



DS Chimie 7 option SI



Durée : 2h

CALCULATRICES AUTORISEES

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.
- Ne restez pas trop longtemps bloqués sur une question.
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.

HEY LADIES



TAKE MY NUMBER

 $6,0221415 \times 10^{23}$
 $6,0221415 \times 10^{23}$
 $6,0221415 \times 10^{23}$
 $6,0221415 \times 10^{23}$
 $6,0221415 \times 10^{23}$
 $6,0221415 \times 10^{23}$

Problème 1 : Titrage de l'eau de Dakin

Temps conseillé : 45 min

Problème 2 : L'élément manganèse

Temps conseillé : 1h15

Données communes à tous les exercices :

- En solution aqueuse à 298 K, on prendra : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Pression standard : $P^0 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Problème 1 : L'eau de Dakin

L'eau de Dakin est un antiseptique vendu en pharmacie dont le nom provient du chimiste britannique Dakin. L'eau de Dakin est composée d'eau de javel à 1,5 degré chlorométrique et d'une petite quantité de permanganate de potassium; cette dernière donne la couleur rosée à la solution et la stabilise car elle peut vieillir et perdre ses principes actifs sous l'effet de la lumière. Cette eau de Dakin, qui n'est autre qu'une eau de javel très diluée, sert pour le lavage des plaies mais aussi des instruments médicaux.

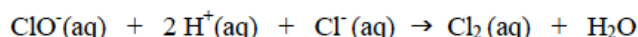


Objectif : On dispose d'une eau de Dakin à 0,50 g de chlore actif et on souhaite vérifier cette valeur en effectuant un dosage.

Document 1 : Définition de la teneur en chlore actif

C'est la masse (en g) de dichlore Cl_2 formé lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans 100 mL de la solution étudiée.

La teneur en chlore actif s'obtient en déterminant la masse de dichlore obtenue lors de la réaction suivante considérée comme totale :



Document 2 : Protocole expérimental

1ère étape : dilution de la solution mère au 1/5

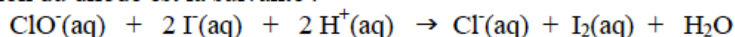
La solution commerciale S_{com} d'eau de Dakin pharmaceutique, indiquant 0,50 g de chlore actif est **diluée 5 fois**. On obtient la solution S_1 .

2ème étape : réduction des ions ClO^-

Dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre, $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution S_1 , $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iode de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration molaire $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 2 à 3 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les ions iodure I^- sont introduits en excès. Une couleur brune caractéristique du diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ est observée.

La réaction de formation du diiode est la suivante :



3ème étape : dosage du diiode formé

Le diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ formé est dosé ensuite par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration molaire $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon.

L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_3 = 5,50 \text{ mL}$.

Document 3 : Données physico-chimiques

Masses molaires : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{I}) = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$
Quelques couples oxydant/réducteur : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; I_2/I^- ; ClO^-/Cl^-

Travail à réaliser :

Déterminer la teneur en chlore actif de cette eau de Dakin et la comparer à l'indication du fabricant.

La notation prendra en compte la clarté du raisonnement, la rédaction du problème et la pertinence des calculs menés (qui seront littéraux autant que possible).

Problème 2 : Pile alcaline

Les données sont rassemblées à la fin du problème.

L'ELEMENT MANGANESE

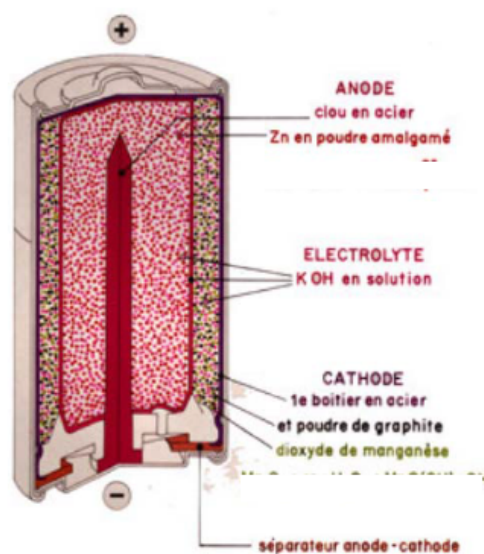
Le manganèse (Mn) est l'élément chimique de numéro atomique $Z = 25$.

1. Donner la place de cet élément dans le tableau périodique.
2. Indiquer les nombres d'oxydation accessibles de cet élément. Lesquels sont *a priori* stables ?

Nous allons nous intéresser au manganèse et à ses dérivés oxygénés.

LA PILE ALCALINE

Le schéma d'une pile alcaline au manganèse est donné sur la figure ci-contre. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium (K^+, HO^-) ce qui confère à cette pile le nom de pile alcaline. Les deux couples mis en jeu sont les couples $Zn(OH)_4^{2-} / Zn_{(s)}$ et $MnO_{2(s)} / MnOOH_{(s)}$.



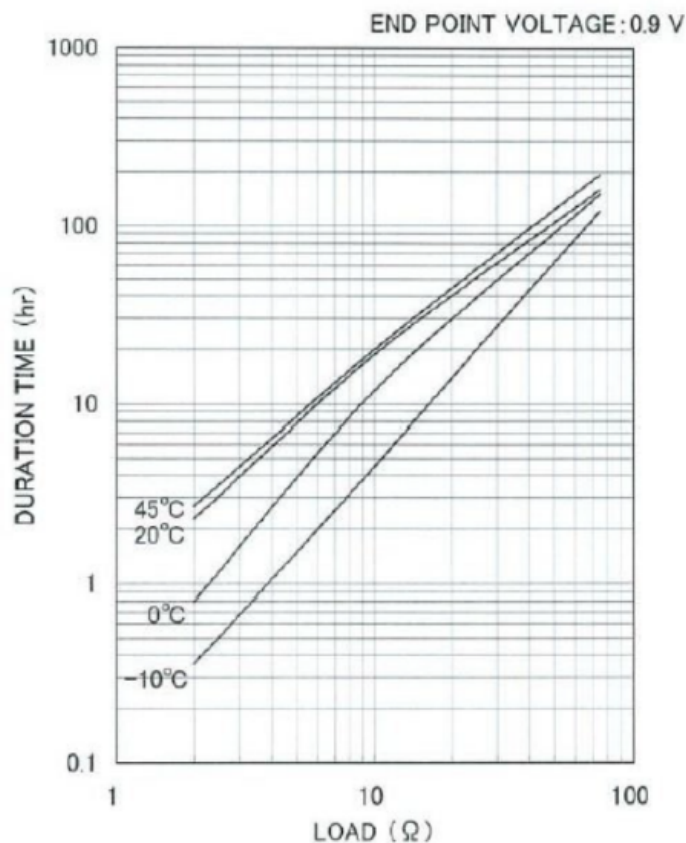
ALKALINE MANGANESE BATTERY LR6



Specifications				
IEC		LR6		
Nominal Voltage		1.5V		
Standard capacity (75Ω)		2800mAh (at 20°C with end point voltage at 0.9V)		
Electric Characteristics				
Load resistance: 5Ω T°: 20°C		Initial	After 1 year	After 2 years
	Off-load Voltage	1.60V	1.59V	1.55V
	On-load Voltage	1.57V	1.55V	1.45V
	Short-circuit current	15.0A	14.0A	7.5A

Document 1 : Caractéristique technique d'une pile Leclanché LR6

Service life at various temperatures



Document 2 : durée de vie de la pile suivant les conditions de décharge.

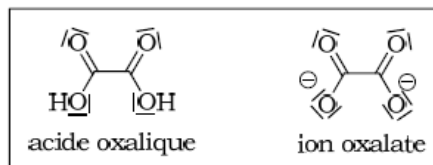
3. Ecrire les demi-équations redox des transformations électrochimiques se déroulant à l'anode et à la cathode.
4. En déduire l'équation de réaction de fonctionnement de la pile.
5. Calculer la force électromotrice à $\text{pH} = 14$ de cette pile, les autres constituants de la pile étant dans l'état standard.
6. Quelle masse minimale de réactifs doit-on introduire pour obtenir une pile de capacité de 2800 mA.h ?
7. Justifier l'allure des courbes du document 2.
8. Ce type de pile peut se détériorer sans être utilisée. On observe en particulier un gonflement de la pile. Justifier.
9. Quel est l'effet de la température sur la durée de vie de la pile ?

LE PERMANGANATE EN ANALYSE QUANTITATIVE

Les solutions de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) sont des solutions très colorées de couleur rose-violet.

10. Donner une structure de Lewis et la géométrie des ions permanganate.
11. Déterminer le nombre d'oxydation du manganèse dans l'ion permanganate.

Ferrioxalate de potassium est le nom courant d'un complexe formé entre l'ion Fe^{3+} et les ions oxalate. Le ferrioxalate de potassium est un complexe associant des ions fer(III), oxalate et potassium K^+ (ces derniers assurant l'électroneutralité de l'ensemble). La réaction ayant eu lieu en milieu aqueux, des molécules d'eau peuvent *a priori* également être présentes dans la structure du solide. La formule du ferrioxalate de potassium est donc $\text{K}_x\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_y \cdot z(\text{H}_2\text{O})$, les paramètres x , y et z étant des nombres entiers à déterminer.



12. Dédurre des informations en votre possession une première relation entre les paramètres x et y .

Dans une première étape, on effectue un titrage par oxydation d'une solution de ferrioxalate de potassium par du permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) pour avoir une information sur y .

Alerté par la présence d'un dépôt foncé ($\text{MnO}_2(\text{s})$) sur les parois de la bouteille contenant la solution de KMnO_4 (dont la concentration initiale était de $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) on désire, dans un premier temps, vérifier la concentration de cette solution.

13. Expliquer qualitativement la formation de $\text{MnO}_2(\text{s})$ dans la solution.

Protocole : On introduit une masse $m_0 = 127,2 \text{ mg}$ d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans 25 mL d'une solution aqueuse acide puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (MnCl_2).

En milieu acide, les ions oxalate sont transformés en acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Le chlorure de manganèse catalyse la réaction de titrage.

L'ensemble est titré par une solution de (K^+ , MnO_4^-) de concentration C_0 . On mesure un volume $V_0 = 18,7 \text{ mL}$ à l'équivalence. Lors de la réaction, aucune formation de solide (MnO_2) n'est observée.

14. Justifier qualitativement que, lors de ce titrage, les ions permanganate sont réduits en ions Mn^{2+} . Les solutions contenant des ions Mn^{2+} sont incolores.

15. Écrire l'équation de réaction de ce titrage.

16. Calculer sa constante d'équilibre thermodynamique.

17. Comment peut-on repérer l'équivalence de ce titrage ?

La mesure de m_0 est réalisée sur une balance précise à $\pm 0,1 \text{ mg}$ près. La burette utilisée est de classe A et affiche une précision de $\pm 0,03 \text{ mL}$.

18. En utilisant la formule de propagation des incertitudes fournie en annexe, exprimer la concentration C_0 et l'incertitude sur sa mesure.

Le mode opératoire précédent est répété en remplaçant $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par une masse précise $m_1 = 207,9 \text{ mg}$ de ferrioxalate de potassium. En milieu acide, le ferrioxalate de potassium est totalement dissocié en ions K^+ , Fe^{3+} et en acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. On mesure un volume à l'équivalence $V_1 = 25,0 \text{ mL}$.

19. Écrire l'équation de réaction de la dissociation du ferrioxalate de potassium en milieu acide.

20. Calculer la quantité de matière d'ions oxalate n_1 contenue dans la masse m_1 .

On dissout à nouveau une masse $m_1 = 207,9$ mg de ferrioxalate de potassium dans 25 mL d'une solution aqueuse acide et on titre la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à la concentration $C_1 = 0,0400 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par potentiométrie. L'électrode de mesure est une électrode de platine, l'électrode de référence est une électrode au calomel. Les résultats obtenus sont reproduits à la figure 2. En abscisse est portée $E = E_{\text{mesuré}} + E_{\text{référence}}$.

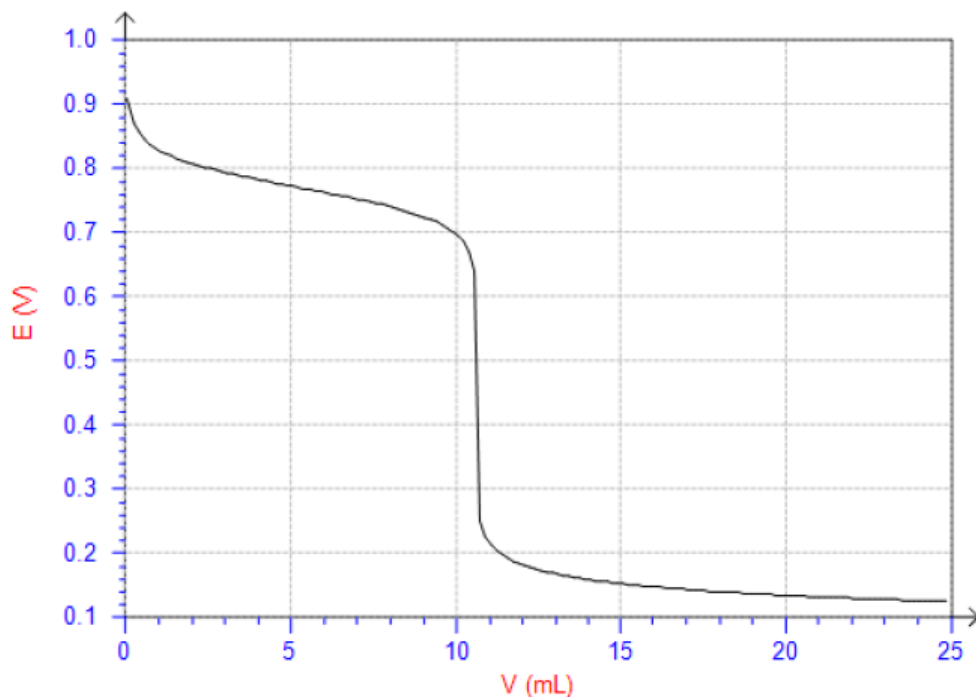


Figure 2 : titrage des ions Fe^{3+} par les ions thiosulfate suivi par potentiométrie.

21. Faire un schéma du montage.
22. Déterminer la quantité de matière d'ion Fe^{3+} contenus dans la masse m_1 .
23. En déduire les valeurs de x, y et z.
24. Déterminer la valeur du potentiel standard à 25°C et $\text{pH} = 0$ du couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

DONNEES :

$$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Faraday} : 1 \text{ F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Masses molaires : Fe : 55,84 g.mol⁻¹ ; O : 16,00 g.mol⁻¹ ; C : 12,00 g.mol⁻¹ ; K : 39,10 g.mol⁻¹ ;
H : 1,00 g.mol⁻¹ ; Na : 22,99 g.mol⁻¹ ; Mn : 54,93 g.mol⁻¹ ; Zn : 65,38 g.mol⁻¹

Potentiels standard d'oxydo-réduction à 298 K et à pH = 0 :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_2 / \text{MnOOH}) = 1,16 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 1,68 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}) = 0,45 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2(\text{aq})) = -0,48 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = ? \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

Potentiels d'oxydo-réduction des couples de l'eau en fonction du pH (en V) :

$$E(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(\text{g})) = -0,06 \text{ pH}$$

Formules de propagation des incertitudes

Pour une grandeur Y (dont l'estimation est notée \bar{y}) calculée en faisant le produit ou le quotient des grandeurs mesurées X_1 et X_2 indépendantes (dont l'estimation est notée \bar{x}_1 et \bar{x}_2), on admettra les formules suivantes :

– Multiplication par une constante

Si $Y = \alpha X$ où α est une constante alors $\bar{y} = \alpha \bar{x}$ et $\Delta Y = \alpha \Delta X$

– Produit et quotient

$$Y = X_1 \times X_2$$

$$Y = \frac{X_1}{X_2}$$

$$\bar{y} = \bar{x}_1 \times \bar{x}_2$$

$$\bar{y} = \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2}$$

$$\frac{\Delta Y}{\bar{y}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta X_1}{\bar{x}_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta X_2}{\bar{x}_2}\right)^2}$$