5.10^{-3} mol/L$$

$$[H_3O^+]_0 = \frac{n_{H_3O^+}^0}{V_T} = \frac{2n_{H_2SO_4}^0}{V_T} = \frac{2C_3 \cdot V_3}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{2 \times 8.10^{-1} \times 8}{2 + 10 + 8} = 6, 4.10^{-1} mol/L$$

Pour le réactif limitant on calcul les rapports :

$$\frac{[I^{-}]_{0}}{2} = \frac{2.10^{-2}}{2} = 10^{-2} mol/L$$

$$\frac{[H_2O_2]_0}{1} = \frac{5.10^{-3}}{1} = 5.10^{-3} mol/L$$

$$\frac{[H_3O^+]_0}{2} = \frac{6.4.10^{-1}}{2} = 3.1.10^{-1} mol/L$$

Par comparaison :

$$\frac{[H_2O_2]_0}{1} < \frac{[I^-]_0}{2} < \frac{[H_3O^+]_0}{2} \quad \Rightarrow \quad H_2O_2 \quad est \ le \ r\'eactif \ limitant.$$

**2.1** Appliquons la relation stœchiométrique entre  $H_2O_2$  et  $I_2$ :

$$\frac{n_{H_2O_2}^d}{1} = \frac{n_{I_2}^f}{1} \quad avec \quad n_{H_2O_2}^d = n_{H_2O_2}^0 - n_{H_2O_2}^r \quad d'où \quad n_{H_2O_2}^0 - n_{H_2O_2}^r = n_{I_2}^f *$$

$$Or \quad n_{H_2O_2}^0 = \begin{bmatrix} H_2O_2 \end{bmatrix}_0.V \quad ; \quad n_{H_2O_2}^r = \begin{bmatrix} H_2O_2 \end{bmatrix}.V \quad et \ n_{I_2}^f = \begin{bmatrix} I_2 \end{bmatrix}.V$$

Rapportons dans la relation \*

$$[H_2O_2]_0.V - [H_2O_2].V = [I_2].V$$

*Divisons les termes par le volume V*:

$$[H_2O_2]_0 - [H_2O_2] = [I_2]$$
 D'où  $-[H_2O_2] = -[H_2O_2]_0 + [I_2]$ 

En multipliant les termes par (-1)

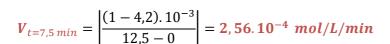
$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 - [I_2]$$

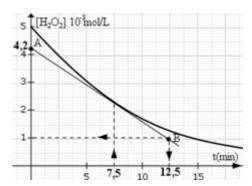
**2.2.1** La vitesse de disparition de  $H_2O_2$  est définie par :

$$V = \left| \frac{\mathrm{d}[H_2 O_2]}{\mathrm{d}t} \right|$$

Elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t = 7,5 min.

Soit:  $A(0; 4,2.10^{-3})$  et  $B(12,5; 1.10^{-3})$  deux points de cette tangente:





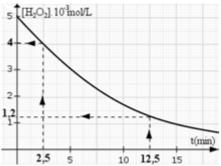
La vitesse de formation de  $I_2$  à cet instant :

*Appliquons la relation stæchiométrique sur les vitesses* à t = 7,5 min :

$$\frac{V_{I_2}}{1} = \frac{V_{H_2O_2}}{1} \quad soit \quad V_{I_2} = V_{H_2O_2} = 2,56.10^{-4} \ mol/L/min$$

2.2.2 La vitesse moyenne de disparition de  $H_2O_2$  entre les instants  $t_1 = 2,5 \text{ min et } t_2 = 12,5 \text{ min}$ .

$$V_{moy} = \left| \frac{\Delta [H_2 O_2]}{\Delta t} \right| = \left| \frac{(1,2-4)10^{-3}}{(12,5-2,5)} \right|$$
$$= 2.8.10^{-4} \text{ mol/L/min}$$

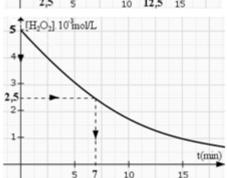


**2.2.3** Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ :

$$t_{1/2} \Leftrightarrow \frac{[H_2O_2]_0}{2} = \frac{5.10^{-3}}{2} = 2.5.10^{-3} mol/L$$

Graphiquement:

$$t_{1/2} = 7 \, min$$



Retour

## Correction de l'exercice 2

## Énoncé de l'exercice 2

#### Correction de l'exercice 2

1 L'équation bilan de la réaction de B avec l'eau :

$$B + H_2O \implies BH^+ + OH^-$$

**2.1** L'équation de la réaction de ce dosage :

$$B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$$

2.2 A l'équivalence :

$$C_b \times V_b = C_a \times V_{aE}$$
  $\Rightarrow C_b = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_b} = \frac{5.10^{-2} \times 20}{10} = 10^{-1} \text{ mol/L}$ 

**2.3** Les espèces :  $H_3O^+$  ;  $OH^-$ ; AH et  $A^-$ 

Leurs concentrations:

- $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,8} = 1,58.10^{-12} \text{ mol/L}$
- $[OH^{-}] = 10^{pH-14} = 10^{11,8-14} = 10^{-2,2} = 6.31.10^{-3} \text{ mol/L}$
- L'électro neutralité :  $\Sigma[-] = \Sigma[+]$

 $[BH^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$  Soit  $[BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$ 

On néglige  $[H_3O^+]$  devant  $[OH^-]$  car  $[OH^-] \gg [H_3O^+]$ 

On obtient: 
$$[BH^+] \approx [OH^-] = 6.31.10^{-3} \text{ mol/L}$$

• La conservation de la matière :

$$C_b = [BH^+] + [B]$$
 soit  $[B] = C_b - [BH^+] = 10^{-1} - 6.31.10^{-3} = 9.37.10^{-2} \text{ mol/L}$ 

• La constante d'acidité :

$$Ka = \frac{[B] \times [H_3 O^+]}{[BH^+]} = \frac{9,37.10^{-2} \times 1,58.10^{-12}}{6,31.10^{-3}} = 2,35.10^{-11}$$

Le  $pKa = -log(Ka) = -Log(2,35.10^{-11}) = 10,63$ 

3 Au cours de la dilution :

$$n_0^{Avant} = n^{Après} \implies C_0 \times V_0 = C \times V \quad Soit \ V_0 = \frac{C \times V}{C_0}$$

Avec 
$$C_0 = \frac{P(A) \cdot \rho}{100 \times M(A)} = \frac{30 \times 1190}{100 \times (1 \times 1 + 35, 5 \times 1)} = 9,78 \text{ mol/L}$$

Et le volume V<sub>0</sub> a dilué :

$$V_0 = \frac{C \times V}{C_0} = \frac{5.10^{-2} \times 1}{9.78} = 5.11.10^{-3} L = 5.11 \, mL$$

4 La masse molaire de l'amine B est M tel que :

$$n = \frac{m}{M} = C_b \times V_b$$
 Soit  $M = \frac{m}{C_b \times V_b} = \frac{2,25}{10^{-1} \times 0,5} = 45 \text{ g/mol}$ 

LA formule générale des amines :

$$C_nH_{2n+3}N$$

La masse molaire en fonction de n :

$$M = 12 \times n + 1 \times (2n + 3) + 14 \times 1 = 45 \implies 14n + 17 = 45 \text{ Soit } n = \frac{28}{14} = 2$$

La formule brute de l'amine  $B: C_2H_7N$ 

Cette formule brute représente 2 formules semi-développées :

$$CH_3 - CH_2 - NH_2$$

$$CH_3 - NH - CH_3$$

éthylamine (primaire) N-méthyl-méthylamine(Secondaire)

*5 L'équation de la réaction :* 

$$CH_{\overline{3}} \stackrel{O}{C} - O - C - CH_{\overline{3}} + 2 CH_{\overline{3}} - CH_{\overline{2}} - NH_{\overline{2}} \longrightarrow CH_{\overline{3}} - CO - NH - CH_{\overline{2}} - CH_{\overline{3}} + (CH_{\overline{3}} - COO + CH_{\overline{3}} - CH_{\overline{2}} - NH_{\overline{3}}^{+})$$

$$Anhydride \ \acute{e}thanoique \qquad \acute{E}thylamine \qquad N-\acute{e}thyl \ \acute{e}thanomide \qquad \acute{E}thanoate \ d'\acute{e}thylammonium$$

Le produit organique A est un amide son nom est le N-éthyl-éthanamide.

