

OBJECTIF TERMINALE
PARTIE CHIMIE
ELEMENTS DE REPONSE AUX EXERCICES

Exercice 1 : Gravure à l'eau forte

1.

Écriture de l'oxydant et du réducteur de part et d'autre d'une double flèche	1. $\text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$
Conservation de l'élément O	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Conservation de l'élément H	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Conservation de la charge avec des électrons	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2.

Détermination des réactifs et les produits	2. Le cuivre Cu et l'ion nitrate NO_3^- sont les réactifs. Les produits sont l'ion cuivre (II) Cu^{2+} et l'oxyde d'azote NO.
Écriture des demi-équations électroniques	$\text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
Combinaison des demi-équations électroniques	<p>On combine les demi-équations électroniques de sorte qu'il n'y ait pas d'électrons dans l'équation bilan.</p> $(\text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-) \times 3$ $(\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)) \times 2$ <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $3 \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 6 \text{e}^-$ <p>L'équation s'écrit donc :</p> $3 \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

3. $n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{2,2}{63,5} \approx 3,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$n(\text{H}^+) = n(\text{NO}_3^-) = c \times V = 2,0 \times 500 \times 10^{-3} = 1,0 \text{ mol}$

4.

Équation de la réaction		$3 \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$					
État du système	Avancement x (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
initial	$x = 0$	0,035	1,0	1,0	0	0	excès
en cours de transformation	x	$0,035 - 3x$	$1,0 - 2x$	$1,0 - 8x$	$3x$	$2x$	
final	$x = x_f$	$0,035 - 3x_f$	$1,0 - 2x_f$	$1,0 - 8x_f$	$3x_f$	$2x_f$	

Si Cu est le réactif limitant : $0,035 - 3x_f = 0$; alors $x_f = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Si NO_3^- est le réactif limitant : $1,0 - 2x_f = 0$; alors $x_f = 0,50 \text{ mol}$.

Si H^+ est le réactif limitant : $1,0 - 8x_f = 0$; alors $x_f = 0,125 \text{ mol}$.

Le réactif limitant est le cuivre et $x_f = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$, car c'est la valeur la plus faible pour l'avancement final.

Exercice 2 : Eau oxygénée

- $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = 2 H_2O(l)$; $O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2O_2(aq)$
- Dans un couple oxydant/réducteur, elle est l'oxydant, dans l'autre le réducteur. On dit qu'elle est amphotère.
- $MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- = Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$
 $H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$
 - $2 MnO_4^-(aq) + 5 H_2O_2(aq) + 6 H^+(aq) = 2 Mn^{2+}(aq) + 5 O_2(g) + 8 H_2O(l)$
 - Le tableau d'avancement est :

Équation de la réaction		$5 H_2O_2(aq) + 2 MnO_4^-(aq) + 6 H^+(aq) \rightarrow 5 O_2(g) + 2 Mn^{2+}(aq) + 8 H_2O(l)$					
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
initial	$x = 0$	$n_i(H_2O_2) = c \times V$	$n_i(MnO_4^-) = c' \times V'$	excès	0	0	excès
si $V' < V_{\text{éq}}$	x	$c \times V - 5x$	$c' \times V' - 2x = 0$		5x	2x	
à l'équivalence : $V' = V_{\text{éq}}$	$x = x_{\text{éq}}$	$c \times V - 5x_{\text{éq}} = 0$	$c' \times V_{\text{éq}} - 2x_{\text{éq}} = 0$		5 $x_{\text{éq}}$	2 $x_{\text{éq}}$	

A l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques

$$\frac{n(H_2O_2)}{5} = \frac{n(MnO_4^-)}{2} ; n(H_2O_2) = c \times V ; n(MnO_4^-) = c' \times V_{\text{éq}}$$

$$\text{d'où } n(H_2O_2) = \frac{5}{2} \times c' \times V_{\text{éq}}$$

$$\text{donc } n(H_2O_2) = \frac{5 \times 0,020 \times 17,6}{2} \approx 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{d. } c = \frac{n(H_2O_2)}{V}$$

$$c = \frac{8,8 \times 10^{-3}}{10,0 \times 10^{-3}} \approx 8,8 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1} .$$

La concentration massique est :

$$c_m = c \times M(H_2O_2)$$

$$c_m = 0,88 \times (2 \times 1,0 + 2 \times 16,0) \approx 30 \text{ g} \cdot L^{-1}$$

La valeur trouvée correspond à celle inscrite sur l'étiquette.

- Calculer la quantité de matière maximale $n_{\text{max}}(O_2)$ de dioxygène libéré par **un litre** de solution.

équation	$2 H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2 H_2O(l)$			
Etat du système	Avancement en mol	Quantité de matière en mol		
Etat initial	$x = 0$	$n(H_2O_2) = 0,88 \text{ mol}$	0	0
Etat intermédiaire	$0 < x < x_{\text{max}}$	$n(H_2O_2) - 2x$	x	$2x$
Etat final	$x_f = x_{\text{max}}$	$n(H_2O_2) - 2x_{\text{max}} = 0$	x_{max}	$2x_{\text{max}}$

A l'état final, $n(H_2O_2) - 2 x_{max} = 0$, soit $2 x_{max} = n(H_2O_2)$;

$$x_{max} = \frac{1}{2} \times n(H_2O_2) = \frac{1}{2} \times 0,88 \approx 0,44 \text{ mol} .$$

$$n_{max}(O_2) = x_{max} = 0,44 \text{ mol}$$

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire vaut $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire le volume maximal de dioxygène $V_{max}(O_2)$ libéré par un litre de solution S_0 .

$$V_{max}(O_2) = n_{max}(O_2) \times V_m ;$$

$$V_{max}(O_2) = 4,4 \times 10^{-1} \times 22,4 \approx 9,9 \text{ L}$$

L'eau oxygénée étudiée est à 9,9 volumes.

Exercice 3 : Spectrophotométrie

1ère partie : Lumière et Spectrophotométrie

1.1. Les longueurs d'onde du spectre visible dans le vide sont comprises entre $\lambda = 400 \text{ nm}$ pour le violet et $\lambda = 800 \text{ nm}$ pour le rouge.

1.2. Le rayonnement ultraviolet correspond à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm et le rayonnement infrarouge correspond à des longueurs d'ondes supérieures à 800 nm.

1.3. Une lumière est monochromatique si elle ne contient qu'une seule radiation de longueur d'onde λ donnée.

1.4.1. L'indice de réfraction n d'un milieu transparent est défini par la relation : $n = \frac{c}{v}$

où c est la célérité de la lumière dans le vide,

et v est la célérité de la lumière dans le milieu considéré.

1.4.2. Comme vu précédemment $n = \frac{c}{v}$, or le verre est un milieu dispersif pour la lumière. La célérité v dépendant de la fréquence ν de la radiation lumineuse considérée alors l'indice de réfraction dépend de la fréquence.

Par ailleurs, $c = \nu \cdot \lambda_0$, où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide de la radiation. De ce point de vue, on peut considérer que l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde dans le vide de la radiation lumineuse.

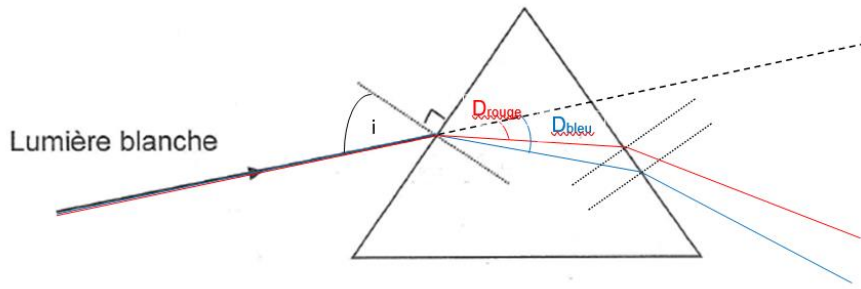
1.4.3. Le phénomène responsable de la décomposition de la lumière blanche est le phénomène de dispersion.

À chaque radiation monochromatique de la lumière blanche, dans le vide, correspond une valeur de l'indice de réfraction du verre. En notant i l'angle d'incidence des radiations dans le vide de la lumière blanche, la loi de réfraction de Descartes sur le dioptre air-verre donne alors : $n_{air} \times \sin(i) = n_{verre}(\lambda_0) \times \sin(r)$

avec i et n_{air} constants quelle que soit la valeur de λ_0 .

Ainsi la loi de Descartes montre que l'angle de réfraction r dépend de la longueur d'onde dans le vide λ_0 des radiations lumineuses de la lumière blanche.

1.4.4. D'après l'énoncé, « la déviation d'une radiation lumineuse est d'autant plus importante que la longueur d'onde de la radiation est faible ». Comme $\lambda_{bleu} < \lambda_{rouge}$ alors l'angle de déviation D d'une radiation bleue, par rapport à la direction du faisceau incident, est plus grand que celui d'une radiation rouge, soit $D_{bleu} > D_{rouge}$.



2^{ème} partie : Dosage colorimétrique par étalonnage

2.1.1. Pour trouver un encadrement de la concentration en diiode de la solution S, on peut réaliser une **échelle de teinte en diiode**. Les solutions filles sont préparées par dilution d'une solution mère de concentration connue, dans des tubes à essais identiques. Les solutions filles ont ainsi des concentrations connues.

Il suffit ensuite de verser un peu de solution S dans un tube à essais, identique à ceux des solutions filles, et **de comparer la teinte de la solution S à celles des solutions filles**.

2.1.2. Les récipients utilisés (tubes à essais ou béchers) doivent être tous identiques car la teinte d'une solution colorée dépend de **l'épaisseur de solution traversée**.

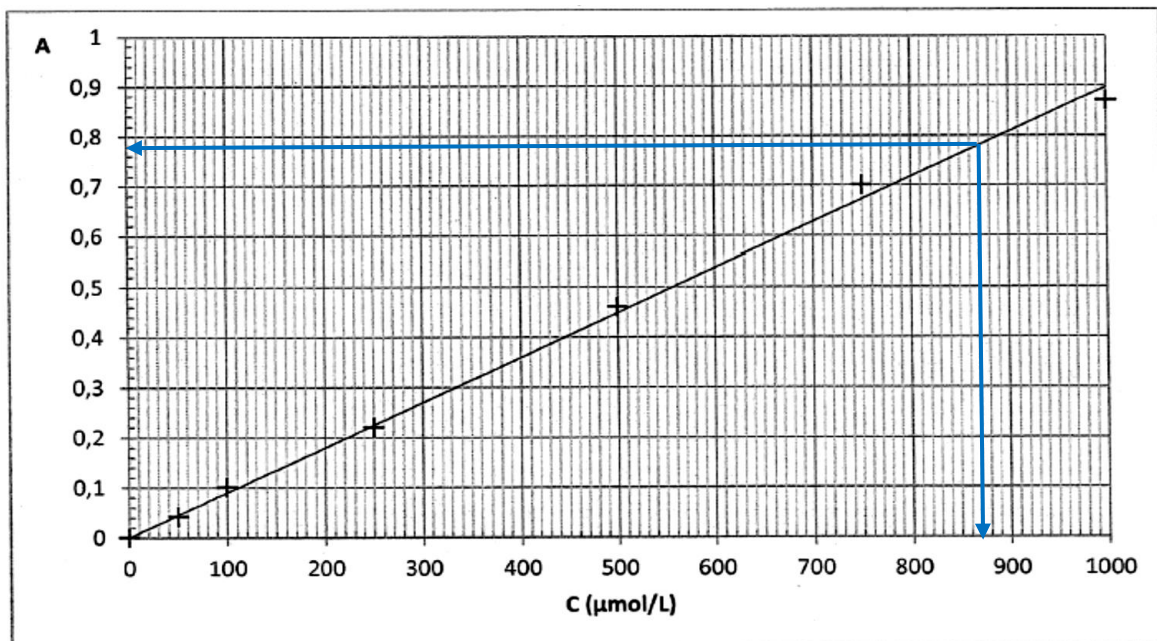
2.2.1. Le spectrophotomètre doit être réglé sur la longueur d'onde correspondant au **maximum d'absorption**, soit ici, par lecture graphique sur le spectre d'absorption, $\lambda_{max} = 4,7 \times 10^2 \text{ nm}$.

2.2.2. La courbe d'étalonnage étant une droite passant par l'origine, l'absorbance A est proportionnelle à la concentration C. On peut donc écrire une relation de la forme $A = k \times C$ qui est bien en accord avec la loi de Beer-Lambert.

2.2.3. Pour $A_s = 0,78$ on lit sur la courbe $C_{s,exp} = 870 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La solution en diiode de la teinture d'iode officinale ayant été diluée 200 fois :

$$C_{exp} = 200 \times C_{s,exp} = 200 \times 870 = 174 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 174 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,174 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



2.3.1. D'après la valeur de la masse volumique, 1 L de solution a une masse de $9,0 \times 10^2 \text{ g}$. Le pourcentage massique en diiode étant de 5 %, la masse de diiode attendue dans un litre de solution est alors :

$$m = 9,0 \times 10^2 \times \frac{5}{100} = 45 \text{ g}. \text{ La concentration massique en diiode attendue est donc bien } C_m = 45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2.3.2. $C_a = \frac{C_m}{M(I_2)} = \frac{C_m}{2M(I)} \text{ soit } C_a = \frac{45}{2 \times 127} = 0,177 \text{ mol.L}^{-1} = \mathbf{0,18 \text{ mol.L}^{-1}}$

2.3.3. $\left| \frac{G_{exp} - G_a}{G_a} \right| = \left| \frac{0,174 - 0,177}{0,177} \right| = \mathbf{1,7\%}$ (en ne conservant que deux chiffres significatifs, comme pour C_a obtenue en 2.3.2.). La valeur expérimentale trouvée est très proche de la valeur attendue.

Exercice 4 : Solution de chlorure de fer (III)

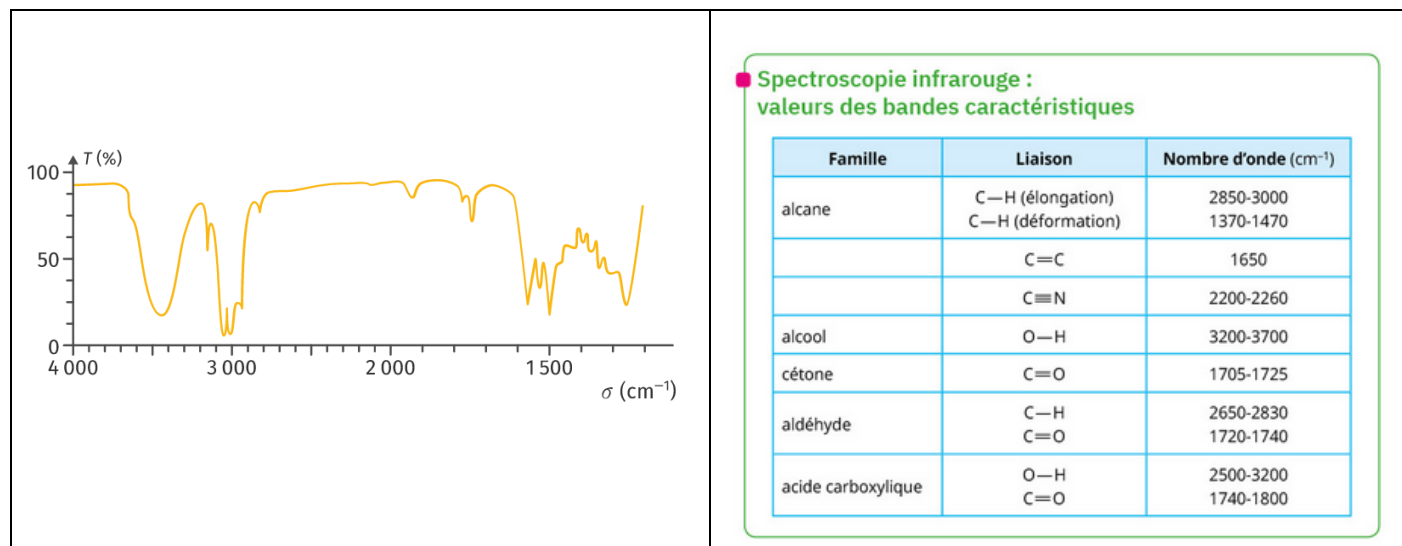
- Equation de dissolution : $FeCl_3(s) \rightarrow Fe_{(aq)}^{3+} + 3 Cl_{(aq)}^-$
- Masse molaire $M(FeCl_3) = M(Fe) + 3 \times M(Cl) = 162,4 \text{ g.mol}^{-1}$.
Quantité de matière $n(FeCl_3) = \frac{m(FeCl_3)}{M(FeCl_3)} = \mathbf{5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}}$.
- Concentration $C(FeCl_3) = \frac{n(FeCl_3)}{V} = \mathbf{3,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$.
- Concentrations des ions : $[Fe^{3+}] = C(FeCl_3)$ et $[Cl^-] = \mathbf{3 \times C(FeCl_3)}$

Exercice 5 : L'acide chlorhydrique

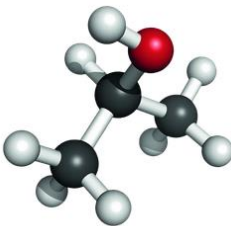
- Quantité de matière $n_{gaz} = \frac{V_{gaz}}{V_m} = \mathbf{8,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}$.
- Concentration $C_0 = \frac{n_{gaz}}{V_{solution}} = \mathbf{3,20 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$.
- Au cours d'une dilution, il y a conservation de la quantité de matière de soluté.**
Volume de la solution fille = **Volume de la fiole jaugée** = $V_1 = \mathbf{50,0 \text{ mL}}$.
On veut calculer le volume V_0 de la pipette jaugée qui permet de prélever la solution mère.
1^{ère} méthode : $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$
2^{ème} méthode avec le facteur de dilution $F = 5$.
On obtient le **volume de la pipette jaugée** $V_0 = \mathbf{10,0 \text{ mL}}$. Il faut enfin détailler le protocole de dilution.

Exercice 6 : Qui suis-je ?

La molécule organique à identifier possède le spectre IR suivant :



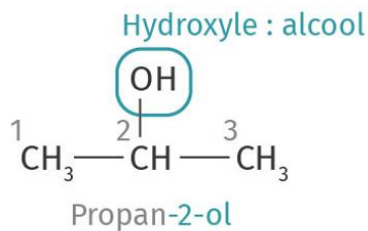
1.

Molécule A	Molécule B	Molécule C
Groupe caractéristique : carboxyle Famille : Acide carboxylique	Groupe caractéristique : hydroxyle Famille : Alcool	Groupe caractéristique : carbonyle Famille : Cétone
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$

2. La molécule recherchée correspond à la **molécule B**. Dans le spectre IR, on observe une large bande d'absorption entre 3200 et 3700 cm^{-1} caractéristique du groupe hydroxyle O-H présent dans un alcool. On observe également une large bande d'absorption 2800 et 3100 cm^{-1} caractéristique des liaisons C-H. Par contre, on n'observe pas de pic entre 1700 et 1800 cm^{-1} qui correspond à une liaison C=O. Donc la molécule recherchée n'est pas une cétone ou un acide carboxylique.

3. Formule brute de la molécule B : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Formule semi-développée et le nom de la molécule recherchée ci-dessous :



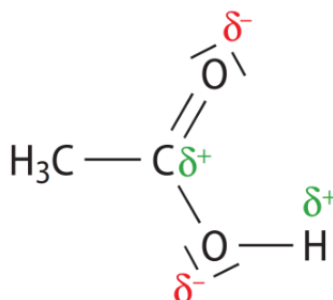
Exercice 7 : Solubilité du vinaigre dans l'eau

Question préliminaire : Les doublets liants et non liants s'écartent au maximum les uns des autres à cause de la répulsion électrostatique. Le premier atome de carbone est entouré de 4 liaisons covalentes simples donc la géométrie autour de cet atome est **tétraédrique**. Le second atome de carbone est entouré de 2 liaisons covalentes simple et de 1 liaison covalente double donc la géométrie autour de cet atome est **plane triangulaire**. L'atome d'oxygène est entouré de 2 liaisons covalentes simples et de 2 doublets non liants donc la géométrie autour de cet atome est **plane coudée**.

Question principale sur la solubilité du vinaigre dans l'eau :

Les liaisons C-H ne sont pas polarisées car $\chi(H) = 2,2$ et $\chi(C) = 2,6$. D'où $\Delta\chi = 0,4$.

Les liaisons C=O et C-O sont polarisées car $\chi_C = 2,6$ et $\chi_O = 3,4$ et $\Delta\chi = 0,8$.
La liaison O-H est polarisée car $\chi_O = 3,4$ et $\chi_H = 2,2$ et $\Delta\chi = 1,2$.

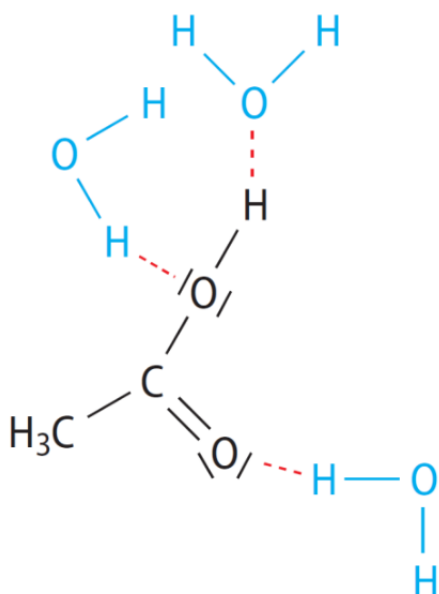


L'acide éthanoïque est donc une molécule polaire, car les liaisons C=O, C-O et O-H sont polarisées, et, car, en raison de la structure de la molécule, la position du barycentre des charges partielles positives G^+ n'est pas confondue avec la position du barycentre des charges partielles négatives G^- .

L'eau est aussi une molécule polaire, il existe donc, entre les deux molécules polaires des interactions attractives entre les charges partielles de signes opposés.

De plus, des ponts hydrogène peuvent se former entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène des deux molécules, ce qui favorise la solubilité de l'acide dans l'eau.

Ces deux types d'interactions attractives (interactions entre charges partielles et ponts hydrogène) expliquent la grande solubilité de l'acide éthanoïque dans l'eau.



Exercice 8 : Extraction du benzaldéhyde

1. Choix du solvant d'extraction le plus approprié : Ce solvant doit être peu miscible avec l'eau (pour qu'il existe 2 phases). Le benzaldéhyde doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans l'eau. On choisit donc **l'éther** comme solvant d'extraction.
2. La phase organique est la phase supérieure dans l'ampoule à décanter car la densité de l'éther inférieure à celle de l'eau.

Avant agitation :

Composition de la phase organique : solvant = éther

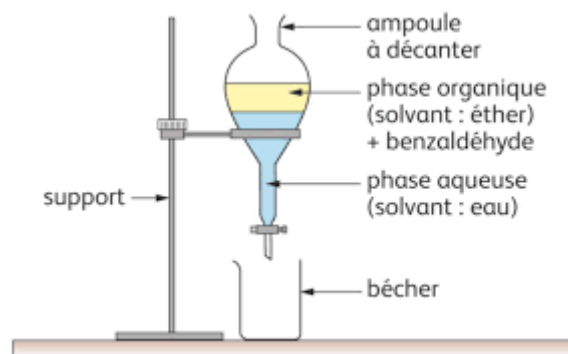
Composition de la phase aqueuse : solvant = eau ; soluté = benzaldéhyde (+ autres solutés comme le sucre)

Après agitation :

Composition de la phase organique : solvant = éther ; soluté = benzaldéhyde

Composition de la phase aqueuse : solvant = eau ; (autres solutés comme le sucre)

3. On doit conserver la **phase organique** qui contient le benzaldéhyde.



Exercice 9 : Synthèse de l'éthanoate d'isoamyle

- Equation de cette réaction : $C_5H_{12}O(l) + C_2H_4O_2(l) \rightarrow C_7H_{14}O_2(l) + H_2O(l)$
- Un montage chauffage à reflux permet **d'accélérer la transformation chimique** (en augmentant la température) **sans perte de matière**.
- Calcul des quantités de matière de chacun des réactifs qui sont des liquides purs :
On a $\rho_{liq} = d_{liq} \times \rho_{eau}$ avec $\rho_{eau} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$
On utilise la relation suivante : $n = \frac{\rho \times V}{M}$.
On obtient $n_{alcool \text{ isoamylique}} = 0,18 \text{ mol}$ et $n_{acide \text{ éthanoïque}} = 0,26 \text{ mol}$.

D'après l'équation chimique, 1 mole d'alcool isoamylique réagit avec 1 mole d'acide éthanoïque. Le **réactif en excès** est le réactif qui a été introduit en plus grande quantité. Il s'agit donc de **l'acide éthanoïque**.

- D'après l'équation chimique, 1 mole d'alcool isoamylique réagit avec 1 mole d'acide éthanoïque pour former 1 mole d'éthanoate d'isoamyle et 1 mole d'eau.
Si rendement de 100% : la totalité de l'alcool isoamylique (0,18 mol) qui est le réactif limitant réagit pour former **0,18 mol d'éthanoate d'isoamyle ($n_{théorique}$)**.

On obtient un volume de 20,4 mL d'ester (liquide pur) qui correspond à $n_{obtenue} = 0,13 \text{ mol}$.

Rendement $R = \frac{n_{obtenue}}{n_{théorique}} \times 100 = 72\%$.